D. Gurbanow, I. Gurbanow, M. Geldinyýazow

ORGANIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin synag okuw kitaby

Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi

Aşgabat
Türkmen döwlet neşirýat gullugy
2010

UOK 373.167.1:54
G 75

Gurbanow D. we başg.
G 75 **Organiki himiýa.** Ýokary okuw mekdepleriň talyplary üçin synag okuw kitaby. A: Türkmen döwlet neşirýat gullugy. 2010 ý.

TDKP № 115, 2010 KBK 24.2 ýa 73

© Gurbanow D. we başg., 2010 ý.

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa erkana ýurdum,
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur.
Baýdagyň belentdir dünýäň öňünde.

Gaýtalama
Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.
Harasatlar almaz, syndyrmaz siller,
Nesiller döş gerip, gorar şanymyz.

Gaýtalama
Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

GIRIŞ

Organiki we organiki däl maddalar. Organiki himiýa dersi, onuň döreýşi

Organiki maddalar bilen adamzat özüniň ösüşiniň iň irki döwründen bäri tanyşdyr. Organiki maddalary ösümlik we haýwan bedenlerinden alyp başlaýarlar. Bu maddalar jansyz tebigy birleşmelerden özleriniň durnuksyzlygy we çylşyrymly düzümleri bilen tapawutlanýarlar. Iýmit taýýarlamaklyk we eşik tikmeklik ilkinji himiki hadysalar bolup, şol döwürde ol ýeke-täk organiki maddalar bolan gandyň, spirtiň, uksus kislotasynyň, boýaglaryň we ş.m. alynmaklygyna getiripdir.

1808-nji ýylda şwed himigi Ý.Berselius şeýle diýýär: "Organiki däl birleşmelerden organiki birleşmeleri öwrenmeklige geçilende himiýa düýpgöter täze bir dünýä düşýär, sebäbi organiki himiýa ylymyň tapawutlanýan üýtgeşik pudagy bolup durýar". Berselius ilkinji bolup, himiýa kursunda "Organiki himiýa" diýen ýörite bölümi girizýär.

XVIII asyryň ortasyna çenli organiki maddalar yzygider öwrenilmändir. Şu mesele bilen gyzyklanan ilkinji himik K. Şeýeledir (takmynan 1770 ý.). Şol döwre çenli diňe dört sany organiki birleşme − uksus, garynja, benzoý, ýantar kislotalary belli bolupdyr. K.Şeýele tebigy önümlerden çakyr, süýt, limon, alma we beýleki kislotalary hem-de gliserini alypdyr.

Ý. Berselius özüniň himiýa kursunda organiki maddalary aýratyn bölümde seredipdir, ol organiki we organiki däl birleşmelerde düýpli tapawut bar diýen pikiri öňe sürüpdir. Onuň aýdyşyna görä organiki däl birleşmeleri tejribede dürli himiki öwrülişikleriň netijesinde alyp bolýar, organiki birleşmeler bolsa syrly "Ýaşaýyş güýjüň (latynça-Vis vitalis)" täsiri netijesinde

diňe organizmde emele gelýär. Şeýlelikde, witalizm dünýägaraýşy döreýär. Ol dünýägaraýşyň esasynda organiki birleşmeleri ýönekeý organiki däl birleşmelerden alyp bolmaýar. Witalizm dünýägaraýşy organiki himiýany öwrenmekligi togtadypdyr, ýöne şonda-da ýönekeý organiki däl birleşmelerden kolbada organiki birleşmeleriň emele geljekdigini subut etmäge synanyşan himikler tapylypdyr.

Organiki maddalaryň sintezini ilkinji amala aşyran nemes himigi Wýolerdir. Ol 1824-nji ýylda disiandan şawel (turşuja) kıslotasyny, 1828-nji ýylda ammoniý sianatyndan moçewinany sintezleýär. XIX asyryň ortalarynda organiki sintez çalt ösüp başlady. 1845-nji ýylda G.Kolbe uksus kislotasyny, 50-nji ýyllarda fransuz himigi M.Bertlo bolsa ýönekeý organiki däl birleşmelerden garynja kislotasyny, etil spirtini, asetileni, benzoly, metany, gliserinden we ýokary karbon kislotalaryndan bolsa ýag alypdyr. 1861-nji ýylda rus himigi A.M.Butlerow metilenýodidden formaldegidiň polimerini, ondan hem ilkinji gezek şekerli birleşme "Metilenetan" alypdyr. Organiki maddalaryň organiki däl maddalaryň kanunalaýyklyklaryna boýun bolýandyklaryna himikler düşünip başlapdyrlar. Şeýlelikde organiki we organiki däl maddalaryň arasyndaky tapawut ýitip başlaýar.

Organiki birleşmeleriň düzümi. Organiki himiýanyň ösüşi we ähmiýeti

1851-nji ýylda nemes himigi A.Kekule organiki himiýany uglerodyň birleşmeleriniň himiýasy diýip kesgitleýär. Organiki himiýa üçin, "Organiki himiýa uglewodorodlaryň we olaryň önümleriniň himiýasydyr" diýen takyk kesgitlemäni 1889-njy ýylda K.Şorlemmer berýär. Ýöne, bu kesgitleme doly we takyk däl. Sebäbi, ol organiki we organiki däl maddalaryň arasynda doly araçäk goýmaýar. Meselem, uglerodyň oksidine organiki däl madda hökmünde-de, organiki birleşmeler (metanyň önümleri) hökmünde-de seredip bileris. Köp elementorganiki birleşmeler topary bir wagtyň özünde hem organiki hem-de organiki däl himiýa degişli bolup bilerler.

Ähli organiki birleşmeler ugleroddan we wodoroddan − uglewodorodlardan emele gelen önümlerdir. Uglewodorodlardaky bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň ornuny beýleki atomlar ýa-da atomlar toparlary bilen tutduryp, täze maddalary alýarlar.

Organiki birleşmeler köplenç uglerod we wodorod atomlarynyň deregine kislorod, azot, kükürt we ş.m. ýaly atomlary saklaýarlar we dürli görnüşdäki täze organiki birleşmeleri emele getirýärler. Häzirki wagtda organiki maddalara, hem janly organizmlerden alynýanlar, hem-de sintetiki ýol bilen alynýanlar degişlidirler. Häzirki döwre çenli takmynan 15 mln. töweregi organiki birleşmeler mälimdir.

1950-60-njy ýyllardan soň organiki maddalaryň senagat önümçiligi has çalt ösüp başlady. Häzirki wagtda biz onsuz ýaşaýşymyzy göz öňümize getirip bilmeýäris. Adamzat organiki maddalar bilen bütin ömrüniň dowamynda iş salyşýar. Meselem, esasy iýmit önümleri − beloklar, ýaglar we uglewodlar − bularyň hemmesi organiki maddalardyr. Adamy egin-eşik bilen üpjün edýän hem organiki maddalardyr. Olara tebigy (pagta, zygyr, ýüň, ýüpek), emeli (asetat we wiskoz) we sintetiki (kapron, lawsan we ş.m.) süýümleri mysal getirmek bolar. Organiki sintez adamzat üçin möhüm birleşmeleri−käbir gormonlary, fermentleri, antibiotikleri we witaminleri almaklyga mümkinçilik döretdi. Şunuň ýaly çylşyrymly maddalaryň sintezi organiki himiýanyň örän giň derejede ulanylýandygyny görkezdi. Dogrudan hem, şu gün organiki çig malsyz oňup bilýän pudak tapmak örän kyn.

Häzirki zaman organiki himiýa hem tebigy hem-de sintetiki organiki maddalary, olaryň gurluşyny, häsiýetlerini, önümçilikde ulanylyş mümkinçiliklerini öwrenýär.

Ýangyç senagaty nebiti, gazy, kömri, torfy, agajy ulanýar, nebithimiýa senagaty bolsa nebitden, gazdan dürli himiki önümleri − awtomobil, awiasiýa we käbir raketa ýangyçlaryny, çalgy ýaglaryny, polimer materiallary almak üçin ulanylýan maddalary, köpsanly eredijileri, sintetiki ýuwujy serişdeleri we ş.m. alýar.

Lak-boýag senagaty laklary we olifleri, organiki sintetiki boýaglary öndürýär, dokma we gön senagaty bolsa tebigy we sintetiki çig maldan egin-eşikleri we aýakgaplary öndürýär.

Adamzat üçin gerek bolan serişdeleriň ýene-de biri dermanlardyr. Olary köp mukdarda derman (farmasewtika) senagaty öndürýär. Lukmançylykda polimer materiallar hem giňden ulanylýar. Hirurgiýada köpsanly polimer materiallardan ýasalan bogun protezleri, ýüregiň emeli taýdan ýasalan klapanlary, döwük-ýenjikler üçin polimerden edilen çalşyjylar, hirurgiýa sapaklary ulanylýar. Häzirki zaman gurluşyklarynda hem polimer materiallar köp ulanylýar. Oba hojalygy üçin köpsanly dökünleri, gerbisidleri almakda hem organiki himiýanyň goşandy uludyr.

Biziň günlerimizde organiki himiýanyň, esasan hem sintetiki organiki himiýanyň öňünde sintetiki ýaglary almak, oba hojalyk önümlerini, nebiti, tebigy gazy, daş kömri gaýtadan işlemek wezipeleri durýar.

Organiki himiýa janly tebigaty öwrenýän köpsanly ylymlar üçin, hususan-da molekulýar biologiýa, biohimiýa, farmakologiýa ylymlary üçin düýpli esas bolup durýar.

Biziň ýurdumyz sintetiki organiki himiýany ösdürmek üçin gerek bolan çig mallara - nebite, tebigy gaza örän baýdyr.

I BÖLÜM

ORGANIKI BIRLEŞMELERIŇ HIMIKI GURLUŞ NAZARYÝETI

1.1. Organiki birleşmeleriň himiki gurluş nazaryýetiniň ýüze çykmagynyň zerurlygy

Organiki birleşmeleriň gurluşy baradaky düşünjeler organiki himiýanyň nazary esaslarynyň biridir. Onuň taryhynda organiki birleşmeleriň gurluşyny düşündirmeklige köp himikler synanşypdyrlar. Organiki himiýanyň taryhynda ilkinji bolup radikallar baradaky nazaryýet ýüze çykýar. Bu düşünjäni döretmekde I.Berseliusyň himiki baglanyşyklaryň elektrohimiki nazaryýeti esasy uly ähmiýete eýedir. Onuň esasynda ähli birleşmeler elektrostatiki dartyşma güýjüniň netijesinde garşylykly zarýadlanan bölejiklerden emele gelýärler. Köp wagt geçmänkä organiki birleşmelerdäki wodorod atomlarynyň ýeňillik bilen orunlaryny hlor atomyna tutduryp bilýändikleri belli boldy (fransuz himigi J.Dýuma). Bu ýerden şeýle sorag ýüze çykýar: " Nähili ýol bilen položitel zarýadlanan wodorod atomynyň ýerine otrisatel zarýadlanan hlor atomyny oturdyp bolýar?" J.Dýuma tarapyndan ikinji görnüşler nazaryýeti öňe sürülýär. Ol organiki maddalary görnüşleri boýunça toparlara bölýär. Meselem, uksus we hloruksus kislotalary şol bir görnüşe degişlidir. Görnüşler baradaky düşünjäni XIX asyryň 50-nji ýyllarynda fransuz himikleri Ş.Žerar we O.Loran unitar nazaryýet bilen dolduryarlar. Onuň esasynda oruntutma ýagdaýy duryar. Meselem,

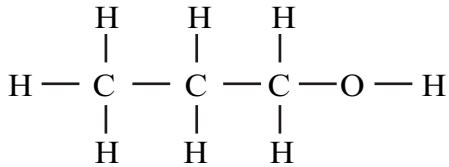
suw görnüşi ammiak görnüşi wodorod görnüşi we ş.m.

Organiki himiýanyň ösmegi bilen täze-täze birleşmeler sintezlendi, olary düşündirmeklige unitar nazaryýetiniň güýji ýetmän ugrady. Franklandyň işleriniň netijesinde elementleriň walentliligi diýen düşünje, ýagny himiki elementleriň beýleki elementleriň atomlarynyň kesgitli sanyny birleşdirip bilýändikleri ýüze çykdy.

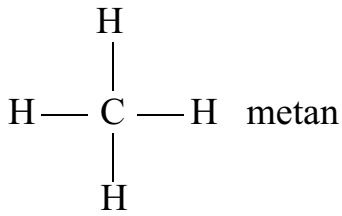
Organiki birleşmeleriň gurluşy we degişlilikde himiki gurluş nazaryýeti düşünjeleri 1858-1861-nji ýyllarda ýüze çykdy. Munuň ýüze çykmagynda atlary himiýanyň taryhyna giren üç sany alymlaryň, ýagny şotland himigi A.Kuperiň, nemes himigi A.Kekuläniň we rus himigi A.M. Butlerowyň işleri uly ähmiýete eýe boldy.

A.Kekule ilkinji gezek uglerodyň dört walentlilik prinsipini öňe sürdi we uglerod atomlarynyň özara birleşip, uzyn zynjyr emele getirip biljekdiklerini subut etdi. A.Kekule birleşmeleriň täze görnüşini -metan görnüşini hödürledi.

XIX asyryň 50-nji ýyllarynyň ahyrynda organiki himiýada köp nazary pikirler kanunlaşdyryldy. Ýöne birleşmeleriň düzümi bilen himiki häsiýetleriniň arasynda arabaglanyşygyň, birleşmedäki molekulalaryň atomlarynyň kesgitli yzygiderliliginiň barlygy-ýoklugy düşnüksiz bolup duryardy. Şol asyryň ahyrlarynda birleşmeleriň formulalaryndaky molekulalaryň atomlaryny şekillendirmeklige synanşylypdyr. Ilkinji bolup, şeýle grafiki formulalary şotland himigi A.Kuper hödürläpdir. A. Kuperiň hödürlän grafiki formulalarynyň mysaly hökmünde propil spirtiniň grafiki formulasyny görkezip bolar:



1861-nji ýylyň sentýabr aýynyň 19-yna nemes tebigaty öwrenijileriniň we lukmanlarynyň Şpeýerde geçen gurultaýynda rus himigi, Kazan uniwersitetiniň professory Aleksandr Mihaýlowiç Butlerow çykyş etmek bilen, ol gurluş düşünjesini öňe sürýär. Şeýlelik-de, himiki gurluş nazaryýeti döredi. Ol molekulalardaky atomlaryň yzygiderlikde ýerleşişlerini atomlaryň arasynda çyzyk goýmak bilen şekillendirmegi teklip etdi. Meselem,



metan

A.M.Butlerow tarapyndan ýokarda aýdylanlara esaslanyp, himiki gurluş nazaryýetiniň asyl manysyny aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

1. ***Maddalaryň molekulalaryny düzýän atomlar walentliklerine görä belli bir yzygiderlikde birleşendirler. Oňa himiki gurluş diýilýär.***

2. ***Maddalaryň himiki häsiýetlerini olaryň ýönekeý düzüm böleklerniň tebigaty, mukdary we himiki gurluşlary kesgitleýär.***

3. ***Birmeňzeş düzümli, molekulýar massaly we dürli gurluşly birleşmelerde izomeriýa hadysasy ýüze çykýandyr.***

4. ***Özara täsirleşmelerde molekulalaryň diňe käbir bölekleri üýtgeýärler, şonda reaksiýanyň önümleriniň gurluşyny kesgitlemäge başdaky molekulanyň gurluşy kömek edýändir.***

5. ***Molekulalaryň aýratyn atomlarynyň himiki tebigaty beýleki elementleriň haýsy atomlary bilen birleşendiklerine görä üýtgeýärler.***

A.M. Butlerow bu düşünjäni işläp düzüp we onuň dogrulygyny täze birleşmeleriň sintezi arkaly subut edip, ol pikiri absolýut we üýtgewsiz hasap etmeýärdi. Ol, bu düşünje ösmelidir diýip tassyklaýardy we ösüşiň nazary bilimler arkaly ýüze çykýan

täzelikleriň arasyndaky gapma-garşylyklary çözmek ýoly bilen gitjekdigini öňden görüpdi.

Himiki gurluş nazaryýeti A.M. Butlerowyň öňünden görşi ýaly, üýtgewsiz galmady. Ol mundan beýläk özara baglanyşykly, esasan iki ugur bilen ösdi.

Olaryň **birinjisini** A.M.Butlerow öňünden aýdyp geçipdi. Ol geljekde ylym molekulada atomlaryň baglanyşygynyň tertibini bellemek bilen çäklenmän, eýsem olaryň giňişleýin ýerleşişini hem anyklamalydyr diýip hasap edýärdi. Molekulalaryň giňişleýin gurluşy hakyndaky taglymat stereohimiýa ("sterios" grek sözi bolup, türkmençe "gıňışlik" diýmekdir) ady bilen geçen asyryň 80-nji ýyllarynda ylyma girdi. Ol bolsa öňki nazary düşünjeleriň çäklerine girmeýän täze hakykatlary düşündirmäge we öňünden aýtmaga mümkinçilik berdi.

Ikinji ugur XX asyrda fizikada ösdürilen atomlaryň elektron gurluşy hakyndaky taglymaty organiki himiýada ulanmak bilen baglanşyklydyr. Bu taglymat atomlaryň himiki baglanyşygynyň tebigatyna düşünmäge, olaryň özara täsiriniň asyl manysyny aýdyňlaşdyrmaga, maddalarda ol ýa-da beýleki himiki häsiýetleriň ýüze çykmagynyň sebäplerini düşündirmäge mümkinçilik berdi.

Gurluş nazaryýetiniň esasynda organiki himiýa çalt depginde ösüp başlady. Organiki himiýanyň ösüşi esasan iki ugur boýunça gidýär:

– nazary we sintetiki organiki himiýanyň ösüşi;

– senagat organiki sinteziň ösüşi;

Sintetiki organiki himiýa dürli organiki birleşmeleri almak, şol sanda täze organiki birleşmeleri we sinteziň täze usullaryny işläp düzmek bilen meşgullanýar. Sinteziň çalt, ynamly ösüşi üçin dürli hili derňew usullarynyň gerekdigini bellemelidir. Sintetiki organiki himiýa tarapyndan alnan materiallary belli bir ulgama düzýän we düşündirýän nazary organiki himiýadyr. Öz gezeginde täze nazary düşünjeler hem reaksiýalaryň täze görnüşlerini we birleşmeleriň täze toparlaryny gözlemäge we açmaga ýardam berýär. Şunuň esasynda hem organiki himiýanyň nazary-

ýeti bilen sintetiki organiki himiýanyň birligi düşündirilýär. Aýdylan zatlar himiýanyň ösüşini düşündirýär we ol ösüş birnäçe döwürlere bölünýär:

Birinji döwür 1820-1860 ýyllar. Bu döwür tebigy organiki birleşmeleriň alnyşynyň gözlegini öz içine alýar (maglumat köp bolup bir ulgama düzülmedik). Bu döwür gurluş nazaryýetiniň döremegi bilen gutarýar.

Elektron nazaryýetiniň dörän döwründe (1860-1910) organiki birleşmeleriň täze toparlary açyldy, çylşyrymly tebigy birleşmeleriň sintezi amala aşyryldy. 1869-njy ýylda K.Grebe, K.Liberman tebigy boýag bolan alizarini, 1904-nji ýylda A.Pikte alkaloid nikotini sintezlediler. Sintetiki boýag himiýasy ösdi, ilkinji sintetiki dermanlyk serişdeleriň alnyşy ýola goýlup başlandy. Stereohimiýanyň esaslary (1874) dünýä indi.

Häzirki döwürde sintetiki we nazary organiki himiýany tapawutlandyrýan zat, ol hem dürli fiziki usullaryň ulanylmagy we olaryň kömegi bilen maddalaryň gurluşyny kesgitlemegiň, reaksiýalaryň mehanizmlerini subut etmegiň ýeňilleşdirilmegidir. Örän çylşyrymly gurluşly tebigy birleşmeler sintezlendi. Meselem, strihnin we morfin alkaloidleri, hlorofill, witamin B_{12} (R. Wudword), 30 aminokislotadan gowrak galyndyly polipeptidler, mysal üçin, insulin gormony (51 aminokislota galyndyly, P. Ziber) we ş.m.

1.2. Gurluş formulalary. Organiki birleşmeleriň gomologiki hatary. Izomeriýa

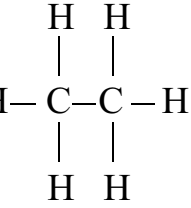
Uglewodorod birleşmeleri köpdürli bolup, uglerodyň atomlary biri-biri bilen birleşip, uzyn zynjyr ýa-da halka emele getirýärler. Edil şol häsiýet hem ugleroda millionlarça birleşmeleri emele getirmäge mümkinçilik döredýär.

Molekulalarda atomlaryň birleşiş tertibini şekillendirýän himiki formulalara gurluş formulalary diýilýär.

Meselem, etan C_2H_6.

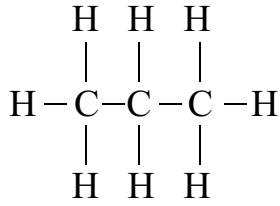
Molekulýar formulasy: C_2H_6.

Gurluş formulasy:



Organiki maddalaryň gurluş formulalaryny köplenç gysgaldylan görnüşde şekillendirýärler. Meselem, propan C_3H_8:

Propanyň doly gurluş formulasy:



Onuň gysgaldylan gurluş formulasy: CH_3 - CH_2 - CH_3

Köpdürli organiki birleşmeleriň arasynda himiki häsiýetleri boýunça meňzeş, ýöne biri-birinden -CH_2 (metilen) topary bilen tapawutlanýan birleşmeler kän. Birleşmeleriň şeýle toparyna gomologlar diýilýär. Otnositel molekulýar massalarynyň artmagy bilen emele gelen gomologlara (meňzeş birleşmeler) gomologiki hatar diýilýär. CH_2 (metilen) topara bolsa, gomologiki hataryň gomologiki tapawudy diýilýär. Mysal hökmünde alkanlary alyp bileris. Olaryň ilkinji wekili CH_4metan. Metanyň gomologlaryna C_2H_6- etan, C_3H_8- propan, C_4H_{10}-butan we ş.m. degişlidir.

Gomologiki hatary emele getirýän birleşmeler topary umumy formulalar bilen aňladylyp bilner. Mysal üçin, ýokarda agzalan alkanlaryň umumy formulasy C_nH_{2n+2}. Bu ýerde n-uglerodyň sany. Gomologiki hatary ähli organiki birleşmeleriň toparlary emele getirip bilýärler.

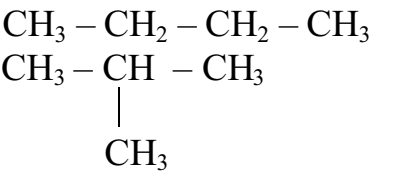
Molekulada uglerod atomlarynyň sanynyň artmagy bilen şol bir düzümli maddalaryň sany biçak artýar.

Molekulalarynyň düzümi birmeňzeş bolan (şol bir molekulýar düzümi bolan), ýöne gurluşy dürli bolan we şonuň üçin hem dürli häsiýetlere eýe bolan maddalara izomerler diýilýär.

Ähli izomerleri iki sany uly topara bölýärler:

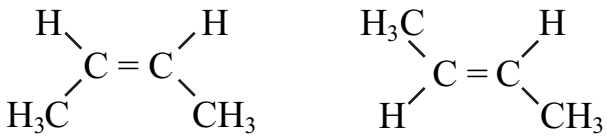
1. Gurluş izomerleri.
2. Giňişlik izomerleri.

Gurluş izomerlerini dürli gurluşa eýe bolan organiki birleşmeler emele getirýärler. Mysal üçin, C_4H_{10} - butan.



Giňişlik izomerlerinde her bir uglerod atomy meňzeş oruntutujylary saklaýarlar we şol oruntutujylaryň diňe giňişlikde ýerleşişleri üýtgeýär. Giňişlik izomerlerini öz gezeginde iki topara bölýärler.

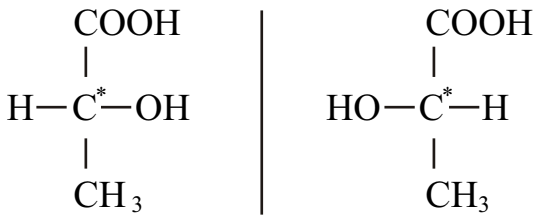
1. Geometriki izomerler. Oňa C_4H_8 -buten-2 mysal bolup biler:



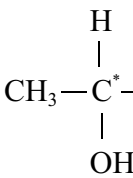
sis - buten-2 ***trans*** - buten-2

2. Optiki işjeň izomerler (aýnadaky şekil ýaly). Oňa süýt kıslotasy

CH_3-CH(OH)-COOH mysal bolup bıler:



Optiki işjeň izomerleri diňe asimmetriki uglerod merkezi bolan birleşmeler emele getirýärler. **Dört sany dürli oruntut-ujylary saklaýan uglerod atomyna asimmetriki uglerod atomy diýilýär.** Meselem süýt kislotasy:



, bu ýerde C^* - asimmetriki uglerod atomy

1.3. Organiki birleşmeleriň toparlara bölünişi we atlandyrylyşy

Ägirt köp mukdardaky organiki birleşmeleri öwrenmek üçin olary diňe toparlara bölmeli.

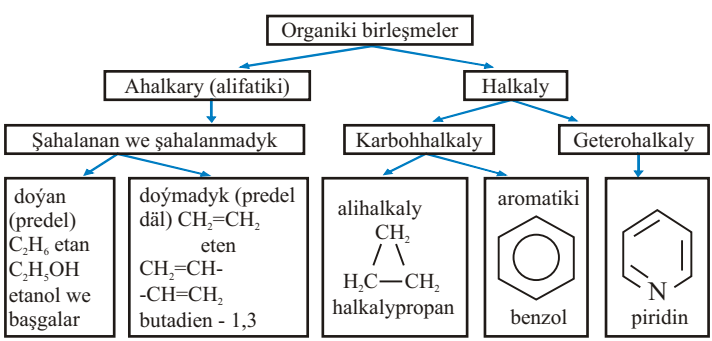
Uglerod skeletiniň gurluşyna baglylykda organiki birleş-meleri iki topara bolýärler: **ahalkaly we halkaly (asikliki we sikliki).**

Ahalkaly birleşmelerde skelet şahalanmadyk (meselem, n-pentan), şahalanan (meselem, 2, 3-dimetilbutan), doýan (mese-lem, metan) we doýmadyk (meselem, etilen) görnüşlerinde bolup bilýärler.

Halkaly skelet iki görnüşlerde bolup bilýär: **karbohalkaly we geterohalkaly.**

Karbohalkaly hem ikä bölünýär: **alihalkaly we aromatiki.**

Organiki birleşmeleriň toparlara bölünişini gysgaça şu aşak-daky ýaly görnüşde görkezmek bolar:



Ähli organiki birleşmelere düzümlerine funksional topar girizilen uglewodorod önümleri hökmünde seredip bolar.

Funksional toparlar - bular uglewodorod häsiýetli oruntutujylar bolup, organiki birleşmeleriň görnüşlerini häsiýetlendirýärler.

Düzüminde bir funksional toparyny saklaýan organiki birleşmelere monofunksional birleşmeler diýilýär. Meselem,

C_2H_5Cl - etilhlorid (narkoz üçin ulanylýar)

C_2H_5OH - etil spirti (dezinfisirleýji serişde)

1-nji tablisa

Degişli organiki birleşmeleriň görnüşleri we funksional toparlar

Funksional toparlar	
– F, – Cl, – Br, – I (Hal)	galogenler
– OH	gidroksil
– OR	alkoksil
– SR	alkitiol
– SO H	

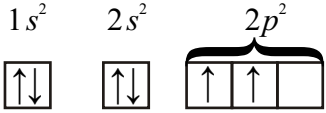
R – Hal
R – OH
R – SH
R – OR
R – SR
R – SO_3H
R – NH_2
R – NO_2
R – C N
R – C **O** **O – R** **O** **R – C – R**
R – COOH
R – C **O** **O – R**
R – C **O** **NH_2**

baglanyşygy emele getirmäge gatnaşmaýarlar. Beýleki dört sany elektronlar ($2s^2$ we $2p^2$) ikinji energetiki gatlakda ýerleşýärler.

Esasy (oýandyrylmadyk) ýagdaýda uglerod atomy aşakdaky ýaly elektron konfigurasiýa eýedir:

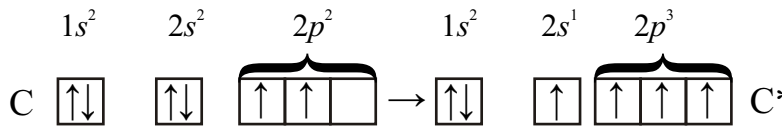
$$1s^2\ 2s^2\ 2p^2 \quad (2p^x\ 2p^y)$$

Ol elektronlaryň orbitallar boýunça paýlanmasyny aşakdaky görnüşde şekillendirýärler:



Ýokardakydan görnüşi ýaly, dürli energetiki öýjükler ($1s^2$, $2s^2$ we $2p^2$-orbitallar) biri-birlerinden dürli daşlykda ýerleşendirler. Ol bolsa dürli energetiki gatlaklardaky (1 we 2) elektronlaryň dürli energiýalara eýedigini aňladýar. Mysal üçin, $1s^2$ elektronlaryň energiýasy $2s^2$ elektronlaryňkydan azdyr. Şol bir wagtda $2s^2$ we $2p^2$ gatlaklardaky elektronlar energiýa ätiýaçlygy boýunça tapawutlansalar hem, ol tapawut azdyr.

$2p^2$ gatlakdaky täk elektronlar uglerod atomynyň ýüze çykarýan dört walentliligi bilen ylalaşmaýarlar. Bize, atomyň daşky energetiki gatlagyndaky täk elektronlaryň sanynyň onuň walentliligini kesgitleýändigi bellidir. Onda, uglerod atomynyň himiki baglanyşyk emele getirende oýandyrylan ýagdaýa eýe bolýandygyny aýtmak bolar. Reaksiýanyň başlanmagy we gutarmagy üçin, täsirleşýän maddalary gyzdyrýarlar ýa-da kesgitli energiýa bilen şöhlelendirýärler. Energiýanyň köp bölegini (676 kJ/mol) siňdirip, uglerod atomynyň $2s^2$ derejedäki elektronlarynyň biri 2p derejedäki boş orbitala geçýär:

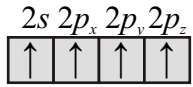


Şunuň ýaly geçiş daşky energetiki gatlakda dört sany täk elektronyň emele gelendigini görkezýär.

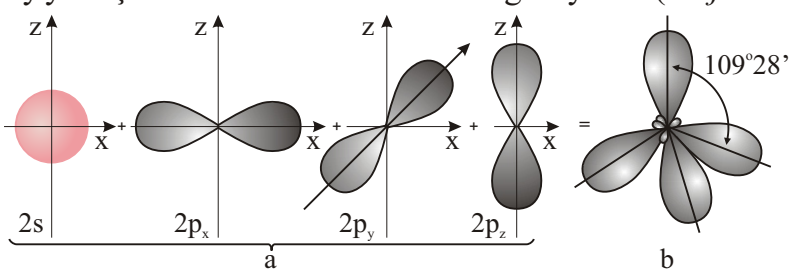
Dört sany täk elektronlaryň ählisi hem ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) dört sany himiki baglanyşygy emele getirmäge ukyplydyr. Ýöne, bu ýerde elektronlaryň energetiki ýagdaýlarynyň ($2s^1$ we $2p^3$) tapawutlanýandygyny aýtmak bolar. Simmetrik gurluşdaky molekulalarda (CH_4, CCI_4) uglerod atomynyň beýleki atomlar bilen emele getiren dört sany himiki baglanyşygy deňdir. Onuň ýaly gapma-garşylygy elektron orbitallaryň "gibridleşme" häsiýetleri bilen düşündirmek bolar. Gibridleşmede elektronlar birmeňzeş energiýaly orbitallarda ýerleşýärler. Şonuň ýaly orbitallara gibridleşen orbitallar diýilýär. Olaryň şekilleri başky $2s$ we $2p$ orbitallaryň şekillerinden tapawutlanyp, olaryň görnüşi "nädogry sekizligiň" görnüsine eýedir, ýagny onuň bir tarapy ýadrodan bir gapdala süýündürilendir. Şonuň ýaly görnüş örän amatlydyr. Onuň süýündürilen tarapy başga bir atom bilen himiki baglanyşyk emele gelende onuň orbitaly bilen köpräk örtüşýärler. Şonuň ýaly örtüşme näçe ýokary bolsa, himiki baglanyşyk hem berk bolýar.

Uglerod atomy üçin gibridleşmäniň üç görnüşi mälimdir.

***sp*^{3}-Gibridleşme.** Bir sany $2s$ we üç sany $2p$ orbitallar goşulanda dört sany birmeňzeş sp^3-gibridleşen orbitallar ("es-pe-üç") emele gelýär:

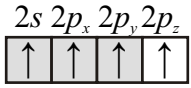


Olaryň hemmesi giňişlikde biri-birlerine görä 109º28′ burç arkaly ýerleşendirler we tetraedri emele getirýärler (*1-nji surat*).

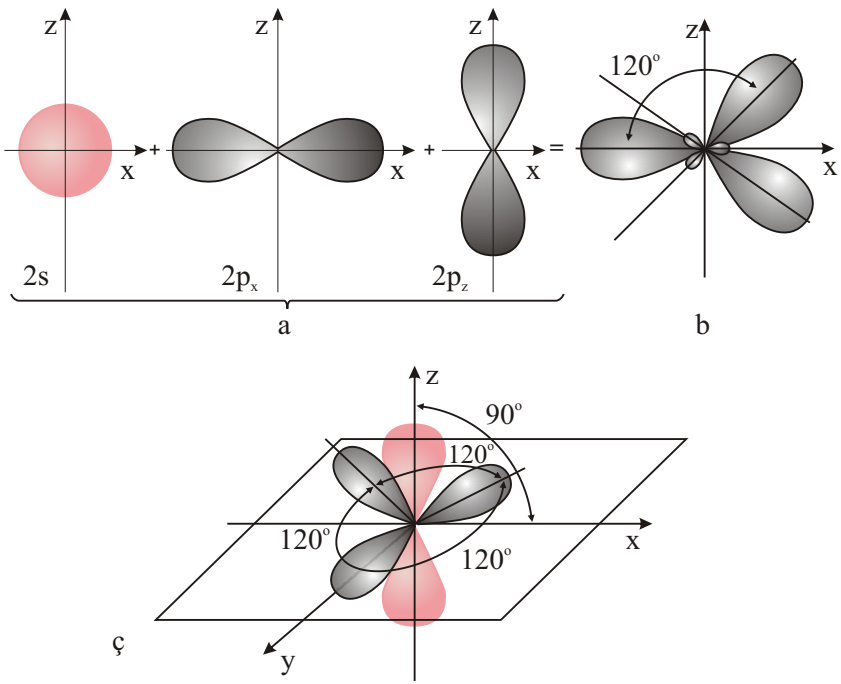


1-nji surat. Dört sany birmeňzeş sp^3-orbitallaryň emele gelmegi. *a*- uglerod atomynyň gibridleşmedik orbitallary; *b*- uglerod atomynyň biri-birlerine görä 109º28′ burç arkaly ýerleşen orbitallary.

***sp*²-Gibridleşme.** Bir sany 2*s* we iki sany 2*p* orbitallar goşulanda üç sany birmeňzeş *sp*²-gibridleşen orbitallar (“es-pe-iki”) emele gelýär:

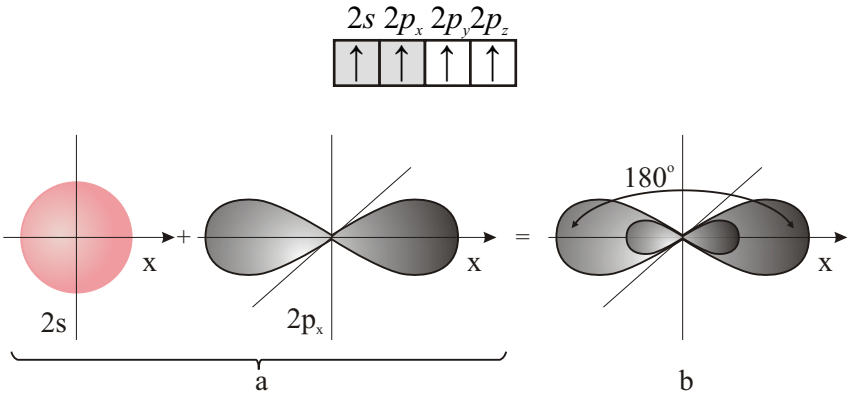


Olar bir tekizlikde biri-birlerine görä 120º burç arkaly ýerleşendirler *(2-nji surat)*. Üçünji, gibridleşmä gatnaşmaýan 2*p* elektron, özüniň orbitalynyň öňki şekilini saklamak bilen, ol gibridleşen orbitallaryň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde ýerleşendir.



2-nji surat. Üç sany birmeňzeş *sp*²-orbitallaryň emele gelmegi. *a*- uglerod atomynyň gibridleşmedik orbitallary; *b*- biri-birlerine görä 120º burç arkaly ýerleşen uglerod atomlarynyň *sp*²-gibridleşmedäki ýagdaýy; *ç*- 2*p*-elektronyň gibridleşme-dik orbitalynyň gibridleşen *sp*²- orbitalynyň arasynda ýerleşişi.

sp-gibridleşme. Bir sany 2*s* we bir sany 2*p* orbitallar goşulanda iki sany birmeňzeş sp-gibridleşen orbitallar (“es-pe”) emele gelýär:



3-nji surat. Iki sany birmeňzeş *sp*-orbitallaryň emele gelmegi. *a*- uglerod atomynyň gibridleşmedik orbitallary; *b*- biri-birlerine görä 180º burç arkaly ýerleşen uglerod atomlarynyň *sp*-gibridleşmedäki ýagdaýy.

Olar bir göni çyzykda biri-birlerine görä 180º burç arkaly ýerleşendirler *(3-nji surat)*. Beýleki iki sany gibridleşmä gatnaşmaýan 2*p* elektronlar, özleriniň orbitallarynyň öňki şekilini saklamak bilen, gibridleşen orbitallaryň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde ýerleşendirler.

II BÖLÜM

ALKANLAR (DOÝAN UGLEWODORODLAR ÝA-DA PARAFINLER)

2.1. Alkanlaryň gomologiki hatary, gurluşy, atlandyrylyşy

Alkanlarda (ýa-da doýan uglewodorodlarda) uglerod atomlarynyň ähli boş walentlikleri wodorod atomlary bilen doly doýandyrlar. Şonuň üçin olara doýan uglewodorodlar diýilýär. Alkanlaryň umumy formulasy C_nH_{2n+2} -dir. Bu ýerde n-uglerodyň atomlarynyň sany. n-iň bahasy 1, 2, 3, 4, 5, 6 we başg. bolanda alkanlaryň gomologik hatary emele gelýär. Meselem

CH_4 - metan

C_2H_6 - etan

C_3H_8 - propan

C_4H_{10} - butan

C_5H_{12} - pentan

C_6H_{14} - geksan we başg.

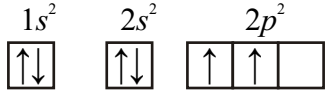
Bir uglewodorody beýleki uglewodoroddan $–CH_2$ (metilen) topary, ýagny doýan uglewodorodlaryň gomologiki hatarynyň gomologiki tapawudy tapawutlandyrýar.

Alkanlardaky her bir uglerod atomy sp^3 gibrid ýagdaýda. Oňa metanyň mysalynda seredeliň. Ony görkezmek üçin elektron bulutlaryň formalaryny (şekillerini) we energetiki gatlaklarda elektronlaryň ýerleşişini ýada salalyň. Organiki birleşmeler uglerod atomy bilen baglanyşyklydyr. Şonuň üçin uglerod atomynyň gurluşyna seredeliň. D.I.Mendeleýewiň periodik tablisasynda uglerod atomynyň tertip (atom) belgisii 6. Onda onuň ýad-

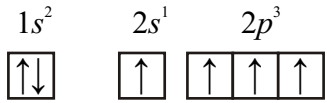
rosynyň zarýady +6. Ol ikinji periodda ýerleşýär, şoňa görä-de onuň ýadrosynyň iki energetiki gatlagy bar.

+6))
2 4

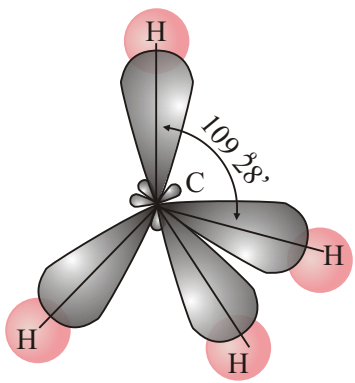
Elektron konfigurasiýasy $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ (2p^x\ 2p^y)$.



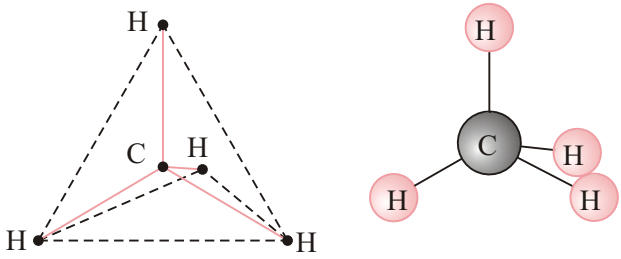
Şunuň ýaly ýagdaýda uglerod atomy oýandyrylmadyk ýagdaýyndadyr. Organiki birleşmelerde uglerod atomy oýandyrylan ýagdaýda, ýagny ikinji energetiki gatlagyň p-gatlagynda boş orbital bar, oňa 2s elektronlaryň biri geçýär, netijede daşky elektron gatlakdaky ähli elektronlar jübütleşmedik-täk ýagdaýa geçýärler we uglerod dört walentlilige eýe bolýar.



Metanyň molekulasy emele gelende şol täk elektronlar, ýagny $2s^1$we $2p^3$ elektron bulutlar gibridleşýärler, netije-de dört gibrid orbital emele gelýär. Gibridleşmeden soňky bulutlaryň oklary tetraedriň depelerine tarap ugrukdyrylyp, giňişlikde ýerleşýärler. Metanyň molekulasy emele gelende gibrid bulutlaryň depesinde wodorod atomlaryň elektron bulutlary ýerleşýärler (*4-5-nji suratlar*):

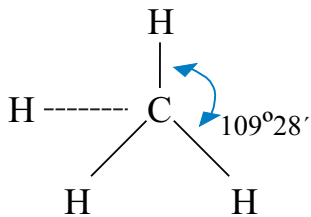


4-nji surat. Metanyň molekulasynyň elektron gurluşy. Uglerod atomlarynyň dört sany sp^3-gibrid orbitallarynyň we wodorod atomynyň dört sany 1*s*-orbitallarynyň örtülişi .

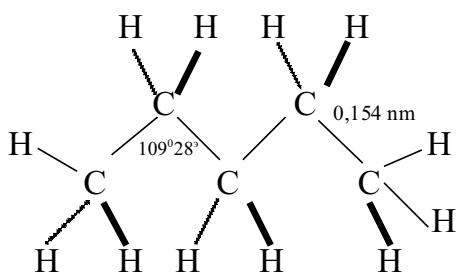


5-nji surat. Metanyň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli.
a- tetraedriki; *b*- şarsterženli.

Şeýle görnüşli gibridleşmede bir s we üç p-elektronlar gatnaşýar, şonuň üçin hem oňa sp^3-gibridleşme diýilýär. Gibridleşmeden soň emele gelen metanyň gurluş formulasy şeýle aňladylýar:



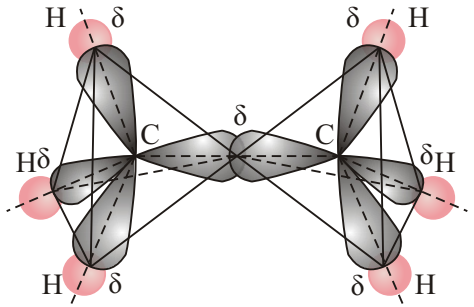
Baglanyşyklaryň arasyndaky degişli burçlar tetraedrikdir we 109º28′ deňdir. Köp sanly uglerod atomlaryndan duran n-alkanlaryň molekulalarynyň şeýle gurluşy bar:



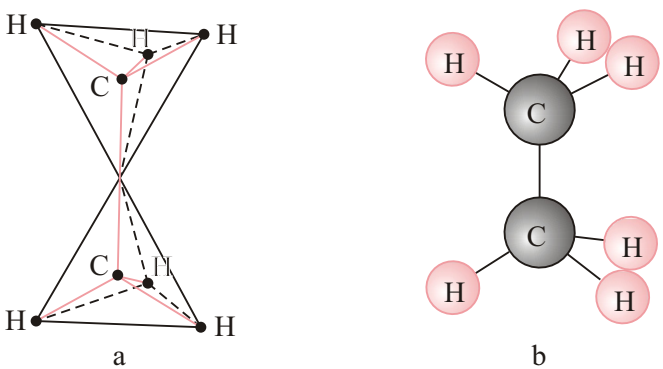
C−C -baglanyşyklaryň uzynlygy 0,154 nm ýa-da 1,54 Aº deňdir.

Alkanlaryň molekulalarynda diňe σ - baglanyşyklar bar.

Metanyň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşy bilen bir hatarda etanyň molekulasynyň hem elektron gurluşyny aşakdaky görnüşde görkezmek bolar (*6-7-nji suratlar*):



6-njy surat. Etanyň molekulasynyň elektron gurluşy. Ýedi sany σ-baglanyşygyň (bir sany sp^3-sp^3 /C−C/ we alty sany sp^3-s /C−H/) emele gelşi.



7-nji surat. Etanyň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli.
a- tetraedriki; *b*- şarsterženli.

Alkanlar üçin izomerleriň esasy görnüşi-uglerod skeletiniň izomeriýasydyr. Metanda (CH_4), etanda (C_2H_6) we propanda (C_3H_8) gurluş izomerler ýok. Diňe butandan (C_4H_{10}) başlap, gurluş izomerleri ýüze çykýar. Butan üçin iki izomer mälimdir:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ n-butan

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ 2-metilpropan (izobutan)

Pentan C_5H_{12} üçin - üç, geksan C_6H_{14} üçin - 5, geptan C_7H_{16} üçin - 9, oktan C_8H_{18} üçin - 18, nonan C_9H_{20} üçin -35, eýkozan $C_{20}H_{42}$ üçin - 366319, gektan $C_{100}H_{202}$ üçin $5{,}94x10^{40}$ izomer mälimdir. Her bir izomerli alkanlar üçin şahalanmadyk uglerod skeletli ýeke-täk izomer bardyr, oňa adaty gurluşly izomer diýilýär.

Eger alkanyň molekulasyndan bir wodorod atomyny aýyrsaň bir boş walentli uglerod radikaly emele gelýär. Şeýle doýan uglewodorod radikallarynyň umumy formulasy C_nH_{2n+1}

Alkil galyndylarda degişli alkanlaryň - **an** goşulmasy - **il** goşulmasy bilen çalşylýar. Meselem:

CH_3-metıl, C_2H_5 -etil, C_3H_7 -propil, C_4H_9 -butil, we başgalar.

IÝUPAK atlandyrylyşy boýunça alkanlaryň gomologiki hatarynyň ilkinji dört wekilleriniň taryhy atlandyrylyşy saklanýar - metan, etan, propan we butan. Galan şahalanmadyk alkanlar grek sanawynyň yzyna - an goşulmasy goşulyp atlandyrylýar. Meselem: pentan, geksan, geptan we ş.m.

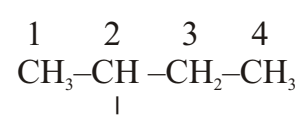
Şahalanan alkanlar atlandyrylanda (IÝUPAK) aşakdaky düzgünlere esaslanylýar:

1) Şahalanmadyk uzyn zynjyr saýlanyp alynýar;

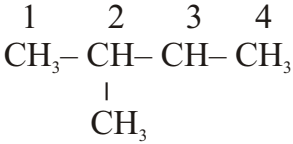
2)Şahalanmadyk zynjyrdaky şahalanan oruntutujylar (toparlar, radikallar) zynjyryň haýsy tarapyna ýakyn bolsa, şol tarapdan şahalanmadyk uzyn zynjyryň uglerod atomlarynyň ýokaryna san belgi ýazylýar.

3) Eger birnäçe meňzeş toparlar, radikallar bolsa, onda degişlilikde grek sanawy boýunça: di-, tri-, tetra-, penta-we ş.m. belgilenýär;

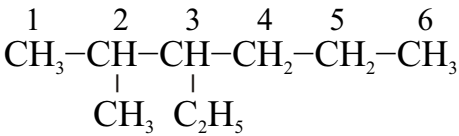
4) Dürli toparlar, radikallar bolsa, onda elipbiý ýa-da ululygy boýunça atlandyrylýar; Meselem:



2-metilbutan



2,3-dimetilbutan



2-metil-3-etilgeksan

Fiziki häsiýeyleri

Adaty şertlerde alkanlaryň gomologiki hatarynyň ilkinji dört wekili (C_1–C_4) gazlar, pentandan geptadekana (C_5–C_{17}) çenli normal alkanlar suwuklyklar, C_{18}-den ýokary alkanlar gaty maddalardyr. Alkanlar suwda eremeýärler, ýöne polýar däl organiki eredijiler-de (benzol, tetrahlormetan we ş.m.) oňat ereýärler. Suwuk alkanlar özaralarynda biri-birleri bilen oňat garyşýarlar. 2-nji tablisadan görnüşi ýaly otnositel molekulýar massalarynyň artmagy bilen alkanlaryň gaýnamak we eremek temperatura derejeleri artýar.

2-nji tablisa

Käbir alkanlaryň fiziki-himiki hemişelikleri

Alkanlaryň formulalary	Alkanlaryň atlary	Ereme temp., ºC	Gaýnama temp., ºC	d_4^{20}
CH_4	Metan	–182,5	–161,6	0,436(170ºC-da)
$CH_3–CH_3$	Etan	–183,3	–88,6	0,561(100ºC-da)
$CH_3–CH_2–CH_3$	Propan	–187,7	–42,1	0,501(basyş. atm)
$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$	n-butan	–138,4	–0,5	0,573(25ºC-da)
$CH_3–CH(CH_3)–CH_3$	Izobutan	–159,6	–11,7	0,551(25ºC-da)
n-C_6H_{14}	n-geksan	–94,0	68,7	0,660
n-C_8H_{18}	n-oktan	–56,8	125,7	0,702
n-$C_{10}H_{22}$	n-dekan	–29,7	174,0	0,730

2.2. Alnyş usullary

Alkanlaryň esasy tebigy çeşmesi nebit we tebigy gazdyr. Nebitiň dürli fraksiýalarynda C_5H_{12} -den $C_{30}H_{62}$ -ä çenli alkanlar saklanýar.

Tebigy gazyň düzümi metandan, etandan, propandan we butandan durýar (az mukdarda azot, kömürturşy gazy, käwagtlar bolsa geliý saklanýar). Görşümiz ýaly tebigy gaz bu gazlaryň garyndysy, özem çykýan ýerlerine baglylykda düzümi üýtgeýär. Tebigy gazyň köp bölegi metandyr (CH_4). Çykýan ýerine baglylykda onuň mukdary 60%-den 95%-e çenli bolup bilýär. Türkmenistanda gazylyp alynýan tebigy gazyň esasy bölegi metandyr we käbir ýerlerde onuň mukdary 95-97%-e ýetýär. Türkmenistan diňe tebigy gaza däl, eýsem nebite-de baýdyr.

Senagatda nebiti gaýtadan işläp alkanlaryň garyndysyny alýarlar. Nebitiň düzümindäki benzini gaýnadyp gaýtadan kowgy edip aýratyn alkanlary alýarlar. Senagatda daş kömüri ýa-da goňur kömüri katalizatoryň (molibdeniň, wolframyň, nikeliň oksidleriniň we sulfidleriniň) gatnaşmagynda we ýokary temperaturada (450-470ºC) wodorod bilen gidrirleýärler. Bu hadysa 30 Mpa (300 atm.) basyşda ýörite gapda awtoklawda amala aşyrylýar. Netijede, dürli alkanlaryň, şeýle-de halkaly alkanlaryň garyndylaryny alýarlar. Emele gelen garyndy motor ýangyjy hökmünde ulanylýar.

Senagat alnyş usullarynyň ýene biri Fişer – Tropşyň usulydyr. Bu usulyň esasynda uglerodyň (II), (IV) oksidleri katalitiki gidrirlenýär. Adatça täsirleşmede metan emele gelýär. Katalizator hökmünde nikel (Ni) ulanylýar (P.Sabatýe, I.Sanderan, 1902):

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[Ni]{400^oC} CH_4 + 2H_2O$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{300^oC} CH_4 + H_2O$$

Temperatura we katalizatora baglylykda CO-nyň kataliti-ki gidrirlenmegi dürlüçe geçip bilýär. Mysal üçin, katalizator hökmünde demir ýa-da kobalt ulanylanda (180-300ºC temperaturada) CO we H_2-niň özara täsirleşmesinden alkanlar emele gelýär. Esasan hem uly bolmadyk molekulýar agyrlykly we şahalanmadyk gurluşly alkanlar emele gelýär (F.Fişer, N. Tropş, 1913-1926):

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[Co]{290^0C} \text{alkanlar}$$

Häzirki döwürde Fişer – Tropşyň usulynyň esasynda motor ýangyçlar we käbir uglewodorodlaryň aýratyn wekilleri (alkanlar, halkaly alkanlar, arenler) alnyp bilner.

Alkanlaryň sintetiki alnyş usullaryndan şu aşakdakylary görkezmek bolar:

1. Doýmadyk uglewodorodlardan alnyşy. Nikel (Ni), platina (Pt) ýa-da palladiý (Pd) katalizatorlarynyň haýsy hem bolsa biriniň gatnaşmagynda alkenler ýa-da alkinler wodorod bilen täsirleşmä girip (gidrirlenme), alkanlary emele getirýärler:

$$\underset{\text{etilen (eten)}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} \underset{\text{etan}}{CH_3{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{propilen (propen)}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} \underset{\text{propan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}$$

2. Uglewodorodlaryň galogenli önümlerinden alnyşy (Wýursyň reaksiýasy). Alkanlaryň monogalogen önümleri gyzdyrylanda natriý metaly bilen täsirleşmä girip, alkanlary emele getirýärler:

$$\underset{\text{brometan}}{C_2H_5Br} + 2Na + \underset{\text{brometan}}{BrC_2H_5} \rightarrow \underset{\text{butan}}{C_2H_5 - C_2H_5} + 2NaBr$$

3. Karbon kislotalarynyň duzlaryndan alnyşy

Aşgarlaryň gatnaşmagynda karbon kislotalarynyň duzlary gyzdyrylanda (250º-300º) dargaýar, netijede alkanlar bölünip çykýar:

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

natriý asetaty metan

4. Karbid usuly

Tejribe şertlerinde metany, köplenç alýuminiý karbidinden alýarlar:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$$

CaC_2, SrC_2 we BaC_2 suw bilen täsirleşip asetileni (C_2H_2) emele getirýärler.

2.3. Himiki häsiýetleri

Adaty şertlerde alkanlar himiki taýdan inertdirler. Olar köp maddalaryň täsirine durnuklydyrlar.

Meselem, konsentrirlenen kükürt we azot kislotalary, konsentrirlenen aşgarlar bilen täsirleşenoklar. Güýçli okislendirijiler ($KMnO_4$) we başgalar bilen okislenmeýärler. Alkanlaryň himiki durnuklylygy C–C we C–H baglanyşyklaryň aşa berkligi bilen düşündirilýär. C–C we C–H baglanyşyklaryň polýar dälligi üçin ion üzülişige sezewar bolmaýar, ýöne işjeň erkin radikallaryň täsiri netijesinde gomolitiki (birmeňzeş) üzülişige sezewar bolup bilýärler. Şonuň üçin hem alkanlara oruntutma reaksiýasy, ýagny radikal reaksiýalar mahsus. Alkanlaryň himiki häsiýetlerine seretmezimizden öň baglanyşyklaryň üzülişiklerine düşünjek bolalyň. Himiki baglanyşyklar esasan iki hili üzülýärler:

1. *Geterolitiki (dürlüçe) üzülişik:*

$$A:B \rightarrow A^+ + :B^-$$

$$A:B \rightarrow A:^- + B^+$$

Netijede položitel we otrisatel zarýadlanan ionlar emele gelýärler. Olaryň gatnaşmagy bilen geçýän reaksiýalara ion ýa-da geterolitiki reaksiýalar diýilýär.

2. *Gomolitiki (birmeňzeş) üzülişik:*

$$A : B \longrightarrow \cdot A + \cdot B$$

Netijede, täk elektronly erkin radikallar emele gelýärler. Olaryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalara radikal ýa-da gomolitiki reaksiýalar diýilýär.

1. Alkanlardaky wodorod atomlarynyň işjeň erkin radikallar bilen oruntutma reaksiýalary

Alkanlaryň gomolitiki reaksiýalary işjeň erkin radikallar arkaly fotohimiki (ýagtylygyň-ultramelewşe şöhläniň täsirinde), termiki (temperaturanyň täsirinde) ýa-da katalitiki (katalizatoryň gatnaşmagynda) ýol bilen amala aşyrylýar.

1.1. Alkanlaryň galogenleşmegi

Alkanlar ftor bilen örän işjeň täsirleşýär, hlor bilen bolsa ýagtylygyň täsiri astynda täsirleşýär. Alkanlaryň brom bilen täsirleşmegi üçin hem ýagtylyk hem-de gyzdyrmaklyk zerur. Ýod alkanlar bilen reaksiýa girmeýär, sebäbi ýoduň reaksiýa ukyplylygy pes.

Alkanlar (metan, etan, propan we beýlekiler) adaty temperaturada we garaňkylykda hlor bilen täsirleşmeýärler. Tersine, gün şöhlesiniň ýa-da ultramelewşe şohläniň täsirinde güýçli täsirleşýärler.

Umumy görnüşde bu reaksiýany metanyň mysalynda şeýle görkezip bolar:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

Hlormetanyň emele gelşi radikal zynjyrly mehanizm boýunça amala aşýar we şu aşakdaky basgançaklary öz içine alýar:

a) Zynjyryň inisiirlenmegi:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \cdot Cl + \cdot Cl$$

b) Zynjyryň ösmegi. Hloruň radikaly alkanyň molekulasyndan wodorod atomyny goparýar:

3*

$$CH_4 + \cdot Cl \rightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Netijede, alkil (metanyn mysalynda metil) radikal emele gelip, hloryň her molekulasyndan hlor atomyny goparýar:

$$\cdot CH_3 + Cl : Cl \rightarrow CH_3Cl + \cdot Cl$$

Bu reaksiýa şu aşakdaky täsirleşmeleriň biri boýunça zynjyryň üzülmegi bolup geçýänçä dowam edýär:

ç) Zynjyryň üzülmegi:

$$\cdot Cl + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$$
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_6$$
$$\cdot CH_3 + \cdot Cl \rightarrow CH_3Cl$$

Emele gelen erkin radikal reaksiýasynyň nazary düşündirilişini ösdürmeklikde rus alymy, Nobel baýragynyň eýesi N.N. Semýonowyň uly goşandy bardyr.

1.2. Nitrirleme

Alkanlar 140ºC temperaturada we köp bolmadyk basyşda gowşadylan azot kislotasy bilen reaksiýa girip, nitroalkanlary emele getirýärler **(Konowalowyň reaksiýasy).**

Meselem,

$$\underset{\text{etan}}{CH_3 - CH_3} + HNO_3(\text{gowş.}) \rightarrow \underset{\text{nitroetan}}{CH_3 - CH_2 - NO_2} + H_2O$$

1.3. Alkanlaryň sulfohlorlama reaksiýalary. Alkanlar (RH) ultramelewşe şöhläniň täsirinde SO_2 we Cl_2 bilen täsirleşip, alkansulfon kislotalarynyň hlorangidridlerini emele getirýärler:

$$R-H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{alkansulfon}\\ \text{kislotasy}}}{R-SO_2Cl} + HCl$$

Ultramelewşe (UM) şöhläniň täsirinde hlor atomy we erkin radikal emele gelýär. Emele gelen alkil radikal soňra SO_2 bilen täsirleşýär:

$$CI_2 \rightarrow 2CI\cdot$$

$$RH + \cdot CI \rightarrow R\cdot + HCI$$

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot$$

$$RSO_2\cdot + CI_2 \rightarrow R{-}SO_2CI + CI\cdot$$

Alkansulfon kislotalarynyň hlorangidridleri senagatda ýuwujy serişdelerini almak üçin ulanylýar.

1.4. Alkanlaryň sulfookislenmegi. Alkanlar RH ultramelewşe şöhläniň täsirinde, kislotalaryň gatnaşmagynda kükürdiň (IV) oksidi bilen täsirleşip, alkansulfonkislotalaryny (RSO_3H) emele getirýärler. Täsirleşmäni amala aşyrmak üçin yzygiderli ýagtylyk gerek, sebäbi diňe şeýle bolanda alkanlardan erkin radikal emele gelýär. Emele gelen alkil radikal soňra kükürdiň (IV) oksidi we kislorod bilen täsirleşýär:

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot$$

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}\cdot + O_2 \rightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}O\cdot$$

$$RSO_2O{-}O\cdot + R{-}H \rightarrow R{-}SO_2O{-}OH + R\cdot$$

alkanperoksisulfon kislotasy

Emele gelen kislota ýeňillik bilen dargaýar we täze erkin radikallary emele getirýär:

$$R-SO_2OOH + 2R-H \rightarrow 2R\cdot + RSO_2OH + H_2O$$

Reaksiýanyň ahyrky önümi alkansulfon kislotasydyr.

2. Alkanlaryň krekingi

Kreking - bu temperaturanyň we katalizatoryň täsiri netijesinde C-C baglanyşygyň gomolitiki üzülmegidir.

Ýokary molekulýar massaly alkanlar kreking edilende alkenleri we pes molekulýar massaly alkanlary emele getirýärler. Meselem:

$$\underset{\text{oktan}}{C_8H_{18}} \rightarrow \underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{buten}}{C_4H_8}$$

Metandan we etandan kreking edilende esasan asetilen emele gelýär:

$$\underset{\text{metan}}{CH_4} \xrightarrow{1500^oC} \underset{\text{asetilen}}{C_2H_2} + H_2$$

$$\underset{\text{etan}}{C_2H_6} \xrightarrow{575\text{-}650^oC} \underset{\text{asetilen}}{C_2H_2} + C_2H_4$$

Bu reaksiýalaryň örän uly senagat ähmiýeti bar. Şeýle ýol bilen ýokary gaýnama temperaturaly nebitiň fraksiýasyndan (mazut) benzin, kerosin we gymmat bahaly köpdürli önümleri (kauçuklar, plastmassalar, spirt we ş.m.) alýarlar.

3. Alkanlaryň okislenmegi. Metan dürli katalizatorlaryň gatnaşmagynda howanyň kislorody bilen okislenip, metil spirtini, formaldegidi, garynja kislotasyny emele getirip bilýär:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3OH & \text{metil spirti} \\ HCOH & \text{formaldegid} \\ HCOOH & \text{garynja kislotasy} \end{cases}$$

Butan howanyň kislorody bilen katalitiki okislenip uksus kislotasyny emele getirýär. Şeýle usul bilen senagatda uksus kislotasyny alýarlar:

$$\underset{\text{butan}}{2\,C_4H_{10}} + 5\,O_2 \xrightarrow[\text{kat.}]{t^oC} \underset{\text{uksus kislotasy}}{4\,CH_3COOH} + 2H_2O$$

Howada ähli alkanlar ýanyp, kömürturşy gazyny (CO_2) we suwy (H_2O) emele getirýärler:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\,O_2 \rightarrow n\,CO_2 + (n+1)H_2O$$

2.4. Alkanlaryň ulanylyşy

Metan – tebigy gazyň (95-98%) we ugurdaş gazyň esasy düzüm bölegidir. Ol köp mukdarda nebit gaýtadan işlenende emele gelýän gazlarda hem bar. Metan ýananda köp energiýa bölünip çykýar, şonuň üçin ol arzan ýangyç hökmünde (durmuşda we senagatda) ulanylýar. Durmuşda metan bilen iş salşylanda aýratyn seresaplylygy berjaý etmeli, sebäbi ol howa bilen partlaýjy garyndyny emele getirýär. Metanyň bir göwrümi bilen howanyň on göwrümi has hem güýçli partlama emele getirip biler. Metan reňksiz we yssyzdyr. Şonuň üçin gaz geçirijilerde onuň syzmasyny bilmek üçin oňa az mukdarda güýçli ys beriji madda goşýarlar.

Metan himiýa senagaty üçin gymmatly çig maldyr. Ondan wodorody, asetileni, galogenönümleri, metanoly, formaldegidi, freonlary, sintetiki kauçuklary we köpsany beýleki maddalary alýarlar. Metan sintez-gazyň (suw gazy) önümçiliginde hem ulanylýar:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{700\text{-}900^oC} 3H_2 + CO$$

Sintez-gaz köpsanly organiki birleşmeleri (uglewodorodlary, spirtleri we ş.m.) almakda çig maldyr. Güýçli gyzdyrylanda metan dargaýar we uglerod (gurum) hem-de wodorod emele gelýär. Gurum rezin we gara reňkleriň önümçiliginde ulanylýar.

Etan – etileni almak üçin çig maldyr.

Propanyň butan bilen garyndysy ýangyç hökmünde ulanylýar. Bu garyndyny gysylyp suwuklandyrylan görnüşde gaz balonlarynda daşamak hem bolýar. Propan, butan we pentan degişlilikde propileni, diwinili we izopreni almakda ulanylýar. Biziň ýurdumyzda propilen Türkmenbaşynyň nebiti gaýtadan işleýän zawodlar toplumynda köp mukdarda öndürilýär.

Uglerod atomlarynyň sany ýediden ýokary bolan suwuk uglewodorodlaryň garyndysy motor ýangyçlary (benzin, kerosin, dizel ýangyjy) hem-de erediji hökmünde ulanylýar.

Izooktan (2,2,4-trimetilpentan) – ýokary hilli ýangyç bolan benziniň esasy düzüm bölegidir.

Doýan uglewodorodlaryň parafin we wazelin ýaly görnüşleri hem giňden ulanylýar. *Parafin* – gaty uglewodorodlaryň garyndysy bolmak bilen ol, gaty ak reňkli (ereme temp. 50-54ºC) massadyr. Ol lukmançylykda we beýleki ýerlerde ulanylýar. *Wazelin* – suwuk we gaty uglewodorodlaryň garyndysydyr. Ol lukmançylykda melhemleri ýasamakda, parfýumeriýada kosmetiki serişdeleriň önümçiliginde ulanylýar. Ýokary eremek temperaturalary (50-54ºC) bolan uglewodorodlaryň garyndysy tebigatda ozokerit mineraly görnüşinde duş gelýär. Ol lukmançylykda bejeriş işlerinde ulanylýar. Düzüminde uglerodyň 10-20 sany atomlaryny saklaýan alkanlar mikrobiologiki taýdan gaýtadan işlenilende, iri şahly mallary iýmitlendirmekde ulanylýan belok massalaryny alýarlar.

III BÖLÜM

DOÝMADYK UGLEWODORODLAR

Ýonekeý doýmadyk (predel däl) birleşmelere bir ýa-da birnäçe ikili baglanyşyk saklaýan uglewodorodlar degişlidir. Bir sany ikili baglanyşyk saklaýan uglewodorodlara **alkenler**, iki sany ikili baglanyşyk saklaýan uglewodorodlara **alkadienler** (ýa-da dienler), üç sany ikili baglanyşyk saklaýan uglewodorodlara **trienler** we ş. m. diýilýär. Has doýmadyk üçli baglanyşyk saklaýan uglewodorodlar - **alkinlerdir.**

Biz şu bölümde doýmadyk uglewodorodlaryň üç toparyna - alkenlere, alkadienlere we alkinlere serederis.

3.1. Alkenler (etilen uglewodorodlary). Atlandyrylyşy we izomerleri

Düzüminde bir sany ikili baglanyşyk saklaýan doýmadyk uglewodorodlara alkenler diýilýär.

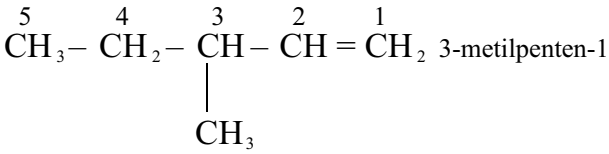
Alkenleriň umumy formulasy C_nH_{2n} (şeýle umumy formulaly uglewodorodlara halkalyalkanlar hem degişli, olara soň serederis). Bilşimiz ýaly, alkanlaryň ilkinji ýönekeý wekili metan (CH_4). Şoňa görä seretsek alkenleriň hem ilkinji wekili CH_2- bolmaly, ýöne beýle gurluşly uglewodorody alyp bolmady. Häzirki döwürde şeýle birleşme barada maglumat bar. Bu birleşme (CH_2-) durnuksyz, özüni edil işjeň biradikal ýaly alyp barýar. Oňa karben diýip at berildi. Alkenleriň ilkinji wekili etilen $H_2C = CH_2$, şonuň üçin alkenlere başgaça **etilen uglewodorodlary** diýilýär. Köplenç alkenlere **olefinler** hem diýilýär. Olefin latyn sözi bolup türkmen diline geçirilende "ýag emele getiriji gaz" diýmekdir. Şeýle ady alkenler XVIII asyrda alypdyrlar. Haçan-da alkenler galogenler bilen täsirleşmä girende ýagjymak birleşmeleri emele getirýärler, şonuň üçin olary olefin diýip atlandyrypdyrlar.

Atlandyrylyşy. IÝUPAK atlandyrylyşynyň esasynda bir sany ikili baglanyşyk saklaýan C_nH_{2n} uglewodorodlara **alkenler** diýilýär. Alkenleriň atlary degişli alkanlaryň atlarynyň -an goşulmasy -en goşulmasy bilen çalşyrlyp alynýar. Meselem,

C_2H_6 - etan C_2H_4 - eten

C_3H_8 - propan C_3H_6 - propen we başgalar.

Alkenleri atlandyrmak üçin ikili baglanyşyk saklaýan iň uzyn zynjyr saýlanyp alynýar we şol zynjyryň haýsy tarapyna ikili baglanyşyk ýakyn bolsa, şol tarapdan belgilenip başlanýar. Meselem,

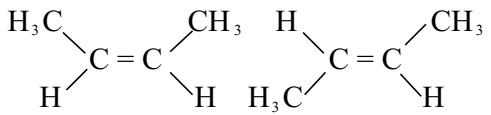


3-metilpenten-1

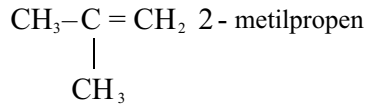
3-nji tablisada käbir alkenleriň fiziki hemişelikleri getirilendir. Alkenlerde gurluş izomerleriň sany alkanlara garanyňda köpdür, sebäbi zynjyryň şahalanmagy bilen bir hatarda ikili baglanyşygyň ýeri hem üýtgäp bilýär. Ondan başga-da alkenleriň giňişlik (geometriki) izomerleri hem bar. Meselem, butanyň (C_4H_{10}) iki izomeri bar. Indi buteniň (C_4H_8) näçe izomeriniň boljagyna seredeliň (*8-nji surat*):

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ buten-1

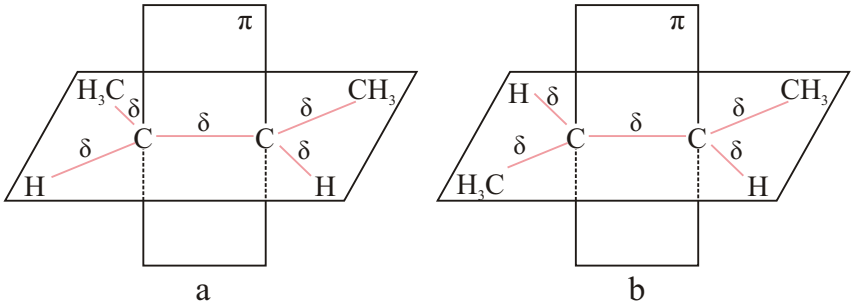
$CH_3-CH=CH-CH_3$ buten-2 (*sis-, trans-*)



sis-buten-2 *trans*-buten-2



2 - metilpropen



8-nji surat. Buten-2-niň molekulasynyň *sis-trans* –izomerleri. *a* -*sis* izomer, *b* –*trans* izomer.

Alkenleriň bir wodorod atomlary aýrylsa alkeniň adynyň yzyna **-il** goşulma goşulýar, käbir alkenler üçin bolsa triwial (taryhy) ady saklanýar:

$CH_2 = CH$ - etenil ýa-da winil

$CH_2 = CH - CH_2$ - propenil ýa-da allil.

3.2. Fiziki häsiýetleri we molekulalarynyň gurluşy

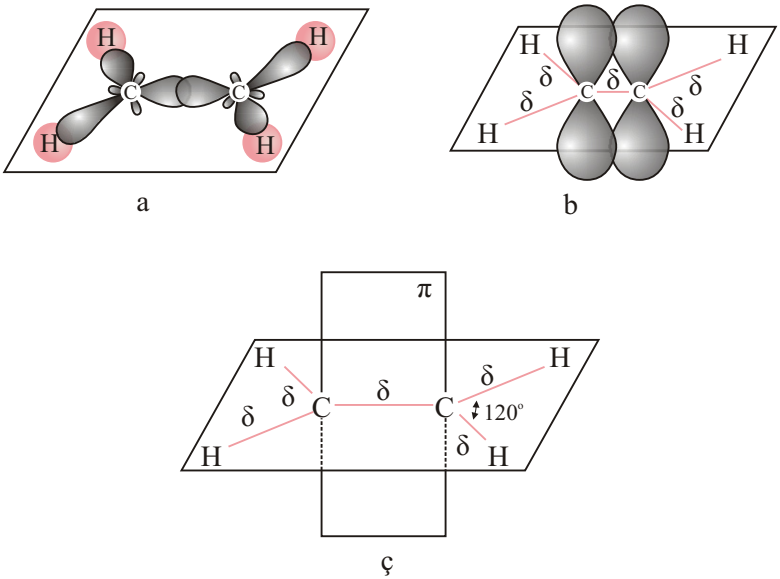
Alkenleriň gomologiki hatarynyň ilkinji wekilleri (C_2–C_4) adaty temperaturada gazlardyr. Hataryň soňky wekilleri reňksiz suwuklyklar we kristallik maddalardyr. Etilen we propen gowşak yslydyr. Uglerod atomlarynyň sanynyň artmagy we zynjyryň şahalanmagy bilen ys iýiji, gyjyndyryjy bolýar (*3-nji tablisa*).

3-nji tablisa

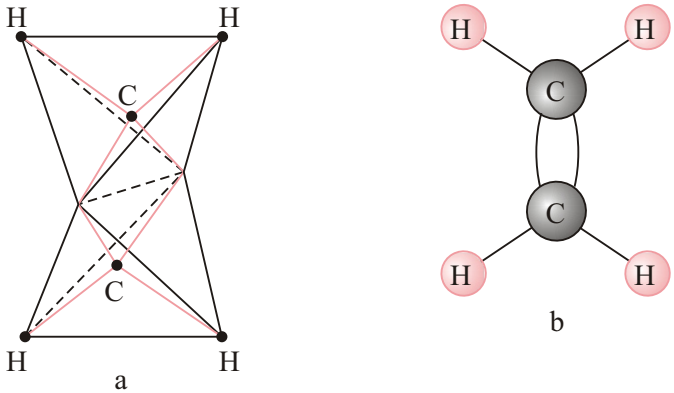
Käbir alkenleriň fiziki hemişelikleri

Alkenleriň formulalary	Alkenleriň atlary	Eremek temp., ºC	Gaýnamak temp., ºC	d_4^{20}
$CH_2=CH_2$	etilen (eten)	–169	–105	0,570
$CH_3–CH=CH_2$	propen (propilen)	–185,5	–47,8	0,610
$CH_3–CH_2–CH=CH_2$	buten-1	–130	–6,3	0,596
$CH_3–CH=CH–CH_3$	sis-buten-2	–138,9	+3,5	0,621
$CH_3–CH=CH–CH_3$	trans-buten-2	–105,5	+0,9	0,604
$CH_3–C(CH_3)=CH_2$	2-metilpropen (izobutilen)	–140	–6,9	0,594

Alkenlerde uglerod atomy sp^2 gibrid ýagdaýyndadyr. Oňa etileniň molekulasynyň emele geliş mysalynda seredeliň. Bu ýagdaýda bir sany uglerod-uglerod baglanyşyk (σ-baglanyşyk) iki sany sp^2-gibrid orbitalynyň (her uglerod atomyndan bir sany) özara örtülmegi netijesinde, beýleki baglanyşyk bolsa, iki sany gibridleşmedik 2*p*-orbitalyň özara örtüşmegi netijesinde, σ-baglanyşygyň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde emele gelendir. Şeýlelikde, täze π-baglanyşyk emele gelýär. Bu baglanyşygy emele getirýän elektronlar π-elektronlar diýip atlandyrylýar. π-baglanyşyk σ-baglanyşyga garanda gowşakdyr. Sebäbi, ol baglanyşyk emele gelende gibridleşmedik 2*p*-elektron bulutlar elektron dykyzlyklary köp bolan "maňlaýlary" bilen däl-de "gapdallary" bilen örtüşýärler (*9-10-njy suratlar*):

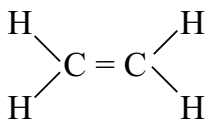


9-njy surat. Etileniň molekulasynyň elektron gurluşy. *a* -bäş sany *σ*-baglanyşygyň (bir sany sp^2-sp^2 /C–C/ we dört sany sp^2-*s* /C–H/) emele gelşi; *b* - 2p-elektronlaryň gibridleşmedik orbitallarynyň özara örtüşmeginiň hasabyna *π*-baglanyşyň (her uglerod atomyndan biri) emele gelşi; *ç* – *σ* we *π*-baglanyşyklaryň özara ýerleşişi (*π* -baglanyşyk *σ* –baglanyşygyň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde ýerleşendir).

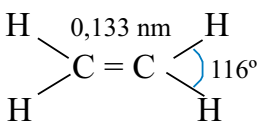


10-njy surat. Etileniň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli.
a- tetraedriki; *b*- şarsterženli.

Şeýlelikde, gibridleşmä gatnaşmadyk *p*- bulutlaryň örtülmesinden ikinji π - baglanyşyk emele gelýär we etileniň gurluş formulasy ahyrky ýagdaýda şeýle ýazylyp bilner:



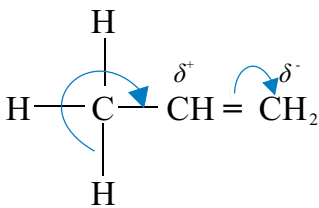
Etileniň molekulasy tekiz, baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar 120º-a ýakyn, C = C baglanyşyk C – C baglanyşykdan (0,154 nm) gysga we 0,133 nm-e deňdir.



Ikili baglanyşygyň bolmagy sebäpli alkenlerde C = C baglanyşygyň öwrülişigi kyn, sebäbi öwrülişigi amala aşyrjak bolsaň π-baglanyşyk üzülýär. Ikili baglanyşygyň termohimiki energiýasy $E_{C=C}$=615 kJ/mol (147 kkal/mol), ol bolsa alkanlardaky C – C birli baglanyşykdan uludyr (E_{C-C}=344 kJ/mol ýa-da 82 kkal/mol),

eger-de ikili baglanyşygyň güýji birli baglanyşygyňky bilen deň boljak bolsa, onda $E_{c=c}$= 344 x 2 = 688 kJ/mol ýa-da 82 x 2 = =164 kkal/mol bolmaly, ýöne ol beýle däl (615 kJ/mol ýa-da 147 kkal/mol). Bu bolsa ikili baglanyşygyň biriniň çalt üzüljekdigine şaýatlyk edýär.

Etileniň molekulasy simmetrik, ýagny ikili baglanyşygyň iki tarapy hem deň, ýöne propene geçilende bu ýagdaý bozulýar we elektron bulutlarynyň süýşmesi emele gelýär:



CH_3 – topar +I induktiw effekti ýüze çykarýar. ***Induktiw effekt bu elektron bulutlarynyň sigma (σ) baglanyşyk boýunça akymydyr.***

3.3. Alnyş usullary

Alkenler tebigatda seýrek duşýarlar. Ýöne, senagatda alkenler gymmatly çig mal, şonuň üçin olaryň birnäçe alnyş usullary işlenip düzüldi.

1. Alkenleriň esasy senagat alnyş usullarynyň biri nebitiň düzümine girýän alkanlaryň krekingidir:

$$R-CH_2-CH_2-R \xrightarrow[-H_2]{kat.} R-CH=CH-R$$

Bu reaksiýalar ýokary temperaturada we katalizatoryň (dürli metallaryň oksidleriniň) gatnaşmagynda amala aşyrylýar, meselem:

$$\underset{\text{butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Cr_2O_3\,450^oC} \underset{\text{buten-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2$$

$$\underset{\text{geptan}}{C_7H_{16}} \xrightarrow{\text{t, katal.}} \underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{propilen}}{CH_3-CH=CH_2}$$

Temperatura 600ºC ýetirilende degidrirleme dowam edýär we butadien-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$ emele gelýär. Has ýokary temperaturada C–C baglanyşyklar üzülip, başky alkanyň molekulýar agyrlygyndan az molekulýar agyrlykly alkenleriň we alkanlaryň garyndysy emele gelýär (kreking).

2. Spirtlerden suwuň aýrylmagy (degidratasiýa). Köp wagtdan bäri spirtler alkenleri almak üçin çig mal bolup hyzmat edýär. Suwuň aýrylmagy esasan iki usul bilen amala aşyrylýar:

a) Spirtler güýçli kislotalaryň gatnaşmagynda gyzdyrylýar:

$$\underset{\substack{\text{etil spirti}\\\text{(etanol)}}}{CH_3-CH_2-OH} \xrightarrow[H_2SO_4]{t>140^oC} \underset{\text{etilen}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

Bu usul bilen adatça etilen tejribe otagynda alnýar.

b) Katalizatoryň gatnaşmagynda we ýokary temperaturada senagatda etanoldan etilen alnýar:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[Al_2O_3]{300\text{-}350^oC} CH_2=CH_2 + H_2O$$

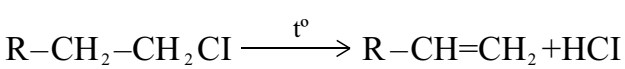
3. Galogenalkanlardan galogeniň we galogenwodorodyň aýrylmagy.

a) Galogenalkanlara aşgarlaryň konsentrirlenen erginleri täsir etdirilende alkenler emele gelýär. Goşmaça önüm hökmünde spirtler emele gelýär. Eger aşgaryň konsentrasiýasy has gowşadylan bolsa, onda esasy önüm spirt bolýar:

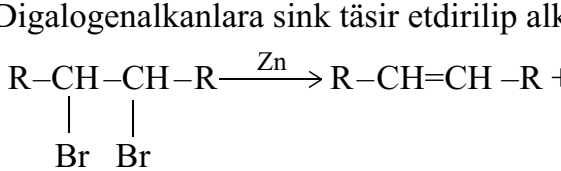
$$R-CH_2-CH_2Br + \underset{\text{kons.erg.}}{NaOH} \rightarrow R-CH=CH_2\,(+R-CH_2CH_2OH) +$$

$$+ NaBr + H_2O$$

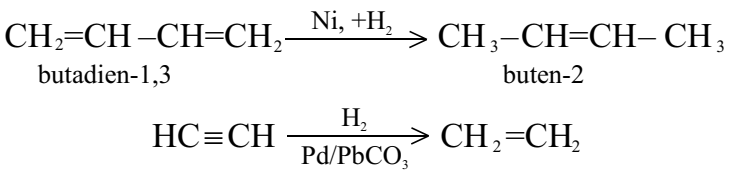
Galogenalkanlardan galogenwodorodlary termiki ýol bilen hem aýryp alkenleri alyp bolýar:



b) Digalogenalkanlara sink täsir etdirilip alkenler alynýar.

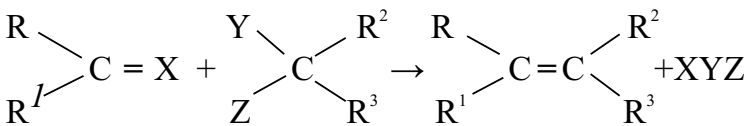


4. Dien uglewodororodlaryň we alkinleriň gidrirlenmegi (wodorody birleşdirmegi):

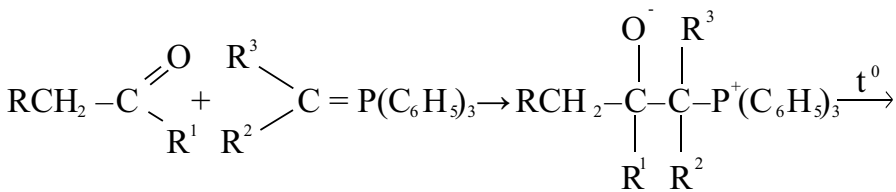


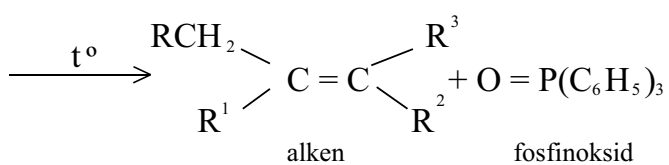
butadien-1,3 buten-2

5.Kondensasiýa reaksiýalary. Alkenleri we olaryň önümlerini işjeň toparly iki sany birleşmeleriň täsirinden hem alyp bolýar:



Meselem, fosfoniýilidler karbonil birleşmeler bilen alkenleri emele getirýärler (Wittigiň reaksiýasy):





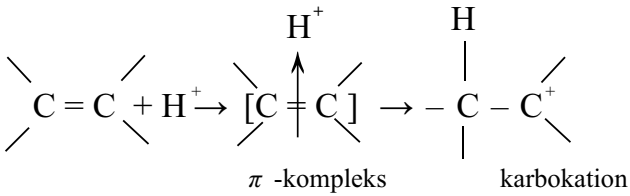
alken fosfinoksid

3.4. Himiki häsiýetleri we ulanylyşy

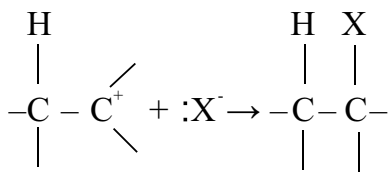
Alkenler doýmadyk uglewodorodlar. Olaryň molekulalarynda ikili baglanyşyk bar. Şonuň üçin olara birleşme reaksiýasy mahsusdyr. π-baglanyşygyň elektron dykyzlygy ýeterlik derejede hereketjeň we aňsat elektrofil bölejikler bilen täsirleşmä girýärler. Şol sebäpli alkenleriň köp reaksiýalary elektrofil mehanizmi boýunça geçýär we AE (iňlis dilinde *addition elektrophilic*) belgisi bilen belgilenýär.

Elektrofil birleşme bu ion reaksiýalardyr we birnäçe basgançakda geçýär.

Birinji basgançakda elektrofil bölejik (köplenç H^+ protony) ikili baglanyşygyň π-elektronlary bilen täsirleşýär we soňra ol kompleks elektrofil bölejik bilen uglerod atomlarynyň biriniň arasynda kowalent baglanyşygyny emele getirip karbokationa öwrülýär:



Ikinji basgançakda karbokation X^- - anion bilen täsirleşip, anionyň elektron jübütiniň hasabyna ikinji baglanyşygy emele getirýär:



Elektrofil birleşme reaksiýalarynda ikili baglanyşykly uglerod atomlarynyň haýsysynda otrisatel zarýad köp bolsa, şoňada wodorod iony birleşýär. Zarýadlaryň paýlanylyşy oruntutujylaryň täsiri netijesinde π-elektron dykyzlygynyň süýüşmegi bilen kesgitlenilýär:

4* – sargyt 146

$$R \rightarrow \overset{\delta^+}{CH} = \overset{\delta^-}{CH_2}$$

+I- effekt ýüze çykanda elekrodonor oruntutujylar π-elektron dykyzlygyny gidrogenizirlenen (wodorody köp bolan) uglerod atomyna tarap süýşürýär we onda kem-käsleýin otrisatel zarýad döredýär. Şonuň bilen hem Markownikowyň düzgüni düşündirilýär:

Simmetrik däl (iki tarapy deň däl) alkenlere HX (X=Hal, OH, CN we ş.m.) görnüşli polýar molekulalar ikili baglanyşykdaky wodorody köp bolan uglerod atomyna birleşýärler.

Birleşme reaksiýalarynyň mysallaryna seredeliň:

1. Gologenwodorodlaryň birleşmesi. Alkenlere galogenwodorodlar (HCI, HBr) birleşende alkilgalogenidler emele gelýär:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

propen — 2-brompropan

Reaksiýanyň önümleri Markownikowyň düzgüni bilen kesgitlenýär. Ýöne, şu ýerde bir zady bellemeli, ýagny reaksiýa haýsy hem bolsa bir organiki peroksidiň gatnaşmagynda geçse, onda HX-iň polýar molekulalary alkenler bilen Markownikowyň düzgüniniň tersine birleşýärler:

$$CH_3\,CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}O\text{-}R} CH_3CH_2CH_2Br$$

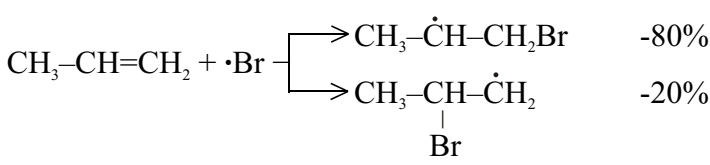
1-brompropan

Sebäbi peroksidiň reaksiýa gatnaşmagynda onuň mehanizmi üýtgeýär. Ýagny ion mehanizmli reaksiýa (Markownikowyň düzgüni) radikal mehanizmli reaksiýa öwrülýär.

Geliň, wodorodyň peroksidiniň gatnaşmagynda galogenowodorodyň propene birleşmesiniň mehanizmine seredeliň:

$$HOOH \rightarrow 2{\cdot}OH$$

$$HBr + {\cdot}OH \rightarrow H_2O + {\cdot}Br$$



$CH_3–CH=CH_2 + \cdot Br$ → $CH_3–\dot{C}H–CH_2Br$ -80%

→ $CH_3–\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}–\dot{C}H_2$ -20%

$CH_3–\dot{C}H–CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2Br + Br\cdot$

$CH_3–\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}–\dot{C}H_2 + HBr \rightarrow CH_3–\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}–CH_3 + Br\cdot$ soňra reaksiýa dowam edýär.

2. Suwuň birleşmesi (gidratasiýa). Alkenler mineral kislotalaryň (kükürt, fosfor kislotalarynyň) gatnaşmagynda suw bilen täsirleşip, spirtleri emele getirýärler. Suw hem Markownikowyň düzgüni boýunça birleşýär:

$CH_3–CH=CH_2 + HOH \xrightarrow[t^oC,\ P]{Kat.} CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_3$

propen — propanol-2, (izopropanol)

Şu reaksiýanyň kömegi bilen senagatda propanol-2 we etanol (etil spirti) alynýar.

$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[7\text{-}8MPa,\ 280^oC]{H_3PO_4} CH_3–CH_2–OH$

etilen — etil spirti

3. Kislotalaryň birleşmegi. Kislotalar alkenlere Markownikowyň düzgüni boýunça birleşýär:

$CH_3–CH=CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3–\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}–CH_3$

4. Galogenleriň birleşmegi. Etilen we onuň gomologlary galogenleri birleşdirip, uglewodorodlaryň galogenli önümlerini emele getirýärler.

Meselem, olar brom suwuny reňksizlendirýärler:

4*

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br–CH_2Br$$

etilen 1,2-dibrometan

5. Gidrirleme. Alkenler metal katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody birleşdiryärler:

$$CH_3–CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{t^o} CH_3–CH_2–CH_3$$

propan

6. Polimerleşme. Alkenler katalizatoryň gatnaşmagynda polimerleşýärler:

$$n\ CH_2=CHR \xrightarrow{H^+} (–CH_2–\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}–)_n$$

R=H, $–CH_3$, –Cl, $–C_6H_5$ we ş.m. $CH_2=CH–R$ molekulasy monomer, emele gelen önüm polimer, n- polimerleşme derejesi.

Birnäçe birmeňzeş molekulalaryň özara birleşip, ägirt uly birleşmäniň emele gelmek hadysasyna polimerleşme diýilýär. Etileniň, propileniň polimerleşmeginden polietilen we polipropilen alynýar, olardan bolsa gymmatly plastmassalar taýýarlanylýar.

7. Okislenme reaksiýasy. Alkenler kaliý permanganatynyň suwly erginleri bilen okislenip, iki atomly spirtleri emele getirýärler (Wagneriň reaksiýasy):

$$3CH_2=CH_2+2\ KMnO_4+4\ H_2O \rightarrow 3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}\ –\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}+2\ KOH+2MnO_2$$

etilen

etilenglikol (etandiol-1,2)

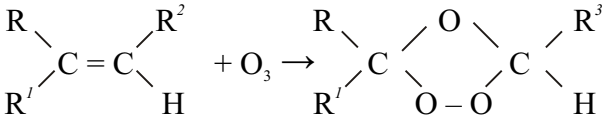
Eger alkeni kislorod bilen garyşdyryp, emele gelen garyndyny 200^0C-ä çenli gyzdyrylan katalizatoryň üstünden geçirseň alkeniň oksidi (epoksid) emele gelýär:

$$CH_2=CH_2 + 1/2O_2 \rightarrow CH_2 – CH_2$$

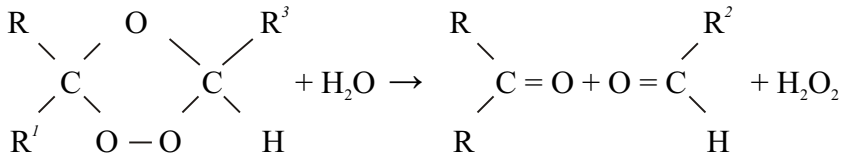
O

epoksid

8. Ozonlama. Olefinleriň gurluşlaryny kesgitlemekde gerekli reaksiýalaryň biri alkenleriň ozonlanmagydyr (Garries):



Emele gelen ozonidler durnuksyz partlaýjy maddalardyr. Ozonidler alnan badyna (adatça hloroformda) suw bilen dargaýarlar:



9. Alkanlaryň alkenler bilen alkillenmegi. Alkanlaryň alkenler bilen alkillenmeginiň içinden ýanýan dwigateller üçin ýokary hilli ýangyçlary almakda uly senagat ähmiýeti bardyr. Alkillenme ýokary bolmadyk gyzgynlykda $AICI_3$, BF_3, konsentrirlenen kükürt kislotasy ýaly katalizatorlaryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Etilen bu reaksiýa girenok. Metan we etan alkillenmeýär:

$$(CH_3)_2CH-CH_3 + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow (CH_3)_3C-CH(CH_3)_2 +$$
$$(\sim 10\%)$$

$$+ \underset{(80\%\text{-e çenli})}{(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} + \underset{(10\%\text{-e çenli})}{(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH_3}$$

10. Prinsiň reaksiýasy. Senagat ähmiýetli reaksiýalaryň biri turşy gurşawda formaldegidiň olefinlere birleşmegidir (Prinsiň reaksiýasy):

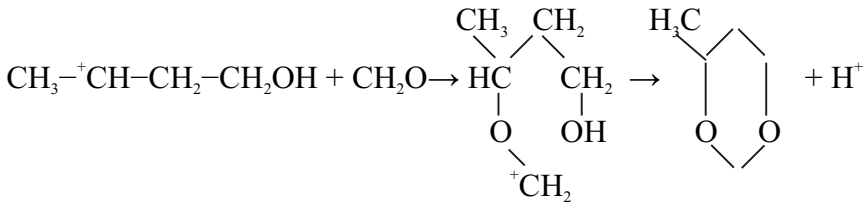
$$CH_2=O + H^+ \leftrightarrow {}^+CH_2-OH$$
$$CH_3-CH=CH_2 + {}^+CH_2-OH \rightarrow CH_3-{}^+CH-CH_2-CH_2OH$$

Emele gelen karboniýkation aniony alyp ýa-da protony aýryp durnuklaşýar:

$$CH_3-{}^+CH-CH_2CH_2OH \xrightarrow{+OH^-} \begin{cases} CH_2=CH-CH_2-CH_2OH \\ CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2OH \end{cases}$$

Soňra iki önüm hem diene öwrülýär.

Karboniý kationyň durnuklaşmagynyň üçünji ýoly formaldegid bilen hüjüm edilmegidir. Netijede ornututulan 1,3-dioksanlar emele gelýär:



6-metil-1,3-dioksan

11. Allil ýagdaýda galogenleşme. Ýokary gyzgynlykda (>500º) propilen allil ýagdaýa hlorlanýar. Bu reaksiýada ikili baglanyşyga degilmeýär. Reaksiýanyň netijesinde hlorly allil emele gelýär (Lwowyň reaksiýasy):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CI_2 \xrightarrow{t^o} CH_2{=}CH{-}CH_2CI + HCI$$

Bu usul gliserin önümçiliginde ulanylýar.

Beýleki uglewodorodlar ýaly alkenler ýanyp, CO_2 we H_2O emele getirýärler:

$$C_nH_{2n} + 3n/2\ O_2 \rightarrow nCO_2\uparrow + nH_2O$$

Ulanylyşy. Pes molekulýar agyrlykly alkenler senagat sintezi üçin çig maldyr.

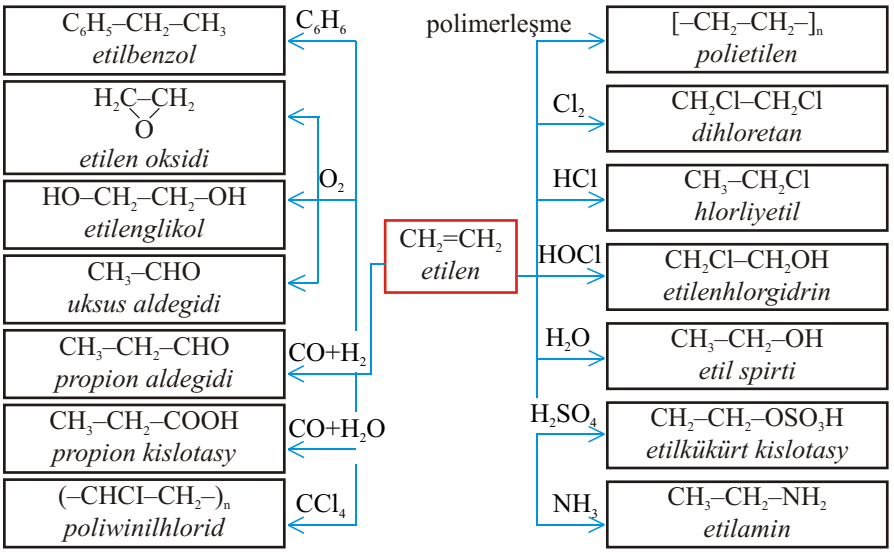
Etilen (eten) yssyz we reňksiz gaz, suwda az ereýär. Metan ýaly ol hem howa bilen partlaýjy garyndyny emele getirýär. Ol dürli organiki maddalary (etil spirtini, etileniň oksidini, galogenli önümleri, polietileni, polistiroly we ş.m.) almakda giňden ulanylýar. Etilen ilkinji gezek 1669-njy ýylda nemes himigi I.Beher tarapyndan alyndy.

Propilen (propen) asetony, fenoly, polipropileni, gliserini, izopropil spirtini, sintetiki kauçugy we beýleki gymmat bahaly organiki önümleri almakda çig mal bolup durýar. Biziň ýurdumyzdaky Türkmenbaşynyň nebiti gaýtadan işleýän zawodlar toplumynda propilenden köp mukdarda polipropilen öndürilýär.

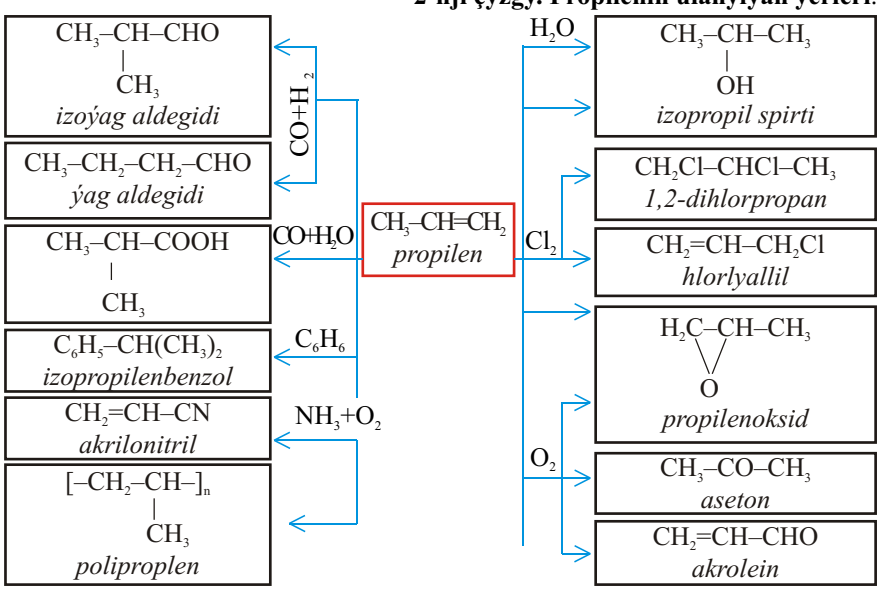
Butilenler (buten-1 we buten-2), izobutilen (3-metilpropen-1). Buten-1 diwinili we izooktany almakda, buten-2 bolsa diwiniliň polimerleşme reaksiýasynda gurşaw hökmünde ulanylýar. Izobutilenden izooktan, izopren we poliizobutilen alýarlar.

Köpsanly alkenler ýokary molekulýar birleşmeleri (polimerleri) almakda monomer (başky madda) hökmünde giňden ulanylýar.

1-nji çyzgy. Etileniň ulanylýan ýerleri.



2-nji çyzgy. Propileniň ulanylýan ýerleri.



3.5. Alkadienler (dien uglewodorodlary)

Düzüminde iki sany ikili baglanyşyk saklaýan, açyk zynjyrly doýmadyk uglewodorodlara alkadienler ýa-da dien uglewodorodlar diýilýär.

Alkadienleriň umumy formulasy C_nH_{2n-2}.

Şeýle umumy formula alkinlere, ýagny bir sany üçli baglanyşyk saklaýan birleşmelere-de degişlidir. Molekulalarynda iki sany ikili baglanyşyk saklaýandyklary sebäpli, bular atlandyrylanda degişli uglewodorodlaryň yzyna dien goşulmasy goşulýar. Bularda hem san bilen belgilemek, ikili baglanyşyk uglewodorod zynjyrynyň haýsy tarapyna golaý bolsa şondan başlanýar.

Ikili baglanyşyklaryň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä alkadienler üç topara bölünýär:

a) Kummulirlenen (jemlenen) dienler. Şeýle dienlerde ikili baglanyşyklar yzygiderli ýerleşýärler. Ýönekeý wekili $CH_2=C=CH_2$ -propadien-1,2 ýa-da allen, şonuň üçin şeýle görnüşli dienlere allenler hem diýilýär.

b) Sopryážen (dartyşýan) dienler. Beýle görnüşli dienlerde ikili baglanyşyklar birli baglanyşyk bilen gezekleşýärler. Meselem:

$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadien-1,3 (diwinil)

$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2$ 2-metil-butadien-1,3 (izopren)

ç) Izolirlenen dienler. Bu görnüşli dienlerde ikili baglanyşyklar birnäçe birli baglanyşyklar bilen izolirlenendirler. Meselem:

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ geksadien-1,5

Üç toparyň arasynda senagat taýdan ähmiýetlisi sopryážen dienlerdir. Sebäbi olardan senagatda sintetiki kauçuklar alynýar. Şonuň üçin biz şu topara giňişleýin serederis. Alkadienlerde hem alkenlerdäki ýaly, ikili baglanyşyklaryň ýerini üýtgedip hem-de uglewodorod radikallaryny şahalandyryp izomerleriň sanyny artdyryp bolar.

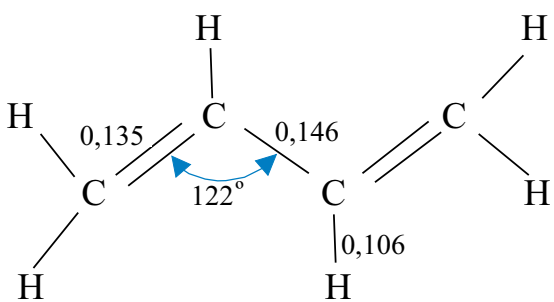
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. 1,3-Dienler reňksiz birleşmeler. Gomologiki hataryň ilkinji wekilleri gaz ýa-da pes gaýnamak temperaturaly suwuklyklardyr.

4-nji tablisa

Käbir 1,3-alkadienleriň fiziki hemişelikleri

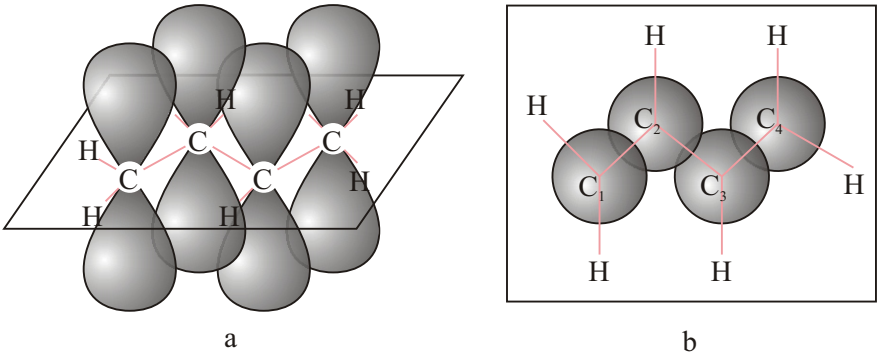
Gurluş formulasy	Birleşmäniň ady	Eremek temp. °C	Gaýnamak temp. °C	d_4^{20}	Döwülme görkezijisi n_4^{20}
$CH_2=CH-CH=CH_2$	Butadien-1,3	− 108,4	− 4,5	0,6206	1,4292 (25 °C)
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	2-metilbutadien-1,3	− 136	34,1	0,681	1,4219
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	2,3-dimetilbutadien-1,3	− 76	68,6	0,7262	1,4391
$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	Hloropren		59,4	0,9585	1,4583

Soprýažen ýagdaý emele gelende soprýažen ýagdaý emele gelmeýänden köp energiýa bölünip çykýar. Soprýažen ýagdaý has durnukly. Bu energiýa soprýažen energiýa (delokalizasiýa, rezonans) diýilýär. Ähli atomlar bir tekizlikde ýerleşendirler:



butadien – 1, 3

Molekulasy planar gurluşly. C=C baglanyşygyň uzynlygy etileniňkiden (0,133 nm) we C−C baglanyşygyň uzynlygyndan (etanyňkydan) (0,154 nm) tapawutlanýarlar. Butadien-1,3-iň molekulasyndaky dört sany 2p-elektronlaryň özara täsiri çatrymlaýyn baglanyşyklaryň sistemasyny döredýär *(11-nji surat)*.



11-nji surat. Butadien-1,3-iň molekulasynda dört sany 2*p*-elektronlaryň özara täsirleri.

Klassiki gurluş formulalaryň kömegi bilen sopŕyažen ýagdaýy dogry şekillendirmekde belli bir kynçylyklar ýüze çykýar. Şonuň üçin delokalizirlenen baglanyşyklary punktirlenen şekilde ýa-da egri ýaý görnüşinde şekillendirmeklik ulanylýar:

CH_2=CH–CH=CH_2 Bu formulada C_2–C_3 baglanyşygyň kemkäsleýin π-häsiýete eýe bolýanlygy görnenok.

CH_2⋯CH⋯CH⋯CH_2 Bu formulada baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň deň däldigi görnenok.

Bu formulada π-baglanyşyklaryň özara täsiri görkezilipdir.

Sopŕyažen baglanyşyklar boýunça elektron dykyzlyklarynyň süýşüşi görkezilen (daşky polýarlaşdyryjylaryň täsirinden).

Görkezilen gurluş şekilleriň hiç biri hem doly sopŕyažen ýagdaýdaky baglanyşyklaryň tebigatyny we häsiýetlerini kesgitlemeýär.

Alnyş usullary

1. Butadien-1,3-iň ilkinji senagat alnyş usulyny 1927-nji ýylda rus himigi S.W.Lebedew ýola goýdy. Ol etil spirtinden katalizatoryň gatnaşmagynda butadien -1,3 aldy:

$$2\,C_2H_5OH \xrightarrow[\text{kat.}]{430\text{-}450^{o}C} \underset{\text{butadien -1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + 2\,H_2O + H_2$$

Şu reaksiýanyň esasynda öńki Sowet Soýuzynda 1932-nji ýylda sintetiki kauçugyň alnyşy ýola goýuldy.

2. Butadien-1,3 almak üçin häzirki döwürde nebitiň butan-buten fraksiýasy ulanylýar:

$$\left.\begin{array}{r} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \end{array}\right\} \xrightarrow[Cr_2O_3]{650^{o}C} \underset{\substack{\text{butadien-1,3} \\ (\textit{sis}\text{- we } \textit{trans})}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + H_2O$$

3. Butadien 1,3-i iki atomly spirtlerden (glikollardan) hem alyp bolýar. Meselem, butandiol–1,3 we butandiol–1,4 -den (W. Reppäniň usuly) alynýar:

$$CH_3{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2} \xrightarrow[\text{kat.}]{280^{o}C} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O$$

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} \begin{array}{ccc} H_2C & - & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown\ O\ \diagup & \end{array} \xrightarrow[-H_2O]{t^{o},\ NaPO_3}$$

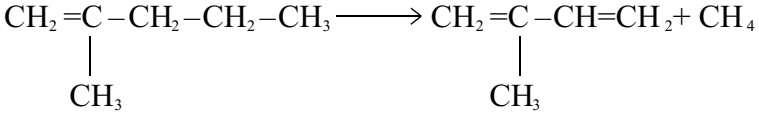
$$\xrightarrow[-H_2O]{t^{o},\ NaPO_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

4. Izopren (2-metilbutadien-1,3) nebitiň izopentan-izopenten fraksiýasyndan alynýar:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 \\ CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{=}CH{-}CH_3 \\ CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH{=}CH_2 \end{array}\right\} \xrightarrow[650^{o}C]{Cr_2O_3} CH_2{=}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

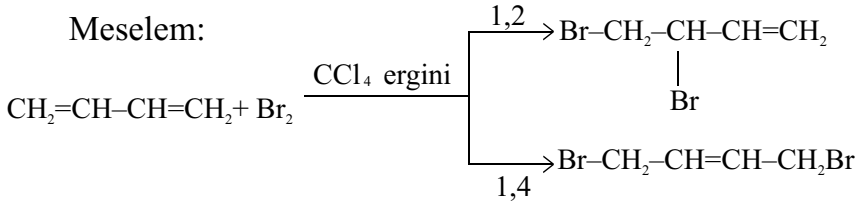
2-metilbutadien-1,3
(izopren)

5. Izopren 2-metilpentenden hem alynýar.



Himiki häsiýetleri. Alkadienlerde iki sany ikili baglanyşyk bar. Şonuň üçin olara birleşme reaksiýasy, şol sanda sintetiki kauçuga getirýän polimerleşme reaksiýasy hem mahsusdyr. 1,3-dienleriň aýratynlygy birleşmäniň iki ugra: 1,2- we 1,4-birleşme bilen amala aşýanlygyndadyr. Birleşme reaksiýasynyň netijesinde 1,2- we 1,4-önümler emele gelýär:

Meselem:

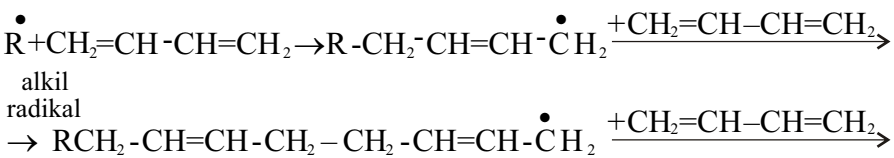


Reaksiýanyň önümleriniň gatnaşygy temperatura bilen kesgitlenýär.

Meselem:

	1,2 önüm	1,4 önüm
40°C	20%	80%
-80°C	80%	20%

1. Polimerleşme reaksiýasy. 1,3-Dienler erkin radikallaryň ýa-da käbir metalorganiki birleşmeleriň gatnaşmagynda polimerleşýärler. Adatça polimerleşme erkinradikal ýa-da anion mehanizm boýunça amala aşýar:



Polimer zynjyr şeýle şekillendirilip bilner:

Netijede, sintetiki kauçuk alynýar. Olar barada soňky bölümlerde doly serederis.

Natriý metalynyň gatnaşmagynda polimerleşme anion radikal mehanizm boýunça geçýär. Butadieniň anion radikaly butadieniň molekulasy bilen natriý täsirleşende emele gelýär. Şu reaksiýada natriniň atomy güýçli elektrondonor (elektron beriji) häsiýetini ýüze çykarýar:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + \cdot Na \rightarrow [CH_2=CH-CH=CH_2]^{\cdot} - Na^+$$

Emele gelen anion-radikal butadieniň beýleki molekulasy bilen täsirleşýär we polimerleşme geçip başlaýar. Polimerleşme metalyň üstünde amala aşýar, özi hem 1,2 – polimer az bolmadyk mukdarda emele gelýär.

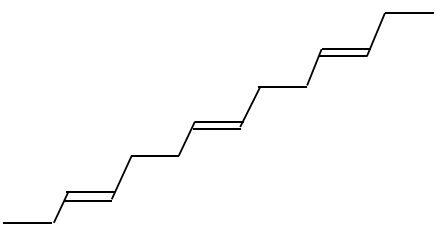
Metall organiki birleşmeler bilen hem polimerleşmäni inisirleýärler. Polimerleşme karbanion mehanizm boýunça amala aşýar:

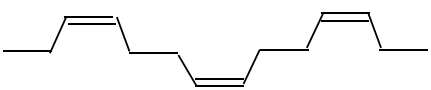
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + R^- - Na^+ \rightarrow : \overline{CH}_2 - CH=CH-CH_2R \xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

$$\rightarrow Na^+ : \overline{C}H_2 - CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2R \rightarrow \bullet\bullet\bullet$$

Alkadien-1,3-ler Sigler–Nattyň katalizatorlary (alýuminiý we titanorganiki birleşmeler) bilen örän ýeňil polimerleşýärler we reaksiýanyň netijesinde esasan stereoregulýar polimerler emele gelýär.

Polialkadienleriň (polimerleriň) makromolekulalary dürli giňişlik gurluşa eýe bolup bilýär:





… …

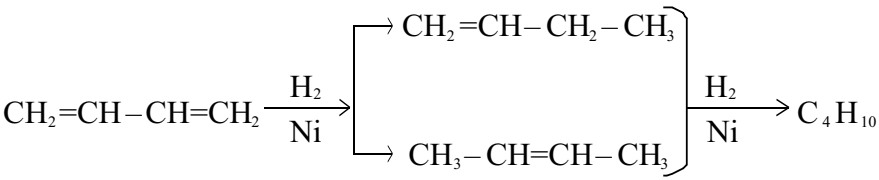
…

trans – polibutadien

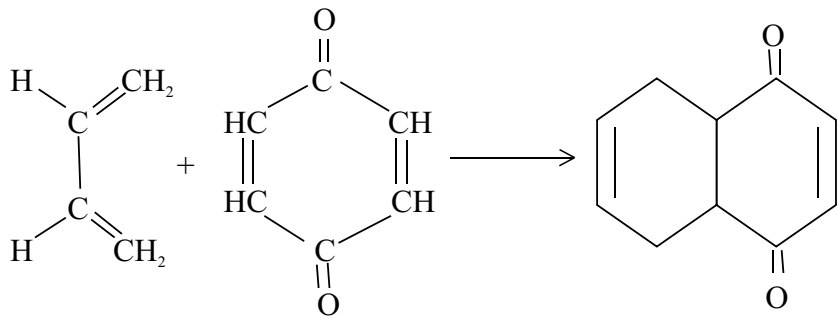
sis - polibutadien

Sigler–Nattyň katalizatorlarynyň gatnaşmagynda esasan *sis* – polialkadienler emele gelýär.

2. Gidrirlenme. Alkadien-1,3-ler katalitiki gidrirlenýärler, netijede alkenler we alkanlar emele gelýär:



3. Dien sintezi (Dils-Alderiň reaksiýasy**).** Alkadien-1,3-ler ikili (ýa-da üçli) baglanyşyklara birleşip halkaly önüm emele getirýärler:



butadien-1,3 p-benzohinon

Ulanylyşy

Diwinil (butadien-1,3) - ýiti ysly reňksiz gaz. Sintetiki kauçuklary, plastmassalary we beýleki organiki maddalary almakda möhüm çig mal bolup durýar. Ol 1862-nji ýylda fransuz himigi Ž.Kawantu tarapyndan açylýar.

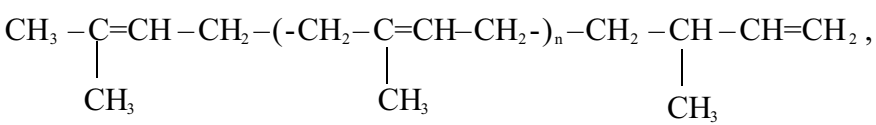
Izopren (2-metilbutadien-1,3) - ýeňil gaýnaýan reňksiz suwuklyk. Ol tebigy kauçugyň we beýleki birleşmeleriň esasy düzüm bölegi bolup durýar. Sintetiki kauçugy almakda monomer bolup durýar. Izopren 1861-nji ýylda iňlis himigi K.Uilýams tarapyndan açylýar.

Hloropren (2-hlorbutadien-1,3) – reňksiz zäherli suwuklyk. Ol sintetiki kauçuk bolan *nairiti* öndürmekde ulanylýar.

3.6. Tebigy kauçuk

Tebigy kauçuk pes temperaturada elastik, ýokary temperaturada maýyşgak häsiýetli massadyr. Ony Braziliýada ösýän geweýa agajyndan alýarlar (*hevea braziliensis*). Kauçuk geweýa agajynyň şiresinde emulsiýa görnüşinde saklanýar. Şol emulsiýadan gyzdyryp kauçuk-çig mal alypdyrlar. Muny günorta Amerikada ýaşan gadymy ýerli halklar alyp başlapdyrlar. Kauçuk bilen ilkinji tanyşan ýewropaly H.Kolumb bolupdyr. Kauçugyň giňişleýin häsiýetlerini fransuz gözlegçisi Ş. Kondamin 1735-nji ýylda ýazypdyr. Ilkinji gezek kauçugyň amaly taýdan ulanylyşyny 1823-nji ýylda K.Makintoş tapypdyr. Ol matalara kauçugyň erginini siňdirip suw geçirmeýän materiallary alypdyr. 1839-njy ýylda Ç. Gudir kauçugyň has ähmiýetli tarapyny tapypdyr. Ol kükürt ýa-da kükürtli birleşmeler bilen kauçugy täsirleşdirip rezin alypdyr. Bu ýagdaýa wulkanlaşdyrma diýilýär. 1826-njy ýylda M. Faradeý kauçugyň diňe ugleroddan we wodoroddan duryandygyny kesgitläpdir.

1860-njy ýylda G. Wilýams kauçugy gury kowup (peregonka) izopren alypdyr. Kauçugyň gurluşyny nemes himigi G. Ştaudinger 1924-nji ýylda kesgitläpdir. Netijede, kauçugyň izopreniň polimeridigi anyklanypdyr:



bu ýerde n=1500 . . . 2200 (molekulýar massasy 100 000 . . . 150 000).

Soňraky ýyllarda tebigy kauçugyň *sis*-poliizoprenden duryandygy kesgitlenilipdir. Tebigatda onuň ýene *trans*-poliizopren gurluşlysynyň bardygy hem kesgitlenildi. Oňa guttaperç diýilýär.

1916-njy ýylda Germaniýada ilkinji gezek 2,3-dimetilbutadien sintetiki kauçugyň senagatda alnyşy ýola goýuldy. Şeýle ýol bilen alnan "Metilkauçugyň" köp ýetmezçiligi bolanlygy üçin häzirki döwürde öndürilmeýär. Butadien kauçugyny ilkinji gezek

senagatda almaklygyň usulyny S.W. Lebedew (1927ý.) amala aşyrdy. Ol butadieni etil spirtinden aldy we natriniň gatnaşmagynda onuň polimerleşmesini işläp düzdi. Ol 1931-nji ýylda ilkinji gezek synag üçin çykaryldy. 1932-nji ýylda bolsa senagat önümçiligi ýola goýuldy. 1938-nji ýyldan 1942-nji ýyla çenli sintetiki kauçugyň senagatda alnyşy Germaniýada we ABŞ-da has ösdi. Häzirki döwürde sintetiki kauçugyň alnyş mukdary dünýä ýüzünde ýylda 5 mln. tonna barabardyr.

3.7. Alkinler (asetilen uglewodorodlary)

Düzüminde bir sany üçli baglanyşyk saklaýan has doýmadyk uglewodorodlara alkinler ýa-da asetilen uglewodorodlary diýilýär. Alkinleriň umumy formulasy $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$. Alkinler atlandyrylanda alkanlardaky **an-** goşulmanyň deregine **in-** goşulmasy goşulýar. Meselem, etin, propin, butin we ş.m. Alkinleriň ilkinji wekili asetilendir (etin). Alkinlerde uglewodorod zynjyry üçli baglanyşyk zynjyryň haýsy tarapyna golaý bolsa, şol ýerden hem belgilenýär:

$HC\equiv CH$ asetilen (etin) $HC\equiv C-CH_3$ propin (metilasetilen)

$HC\equiv C-CH_2-CH_3$ butin-1 (etilasetilen)

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ butin-2 (dimetilasetilen)

$$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-C\equiv CH$$

2-metilpenten-1-in-4

$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$ geksin-3, (dietilasetilen)

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

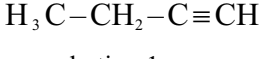
2,5-dimetilgeksin-3, (diizopropilasetilen)

Käbir alkin radikallaryň triwial atlary bardyr:

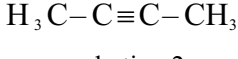
$HC\equiv C-$ -etinil $H_3C-C\equiv C-$ -propinil-1

$HC\equiv C-CH_2-$ -propinil-2 (propargil)

Alkinlere hem alkenlerdäki ýaly gurluş izomeriniň iki görnüşi: uglerod zynjyrynyň izomeri we üçli baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça izomerler degişlidir. Asetileniň C_2H_2 we allileniň (metilasetileniň) C_3H_4 izomeri ýokdur. C_4H_6 uglewodorodlara iki izomer degişli:

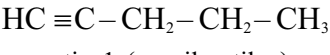


butin -1

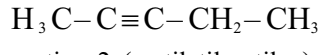


butin -2

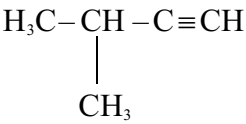
C_5H_8 uglewodorodlara bolsa üç izomer degişlidir:



pentin-1 (propilasetilen)



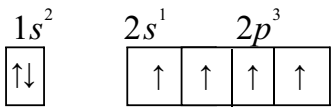
pentin -2 (metiletilasetilen)



3-metilbutin-1 (izopropilasetilen)

Asetilen 1836-njy ýylda Dewi tarapyndan ýagtylyk gazyndan alnypdyr. Alkinlerde uglerod atomy *sp* gibrid ýagdaýyndadyr. Alkinlerde *sp* gibrid ýagdaýynyň emele gelşine alkinleriň ilkinji wekili asetileniň (H-C≡C-H) mysalynda seredeliň.

Ýadyňyza düşýän bolsa biz alkanlar we alkenler temasyny geçenimizde organiki birleşmelerde uglerod atomy oýandyrylan ýagdaýynda diýipdik. Ýagny,



Ikinji energetik gatlakdaky täk 2*s* -elektron buludy bilen 2*p* elektron bulutlarynyň biri gibridleşip, her uglerod atomy üçin gibridleşen iki sany gibrid orbitaly emele gelýär.

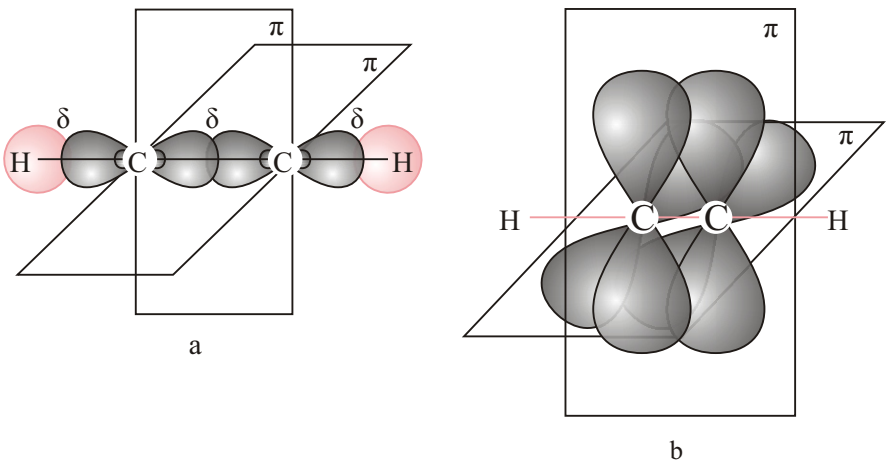
Asetileniň molekulasynda iki sany uglerod atomy bolany üçin ikinji uglerod atomy hem ýokarda görkezilişi ýaly gibridleşýär, netijede her uglerod atomyndan iki sany *p*-elektron bu-

5* – sargyt 146

lutlar gibridleşmän galýar. Her uglerod atomyndan iki sany gibridleşen elektron bulutlar öz aralarynda örtüşýärler.

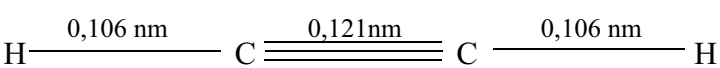
Asetileniň molekulasynda iki sany wodorod atomy bar. Şonuň üçin şol wodorod atomlaryň hersiniň şar şekilli 1*s* elektron bulutlary öz aralarynda örtüşen gibridleşen elektron bulutlary bilen sigma (σ) baglanyşyk emele getirýärler.

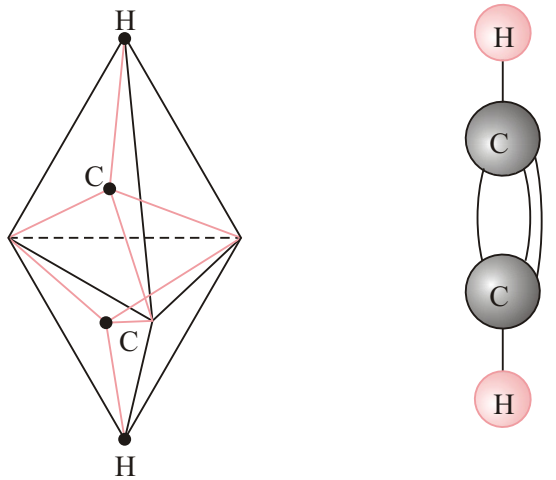
Ýokarda aýdylyşy ýaly, her uglerod atomyndan gibridleşmän galan iki sany 2*p* elektron bulutlar aşakdaky ýaly iki sany π-baglanyşyk emele getirýärler. Şeýlelikde, asetileniň molekulasynyň elektron we giňişlik gurluşyny hödürlemek bolar *(12-13-nji suratlar)*.



12-nji surat. Asetileniň molekulasynyň elektron gurluşy. *a* – üç sany *σ*-baglanyşygyň (bir sany *sp-sp* /C–C/ we iki sany *sp-s* /C–H/) emele gelşi; iki sany *π*-baglanyşyk ýerleşen iki özara perpendikulýar tekizlikler görkezilen; *b* – gibridleşmedik 2*p*-elektronlaryň dört sany orbitalynyň özara örtüşmeleri netijesinde iki sany *π*-baglanyşygyň emele gelşi (her uglerod atomyndan iki sany).

Asetilen uglewodorodlarynyň göni çyzykly gurluşy bar. Üçli baglanyşyk birli (alkanlarda 0,154 nm), ikili (alkenlerde 0,134 nm) baglanyşyklardan has gysga, ýagny 0,121 nm deň:





13 surat. Asetileniň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli. *a*- tetraedriki; *b*- şarsterženli.

Fiziki häsiýetleri. Alkinler reňksiz gaz ýa-da suwuklykdyrlar. C_{17} -den başlap kristal maddalardyrlar.

5-nji tablisa

Käbir alkinleriň fiziki hemişelikleri

Alkinleriň formulalary	Alkinleriň atlary	Ereme temp., ºC	Gaýnama temp., ºC	d_4^t
HC≡CH	Asetilen, etin	-81,8	-83,6 (bugarýar)	0,6200 (-84ºC)
CH_3–C≡CH	Propin	-104,7	-23,3	0,6785 (27ºC)
C_2H_5–C≡CH	Butin-1	-130,0	-8,6	0,6680 (0ºC)
CH_3–C≡C–CH_3	Butin-2	-32,3	27,2	0,6880 (25ºC)
C_3H_7–C≡CH	Pentin-1	-95	40,0	0,6882 (25ºC)
CH_3–C≡C–C_2H_5	Pentin-2	-101	56,0	0,7127 (17,2ºC)

Alkinleriň alnyşy

1. Senagatda asetilen metanyň ýa-da etanyň pirolizi netijesinde ***(ýokary temperaturada howa berilmezden organiki maddalaryň dargamagyna piroliz diýilýär)*** alynýar:

5*

$$2\,CH_4 \xrightarrow{t^o,\ C} H-C\equiv C-H + 3\,H_2$$

$$CH_3-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 \rightarrow H-C\equiv C-H + H_2$$

Ýokarky usulda emele gelen asetileni çaltlyk bilen sowatmasaň, ol ugleroda we wodoroda dargaýar:

$$H-C\equiv C-H \rightarrow 2\,C + H_2$$

Şonuň üçin senagatda piroliz önümini çaltlyk bilen sowadýarlar.

2. Asetileni senagatda metallaryň karbidlerine suwy täsir etdirip hem alýarlar:

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow H-C \equiv C-H + Ca(OH)_2$$

Bu usuly Wýoler 1862-nji ýylda işläp düzdi we ol häzirki wagta çenli hem asetileniň alnyşynyň esasylarynyň biri bolup durýar.

Öz gezeginde kalsiniň karbidi, sönmedik hek bilen koksuň garyndysyndan elektrik pejinde 250° C gyzgynlykda gyzdyrylyp alynýar.

Emma senagatda CaC_2 -ni almak üçin köp elektrik energiýasy talap edilýär, şonuň üçin ol usul az peýdalanylýar. Tejribe otaglarynda asetileni ýokarda görkezilen karbid usuly bilen alýarlar.

3. Asetileni elementlerden göni sintez edip hem alyp bolýar:

$$2\,C + H_2 \leftrightarrow H-C\equiv C-H$$

Bu reaksiýada deňagramlylyk ýokary temperaturada saga süýşürilendir. Bu reaksiýa diňe ylmy nukdaý nazaryndan ähmiýetlidir.

4. Alkinleriň umumy alnyş usuly aşgaryň spirtli garyndysynyň gatnaşmagynda digalogenalkanlardan galogenwodorodyn iki molekulasynyň bölünip aýrylmak reaksiýasydyr.

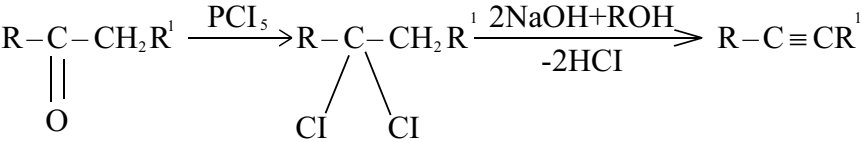
$$CH_2Br-CH_2Br + 2\ KOH \rightarrow HC\equiv CH + 2\ KBr + 2H_2O$$

$$R-CBr_2-CH_3 + 2\ KOH \rightarrow R-C\equiv CH + 2\ KBr + 2H_2O$$

5. Asetileniň gomologlaryny asetilen uglewodorodlarynyň duzlaryna (asetilenidlere) galogenalkan täsir etdirmek arkaly almak bolar:

$$CH_3-C\equiv CNa + I-R \rightarrow CH_3-C\equiv C-R + NaI$$

6. Ketonlardan alnyşy. Bu usulda 150-170ºC-de bäşhlorly fosfory ketonlara täsir etdirip, ketonlardaky kislorod atomynyň deregine iki sany hlory oturdýarlar. Soňra natriniň gidroksidiniň spirtli ergini bilen HCI-yň iki molekulasyny aýryp alkinleri alýarlar (A.Ý.Faworskiý):



Himiki häsirýetleri

1. Asetileniň C-H turşulygy we asetilenidleriň alnyşy. Alkinleriň himiki häsiýetleri olaryň molekulasyndaky üçli baglanyşyk arkaly amala aşyrylýar. Molekulasynyň soňunda ýa-da öňünde üçli baglanyşygy bolan alkinleriň aýratyn häsiýeti ol hem wodorod atomynyň gopmaga ukyplylygydyr, ýagny gowşak kislota häsiýetini ýüze çykarmagydyr. Wodorod atomynyň gopmagy C–H σ-baglanyşygyň güýçli polýarlaşmagynyň netijesinde amala aşýar. Ol baglanyşygyň polýarlaşmagy uglerod atomynyň güýçli elektrootrisatel häsiýetini ýüze çykarýar. Şonuň üçin hem alkinler alkenlerden we alkanlardan tapawulanyp asetilenidleri emele getirýärler:

$$R-C\equiv C-H + Na \rightarrow R-C\equiv C-Na + 1/2\ H_2$$

Asetilen kümüş oksidiniň ýa-da mis (I) hloridiniň ammiakly erginine goýberilende kümşiň we misiň asetilenidleri aňsatlyk bilen emele gelýärler we çökýärler. Bu reaksiýalar üçli baglanyşygy molekulasynyň soňunda ýa-da öňünde bolan alkinleri almakda ulanylýar:

$$HC \equiv CH + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag - C \equiv C - Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

ak çökündi

$$R - C \equiv CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow R - C \equiv C - Cu\downarrow + NH_4Cl + NH_3$$

gyzyl çökündi

Kümşiň we misiň asetilenidleri gowşak kislotalaryň duzlary hökmünde hlorowodorod täsir etdirilende başky alkinleri bölüp çykarmak arkaly dargaýarlar:

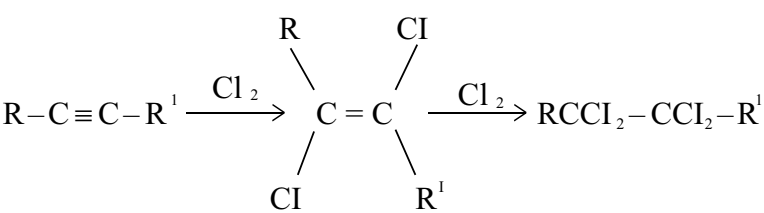
$$R - C \equiv C - Cu + HCl \rightarrow R - C \equiv CH + CuCl$$

Şeýlelikde, asetilenidleriň emele gelme we dargama reaksiýalaryny ulanyp alkinleri başga uglewodorodlaryň garyndylaryndan bölüp almak bolar.

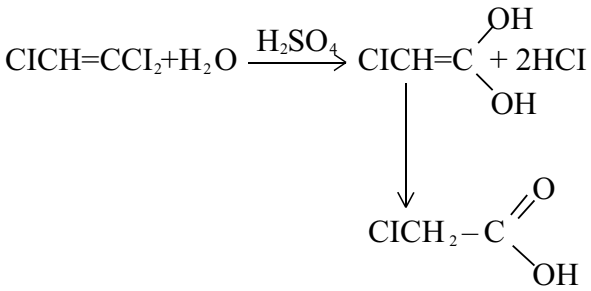
2. Galogenleriň birleşmesi. Galogenler alkinlere üçli baglanşyk arkaly birleşýärler. Meselem, bromyň asetilene birleşmesi dibrometeniň emele gelmegine getirýär. Ol hem öz gezeginde bromyň köp mukdary bilen birleşip tetrabrometany emele getirýär:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,2 -dibrometen}}{CHBr = CHBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,1,2,2 -tetrabrometan}}{CHBr_2 - CHBr_2}$$

Hlor hem brom ýaly alkinlere iki basgançakda birleşýär:



Tehnikada tetrahloretandan aşgarlar bilen HCI-y aýryp, ähmiýetli erediji bolan trihloretilen CI–CH=CCI_2 alýarlar. Trihloretileni gidroliz edip (kükürt kislotasynyň täsirinde) monohloruksus kislotasyny taýýarlaýarlar:



Alkinler hem alkenler ýaly brom suwuny reňksizlendirýärler.

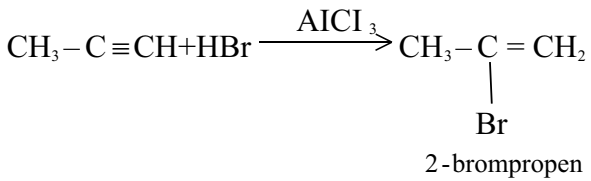
3. Galogenowodorodlaryň birleşmesi. Alkenlere galogenowodorodyň birleşişi ýaly alkinlere hem galogenowodorodlar birleşýärler. Ýöne galogenowodorodlar ikili baglanyşyga garanyňda üçli baglanyşyga kynlyk bilen birleşýärler. Galogenowodorodyň işjeňligini ýokarlandyrmak üçin güýçli kislota bolan Lýuisiň kislotasyny - $AlCl_3$ ulanýarlar. Asetilene hlorowodorod birleşende hlorlywinil (hloretan) alynýar:

$$H-C\equiv C-H + HCl \rightarrow \underset{\text{hlorlywinil}}{CH_2=CHCl}$$

Senagatda hlorlywinil poliwinilhlorid almak üçin ulanylýar.Eger galogenowodorodlar artyk alynsa, onda alkinleriň doly gidrogalogenirlenmegi bolup geçýär:

$$HC\equiv CH + 2\ HCl \xrightarrow{AICl_3} \underset{\text{1,1-dihloretan}}{CH_3-CHCl_2}$$

Simmetrik däl (gysga baglanyşygyň iki tarapy deň däl) alkinler üçin galogenowodorodlaryň birleşmesi alkenlerdäki ýaly Markownikowyň düzgüni boýunça amala aşýar:



4. Wodorodyň birleşmegi. Alkinler katalizatorlaryň gatnaşmagynda (Ni, Pt, Pd) özlerine wodorody birleşdirýärler. Gidrirleme reaksiýasy basgançakly geçýär. Mysal üçin,

$$H-C\equiv C-H + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{etilen}}{H_2C=CH_2}$$

$$H_2C=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{etan}}{H_3C-CH_3}$$

5. Suwuň birleşmegi (Kuçerowyň reaksiýasy). Suwuň alkinlere birleşmegi iki walentli simap duzlarynyň (Hg^{2+}) gatnaşmagynda geçýär. Reaksiýanyň birinji basgançagynda doýmadyk durnuksyz spirt emele gelýär. Emele gelen wagty ol aldegide ýa-da ketona öwrülýär (Eltekow-Erlenmeýeriň düzgüni). Meselem,

$$\underset{\text{asetilen}}{H-C\equiv C-H} + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} \underset{\text{winil spirti}}{[CH_2=CH-OH]} \rightarrow \underset{\text{uksus aldegidi}}{CH_3-C(=O)-H}$$

$$\underset{\text{propin}}{CH_3-C\equiv CH} + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} [CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2] \rightarrow \underset{\text{keton (aseton)}}{CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3}$$

Ýokarda görkezilen iki reaksiýa hem senagat sintezidir. Senagatda şu reaksiýalaryň kömegi bilen uksus aldegidi we aseton alynýar.

Beýleki uglewodorodlar ýaly asetilen hem ýanýar, ýöne gurumly ýanýar. Netijede, kömürturşy gazy we suw emele gelýär:

$$2HC\equiv CH + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

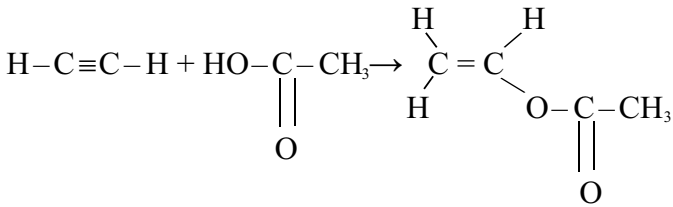
6. Asetilen we RC≡CH görnüşli asetilenler birnäçe atmosfera basyşda, kaliniň gidroksidiniň (KOH) gatnaşmagynda, spirt-

ler bilen täsirleşip, alkilwinil efirleri emele getirýärler (A.Ý.Faworskiý, M.F.Şostokowskiý, Reppe):

$$HC\equiv CH + ROH \xrightarrow{KOH} RO - CH{=}CH_2$$

Bu reaksiýa senagat möçberinde ulanylýar.

7. Geterogen kataliz şertinde (H_3PO_4 ýa-da B_2O_3) asetilen uksus kislotasyny birleşdirip, winilasetaty emele getirýär:



Winilasetat senagat ähmiýetli önümleriň biri. Ol polimerleşme reaksiýasyna girip, poliwinilasetaty emele getirýär.

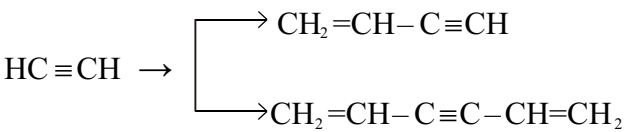
8. Asetilen käbir metallaryň hloridlerini birleşdirýär:

$$HC\equiv CH + HgCI_2 \rightarrow CICH \equiv CHHgCI$$

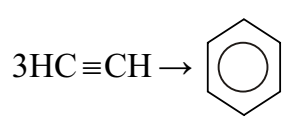
$$HC\equiv CH + SbCI_5 \rightarrow (CICH{=}CH)_3\,SbCI_2$$

Asetileniň gomologlary üçin bu reaksiýa öwrenilenok.

9. Asetilen ammoniý hloridindäki CuCI-niň turşy suwly ergininiň içinden geçirilende dimerleşip, winilasetileni, we trimerleşip diwinilasetileni emele getirýär:



10. 400-500ºC-de uzak wagtlap gyzdyrylanda asetilen az çykym bilen benzoly emele getirýär. Bu täsirleşme öňden mälimdir (Bertlo, 1866):



N.D. Zelinskiý we B.A. Kazanskiý bu reaksiýa üýtgeşme girizip, benzolyň çykymyny köpeltdiler. Olar asetileni ~600^{0}C gyzgynlykda işjeňleşdirilen kömrüň üstünden goýberdiler, şonda oňat çykym bilen benzol we beýleki aromatiki uglewodorodlar, esasan hem naftalin aldylar.

11. Nikeliň karbonililiniň ($Ni(CO)_4$) we beýleki käbir metallaryň karbonilleriniň gatnaşmagynda asetilen uglerodyň oksidini we suwy ýa-da spirti birleşdirip, akril kislotasyny ýa-da onuň çylşyrymly efirlerini emele getirýär (Reppe):

$$HC \equiv CH + CO + ROH \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OR$$

Bu reaksiýa senagat ähmiýetlidir.

12. Katalizator ($CuCI_2$+NH_3)-iň täsirinde asetilen sinil kislotasyny birleşdirip, akrilonitrili emele getirýär:

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CH - C \equiv N$$

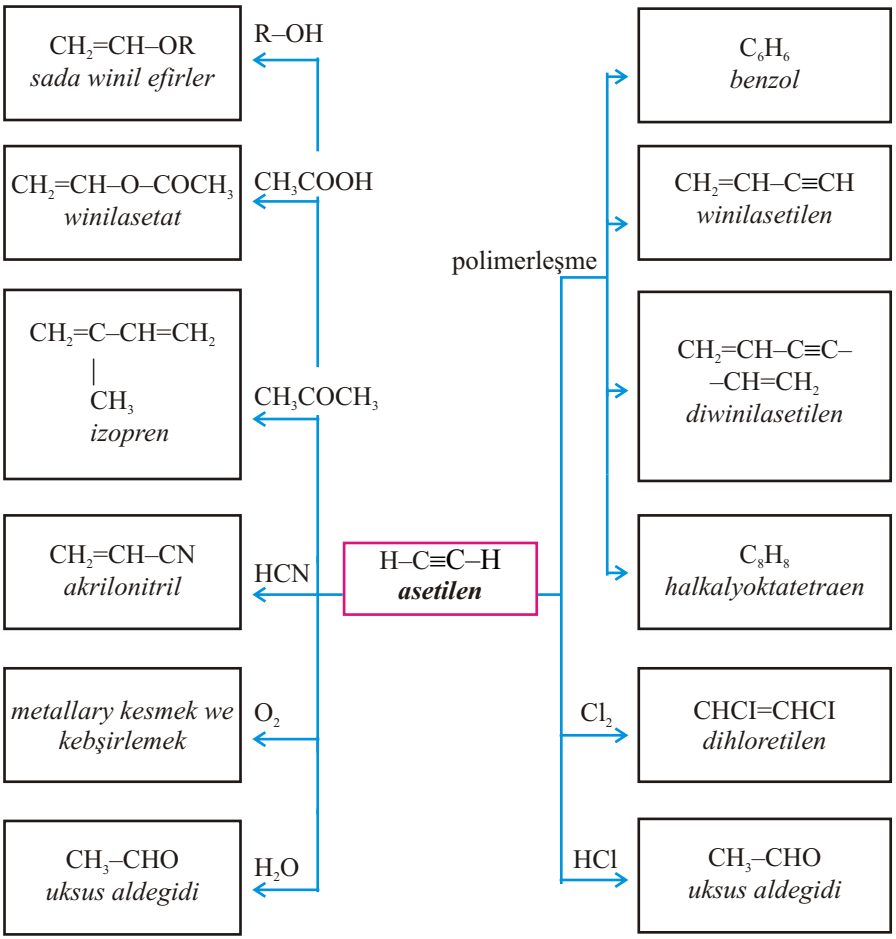
Akrilonitril senagat ähmiýetli önümleriň biridir. Onuň bu alnyş usuly bolsa, mälim bolan üç senagat alnyş usullarynyň biridir.

Ulanylyşy. Asetileniň esasynda senagat organiki sintez pudagy soňky ýyllarda ösdi. Ýokarda görkezilişi ýaly asetilenden uksus aldegidiniň alnyşy we senagatda ýokary molekulýar birleşmeleri almak üçin gerek bolan doýmadyk ýönekeý we çylşyrymly efirler (winil efiri, asetouksus efiri), izopren we başgada birnäçe senagatda gerekli maddalar alynýar.

Asetilen metallary kebşirlemekde we kesmekde (asetilen-kislorod kebşirlemesi) ulanylýar. Asetilen-kislorod ýalny 2800^{0}C-ä çenli gyzgynlyk berýär we arkaýyn polady eredýär. Asetileniň endotermikligi (-55 kkal/mol) üçin gysylanda partlaýar. Ýokary bolmadyk basyşda (15 kgs/sm^2) asetilen asetonda oňat ereýär (1 göwrüm suwuklykda 300 göwrüm gaz). Şeýle ýagdaýda ol howply däl. Karbidden alynýan asetileniň düzüminde garyndynyň barlygy sebäpli onuň ýakymsyz ysy bar. Arassa

asetileniň adaty doýmadyk uglewodorodlara mahsus ysy we narkotiki täsiri bar. Şonuň üçin ol hirurgiýada (*narsilen* ady bilen) ulanylýar.

3-nji çyzgy. Asetileniň ulanylýan ýerleri.

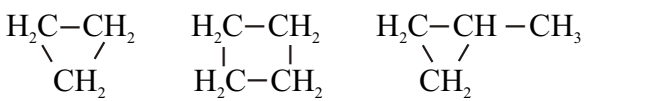


IV BÖLÜM
HALKALY ALKANLAR

Uglewodorodlarda uglerod atomy diňe göni ýa-da şahalanan zynjyr emele getirmän, ýapyk zynjyry hem emele getirýär. Ýapyk zynjyrly uglewodorodlaryň iň ýönekeý toparlary halkaly alkanlardyr. Halkaly alkanlar, bu ýapyk zynjyrly doýan uglewodorodlardyr. Olaryň umumy formulasy alkenleriň umumy formulasyna gabat gelýär, ýagny C_nH_{2n}-dir, ýöne alkenlerde iki wodorod atomy ýetenok, bularda bolsa, iki wodorod atomy halkany ýapmak üçin harçlanýar. Ýapyk zynjyrly bir, iki, üç sany ikili baglanyşyk saklaýan uglewodorodlaryň hem bardygyny bellemek gerek. Olara halkaly alkenler, halkaly alkadienler we ş.m. diýilýär. Biz diňe ýapyk zynjyrly doýan halkaly alkanlara serederis.

Toparlara bölünişi we atlandyrylyşy. Halkalyalkanlar halkanyň ululygyna, sanyna we birleşiş usulyna görä toparlara bölünýärler.

Monohalkaly halkaly alkanlar atlandyrylanda alkanlaryň atlarynyň oňünden halka- sözi goýulýar. Meselem,



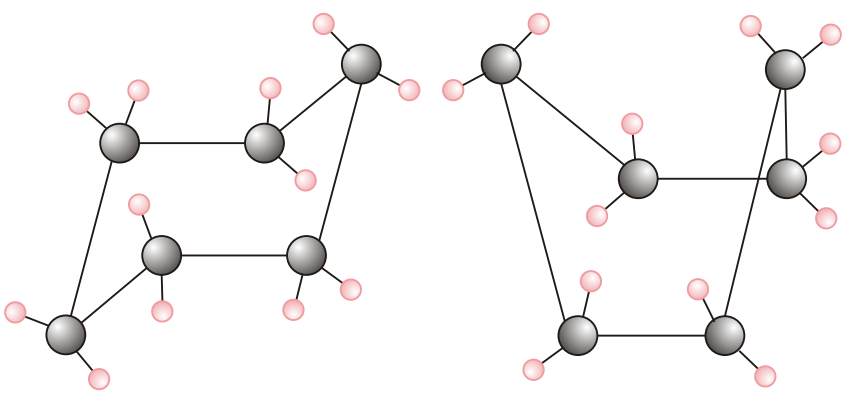
halkaly propan halkaly butan metilhalkaly propan we ş.m.

4.1.Gurluşy we fiziki häsiýetleri

Halkaly alkanlarda her bir uglerod atomy sp^3 gibrid ýagdaýyndadyr. Ýonekeý C_3 we C_4 halkalarda C−C baglanyşygyň uzynlygy tetraedr burçdan (109º28´) güýçli tapawutlanýar. Ol bolsa molekulada dartylma (naprýaženiýe) döredýär we olaryň ýokary reaksiýa ukyplylygyny üpjin edýär.

Ilki-ilkiler halkadaky atomlaryň bir tekizlikde ýerleşýändigi aýdylýar (Baýýer). 1885-nji ýylda Baýýer şeýle pikiri öňe sürýär, ýagny halkadaky walent burçlaryň (3-ülüşli halkada- 60º, 4-ülüşlide- 90º, 5-ülüşlide-108º, 6-ülüşlide-120º we ş.m.) tetraedr burçdan (109º28´) tapawudy näçe uly bolsa, şonça-da naprýaženiýe (dartyşma) uly we halkanyň durnuklylygy pes bolýar.

Baýýeriň nazaryýeti boýunça ululyklara daýansaň iň berk halka halkaly pentan (burçlaryň tapawudy az) we iň gowşak halka bolsa halkaly propan (tapawut ýokary) bolýar. Hakykatdanda, halkaly propana galogenowodorodlar we brom täsir etdirilende halka açylýar, wodorod bilen bolsa katalitiki ýeňil gidrirlenýär. Halkaly pentan bu reaksiýalara gaty durnukly. Baýýeriň dartyşma nazaryýeti şu meselede köp ýagdaýda dogry gelýär, ýöne halkadaky atomlaryň bir tekizlikde ýerleşýändikleri baradaky pikirleriň nädogrydygyny 1919-njy ýylda Mor halkaly geksanyň mysalynda subut edýär. Moruň aýdyşyna görä halkaly geksan giňişlikde iki, ýagny "kürsi" we "kersen" görnüşde bolup bilýär *(14-nji surat):*

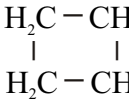


14-nji surat. Halkaly geksanyň iki sany giňişlik görnüsi.
a- "kürsi" görnüşi; *b*- "kersen" görnüşi.

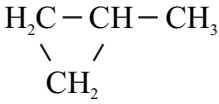
Şol wagta çenli köp maglumatlar toplanyldy we Baýýeriň ilkinji nazaryýetini inkär edýän maglumatlar hem alyndy. Meselem, halkaly pentan berkligi boýunça halkaly geksandan yzda duranok. Bir sany metilen bölek boýunça ýanmak ýylylygy hasaplanylyp, bäş ülüşli halkadan başlap, ulaldygyça energiýalaryň

takmynan deňräkdigi kesgitlenildi. Baýýeriň nazaryýeti boýunça bolsa, halka ulaldygyça energiýa hem artmaly.

Halkaly alkanlar üçin gurluş izomerleri mahsus. Meselem, C_4H_8 üçin iki hili halkaly alkan mahsus:

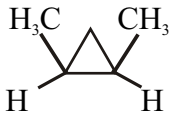


halkaly butan

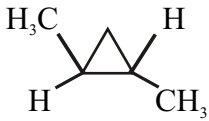


metil halkaly propan

C-C baglanyşygyň erkin aýlanmagynyň bolmaýanlygy sebäpli, halkaly alkanlarda giňişlik izomerleriniň hem ýüze çykmagyna getirýär.



sis-izomer



trans-izomer

Adaty şertlerde halkaly alkan hatarynyň ilkinji iki wekili (C_3-C_4)-gazlar, (C_5-C_{16}) -suwuklyklar. C_{17}-den başlap gaty maddalardyr. Halkaly alkanlaryň gaýnamak we eremek temperaturalary degişli alkanlaryňkydan ýokarydyr.

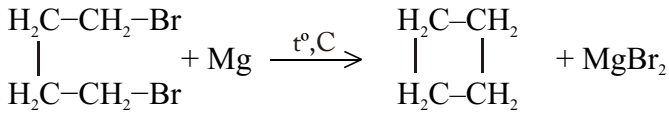
6-njy tablisa

Käbir halkaly uglewodorodlaryň fiziki häsiýetleri

Formulasy	Ady	Gaýn. temp. ºC	Erem. temp. ºC	Dykyzlygy, d_4^{20}
	halkaly propan	–34,4	–126,6	0,720 (–79ºC-da)
	halkaly butan	+13,0	–50	0,703 (d_4^o)
	halkaly pentan	49,5	–93,3	0,7510
	halkaly geksan	81,4	6,5	0,7751
	halkaly geptan	118,1	–12	0,8099
	halkaly oktan	148 (749 mm.sim. süt.)	14,3	0,8350

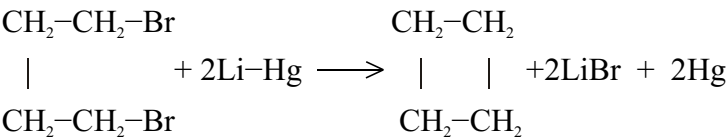
4.2. Alnyş usullary

1. Halkaly alkanlaryň esasy alnyş usuly digalogenalkanlardan iki galogen atomlarynyň aýrylmagydyr. Meselem,

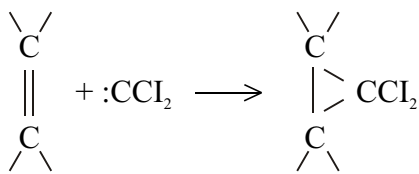


1,4-dibrom butan halkaly butan

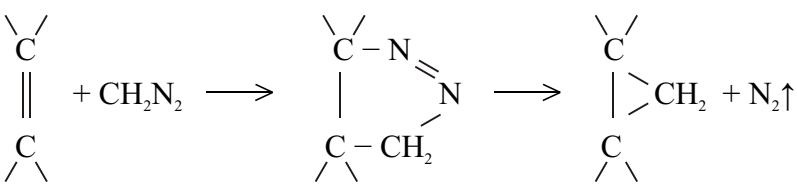
1967-nji ýylda Konnor we Uilson dioksanda ýa-da tetragidrofuranda 1,4-dibrombutanyň litiniň amalgamy bilen oňat çykymly halkaly butany emele getirýändigini görüpdirler:



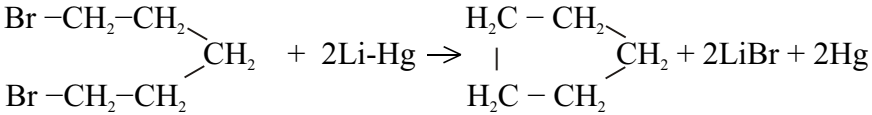
2. Üç ülüşli halkaly alkanlary almagyň esasy usullarynyň biri karbenleriň doýmadyk uglewodorodlara birleşmegidir:



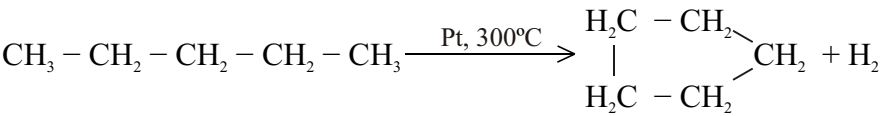
Şu maksat üçin diazobirleşmeler ulanylanda ilki bilen getero halkaly birleşmeler emele gelýär. Emele gelen önüm misiň gatnaşmagynda gyzdyrylanda azot bölünip çykýar we halkaly propanyň önümleri emele gelýär (Buhner we Kursius):



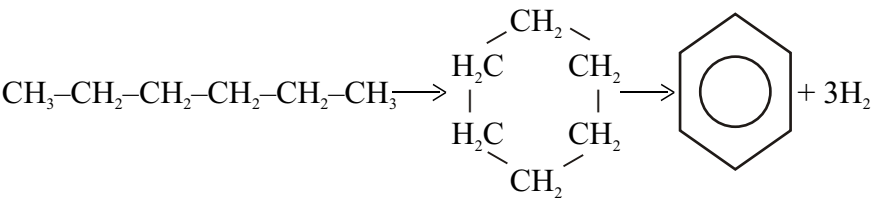
3. Konnor we Uilson edil 1,4-dibrombutandaky ýaly 1,5-dibrompentanyň dioksandaky erginine hem litiniň amalgamyny täsir etdirip, 75% çykymly halkaly pentan aldylar:



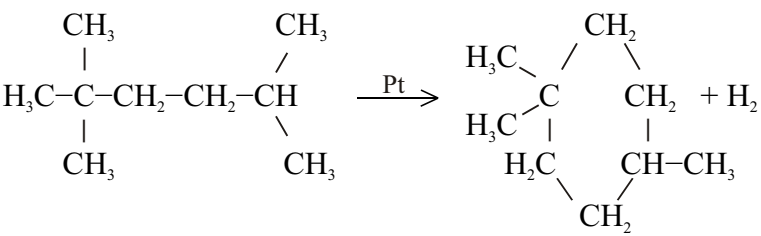
4. Uglerod atomlarynyň sany bäşden köp bolmadyk uglewodorodlar platina katalizatorynyň gatnaşmagynda, 300ºC temperaturada degidrohalkalaşma sezewar bolup, halkaly pentan uglewodorodlary emele getirýärler (B.A.Kazanskiý, A.L. Liberman):



Eger uglerod atomlarynyň sany bäşden köp bolanda alty ülüşli halka emele gelýär, ýöne dördülenji uglerod atomy bolmasa, emele gelen önümden wodorod aýrylyp benzola ýa-da onuň gomologlaryna öwrülýär:



Dördülenji uglerod atomy aromatiki uglewodorodlara öwrülmäge kynçylyk döredýär:



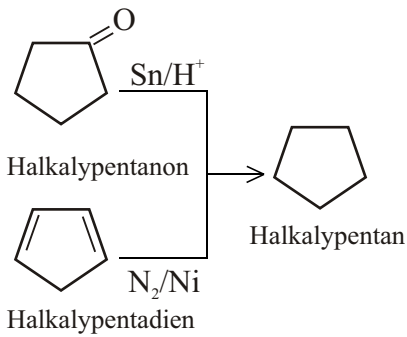
5. Aromatiki uglewodorodlary katalitiki gidrirläp, halkaly geksan we onuň gomologlaryny alýarlar:

$$\underset{\text{benzol}}{C_6H_6} + 3H_2 \xrightarrow[p]{t,Pt} \underset{\text{halkalygeksan}}{C_6H_{12}}$$

6. Halkaly pentan, halkaly geksan we olaryň gomologlary käbir nebitleriň düzümine girýärler. Doýan uglewodorodlaryň häsiýetlerini ýüze çykarýan, C_nH_{2n} hatarly birnäçe uglewodorodlar nebitden alyndy. Şeýle uglewodorodlara ***naftenler*** diýip at berildi.

Dürli nebitleriň düzüminde naftenleriň mukdary dürlüçe bolýar. Meselem, Rossini (ABŞ-da) 1928-nji ýyldan bäri fiziki-himiki usullar bilen käbir nebitleriň düzümini öwrenip, 90-dan gowrak uglewodorodlary aýry-aýrylykda bölüp aldy.

Sintetiki ýol bilen halkaly pentany we halkaly geksany olaryň kislorodly birleşmelerinden we doýmadyk analoglaryndan alýarlar. Meselem,

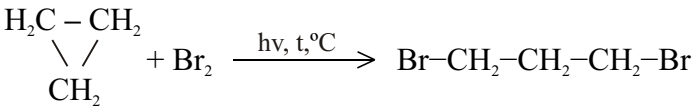


4.3.Himiki häsiýetleri we ulanylyşy

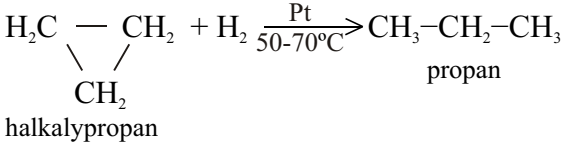
Himiki häsiýetleri. Kiçi we orto-halkalar öz aralarynda tapawutlanýarlar. Halkalypropan we halkalybutan alkenler ýaly birleşme reaksiýalaryna girýärler. Halkalypentan we halkalygeksan özleriniň himiki häsiýetlerine görä alkanlara ýakyn bolup, oruntutma reaksiýalaryna gatnaşýarlar.

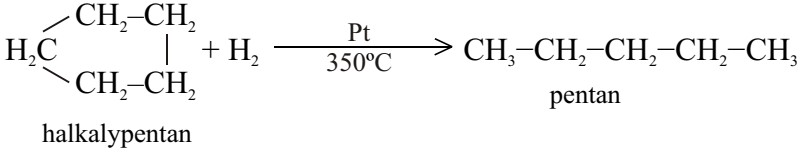
1. Halkalypropan we halkalybutan halkanyň açylmagy bilen bromy birleşdirýärler. Meselem,

6* – sargyt 146

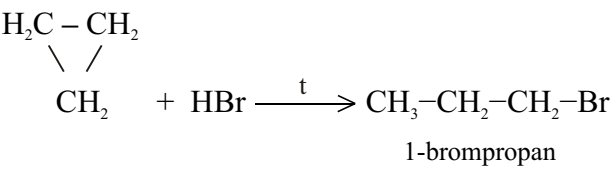


2. Halkalypropan, halkalybutan, halkalypentan wodorody birleşdirip, degişli alkanlary emele getiŕärler. Halkalypentan wodorody kynlyk bilen birleşdiŕär (Pt-katalizator, 350ºC-temperatura):

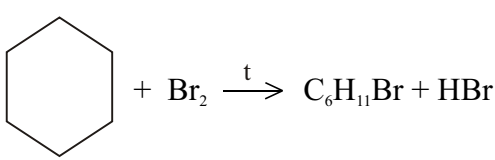




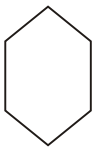
3. Galogenowodorodlar bilen hem kiçi halkalar birleşme reaksiýalaryna giŕärler:



4. Adaty halkalar (C_6 we ýokary) durnukly, şonuň üçin hem olar alkanlar ýaly oruntutma reaksiýasyna giŕärler:



5. Halkalygeksan nikel katalizatorynyň gatnaşmagynda degidrirlenip (wodorod aýrylyp), benzoly emele getirýär:



$$\xrightarrow{t,\ Ni} C_6H_6 + 3H_2$$

benzol

halkalygeksan

6. Halkalyalkanlar ýananda kömürturşy gaz we suw emele gelýär. Meselem,

$$2\ \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix} + 9\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6H_2O$$

Ulanylyşy. Halkalygeksan, metilhalkalygeksan we ş.m. nebitden aromatiki uglewodorodlar alnanda benzola, toluola we ş.m. öwrülýärler. Halkalygeksan oňat erediji. Halkalypropan lukmançylykda huşdan gideriji (narkoz) hökmünde ulanylýar.

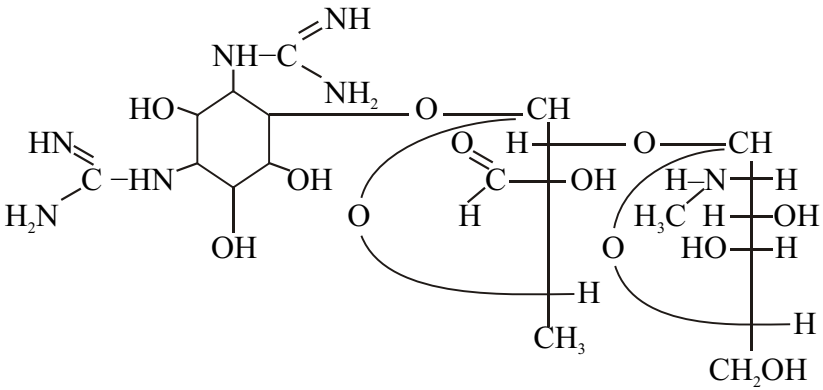
Halkalyalkanlaryň birnäçe önümleri mälimdir. Meselem, halkalypentan, halkalygeksan karbon kislotalary, halkalygeksanol, halkalygeksandiollar, kwersit (molekulasynda bäş sany gidroksil topar bar), halkaly geksanon we ş.m.

Halkalypentan we halkalygeksan karbon kislotalary nebitden alynýan naften kislotalarynyň düzümine girýärler. Naften kislotalarynyň duzlary dürli ýerlerde ulanylýar. Olaryň mis we marganes duzlary lak boýag senagatynda ulanylýar; mis duzy oňat fungisid, naften kislotalarynyň käbir duzlary insektisid we emulgator hökmünde peýdalanylýar. Halkalygeksanol ($C_6H_{11}OH$) kaprolaktam we adipin kislotalarynyň önümçiliginde (olardan hem kapron we naýlon süýümleri alynýar) ulanylýar.

Waksman 1944-nji ýylda Streptomuces grisens kömelejiklerinden uly ähmiýete eýe bolan streptomisin antibiotigini aldy. Ol derman inçekesele hem-de streptokoklar we stafilakoklar tarapyndan döreýän kesellere garşy ulanylýar. Turşy gurşawda gid-

6*

rolizlenende onuň molekulasy $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$ iki bölege, ýagny halkalygeksan halkany saklaýan $C_8H_{18}N_6O_4$-e, gidrolizleşip bolsa iki monosaharide dargaýan disaharid streptobiozamine $C_{13}H_{23}NO_9$ dargaýar. Molekulanyň halkaly geksan bölegi dört sany ikilenji spirt gidroksilini we guanidiniň iki galyndysyny özünde saklaýar. Gidroksiliň biri glikozid baglanyşyk arkaly streptobiozamin bilen baglanyşandyr. Folkers streptomisiniň umumy gurluşyny şeýle aňladýar:



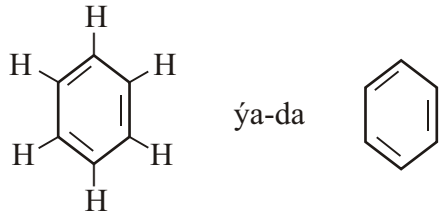
V BÖLÜM
ARENLER (AROMATIKI UGLEWODORODLAR)

Molekulalarynda bir ýa-da birnäçe benzol halkalaryny saklaýan uglewodorod birleşmelerine arenler ýa-da aromatiki uglewodorodlar diýilýär. "Benzol halka" diýen düşünje nämekä? Oňa düşünmek üçin benzol we onuň molekulasynyň gurluşyna gysgaça seredeliň. 1825-nji ýylda M.Faradeý daşkömürden alynýan ýagtylyk gazynyň kondensirlenen galyndylaryny öwrenende uglerod bilen wodorodyň gatnaşygy 1:1 bolan we 80^0C gaýnamak temperaturasy bolan uglewodorody bölüp alypdyr. 1834-nji ýylda E.Mitçerli benzoý kislotasynyň (C_6H_5COOH) duzlaryny gyzdyryp, edil şonuň ýaly uglewodorod alyp, oňa-da benzin diýip at beripdir. Şondan bir azrak wagt geçenden soň Ýu.Libih ol maddany benzol diýmegi hödürläpdir. Benzolyň özboluşly ýakymly ysy we üýtgeşik himiki häsiýetleri bardyr. Has doýmadyk (C_6H_6) bolmagyna garamazdan benzol doýmadyk uglewodorodlara mahsus birleşme reaksiýalaryna kynlyk bilen giripdir, ýöne özboluşly wodorod atomlarynyň ornuny tutdurmak reaksiýalaryna gatnaşypdyr. Şonuň üçin bolsa benzoly we onuň önümlerini ýörite aýratyn topara bölüpdirler we aromatiki uglewodorodlar diýip at goýupdyrlar. Onuň birleşmeleri bolsa aromatiki birleşmeler adyny alypdyr.

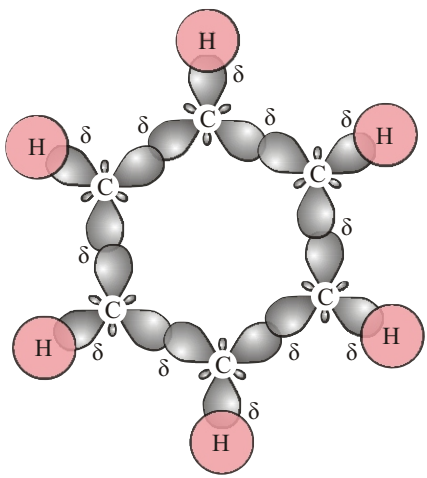
Arenleri molekuladaky halkalaryň sanyna we halkalaryň birleşişine görä toparlara bölýärler. Iň ýönekeýleri monohalkaly arenlerdir, ýagny benzol, onuň gomologlary we olaryň önümleridir. Ikinji topara polihalkaly arenler degişlidir. Olar öz gezeginde izolirlenen we kondensirlenen halkalara bölünýärler.

5.1. Benzol, onuň gurluşy. Aromatiklik nazaryýeti

Benzolyň molekulýar formulasy C_6H_6. Onuň gurluş formulasyny 1865-nji ýylda nemes himigi A.Kekule hödürläpdir:



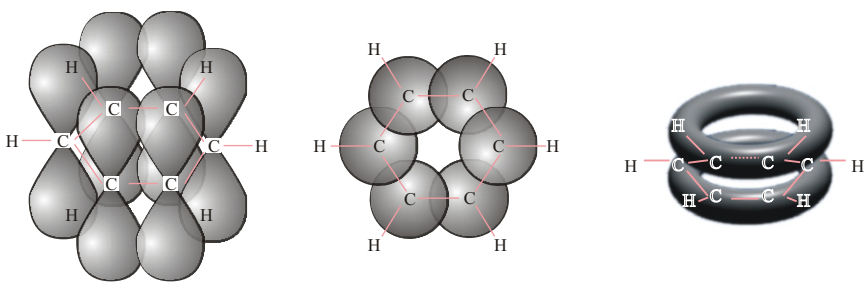
A.Kekuläniň formulasy alty uglerod atomlarynyň deňdigini dogry görkezýär, ýöne ol benzolyň käbir esasy häsiýetlerini düşündirip bilmeýär. Meselem, doýmadygyna garamazdan benzol birleşme reaksiýalaryna gatnaşmaga ymtylýar. Brom suwuny we kaliý permanganatynyň erginini reňksizlendirmeýär, başgaça aýdanymyzda doýmadyk birleşmelere mahsus hil reaksiýalaryny bermeýär. Şonuň üçin hem benzolyň gurluşy birnäçe ýyllap alymlaryň ünsüni özüne çekdi.



15-nji surat. Benzolyň molekulasynda σ-baglanyşyklaryň emele gelşi.

Benzolyň gurluşynyň we häsiýetleriniň aýratynlygyny diňe himiki baglanyşyklaryň häzirki zaman kwantomehaniki nazaryýetleriniň kömegi bilen doly düşündirmek başartdy. Benzolyň

molekulasyndaky alty uglerod atomlarynyň ählisi sp^2 - gibrid ýagdaýynda. Bir tekizlikde ýerleşýän her bir uglerod atomy beýleki iki uglerod atomlary we bir wodorod atomy bilen σ - baglanyşyklary emele getirýär. Üç σ-baglanyşyklaryň arasyndaky walent burçlary 120º-ä deňdir. Şeýlelikde, ähli alty uglerod atomlary bir tekizlikde ýerleşip, dogry altyburçluk emele getirýärler. Her bir uglerod atomynyň bir sany gibridleşmedik p-bulutlary bar. Şol alty sany bulutlar tekiz σ -skelete perpendikulýar we biri birlerine bolsa paralleldir. Ähli alty π-elektronlar özara täsirleşip, adaty ikili baglanyşyklardaky ýaly bütewi π-elektron buludyny emele getirýän, jübütleşmedik π-baglanyşyklary emele getirýärler. Şeýlelikde, benzolyň molekulasynda aýlawly soprýaženiýe (dartylma) döreýär. π -elektron dykyzlygyň köp ýeri σ-skeletiň aşagynda we üstünde ýerleşýär *(15-16-njy suratlar)*:



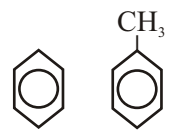
16-njy surat. Benzolyň molekulasynda gibridleşmedik 2*p*-orbitallaryň özara örtülişleri. *a*- gapdaldan; *b*- ýokardan; *ç*- -elektron dykyzlyklaryň deňderejede paýlanylyşy.

Netijede benzol molekulasyndaky uglerod atomlarynyň arasynda ähli baglanyşyklar deňleşýär we olaryň uzynlygy 0,139 nm-e deňdir. Baglanyşyklaryň deňligini görkezmek üçin halkanyň içinde togalak şekillendirilýär. Şeýle elektron gurluş benzolyň ähli aýratynlygyny düşündirýär. Şu ýerden näme üçin benzolyň kynlyk bilen birleşme reaksiýasyna gatnaşýandygyny düşündirip bolýar. Sebäbi ol soprýaženiýe ýagdaýyny bozýar. Bu reaksiýalary diňe agyr şertde amala aşyryp bolýar.

Benzolyň häsiýetleriniň jemine aromatiki häsiýetiň ýüze çykmagy ýa-da aromatiklik diýilýär. Umumy görnüşde aromatiklik hadysasyny 1931-nji ýylda nemes fizigi E.Hýukkel kesgitleýär we oňa Hýukkeliň düzgüni diýilýär. Şu düzgüne görä aromatiki molekulalar tekiz halkaly σ-skelet we 4n+2 deň bolan jemlenen π -elektronlaryň sanyny saklamaly (n=0,1,2,3 we b.ş.). Diňe şeýle ýagdaýda molekula aromatiki häsiýeti ýüze çykarýar.

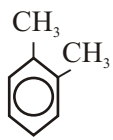
5.2. Atlandyrylyşy, izomerleri we ugrukduryjylyk düzgüni

Köp arenleriň triwial (taryhy) ady ulanylýar. Ýöne IÝUPAK nomenklaturasy boýunça benzolyň gomologlary we önümleri benzol boýunça atlandyrylýar. Meselem,

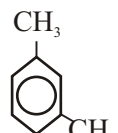


benzol

toluol



orto-ksilol (1,2-dimetilbenzol)



meta-ksilol (1,3-dimetilbenzol)

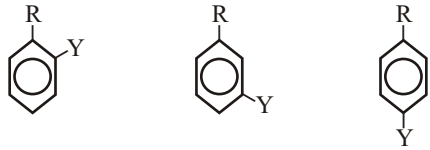
para-ksilol (1,4-dimetilbenzol)

Eger-de aromatiki uglewodorodlaryň molekulasyndan bir wodorod aýrylsa aril-radikallar emele gelýär:

(C_6H_5-) fenil

$(C_6H_5CH_2-)$ benzil

Benzol halkada ähli uglerod atomlarynyň arasy deň, oruntutujy topary bolsa ýok, şonuň üçin hem benzolyň özünde izomer ýok. Haçanda benzol halkada haýsy hem bolsa bir oruntutujy topar otursa, şoňa görä benzolda diňe üç - orto-, meta-, para-ýagdaýlar emele gelýär (ýa-da 1,2; 1,3; we 1,4):

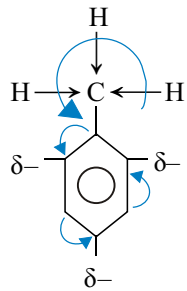


Arenler üçin elektrofil oruntutma reaksiýasy mahsus, ýagny benzol halkadaky wodorod atomlarynyň orny tutulýar. Halkada oturan oruntutujy topar indiki topary diňe üç - orta, meta, para ýagdaýlara ugradyp bilýär. Ugrukduryjylyk (oriýentirleýjilik) ukyby boýunça benzol halkada oturan topar (ugrukduryjylar) ikä bölünýär:

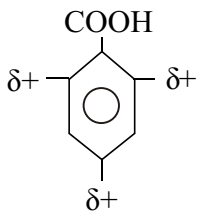
1. *orto-*, *para-* ugrukdyryjylar (orientantlar). Olara elektronodonor toparlar degişli. Meselem, alkil toparlar (metil, etil, propil we ş.m.), -ÖH, -ÖR, $-NH_2$, -NHR, galogenler (Cl:-, Br:-, I:-). Olara birinji derejeli oruntutujy toparlar hem diýilýär.

2. *meta* - ugrukdyryjylar (orientantlar). Olara elektronoakseptor toparlar degişli. Meselem, -COOH (karboksil), -COR (karbonil), $-NO_2$ (nitro) we ş.m. Ol ugrukdyryjylara ikinji derejeli oruntutujy toparlar diýilýär.

Indi näme üçin şeýle bolýandygyna seredeliň. Meselem, toluolda $C_6H_5-CH_3$



Orto -, para- ýagdaýlarda elektron dykyzlyk agdyklyk edýär. Benzoý kislotasynda

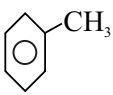
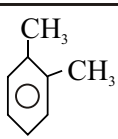
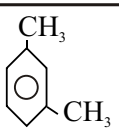


meta - ýagdaýda elektron dykyzlyk artyk. Şeýle ýagdaýa ugrukdyryjylyk (**orientirleýji) düzgün** diýilýär. Ol barada arenleriň himiki häsiýetlerinde mysallara serederis.

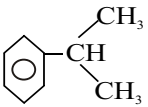
Fiziki häsiýetleri. Benzolyň gomologiki hatarynyň ilkinji wekilleri özboluşly ysly reňksiz suwuklyklardyr. Olar suwdan ýeňil we onda eremeýärler. Organiki eredijilerde oňat ereýärler we özleri hem köp organiki maddalar üçin oňat eredijilerdir. Benzolyň özüniň ýakymly ysy bolsa-da adam bedenine güýçli täsir edýär. Benzolyň bugundan dem alsaň başyň aýlanýar we güýçli kelläni agyrdýar. Eger konsentrasiýasy ýokary bolsa özüňden gidirýär. Suwuk benzol organizme deriden geçýär we zäherleýär. Şonuň üçin hem benzol bilen işlenilende howpsuzlyk düzgünlerini berjaý etmeli. Benzol ýananda köp gurum emele getirýär, sebäbi onuň düzüminde köp mukdarda uglerod (92,3%) saklanýar. Käbir arenleriň fiziki hemişelikleri 7-nji tablisada görkezilendir.

7-nji tablisa

Käbir arenlerin fiziki hemişelikleri

Gurluş formulalary	Arenleriň atlary	Erem. temp.,ºC	Gaýn. temp.,ºC	d_4^{20}
1	2	3	4	5
	benzol	5,5	80,1	0,8790
	toluol	–95,0	110,6	0,8669
	o-ksilol (1,2-dimetilbenzol)	–29,0	144,4	0,8802
	m-ksilol (1,3-dimetilbenzol)	–53,6	139,1	0,8641

7-nji tablisanyň dowamy

1	2	3	4	5
	p-ksilol (1,4-dimetilbenzol)	13,2	138,4	0,8610
	kumol (izopropilbenzol)	–96,9	152,4	0,8618
	naftalin	80	218	–

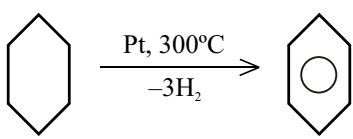
5.3. Alnyş usullary

Senagatda benzol hatarly arenler daş kömür we nebit gaýtadan işlenilende alynýar. Benzolyň gomologlaryny almak üçin benzoly alkilirleýärler (ýagny alkil toparlaryny benzol halkasyna girizýärler).

1. Arenleriň taryhy alnyş usullarynyň biri daş kömri gury kowgy (peregonka) etmekdir. Onuň üçin daş kömri ýeterlik howa berilmezden 900-1000ºC temperaturada gyzdyrýarlar. Şonda gury galyndy (koks), gazlar we daş kömür şepbigini alýarlar. Gaz böleginiň $1m^3$-y 30g benzol we 10g toluol saklaýar. Şepbikde az mukdarda benzol, toluol, ksilollar, polihalkaly arenler, fenollar we geterohalkaly birleşmeler saklanýar.

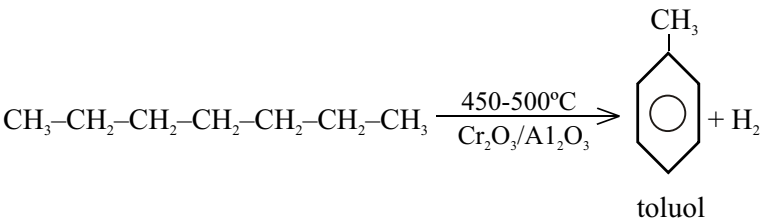
Benzol, toluol we beýleki ýönekeý arenler käbir nebitde duş gelýärler. Olary nebit önümlerinden katalitiki kreking edip alýarlar.

2. Degidrirleme we degidrohalkalaşma usullary. Arenleriň esasy sintetiki alnyş usullary alkanlary we halkaly alkanlary degidrirlemekdir. Halkaly geksan aňsatlyk bilen benzola öwrülýär:



Alkanlar oksid katalizatorlaryň üstünden geçirilende wodorod aýrylyp, halkalaşýarlar we arenler emele gelýär, ýöne uglewodorod zynjyry alty uglerod atomyndan az bolmaly däl. Bu reaksiýany N.D.Zelinskiý, B.A.Kazanskiý we A.F.Plate açdy. n-geksan, n-geptan we beýleki parafinler platina katalizatorynyň gatnaşmagynda ~300ºC temperaturada gyzdyrylanda degişlilikde benzola, toluola ýa-da olaryň gomologlaryna öwrülýärler.

Edil şeýle netijäni Cr_2O_3/Al_2O_3 katalizatoryň gatnaşmagynda 400^0C temperaturadan gowrak gyzdyrylanda hem alyp bolýar (B.H.Moldawskiý):

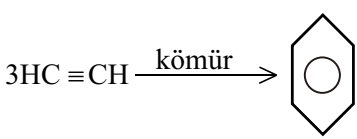


toluol

Şeýle ýagdaýa alkanlaryň **degidrohalkalaşmagy** ýa-da nebitiň **aromatlaşmagy** diýilýär.

3. Halkaly trimerleşme

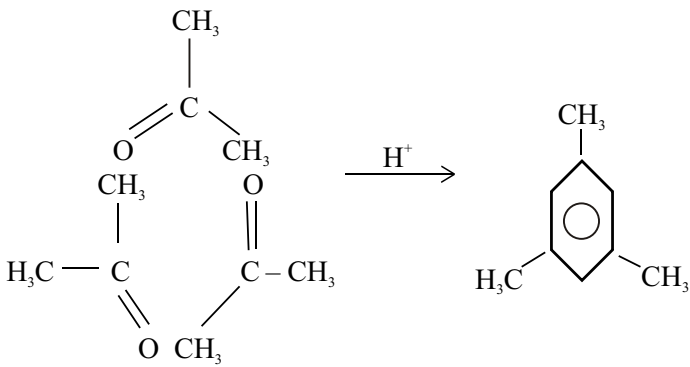
a) Asetileniň içinden elektrik uçgunyny goýberip, Bertlo az mukdarda benzol aldy. 1922-nji ýylda N.D.Zelinskiý we B.A.Kazanskiý işjeňleşdirilen agaç kömrüniň üstünden 450-500^0C gyzgynlykda asetileni goýberip, oňat çykym bilen içinde benzol saklaýan aromatiki uglewodorodlaryň garyndysyny aldylar:



Bu reaksiýany nikeliň tetrakarbonilinden we trifenilfosfininden alynýan nikeliň dikarbonilditrifenilfosfininiň $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ täsiri netijesinde amala aşyryp bolýar (B.Reppe, 1948 ý.). Reppäniň açyşyndan soňra asetilen uglewodorodlarynyň arenlere

öwrülmeginde birnäçe kompleks katalizatorlaryň (metalorganiki birleşmeleriň) katalizator täsirleriniň bardygy anyklanyldy.

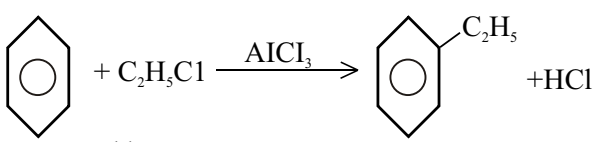
b) Kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda aseton trimerleşip, 1,3,5-trimetilbenzoly (mezitileni) emele getirýär:



Şeýle reaksiýa R–C(=O)–CH_3 gurluşly ähli ketonlar giryýärler. Mysal üçin,

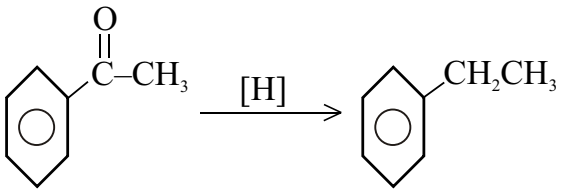
asetofenondan ($C_6H_5COCH_3$) 1,3,5-trifenilbenzoly alyp bolýar.

4. Alkilirleme. Benzol galogenalkanlar, alkenler we spirtler bilen alkilirlenýärler. Netijede benzolyň gomologlary alynýar. Meselem,



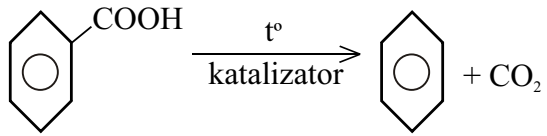
5. Arenleriň kislorodly önümlerden alnyşy

a) Aromatiki ketonlary gaýtaryp benzolyň gomologlaryny alyp bolýar:



asetofenon etilbenzol

b) Arenkarbon kislotalary gyzdyrylanda, has gowusy katalizatorlaryň gatnaşmagynda dekarboksilirlenýärler we arenleri emele getirýärler:

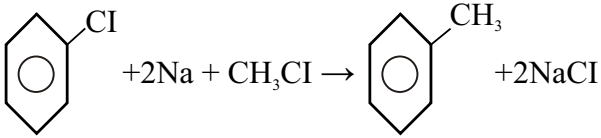


benzoý kislotasy benzol

6. Tejribehanada benzoly benzoý kislotasynyň duzlaryny aşgarlar bilen gyzdyryp alýarlar:

$$C_6H_5–COONa+NaOH \xrightarrow{t^o} C_6H_6+Na_2CO_3$$

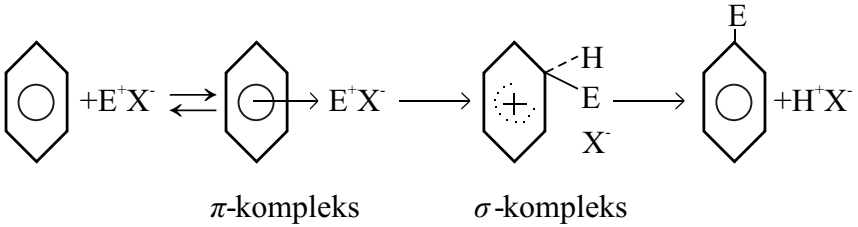
Wýursyň reaksiýasy arkaly benzolyň gomologlaryny almak bolar:



5.4. Himiki häsiýetleri

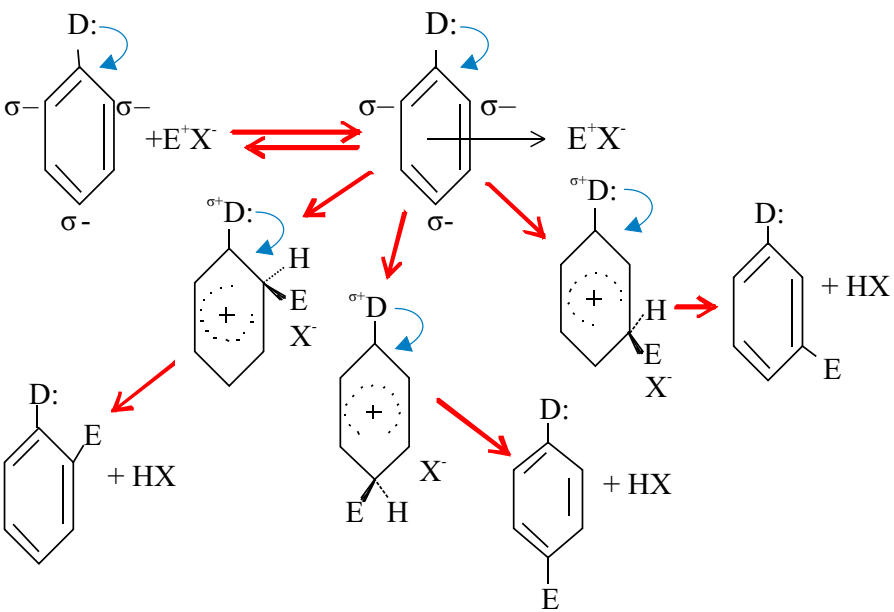
Arenler üçin häsiýetli reaksiýa elektrofil oruntutma reaksiýasydyr. Ol S_E diýlip belgilenýär.

S_E reaksiýasynyň mehanizmini umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



π-kompleks σ-kompleks

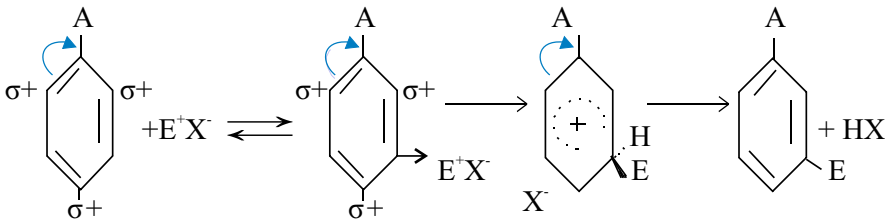
Ilki bilen elektrofil bölejik E^+ π -elektron buludyna tarap çekilýär we onuň bilen π-kompleks emele getirýär. Soňra halkadaky alty π-elektronlaryň ikisi E^+ bilen uglerod atomlarynyň biriniň arasynda σ-baglanyşyk emele gelýär. Şonda aromatiki düzgün bozulýar, sebäbi halkada bäş uglerod atomlarynyň arasynda ýaýran dört π-elektron galýar (σ-kompleks). Aromatikligi dikeltmek üçin σ-kompleks protony (wodorody) zyňýar, C-H baglanyşygyň iki elektrony bolsa π-elektron ýagdaýa geçýär.



Benzol halkadaky oruntutujylar π we σ-kompleksleriň emele gelşine agramly täsir edýärler we gelýän topary *o*, *p* ýa-da *m*-ýagdaýlara ugrukdyrýarlar. Oruntutujylar elektrofil oruntutma reak-

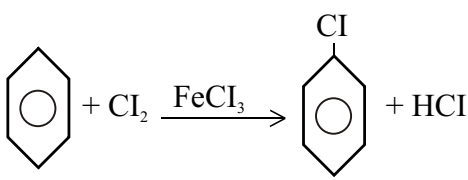
siýasyny aňsatlaşdyryp ýa-da kynlaşdyryp bilýärler. Elektronodonor oruntutujylar (+D:) π-kompleksiň emele gelmegini ýeňilleşdirýärler we σ-kompleksi durnuklaşdyrýarlar. Elektronoakseptor oruntutujylar (-A) π-kompleksiň emele gelmegini has kynlaşdyrýarlar we σ-kompleks az mukdarda durnuklaşýar.

Elektronoakseptor oruntutujylar elektrofil reagentleri esasan *m*-ýagdaýa ugrukdyrýarlar:



Bu ýagdaýda reaksiýa haýal geçýär, gaty berk şert talap edilýär. Esasy önüm *m*-izomerdir.

1. Galogenleme. Benzol we onuň gomologlary hlorlanýar, bromlanýar we ýodlanýar. Reaksiýanyň oňat geçmegine galogeniň molekulasyny polýarlaşdyryp bilýän katalizatorlar (meselem, demriň, alýumininiň galogenidleri we Lýusiň beýleki kislotalary) kömek edýär. Käwagtlar reaksiýa geçýän garynda demriň owuntgylaryny atsaň hem bolýar. Şeýle şertlerde monogalogenbenzollar, digalogenbenzollar we poligalogenbenzollar alynýar:



Şu reaksiýa boýunça toluoldan *orto*- we *para*- önümler emele gelýär. Katalizator galogen molekulasyny polýarlaşdyryp, elektrofil bölejigi emele getirmäge gatnaşýar:

$$Cl{-}Cl + FeCl_3 \rightarrow [FeCl_4]^- Cl^+$$

Elektrofil oruntutmada gipogalogen kislotalarynyň reaksiýa ukyplylyklary pes, ýöne protonly kislotalaryň gatnaşmagynda ýokary tizlik bilen arenleri bromlap, hlorlap bolýar, meselem:

$$HOBr + H^+ \rightleftharpoons \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O^+Br \\ \diagup \\ H \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} Br^+ \xrightarrow{+C_6H_6} C_6H_5Br$$

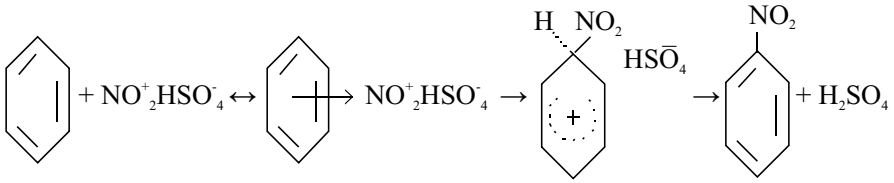
Molekulýar ýoduň elektrofilligi az, şonuň üçin ýodlamany diňe ýeterlik derejede güýçli bolan okislendirijiler (HNO_3, $Na_2S_2O_8$) bilen amala aşyryp bolýar. Okislendirijiler ýody I^+-na çenli okislendirýärler.

2. Nitrirleme. Benzol konsentrirlenen azot kislotasy bilen güýçli gyzdyrylanda-da örän haýal täsirleşýär. Ýöne, nitrirleýji garyndysy (konsentrirlenen azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy) täsir etdirilende nitrirleme aňsat geçýär:

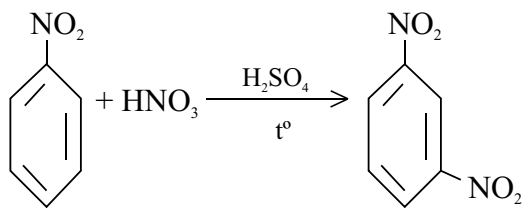
$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{nitrobenzol}}{C_6H_5{-}NO_2} + H_2O$$

Kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda elektrofil reagent emele gelýär:

$$HO{-}N^+O_2 + 2H^+HSO_4^- \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO^-_4 + H^+_3O$$



Nitro ($-NO_2$) topar güýçli elektronoakseptor oruntutujy, şonuň üçin soňraky nitrirleme kyn amala aşýar:



7* – sargyt 146

Benzolyň gomologlary (toluol, ksilollar) benzolyň özünden ýeňil nitrirlenýärler, sebäbi ozal belleýşimiz ýaly, alkil toparlar elektronodonor oruntutujylara degişlidirler we benzol halkany elektrofil oruntutma reaksiýada işjeňleşdirýärler.

Nitroniý iony kükürt kislotasy bolmadyk ýagdaýynda-da, ýagny azot kislotasynyň awtoprotolizi netijesinde-de emele gelip bilýär:

$$HNO_3 + HNO_3 \leftrightarrow NO^+_2 + NO^+_3 + H_2O$$

Soňky ýyllarda durnukly nitroniý duzlary ($NO^+_2ClO^-_4$, $NO^+_2BF^-_4$) alyndy. Şolaryň kömegi bilen täsirleşme ukyby pes bolan aromatiki uglewodorodlaryny-da nitrirläp bolýar. Nitrirleýji reagent hökmünde asetilnitrat ulanylsa hem bolýar:

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONO_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{H}{|}}{O^+}{-}NO_2 \xrightarrow[-CH_3COOH]{Ar\text{-}H} Ar{-}NO_2$$

Oruntutujy toparlaryň elektrofil oruntutma reaksiýasyna edýän täsirini C_6H_5X – görnüşli aromatiki uglewodorodlar nitrirlenende *orto-, meta-, para* önümleriň emele geliş mukdaryny (%) deňeşdirmek arkaly görjek bolalyň:

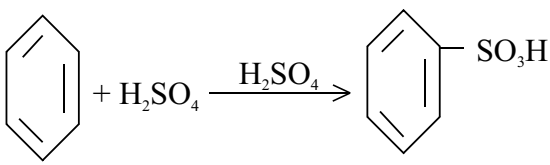
$$C_6H_5X + HNO_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} O_2N{-}C_6H_4X.$$

Bu ýerde X:

X	orto	para	meta
OCH_3	44	54	2
OH	40	60	-
F	12,4	87,6	-
Cl	29,6	69,5	0,9
CH_3	58,5	37,1	4,4
C_2H_5	45,0	48,5	6,5

$C(CH_3)_3$	15,8	72,7	11,5
COOH	18,5	1,8	80,2
NO_2	6,4	0,3	93,3
$N(C_2H_5)_3$	-	-	100

3. Sulfirleme. Benzol we onuň gomologlary kükürt kislotasy ýa-da oleum bilen täsirleşip, arensulfon kislotalaryny emele getirýärler. Benzol kynrak sulfirlenýär. Toluol, ksilollar we benzolyň beýleki gomologlary benzola görä ýeňil sulfirlenýärler. Sulfirlemede elektrofil bölejik hökmünde SO_3 ýa-da $[HSO_3]^+$ hyzmat edýär:

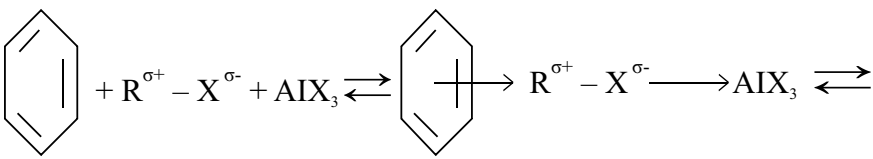


SO^+_3H topar güýçli elektronoakseptordyr. Şonuň üçin arenlere birinji SO^+_3H topary girizip bolýar, ikinjisi kynlyk bilen girýär, ýöne üçünjisini girizmek amaly taýdan mümkin däl.

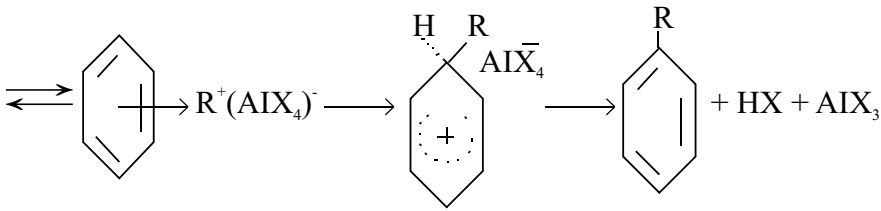
4. Alkilirleme we asilirleme (Fridel-Kraftsyň reaksiýasy).

a) **Alkilirleme**

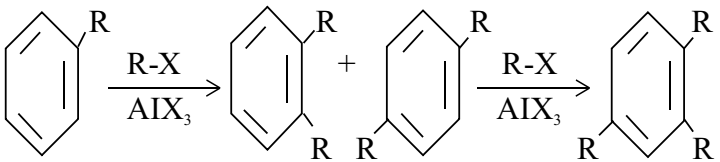
Galogenalkanlar alýuminiý galogenidleriniň gatnaşmagynda benzol we onuň gomologlary bilen täsirleşip, benzolyň alkil oruntutujylaryny (gomologlaryny) emele getirýärler (Ş.Fridel, J.Krafts, 1877).



7*

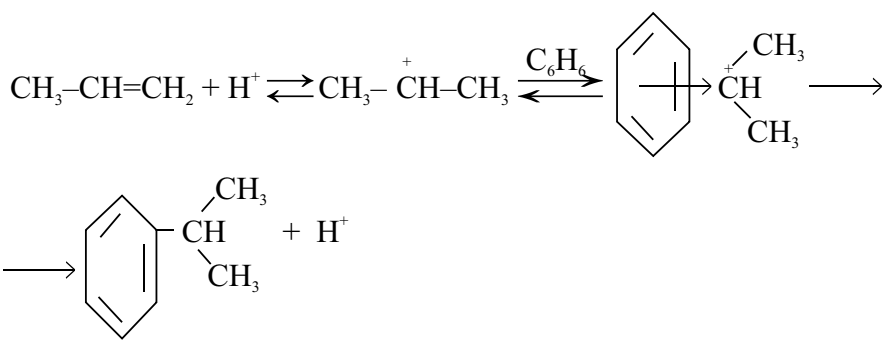


Toluol we ksilollar benzolyň özünden ýeňil alkilirlenýärler. Alkilirlemede hemişe di- we trialkilönümler hem emele gelýär:

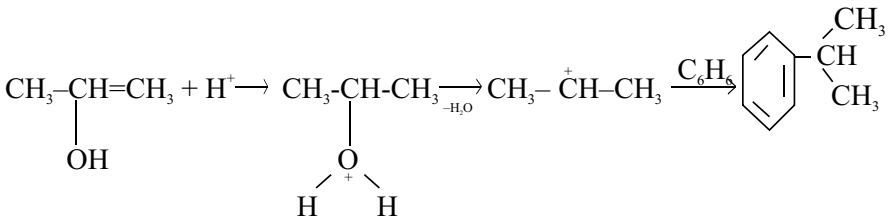


orto - (1,2 -dialkil benzol) *para* - (1,4 -dialkilbenzol) 1,2,4 -trialkilbenzol

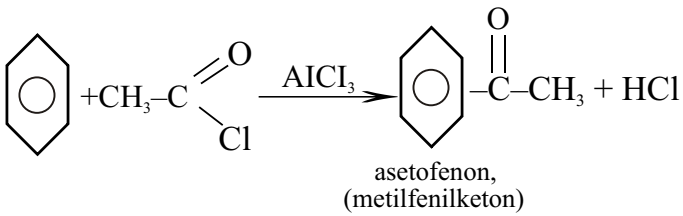
Bu reaksiýada Lýuisiň beýleki kislotalaryny katalizator hökmünde ulansaň hem bolýar. Meselem, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 we ş.m. Alkilirlemede alkilirleýji reagent hökmünde diňe galogenalkanlar däl-de kislotalaryň gatnaşmagynda alkenler we spirtler hem ulanylýar:



izopropilbenzol
(kumol)



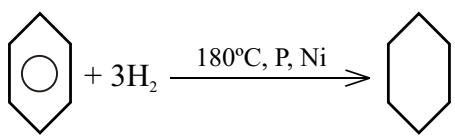
b) **Asilirleme.** Asil **(R–C(=O)–)** toparyny organiki molekulanyň düzümine girizmek reaksiýasyna **asilirleme** diýilýär:



asetofenon,
(metilfenilketon)

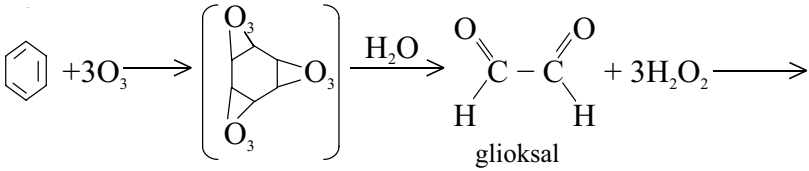
Reaksiýanyň netijesinde aromatiki ketonlar emele gelýär. Oruntutma reaksiýasy bilen bir hatarda aromatiki uglewodorodlar birleşme reaksiýasyna hem gatnaşýarlar, ýöne bu reaksiýalarda aromatiki düzgün bozulýar. Reaksiýa üçin köp energiýa talap edilýär.

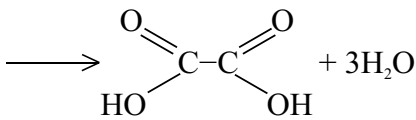
5. Gidrirleme. Benzol we onuň gomologlary ýokary temperaturada, basyşda we katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody birleşdirýärler:



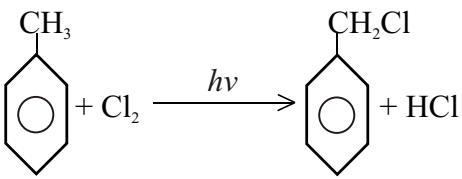
halkalygeksan

6. Ozonirleme. Benzol we onuň gomologlary ozony birleşdirip, güýçli partlaýjy maddalar bolan triozonidleri emele getirýärler. Triozonidleri suw bilen gidrolizläp dikarbonil birleşmeleri (glioksal, ketoaldegid), olary okislendirip karbon kislotalaryny alýarlar:

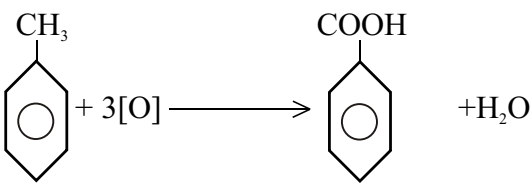




7. Gapdal zynjyrda geçýän reaksiýalar. Himiki häsiýetleri babatda benzoldaky alkil radikallar alkanlar ýalydyr. Olardaky wodorod atomlary erkin radikal mehanizmi boýunça galogenlere orunlaryny tutduryýarlar. Reaksiýany gapdal zynjyrda geçirmek üçin katalizatory ($AICI_3$, $FeCI_3$ we beýlekiler) ulanmazdan gyzdyrma ýa-da ultramelewşe şöhle ulanmaly:



Benzolyň gomologlaryna kaliý permanganaty ýa-da beýleki güýçli okislendirijiler täsir etdirilende gapdal zynjyrlar okislenýärler. Toluol benzoý kislotasyny emele getirýär:



benzoý kislotasy

Beýleki uglewodorodlar ýaly arenler hem ýanyp, CO_2 we H_2O emele getirýärler. Meselem,

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

Ulanylyşy. Aromatiki uglewodorodlar gymmatly maddalary almak üçin örän gerekli çig maldyr. Benzoldan fenol, anilin, stirol alynýar. Olardan bolsa fenolformaldegid smolalar, boýaglar, polistirol we köpdürli gerekli önümler alynýar.

Benzol, toluol oňat eredijidirler. Benzol ýaglary, kauçugy, dürli nebit önümlerini, laklary, polimerleri eredýär.

Toluol plastmassa hem-de lak-rezin önümçiliginde erediji hökmünde giňden ulanylýar.

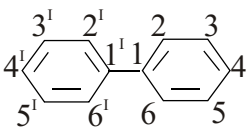
Etilbenzoldan stiroly (winilbenzoly) alýarlar. Ol oktan sanyny ýokarlandyrmak üçin motor ýangyçlaryna goşulyp bilner.

Izopropilbenzol (kumol) fenoly we asetony almakda hem-de lak-boýag materiallarynda erediji hökmünde ulanylýar.

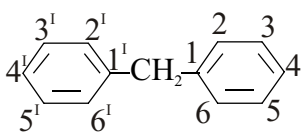
Winilbenzol (stirol) ýakymly ysly reňksiz suwuklyk, ol polistiroly emele getirmek bilen polimerleşýär.

5.5. Izolirlenen polihalkaly arenler

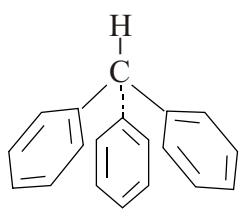
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Izolirlenen polihalkaly arenleriň esasy üç sany wekiline seredeliň, ýagny



bifenil



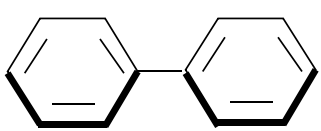
difenilmetan



trifenilmetan

Bifenil we onuň gomologlary özboluşly gowşak ysly reňksiz kristal maddalardyr. Bifeniliň eremek temperaturasy 71ºC, gaýnama temperaturasy bolsa 254ºC–dir, termiki taýdan gaty durnuklydyr.

Rentgenografiki barlaglaryň netijesine görä bifeniliň molekulasy planardyr, ýagny iki halka hem bir tekizlikde ýerleşýär:



Bifeniliň molekulasy benzola garanda soprýažen ulgamy güýçli ýüze çykarýar, şonuň üçin onuň elektronodonor häsiýeti has aýdyňdyr. Şoňa görä hem elektrofil reagentler bilen täsirleşme aňsat geçýär.

Difenilmetan we onuň gomologlary gowşak ýakymly ysly reňksiz birleşmelerdir. Difenilmetan 26-27ºC-de ereýär we 216-217ºC-de gaýnaýar. Difenilmetanda bifenile garanda benzol halkalar doly izolirlenendirler, olaryň arasynda soprýaženiýe (dartyşma) ýokdur.

Trifenilmetanyň eremek temperaturasy 92,5ºC, gaýnamak temperaturasy bolsa 360ºC-ä deň bolan reňksiz kristal maddadyr.

Alnyş usullary

1. Fenil radikallaryny emele getirýän reaksiýalaryň ählisinde bifenil emele gelýär. Meselem, benzoly 700ºC-de gyzdyrsaň bifenil emele gelýär:

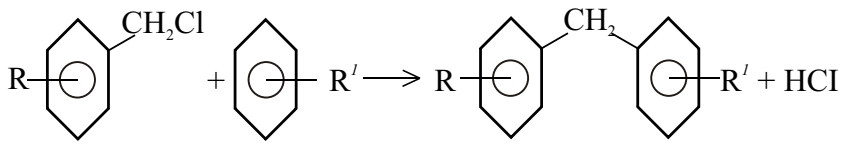
$$2C_6H_6 \xrightarrow{700^oC} C_6H_5 - C_6H_5 + H_2$$

Galogenbenzollary, esasan hem ýodbenzoly mis ununyň gatnaşmagynda 200-250ºC-de gyzdyryp bifenili alýarlar (Ulmanyň reaksiýasy):

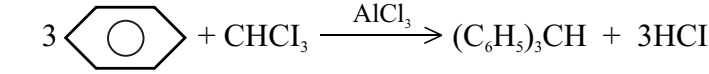
$$2C_6H_5I + 2Cu \xrightarrow{200\text{-}250^0C} C_6H_5 - C_6H_5 + 2CuI$$

Bu reaksiýada aralyk önüm hökmünde mis organiki birleşmeler (meselem, C_6H_5Cu) we erkin fenil radikallar C_6H_5–emele gelýär.

2. Difenilmetany we onuň gomologlaryny Fridel-Kraftsyň usuly boýunça hlorlybenzilden we benzoldan ýa-da olaryň gomologlaryndan alkilirleme reaksiýasy netijesinde alýarlar:

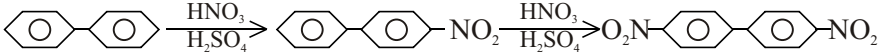


3. Trifenilmetan hloroform bilen benzoldan Fridel-Kraftsyň reaksiýasy arkaly alynýar:



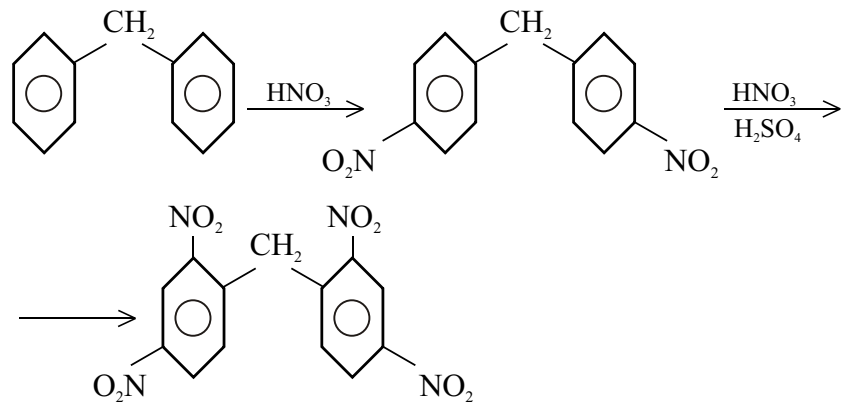
Himiki häsiýetleri we ulanylyşlary.

1. Bifenil aňsatlyk bilen galogenleşýär, nitrirlenýär we beýleki elektrofil oruntutma reaksiýalaryna girýär. Reaksiýa esasan 4 we 4^{I} ýagdaýda geçýär:

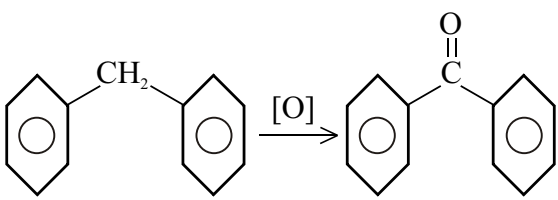


4-nitrobifenil 4,4^{I} -dinitrobifenil

2.Difenilmetan özüniň himiki häsiýetleri boýunça toluola meňzeşdir. Ol elektrofil reagentler bilen aňsat reaksiýa girýär we esasan 4,4^{I}-dioruntutujy we 2,4,2^{I},4^{I}-tetraoruntutujyly difenilmetanlary emele getirýär:



Difenilmetandaky metilen topar aňsat okislenýär, netijede difenilketon (benzofenon) emele gelýär:



benzofenon

3. Trifenilmetanda hereketjeň wodorod atomyny saklaýan uglerod atomy bar. Trifenilmetan suwuk ammiak erginindäki natriý amidi bilen trifenilmetanid ion (gyzyl reňkli) emele getirýär, ýagny C-H baglanyşygy ionlaşýar:

$$(C_6H_5)_3CH + \overset{+}{N}a : \overset{-}{N}H_2 \leftrightarrow (C_6H_5)_3\overset{-}{C} : -\overset{+}{N}a + NH_3$$

Trifenilmetan aňsat okislenip trifenilmetanoly, galogenleşip bolsa trifenilgalogenmetanlary emele getirýär:

$$(C_6H_5)_3CH \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_3C-OH$$

$$(C_6H_5)_3CH \xrightarrow[t^0]{Br_2} (C_6H_5)_3C-Br$$

Durnukly radikallaryň biri trifenilmetil $((C_6H_5)_3C)^{\bullet}$ radikaldyr. Ony trifenilhlormetan bilen metallaryň (Zn, Na) täsirinden alyp

$$2(C_6H_5)_3C-CI + Zn \rightarrow 2(C_6H_5)_3C^{\bullet} + ZnCI_2$$

Bu durnukly erkin radikaly ilkinji bolup 1900-nji ýylda M. Gomberg görýär. Bifenil himiki reaktorlar gyzdyrylanda ýylylyk saklaýjy hökmünde ulanylýar. Bifeniliň önümleri (meselem, benzidin) boýag önümçiliginde ulanylýar.

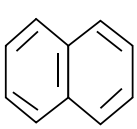
Difenilmetan lakboýag önümçiliginde eredijilere goşundy we sabynlara ys beriji hökmünde ulanylýar.

Trifenilmetandan alynýan boýaglar uly ähmiýete eýedirler.

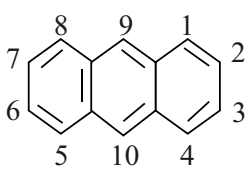
5.6. Kondensirlenen polihalkaly arenler

Kondensirlenen polihalkaly arenler üç görnüşe bölünýärler:

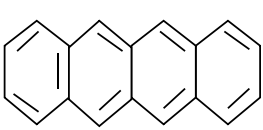
a) Göni gurluşly kondensirlenen halkalar:



naftalin

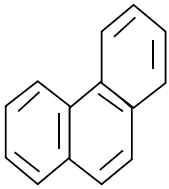


antrasen

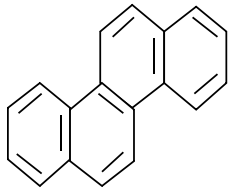


tetrasen

b) Angulýar kondensirlenen halkalar:

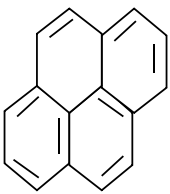


fenantren

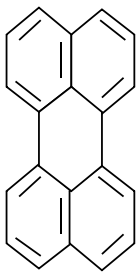


hrizen we ş.m.

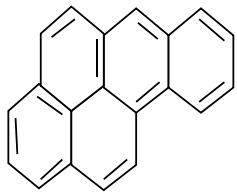
ç) Perikondensirlenen halkalar:



piren

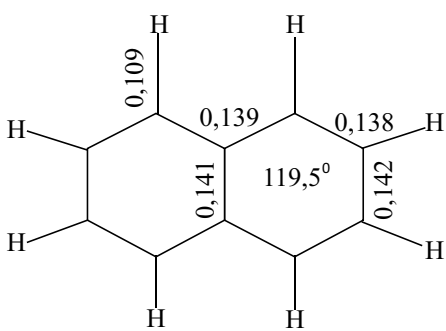


perilen



benzpiren

Fiziki häsiýetlerii we gurluşlary. Naftalini ilkinji gezek daş kömür gury kowgy edilende reňksiz kristal görnüşinde alypdyrlar. Naftaliniň gurluş formulasyny ilkinji bolup K.Grebe hödürläpdir (1866). Naftaliniň we onuň gomologlarynyň özboluşly ýakymly yslary bardyr. Naftaliniň ereme temperaturasy 80ºC, gaýnama temperaturasy bolsa 218ºC-dir. Ol aňsat bugarýar. Naftaliniň molekulasynyň gurluşyny, baglanyşyklaryň uzynlyklaryny we walent burçlaryny şeýle görkezmek bolar



Antrasen we onuň gomologlary reňksiz ýa-da açyk sary reňkli kristal maddalardyr. Antrasen 216,6ºC-de ereýär, 351ºC-de bolsa gaýnaýar.

Antrasen bilen naftaliniň molekulalaryndaky baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň tapawutlary gaty az, başgaça aýdanymyzda gaty ýakyn. Baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar 119-121º dir.

Fenantren we onuň gomologlary reňksiz kristal maddalardyr, olaryň eremek temperaturalary pesdir. Meselem, fenantren 100ºC-de ereýär, 340ºC-de bolsa gaýnaýar. Fenantreniň molekulasy antraseniň molekulasyna garanda durnuklydyr (tapawudy 33 kJ/mol).

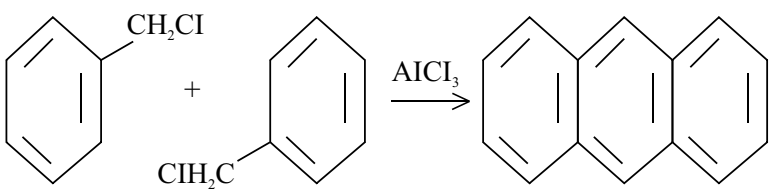
Tetrasen sarymämişi reňkli kristaldyr. Eremek temperaturasy 357ºC.

Piren reňksiz kristal maddadyr. Eremek temperaturasy 156ºC.

Benzpiren sary reňkli madda bolup, eremek temperaturasy 179ºC-dir.

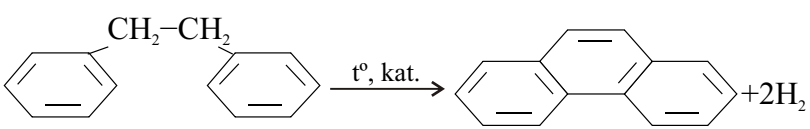
Alnyş usullary. Naftaliniň esasy çeşmesi daş kömür goýusydyr (smolasydyr).

Antrasen ilkinji gezek daş kömür goýusyndan Dýuma we Loran tarapyndan 1832-nji ýylda bölünip alnypdyr. Antraseni we onuň gomologlaryny Fridel-Kraftsyň usuly boýunça alkilirleme reaksiýasynyň kömegi bilen hem alyp bolýar:



9,10-antrahinonlary we olaryň önümlerini gaýtaryp hem antrasenleri alyp bolýar.

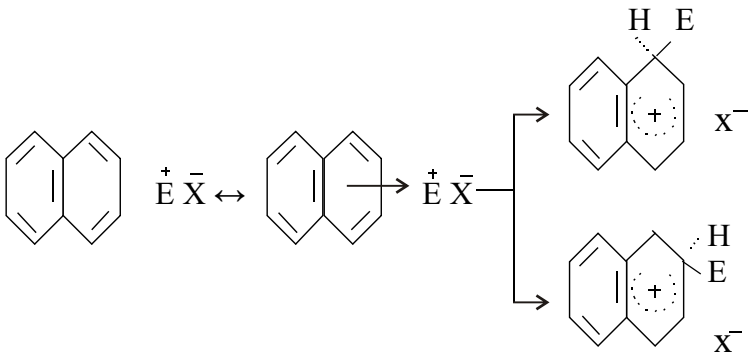
Antrasen ýaly fenantren hem daş kömür goýusynda bar. Ondan başga fenantren we onuň gomologlary sintetiki usul arkaly hem alynýar:



Beýleki ýokarda ady agzalan kondensirlenen polihalkaly arenler daş kömür goýusyndan alynýar.

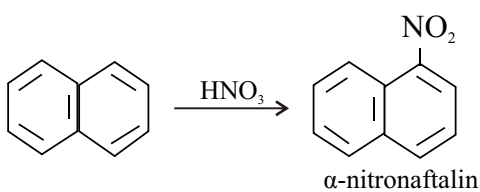
Himiki häsiýetleri we ulanylyşlary

1. Naftalin üçin häsiýetli reaksiýalaryň biri elektrofil oruntutmadyr. Benzola we onuň gomologlaryna garanda naftalinde bu reaksiýa aňsat geçýär. Naftaliniň güýçli elektronodonor häsiýeti bar, şonuň üçin ol π-kompleksi ýeňil emele getirýär. Benzoldan tapawutlylykda naftaliniň α we β ýagdaýlarynda iki sany σ-kompleks emele gelip bilýär:



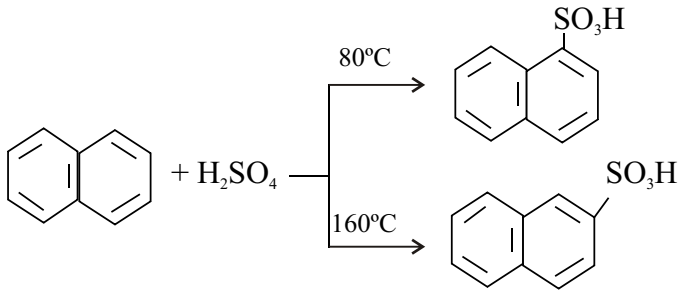
Şeýle sebäbe görä iki izomer α, β- emele gelýär. Köplenç elektrofil oruntutma reaksiýada α-izomer emele gelýär. α-ýagdaýdaky π-kompleks durnuklyrak. Käbir ýagdaýlarda, eger reaksiýa gaýdymly bolsa, ýokary temperaturada β-izomer alynýar (sulfirleme). Bu reaksiýada käwagtlar eredijiniň hem ähmiýeti uludyr.

Naftalin azot kislotasy bilen aňsat nitrirlenýär:

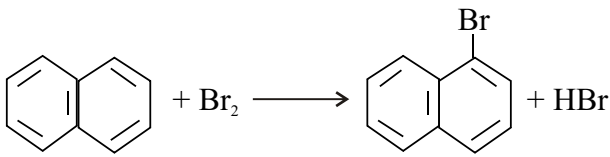


α-nitronaftalin

Naftalin konsentrirlenen kükürt kislotasynda eredilende sulfirleme geçýär:



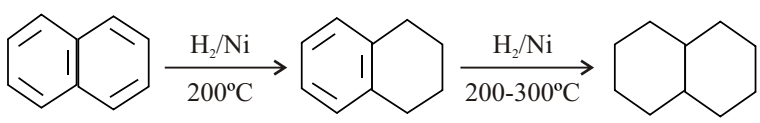
Galogenleme has aňsat geçýär:



α-bromnaftalin

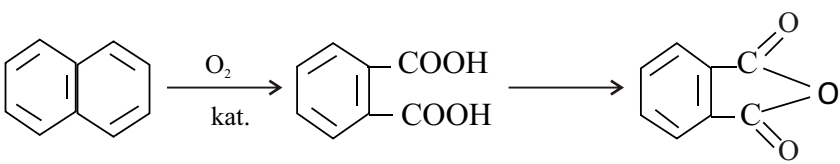
Benzola we toluola garanda naftalin ýeňil alkilirlenýär we asilirlenýär. Reaksiýalaryň netijesinde adatça α we β-izomerleriň garyndysy emele gelýär. Temperaturany we eredijini üýtgedip izomerleriň gatnaşygyny sazlap bolýar.

2. Naftaline birleşme reaklsiýasy hem mahsusdyr. Hlor naftaline benzoldaka garanda aňsat birleşýär. Naftalin katalitiki gidrirlenip (wodorody birleşdirip), tetragidronaftalini (tetralini) emele getirýär. Gidrirleme dowam etdirilende dekalin emele gelýär:



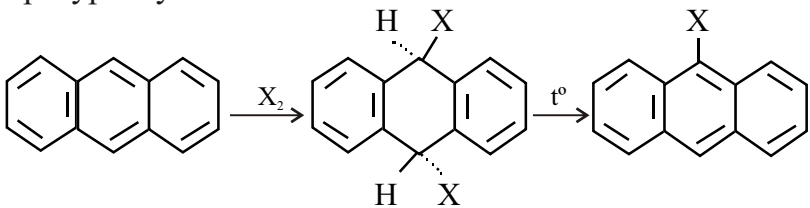
naftalin tetralin dekalin

3. Dürli okislendirijiler bilen naftalin okislenýär. Okislenmäniň ahyrky önümi ftal kislotasydyr:

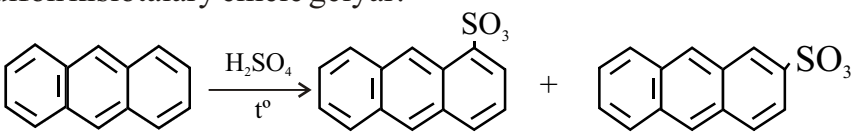


Okislenme senagat möçberinde (bug gurşawda, V_2O_5-saklaýan oksid katalizatorlar, ýokary temperatura) amala aşyrylýar. Şunuň ýaly şertde ftal kislotasy ftal angidridine öwrülýär.

4. Antrasen galogenlenýär, netijede 9-galogen antrasen emele gelýär, aralyk önüm hökmünde emele gelen birleşme önümlerini bölüp alyp bolýar

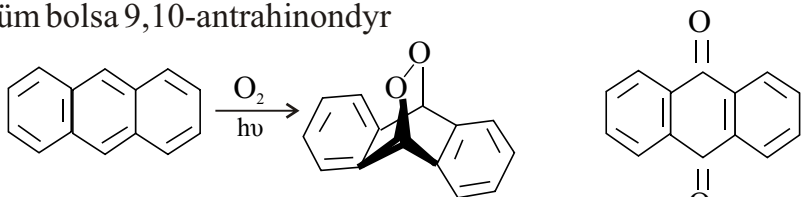


Ýokary temperaturada antrasen sulfirlenip 1- we 2-antrasen-sulfon kislotalary emele gelýär:



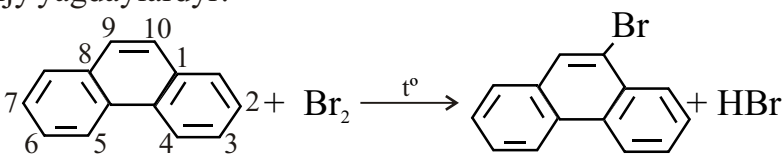
Antrasen katalizatorlaryň gatnaşmagynda aňsat gidrirlenip 9,10-digidroantraseni emele getirýär.

Antrasen örän aňsat okislenýär. Ýagtylykda kislorod bilen okislenmäniň ilkinji önümi durnuksyz fotooksiddir, ahyrky önüm bolsa 9,10-antrahinondyr

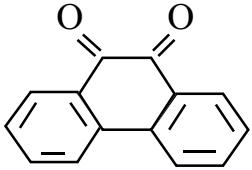


antraseniň fotooksidi 9,10-antrahinon

5. Elektrofil oruntutma reaksiýasynda fenantreniň täsirleşme ukyplylygy antraseniňkiden pesdir. Has işjeňlik görkezýän 9 we 10-njy ýagdaýlardyr:

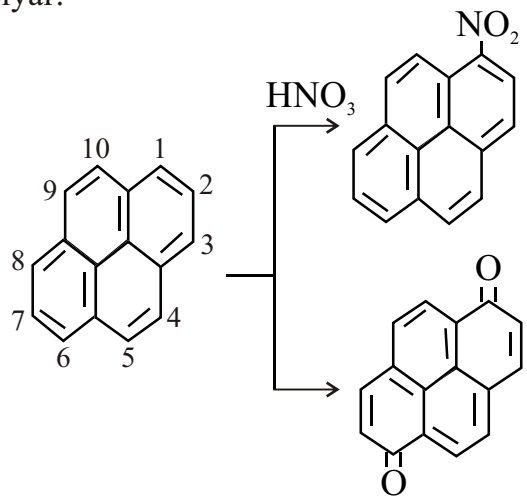


Fenantren okislenende fenantrenhinon alynýar:



fenantrenhinon

6. Piren aňsatlyk bilen elektrofil reaksiýasyna gatnaşýar (nitrirlenme, sulfirlenme, galogenlenme). Himiki häsiýetleri boýunça piren naftalini ýadyňa salýar, ýöne reaksiýa ukyplylygy ýokarydyr. Nitrirlenmede 1-nitropiren, okislenende bolsa 1,6-pirenhinon emele gelýär:



Ulanylyşy

Naftalin esasan ftal angidridiniň önümçiliginde ulanylýar. Naftaliniň önümleri bolan tetralin we dekalin lak-boýag önümçiliginde erediji hökmünde ulanylýar. Naftalinsulfonkislotalar we nitronaftalin boýag önümçiliginde ulanylýar. 9,10-antrahinon boýag almak üçin çig mal bolup hyzmat edýär.

Fenantreniň önümleri, esasan hem bölekleýin we doly gidrirlenen önümleri tebigy birleşmelerde (alkaloidler, steroidler) saklanýar.

Piren organiki boýaglary almakda ulanylýar.

Benzpiren kanserogen birleşmelere degişlidir. Ol zyýanly çiş, esasan hem deriniň rak keselini emele getirýär.

VI BÖLÜM

UGLEWODORODLARYŇ TEBIGY ÇEŞMELERI WE OLARYŇ GAÝTADAN IŞLENIŞI

Uglewodorodlaryň esasy çeşmeleri tebigy we ugurdaş gazlar, nebit, daş kömürdir.

Tebigatda organiki birleşmeleriň öwrülişikleri üznüksiz bolup geçýär. Eger öwrülişik howa ýetmezden bolýan bolsa, onda örän haýal, ugleroda baý önümler emele gelýär. Millionlarça ýyllaryň dowamynda gadymy ösumlik dünýäsinden şeýle ýol bilen daş kömür emele gelipdir. Daş kömür gury kowgy (kokslaşma) edilende emele gelen önümler dürli organiki birleşmeleri almak üçin gymmatly çig mal bolup hyzmat edýärler.

XX asyrda nebit we tebigy gaz daş kömür bilen bäsleşip başlady. Nebit gaýtadan işlenilende dürli uglewodorodlar alynýar. Olar diňe bir ýangyç hökmünde ulanylman, eýsem senagat organiki sintezi üçin hem çig maldyrlar.

Diýarymyz Türkmenistan uglewodorodlaryň çeşmelerine baýdyr. Türkmenistanda nebit häzirki wagtda esasan hem onuň günbatar böleginden alynýar. Bu ýerde nebit bilen ugurdaş gaz hem çykýar. Ýöne soňky wagtlarda günorta Ýolötende we şol ýerdäki Osman diýlip atlandyrylýan ýerlerde, Hazar deňziniň aşagynda hem nebitiň we gazyň gaty köp gorlarynyň üsti açyldy. Häzirki wagtda ol ýerler özleşdirilýär.

Türkmenistanda tebigy gazyň çykýan nokatlarynyň köplügi sebäpli ony ýedi sany iri gazly toparlara bölmek bolar. Olar Günbatar Türkmenistan, Merkezi Garagum, Böwrideşik-Hywa, Türkmenabat, Üňüz aňyrsy Garagum, Murgap, Garabil-Bathyz.

Türkmenistanyň çäginde Tüwergyrda, Uly Balkanda, Köýtendagda daş kömrüň çykýan ýerleri bar. Tüwergyr kömür käni

8* – sargyt 146

Türkmenistanyň günbatarynda Garabogaz kölden 60 kilometr çemesi gündogarda ýerleşýär. Bu ýerde Gapakly, Çaýyrly, Aman-bulak, Solakbent, Üçtagan, Çagyl ýaly onlarça kömürli känler bar. Tüwergyryň kömri galyňlygy 0,3 metrden 2 metre çenli bolan birnäçe gatlakdan durýar. Geçirilen gözleg-barlag işleri netijesinde Gyzylgaýa we Çagyl obalarynyň aralygynda 10 metre çenli galyňlykdaky kömür gatlaklarynyň barlygy anyklanyldy. Umuman, Tüwergyr sebitlerinde 2 milliard tonna çemesi kömür bar diýlip çaklanylýar.

Häzirki döwürde dünýä ýüzünde alynýan senagat organiki önümleriň -95%-i nebit bilen tebigy gaza daýanýar. Kömür, torf, agaç owuntgylary sarp edilýän çig malyň 5%-inden gowragyny öz içine alýar. Gazylyp alynýan nebitiň we onuň önümleriniň 5%-den gowragy himiki taýdan gaýtadan işlenilýär. Galan bölekleri dürli hili ýangyç hökmünde ýakylyp, netijede CO_2-niň ägirt köp mukdary (ýylda 20 mlrd.t.) howa çykarylýar.

6.1. Tebigy gaz

Tebigatda tapylyşy we düzümi. Biziň ýurdumyzda häzir tebigy gazyň gaty köp möçberde gorlary bardyr. Şeýle gymmatly ýangyjy biziň ýurdumyzda Saragt etrabynyň golaýyndaky Sowetabat, Döwletabat, Lebap welaýatyndaky Gaip, Ojak, Mary welaýatyndaky Şatlyk şäherçesi we Osman diýen ýerlerde gazyp alýarlar.

Ýangyç - energetiki toplumy senagat pudagynda esasy orny eýeleýär. Toplumy ösdürmegiň baş ugry Türkmenistanyň ägirt uly nebit-gaz mümkinçiliginiň nazara alynmagy bilen işlenilip taýýarlanyldy. Ol gözleg- burawlaýyş işleriniň möçberiniň artdyrylmagynyň, netijeliliginiň ýokarlandyrylmagynyň, ýangyjyň senagat gorlarynyň ösdürilmeginiň, täze ýataklaryň ulanylyşa girizilmeginiň, häzir hereket edýän ýataklarda gazyň çykarylyşyny dikeltmegiň we artdyrmagyň hasabyna çig mal binýadynyň saklanylmagyna, ösdürilmegine gönükdirlen çäreleriň toplumyny göz öňünde tutýar.

“Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry” Milli maksatnamasynda 2020-nji ýylda gazyň çykarylyşyny 240 mlrd kub metre çenli ýetirmek göz öňünde tutulýar.

Tebigy gazyň esasy düzüm bölegi metandyr. Onuň mukdary çykýan ýerine baglylykda 60-95%-e çenli ýetýär. Onuň düzüminde başgada etan, propan we butan bardyr. Şeýle kanunalaýyklyk bar, ýagny uglewodorodyň otnositel molekulýar massasy näçe ýokary bolsa, şonça-da tebigy gazda onuň mukdary azdyr.

Ulanylyşy. Tebigy gaz ýananda köp ýylylyk bölünip çykýar. Şonuň üçin gaz suw gyzdyryjy gazanlar, aýna eredýän, marten peçleri üçin energetiki taýdan netijeli we arzan ýangyç bolup hyzmat edýär.

Tebigy gazyň ýene bir ähmiýetli tarapy, ol hem himiýa senagaty üçin çig maldyr. Senagatda ony asetilen, etilen, wodorod, gurum, dürli plastmassalar, uksus kislotasy, boýaglar, däri-dermanlar we ş.m. almak üçin ulanýarlar.

6.2. Nebitiň ugurdaş gazlary

Tebigy gazlara nebitiň ugurdaş gazlary hem degişlidir. Tebigatda nebitiň ugurdaş gazlary nebitiň üst gatlagynda ýa-da basyş astynda nebitiň içinde erän görnüşinde duş gelýär. Tebigy gazlardan tapawutlylykda ugurdaş gazlarda metan az bolup, onuň deregine etan, propan, butan we ýokary molekulýar gurluşly uglewodorodlar köpdir. Ondan başga-da olaryň düzüminde beýleki tebigy gazlarda duşýan şol bir garyndylar bardyr. Olar nebit bilen birleşmeýän, ýagny kükürtwodorod, azot, asylly gazlar, suwuň bugy, kömürturşy gaz galyndylarydyr.

Öňler ugurdaş gazlary ulanmandyrlar we nebit gazylyp alnanda olary ýakypdyrlar. Häzirki döwürde olary ýygnap, ýangyç we himiýa senagaty üçin gymmatly çig mal hökmünde ulanýarlar. Amaly maksatlar üçin ugurdaş gazlary birnäçe düzüm böleklere bolýärler (*8-nji tablisa*).

8*

Nebitiň ugurdaş gazlarynyň häsiýetnamasy

Atlary	Düzümleri	Ulanylyşy
Gaz-benzin	Pentan, geksan we beýleki uglewodorodlaryň garyndysy.	Dwigatel çalt otlanar ýaly,benziniň düzümine goşulýar.
Propan-butan bölegi	Pentan we butanyň garyndysy.	Gysylan gaz görnüşinde ýangyç hökmünde ulanylýar.
Gury gaz	Düzümi boýunça tebigy gaza meňzeş.	C_2H_2, H_2 we beýleki birleşmeleri almak üçin hem ýangyç hökmünde ulanylýar.

Käbir ýagdaýlarda olary degişli uglewodorodlara (etan, propan, butan we ş.m.) çenli bölýärler, olardan doýmadyk uglewodorodlary (etilen, propilen we butadien) alýarlar. Alnan doýmadyk uglewodorodlardan bolsa öz gezeginde kauçuklar we plastmassalar alynýar.

6.3. Nebit

Tebigatda tapylyşy. Nebit gatlagy ýeriň jümmüşinde dürli çuňlukda ýerleşýär. Ol ýeriň aşagyndaky boş ýerleri doldurýar. Eger-de nebit gaz basyşy astynda saklanýan bolsa, onda ýeriň ýüzüne buraw boýunça çykýar.

Biziň ýurdumyz nebite baýdyr we häzirki hasaplamalara görä onuň gaty uly gorlary bardyr. Biziň döwletimizde nebitiň esasy çykarylýan ýeri Balkan welaýaty bolup, Goturdepe, Barsagelmez, Wyşka, Gamyşlyja, Gögerendag, Gumdag, Hazar nebitiň esasy ojaklarydyr, nebit şeýle-de günorta Ýolötendäki Osman ýatagyndan hem alynýar.

"Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry" Milli maksatnamasynda 2020-nji ýylda nebitiň çykarylyşynyň derejesini 100 mln. tonna çenli ýetirmek göz öňünde tutulýar.

Fiziki häsiýetleri. Nebit garamtyl-goňur reňkden gara reňke çenli, özboluşly ysly, ýagjymak suwuklykdyr. Ol suwdan ýeňildir we onda eremeýär diýen ýalydyr . Nebit uglewodorodlaryň garyndysydyr, şonuň üçin hem onuň belli bir gaýnamak temperaturasy ýokdur.

Nebitiň düzümi. Çykýan ýerine baglylykda nebitiň hil we mukdar düzümi dürlüdir. Meselem, goňşy döwletimiz Azerbeýjanyň nebiti halkaly parafinlere baý, ýöne doýan uglewodorodlar az. Emma Ferganadan (Özbegistan) çykýan nebitde doýan uglewodorodlar agdyklyk edýär. Permden (Russiýa) çykýan nebitde bolsa aromatiki uglewodorodlar köpdir. Biziň ýurdumyzda çykarylýan nebit parafin-naften görnüşe degişlidir. Aromatiki bölek bolsa azdyr.

Nebitiň gaýtadan işlenilişi we ondan alynýan önümler. Adatça nebitiň özi ulanylmaýar. Tehniki taýdan gymmatly önümler almak üçin ony gaýtadan işleýärler. Nebiti gaýtadan işlemekliginň ilkinji basgançagy kowgudyr (peregonka). Ugurdaş gazlar aýrylandan soň, kowgyny nebiti gaýtadan işleýän zawodlarda amala aşyrýarlar. Nebit kowgy edilende arassa nebit önümleri alynýar:

- ***benzin*** (gaýnama temperaturasy 40ºC-den 150-200ºC çenli) (uglewodorod düzümi C_5H_{12}-den $C_{11}H_{24}$ çenli);

- ***ligroin*** (gaýnama temperaturasy 120-240ºC çenli) (uglewodorod düzümi C_8H_{18}-den $C_{14}H_{30}$ çenli);

- ***kerosin*** (gaýnama temperaturasy 150-300ºC çenli) (uglewodorod düzümi $C_{12}H_{26}$-den $C_{18}H_{38}$ çenli);

- ***gazoýl*** - solýar ýaglary (gaýnama temperaturasy 300ºC -den ýokary);

Benzin fraksiýasyndan petroleýin efiri (gaýn. temp. 40-70ºC) alyp bolýar. Onuň düzümine ýeňil uçýan uglewodorodlar pentan we geksan girýär. Petroleýin efiri ýaglary we smolalary oňat eredýändir.

Galyndyda mazut bardyr. Mazut soňra ýene gaýtadan işlenilýär. Ony pes basyşda kowga sezewar edýärler we ýaglaýjy ýaglary alýarlar. Nebitiň käbir görnüşlerindäki mazutdan wazelin we parafin bölüp alýarlar. Mazutyň galyndysyna **gudron** diýilýär.

Nebitiň kowgusyny turba görnüşindäki peçden, rektifikasiýa sütünden we sowadyjydan ybarat bolan desga arkaly amala aşyrýarlar.

Peçde ýylan şekilli geçiriji ýerleşýär. Şonuň bilen yzygiderli nebit goýberilýär, şol ýerde bolsa 320-350ºC temperaturada gyzdyrylýar, soň suwuklyk we bug garyndysy görnüşinde rektifikasiýa sütüne barýar (polat silindrik görnüşli desga, beýikligi 40 m). Rektifikasiýa sütüniň içinde "jamjagazlar" ady bilen atlandyrylýan kesekese içi deşik germewler bar.

Nebitiň bugy sütüne berilýär we deşiklerden ýokary galýar, şonda olar haýal sowaýarlar we gysylýarlar. Az uçujy uglewodorodlar ilkinji jamjagazlara kondensirlenip, gazoýl fraksiýany emele getirýärler. Ýokarrakda kerosin, soňra ligroin ýygnanýar. Çalt uçýan uglewodorodlar bug görnüşinde sütünden çykýarlar we gysylýarlar, netije-de benzin emele gelýär. Benziniň belli bir bölegi yzyna sütüniň içini öllemek üçin berilýär. Nebitiň kowgusynyň esasy ýetmezçiligi benziniň çykymynyň azlygydyr (20% -den köp däl).

Nebit önümleriniň krekingi. Nebitiň düzümindäki uzyn zynjyrly uglewodorodlary dargadyp, benziniň çykymyny 65-70% çenli artdyryp bolýar. Şeýle hadysa kreking diýilýär. Nebitiň düzümindäki uglewodorodlaryň böleklenip, netije-de molekulasynda az sanly uglerod atomlaryny saklaýan uglewodorodlary emele getirmek hadysasyna *kreking* diýilýär. Meselem,

$$\underset{\text{geksadekan}}{C_{16}H_{34}} \rightarrow \underset{\text{oktan}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{okten}}{C_8H_{16}}$$

Emele gelen önüm ýene-de dargap bilýär:

$$\underset{\text{oktan}}{C_8H_{18}} \rightarrow \underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{buten}}{C_4H_8}$$

$$\underset{\text{butan}}{C_4H_{10}} \rightarrow \underset{\text{etan}}{C_2H_6} + \underset{\text{etilen}}{C_2H_4}$$

Kreking iki topara bolünýär:

1. Termiki kreking,
2. Katalitiki kreking.

Olar baradaky maglumatlar 9-njy tablisada berlendir.

9-njy tablisa

Termiki we katalitiki kreking

Termiki kreking	***Katalitiki kreking***
Uglewodorodlaryň molekulalarynyň bölünmegi ýokary temperaturada (470-550ºC) bolup geçýär. Bölünme hadysasy haýal geçýär, netijede uglerod atomlary şahalanmadyk uglewodorodlar emele gelýär. Termiki kreking netijesinde emele gelen benzinde, doýan uglewodorodlar bilen bir hatarda, örän köp doýmadyk uglewodorodlar hem saklanýar. Şeýle benzinler göni kowga garanyňda oňat ýanýarlar (detonirlenmä durnukly).	Uglewodorodlaryň molekulalarynyň bölünmegi pesräk temperaturada (400-500ºC) we katalizatoryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Termiki krekinge garanyňda katalitiki kreking çalt geçýär, hem-de şol wagtda diňe uglewodorodlaryň molekulalary bölünmek bilen çäklenmän, olaryň izomerleşmegi, ýagny şahalanan uglewodorodlaryň emele gelmegi hem bolup geçýär.
Termiki krekingden emele gelen benziniň düzümindäki doýmadyk uglewodorodlar aňsat okislenýärler we polimerleşýärler. Şonuň üçin şeýle benzinleri köp saklamak kyn, sebäbi olar durnuksyz. Olaryň şeýle ýetmezçiligini aýyrmak üçin olaryň düzümine antioksidantlar goşulýar.	Katalitiki krekingden emele gelen benziniň detonirlenmä durnuklylygy termiki krekingden hem ýokary, sebäbi olarda şahalanan uglewodorodlar bar. Katalitiki krekingde emele gelen benzinde doýmadyk uglewodorodlar az, şonuň üçin olarda okislenme we polimerleşme reaksiýa geçenok we saklamak kyn däl.

Termiki kreking 470-540ºC temperaturada we 4-6 MPa basyşda geçirilýär. Termiki krekinge ýokary temperaturada gaýnaýan nebit fraksiýalary, meselem mazut sezewar edilýär. Kreking erkin radikal mehanizm boýunça geçýär. Onuň netijesinde doýan we doýmadyk uglewodorodlar emele gelýär. Meselem:

$$R\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}R \rightarrow \underset{\text{radikallar}}{R\cdot + R\text{–}CH_2\text{–}CH_2\cdot}$$

$$2R\text{–}CH_2\text{–}CH_2\cdot \rightarrow \underset{\text{alken}}{R\text{–}CH{=}CH_2} + \underset{\text{alkan}}{R\text{–}CH_2\text{–}CH_3}$$

$$R \dashv CH_2{-}CH_2\cdot \rightarrow R\cdot + CH_2 = CH_2 \qquad R\cdot + R\cdot \rightarrow \underset{\text{alkan}}{R{-}R}$$

Organiki maddalaryň ýokary temperaturada ýeterlik howa berilmezden dargamagyna piroliz diýilýär. Ol 700ºC we ondan ýokary temperaturada bolup geçýär.

Nebitiň pirolizi netijesinde esasan doýmadyk uglewodorodlar (etilen, asetilen) we aromatiki uglewodorodlar (benzol, toluol, we ş.m.) emele gelýär.

Uglewodorod çig malyny çykarmagyň möçberlerini ep-esli artdyrmak babatda göz öňünde tutulýan çäreler nebiti gaýtadan işleýän pudagyň kärhanalaryny ösdürmegiň esasy ugurlaryny kesgitleýär. Munuň üçin köne önümçilik kuwwatlyklarynyň durkuny täzelemek bilen bir hatarda iň täze tehnologiki enjamlar bilen üpjün edilen häzirki zaman önümçiligiň gurluşygy göz öňünde tutulýar. Munuň özi çig nebitiň gaýtadan işlenişini artdyrmaga, çykarylýan önümiň görnüşini giňeltmäge, onuň hilini dünýä ölçegleriniň derejesine ýetirmäge we ýurdumyzyň eksport mümkinçiliklerini artdyrmaga ýardam berer.

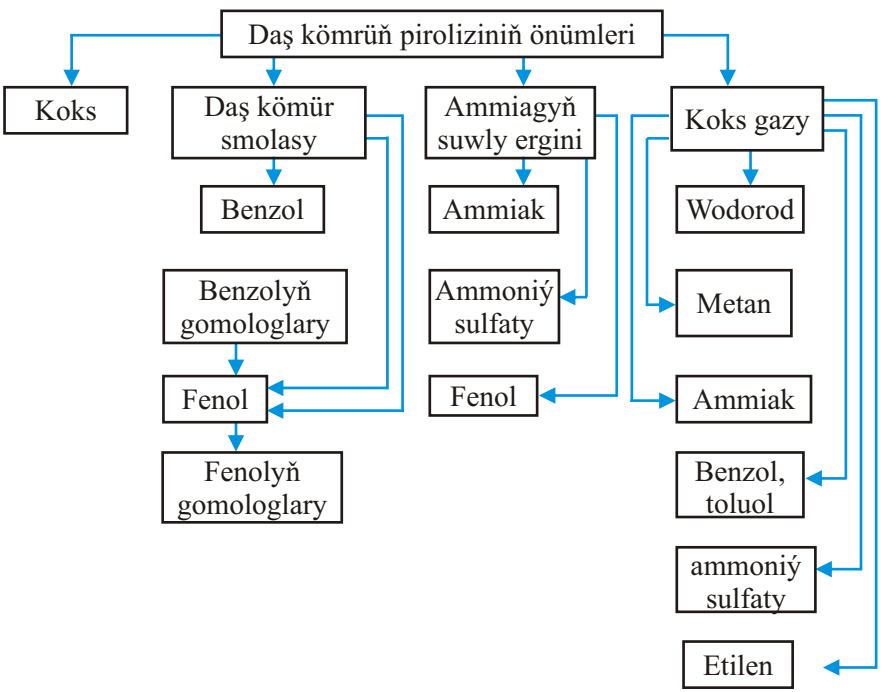
Türkmenbaşy şäherinde ýerleşýän nebiti gaýtadan işleýän zawodlaryň toplumynda çig nebiti gaýtadan işlemegiň kuwwatlylygyny 750 müň tonna artdyrmaga mümkinçilik berýän katalitiki riforming enjamy işe girizildi. Katalitiki kreking we katalitiki riforming enjamlarynyň işe girizilmegi bilen Türkmenistan ýokary hilli benzin bilen doly üpjün bolar. Çaklanylýan döwürde nebitiň günbatar ýataklaryndan we Gökdumalak ýatagyndan nebitiň iberilmeginiň hasabyna Seýdi şeheriniň nebiti gaýtadan işleýän zawodyny doly kuwwatlylygynda işletmek göz öňünde tutulýar.

Ulanylyşy. Nebitiň gaýtadan işlenilmegi netijesinde emele gelýän önümler dürli ýerlerde giňden ulanylýar. Benzin - köp mukdarda awiasiýa we awtomobil ýangyjy bolup hyzmat edýär. Ligroin - dizel dwigateller üçin ýangyçdyr. Ol lak boýag önümçiliginde erediji bolup hyzmat edýär. Onuň köp mukdaryny benzine öwürýärler. Kerosin - reaktiw we traktor ýangyjy hökmünde ulanylýar. Solýar ýaglary - motor ýangyjy we ýaglaýjy ýaglar hökmünde ulanylýar. Wazelin - lukmançylykda

ulanylýar. Parafinlerden ýokary karbon kislotalaryny alýarlar. Olar otluçöp, şem önümçiliginde ulanylýar. Gudrondan asfalt alýarlar. Mazutdan ýaglaýjy ýaglar we benzin alynýar. Nebitiň düzümindäki uglewodorodlardan plastmassalar, sintetiki süýümler, sintetiki kauçuk, spirtler, kislotalar, ýuwujy serişdeler, partlaýjy maddalar, sintetiki ýaglar we ş.m. alynýar. Nebitiň şeýle uly ähmiýetini göz öňünde tutmak bilen oňa "Gara altyn" diýilýär.

6.4. Koksohimiki önümçilik

Daş kömür uglewodorodlar alynýan esasy çig mallaryň biridir. Onuň üçin daş kömri kokslaşdyrýarlar. Şeýle usul bilen koksohimiki önümçilikde daş kömürden aşakdaky ýaly dört bölek önüm alýarlar.



Uglewodorodlary almaklygyň usullarynyň biri daş kömri kokslamakdyr. Senagatda kokslama geçirilende peji kömürden

dolduryarlar we ýeterlik howa berilmezden 900-1000^{0}C temperaturada gyzdyryarlar. Gyzdyrmaklyk 14 sagat töweregi dowam edýär. Düzümindäki organiki maddalar haýallyk bilen dargap, uçujy önümleri emele getiryärler, olar bolsa gaz ýygnaýja düşüp, daş kömür smolasyna öwrülýärler. Ondan bolsa benzolyň gomologlaryny, fenoly we beýleki önümleri alýarlar. Şol gaz fraksiýanyň 1m^{3}-ynda 30 g benzol, 10 g toluol bar. Gaz ýygnaýjyda smola bilen bir hatarda suw hem kondensirlenýär. Kondensirlenen suwda ammiak, kükürtwodorod, fenol we beýleki önümler ereýärler. Koks gazyny sowadýarlar we smolany aýyrmak üçin elektrosüzgüçlerden geçiryärler. Soňra kondensirlenmedik gazdan ammiagy we benzoly bölüp alýarlar. Ammiagy bölüp almak üçin gazy kükürt kislotasynyň ergininiň içinden geçiryärler we ammoniý sulfatyny (azot dökünini) alýarlar. Arassalanan gazy senagatda we hojalykda ýangyç hökmünde ulanýarlar. Emele gelen koksy peçden çykaryp wagonlara guýýarlar, ol ýerde suw bilen sowadýarlar, soňra domna peçlerinde ulanmak üçin metallurgiýa zawodlaryna ugradýarlar.

UGLEWODORODLARYŇ GALOGENLI ÖNÜMLERI

7.1.Galogenli alkanlar

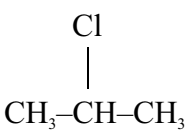
Häzire çenli biz ugleroddan we wodoroddan emele gelen organiki birleşmelere, ýagny uglewodorodlara seretdik. Indi bolsa şol uglewodorodlaryň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregini dürli hili atomlar toplumy tutan organiki birleşmelere seredeliň. Şeýle görnüşli birleşmeleriň hataryna galogenli önümler degişlidir.

Bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregine galogen atomlaryny (F, Cl, Br, I) tutduran uglewodorod birleşmelerine galogenli önümler diýilýär. Uglewodorodlaryň tebigatyna, galogenleriň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine, galogenleriň hiline we sanyna görä galogenli önümler köpdürlidir. Galogenleriň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä galogenli önümleri üç topara bölýärler:

1. Birlenji galogenli önümler. Meselem,

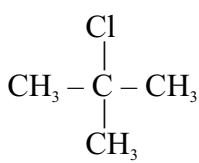
$CH_3–CH_2–Cl$ - hloretan

2. Ikilenji galogenli önümler. Meselem,



- 2-hlorpropan

3. Üçülenji galogenli önümler:



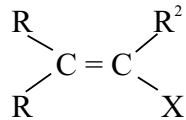
2-metil – 2-hlorpropan

Uglewodorodlaryň tebigatyna görä galogenli önümler aşakdaky toparlara bölünýärler:

- Galogenli alkanlar (C (sp^3) galogen):

$R_3C–X$ (X=F, CI, Br, I)

- Galogenli alkenler (C (sp^2) galogen):

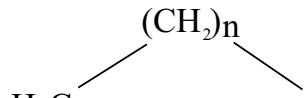


X=galogen

- Galogenli alkinler (C (sp) galogen):

$R–C \equiv C–X$ X=galogen

- Galogenli halkaly alkanlar:



n=1, 2… X=galogen

- Galogenli arenler:

Ar–X X=galogen

Galogenleriň hiline görä olar ftor-, hlor-, brom-, ýodly uglewodorod birleşmelerine bölünýärler. Galogen atomlarynyň sanyna görä bolsa mono-, di-, tri- …, poligalogenli alkanlara, pergalogenli alkanlara (ähli wodorod atomlarynyň deregine galogen tutduran uglewodorod birleşmelerine pergalogenli alkanlar diýilýär, ýagny C_nX_{2n+2}) bölünýärler.

Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Uglewodorodlaryň galogenli önümleri adaty temperaturada reňksiz gaz ýa-da özboluşly süýjümtik ysly suwuklykdyrlar. Käbir poligalogenli önümler reňksiz kristallar, poliýodly birleşmeler bolsa sary reňklidirler *(10-njy tablisa)*.

Käbir galogenli önümler we olaryň ereme we gaýnama temperaturalary

Galogenli uglewodorodlar	Gaýnama temperaturasy, ºC	Ereme temperaturasy, ºC	Atlary
CH_3F	–78,6	–141,8	metilftorid (ftormetan)
CH_3Cl	–24,2	–141,8	metilhlorid (hlormetan)
CH_3Br	3,6	–93,6	metilbromid (brommetan)
CH_3I	42,5	–66,1	metilýodid (ýodmetan)
CH_3-CH_2Cl	12,2	–138,7	etilhlorid (hloretan)
CH_3-CH_2Br	38,2	–119	etilbromid (brometan)
CH_2Cl_2	40,1	–96,7	metilenhlorid (dihlormetan)
$CHCl_3$	61,3	–63,5	hloroform (trihlormetan)
CCl_4	76,8	–22,8	dörthlorlyuglerod (tetrahlormetan)
CHI_3	210	119	ýodoform (triýodmetan)

Uglewodorodlaryň galogenli önümleriniň gaýnamak temperaturalary galogeniň atom massasynyň, galogen atomlarynyň sanynyň, uglerodyň sanynyň artmagy bilen ýokarlanýar.

Galogen atomlarynyň elektrootrisatelligi (EO) uglerod atomynyňkydan uly, şonuň üçin elektron dykyzlyk galogen atomyna tarap süýüşýär we atomlarda effektiw zarýadlar ýüze çykýar. Meselem,

$H_3C^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$, umumy görnüşde şeýle ýazyp bolar:

hlormetan

$R \rightarrow {}^{\delta+}CH_2 \rightarrow X^{\delta-}$ X=F, Cl, Br, I

Uglerod bilen galogeniň arasyndaky baglanyşyklaryň energiýasy galogeniň tebigatyna baglydyr. Iň berk baglanyşyk C–F, iň gowşagy bolsa C–I.

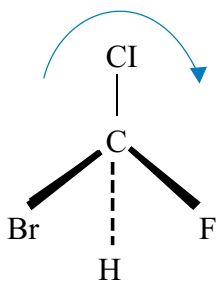
Monogalogenli önümlerdäki uglerod bilen galogeniň arasyndaky baglanyşygyň polýarlylygyny olaryň dipol momentleriniň ululygy subut edýär *(11-nji tablisa)*.

11-nji tablisa

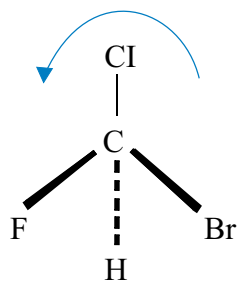
Galogenli alkanlardaky C–X baglanyşygyň käbir häsiýetleri

Baglanyşyk	Baglanyşygyň energiýasy, Kj/mol	Dipol momenti μ, CH_3–X	Baglanyşygyň uzynlygy, nm
C–F	443	1,81	0,141
C–CI	328	1,83	0,176
C–Br	279	1,79	0,191
C–I	240	1,60	0,210

Galogenli alkanlar molekulalarynda asimmetriki uglerod atomyny saklap bilýär. Meselem,



R -bromftorhlormetan



S-bromftorhlormetan

Alnyş usullary. Uglewodorodlaryň galogenli önümlerini dürli usullar arkaly alýarlar. Şolaryň arasyndaky esasy alnyş usul hem uglewodorodyň göni galogenirlenmegidir. Alkanlary göni ftorlamak amaly taýdan mümkin däl, reaksiýa netijesinde köp ýylylyk bölünip çykýar (C-F baglanyşygyň emele gelmek energiýasy uly), netijede käwagtlar reaksiýa partlama bilen gutarýar. Şonuň üçin alkanlary ftorlamak üçin ýörite şertler gerek, meselem, ftoryň konsentrasiýasyny azot bilen gowşadýarlar, reaksiýanyň ýylylygyny aýyrar ýaly ýörite mis torlary goýulan, ýöriteleşdirilen reaktorlary ulanýarlar. Ftor geçirijiler hökmünde me-

tallaryň ftoridleri ulanylýar (CoF_2, AgF, MnF_2, we başg.). Şeýle edilende perftoralkanlar, ýagny ähli wodorod atomlarynyň deregine ftor oturan ftorly alkanlar alynýar. Meselem,

$$C_2H_6 + 3F_2 \xrightarrow{CoF_2} \underset{\text{geksaftoretan}}{C_2F_6} + 3H_2$$

Monoftorly önümleri we uglewodorod zynjyrynyň bellenilen ýerinde oturan ftorly önümleri çalyşma reaksiýanyň kömegi bilen degişli hlor-, brom- we ýodly önümlerden alýarlar. Monoftorly önümleri almak üçin, has amatlysy, ýodly önümlerini kümüşiň ftoridine täsir etdirmeli.

Bir uglerod atomynda iki ftor saklaýan diftorly önümleri ketonlardan alyp bolýar:

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ \quad C{=}O \\ R^1 \diagup \end{matrix} + CF_4 \rightarrow \begin{matrix} R \diagdown \\ \quad CF_2 \\ R^1 \diagup \end{matrix} + SOF_2$$

1,1,1-triftorly önümleri dörtftorly kükürdi karbon kislotalaryna täsir etdirip alýarlar:

$$RCOOH + 2SF_4 \rightarrow RCF_3 + 2SOF_2 + HF$$

Hlorly önümleri almak üçin alkanlary ultramelewşe (UM) şöhläniň ýa-da temperaturanyň täsirinde hlorlaýarlar.

UM şöhläniň täsirinde metan bilen hloryň ekwimolýar garyndysy partlaýar. Şonuň üçin UM lampalar bilen reaktorlarda hlorlamaklykda alkanlar artyk alynýar. Reaksiýa erkin radikal mehanizmi boýunça geçýär. Muňa biz alkanlaryň himiki häsiýetlerinde seredipdik. Bromlamada temperatura bilen UM şöhle ulanylýar. Metan, etan az bromlanýar. Geksan, geptan we beýleki alkanlar UM şöhläniň täsirinde gaýnadylanda bromlanýarlar. Meselem,

$$C_6H_{14} + Br_2 \xrightarrow{t^o,\ C,\ h\upsilon} C_6H_{13}Br + HBr$$

Alkanlary göni ýodlamak mümkin däldir. Ýoduň bir atomyny saklaýan ýodly önümleri degişli hlorly önümlere natriý ýodidini (aseton ergininde) täsir etdirip alyp bolýar. Natriniň ýodidi asetonda ereýär, natriniň hloridi bolsa eremeýär (Finkelşteýn):

$$RCI + NaI \rightarrow RI + NaCI$$

Beýleki alnyş usullary

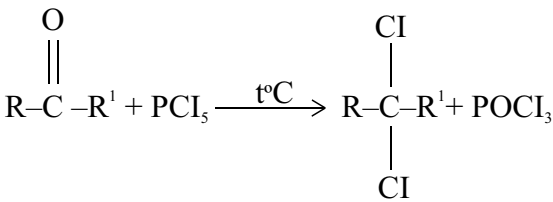
1. Spirtlerden alnyşy

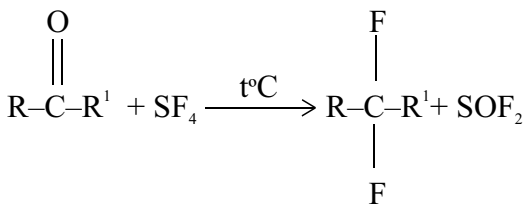
Spirtlerdäki gidroksil toparlary galogene çalşyryp uglewodorodlaryň galogenli önümleri alynýar:

$$ROH + HX \rightarrow RX + H_2O$$
$$3ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + P(OH)_3$$
$$ROH + PCI_5 \text{ (ýa-da } PBr_3) \rightarrow RCI + HCI + POCI_3$$

R-alkil radikal; X= CI, Br, I.

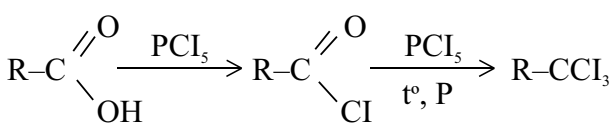
2. Aldegidlerden we ketonlardan alnyşy. Bu reaksiýa PCI_5, PBr_5 ýa-da SF_4 bilen aldegid we ketonlardan gyzdyrylanda amala aşýar:



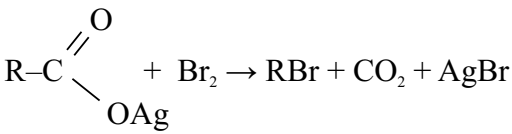


R^1=H ýa-da alkil, aril radikallar.

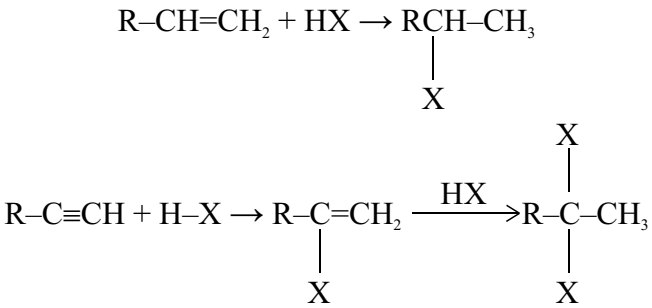
3. Karbon kislotalaryndan alnyşy. PCI_5 –iň täsir etmeginde karbon kislotalary hlorangidridlere öwrülýärler. Emele gelen hlorangidridler gyzdyrylanda we basyşda trihlorly önümler alynýar:



Karbon kislotalarynyň duzlaryny bromlap we hlorlap alyp bolýar:



4. Alkenlerden we alkinlerden alnyşy. Galogenwodorodlar we galogenler alkenler we alkinler bilen birleşme reaksiýasynyň netijesinde galogenli önümleri emele getirýär:



bu ýerde X=Hal

Himiki häsiýetleri. Uglewodorodlaryň galogenli önümleri üçin ýokary reaksiýa ukyplylyk mahsusdyr:

1. Metallar bilen reaksiýasy:

2. Nukleofil reagentler bilen reaksiýasy.

Uglewodorodlaryň galogenli önümleri nukleofil reagentler bilen oruntutma reaksiýasyna girýärler. Netijede, galogenleriň ornuny nukleofil reagentler tutýar. Umumy görnüşde bu reaksiýany şeýle aňladyp bolar:

9* – sargyt 146

$$R–\overset{\delta+}{C}H_2–\overset{\delta-}{X} + \overset{-}{Nu}: \rightarrow R–CH_2–Nu + \overline{X}:$$

Bu reaksiýa doýan uglerod atomynda nukleofil oruntutma diýilýär we S_N diýip belgilenýär (S-iňlis sözünden ***substitution*** – oruntutma, N-nukleofil). Nukleofil agent Nu hökmünde anion we iň bolmanda bölünmedik bir jübüt elektron saklaýan bitarap molekula (Lýuisiň esaslary) hyzmat edip biler, meselem:

Nu=H_2O, ROH, H_2S, RSH, NH_3, NR_3, OH^-, OR^-, SH^-, SR^-, Hal^-, CN^-, NO_2, $RCOO^-$ we ş.m.

Ornytutulan X toparyň (“gidýän topar” diýilýär) adatça elektrootrisatelligi ýokary bolýar we anion hem-de zarýadlanmadyk molekula görnüşinde gidýär:

X=Hal, OH, OR, OSO_2R, OSOR, NR_3, SR_2 we ş.m.

Köp ýagdaýlarda nukleofil oruntutma reaksiýalarynyň nukleofil bölünme bilen bäsleşýändigini bellemek zerurdyr. Nukleofil reagent diňe položitel zarýadlanan uglerod atomy bilen täsirleşmän, X-ýagdaýdaky wodorod atomy bilen hem täsirleşip, wodorody proton görnüşinde bölüp aýyrýar. Nukleofil bölünme $\mathbf{E_N}$ diýlip bellenilýär.

Nukleofil oruntutma we bölünme reaksiýalary iki hili mehanizm boýunça geçip bilýär:

1) Birinjide reaksiýa şeýle geçýär:

$$\left.\begin{array}{l} RX \rightarrow R^+ + X^- \\ R^+ + Nu– \rightarrow RNu \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Ilki bilen C–X baglanyşyk monomolekulýar dissosirlenip karbkation emele getirýär, soňra ikinji basgançakda emele gelen karbkation nukleofil reagent bilen täsirleşýär.

2) Ikinji ýagdaýda nukleofil reagent bilen baglanyşygyň emele gelmegi we gidýän topar bilen baglanyşygyň üzülmegi bir wagtda amala aşýar:

$$RX + Nu^- \rightarrow [X^{\delta-}\ldots.R\ldots.Nu^{\delta'-}] \rightarrow RNu + X^- \qquad (2)$$

Adatça reaksiýanyň tizligini iň haýal geçýän basgançak kesgitleýär, başgaça oňa tizlik kesgitleýän ýa-da limitirleýji basgançak diýilýär.

(1) deňleme boýunça iň haýal geçýän basgançak karbkationyň (R^+) emele gelmegidir. Şeýle ýagdaýda tizlik kesgitlenýän basgançakda nukleofil gatnaşmaýar (ýöne ikinji – çalt geçýän basgançakda gatnaşýar).

Reaksiýany birinji tertipli deňleme boýunça ýazyp bolar. Bu ýagdaýda reaksiýanyň tizligi nukleofiliň tebigatyna-da, konsentrasiýasyna-da bagly däldir:

$$\nu = k[RX]$$

Şeýle ýagdaý üçin nukleofil oruntutma reaksiýasy $\mathbf{S_{N1}}$ diýlip bellenilýär (S-oruntutma, N-nukleofil, 1-monomolekulýar). Başgaça aýdanymyzda monomolekulýar nukleofil oruntutma reaksiýasy diýilýär.

(2) deňleme boýunça limitirleýji (tizlik kesgitleýän) basgançak aralyk kompleksiň ($[X^{\delta-}\ldots R\bullet\bullet\bullet Nu^{\delta'-}]$) emele gelmegidir. Eger şeýle bolsa, onda tizlik kesgitleýän basgançakda S_{N1} –den tapawutlylykda Nu reagent gatnaşýar. Bu ýagdaýda reaksiýa jemi ikinji tertipli (substrat boýunça birinji tertipli, nukleofil boýunça-da birinji tertipli) bolýar:

$$\nu = k[RX][Nu^-]$$

Nukleofil hökmünde eredijiniň molekulasy hyzmat edýän ýagdaýynda nukleofiliň konsentrasiýasy täsirleşme geçýän halatynda üýtgemeýär diýen ýaly, şonda deňleme birinji tertipli bellenilýär:

$$\nu = k[Sol][RX^-] = R^1[RX]$$

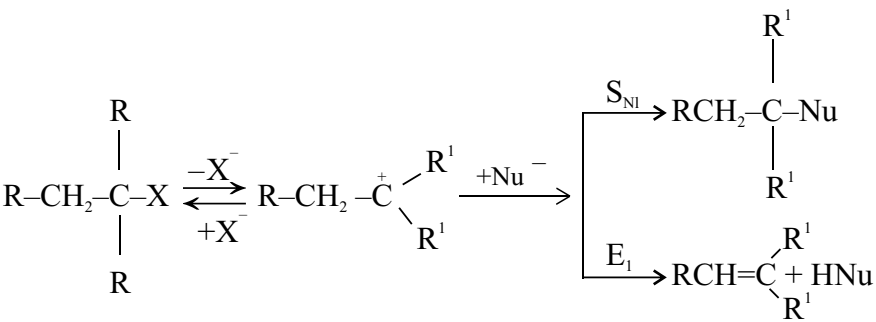
Şeýle reaksiýalarda tizlik nukleofiliň tebigatyna ýokary derejede baglydyr. Meselem, 25ºC-de etil spirtinde $C_4H_9Br + Nu^- \rightarrow$reaksiýada $Nu^- = C_6H_5O^-$ bolanlygyndan $Nu^- = C_6H_5S^-$-e geçilende tizlik 1300 gezek artýar.

9*

Şeýle ýagdaýly nukleofil oruntutma reaksiýalar S_{N2} diýlip bellenilýär (S-oruntutma, N-nukleofil, 2-bimolekulýar). Başgaça aýdanymyzda bimolekulýar nukleofil oruntutma reaksiýasy diýilýär.

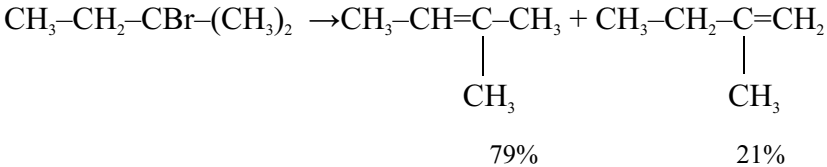
Birlenji gurluşly $R–CH_2–X$ birleşmelerde köplenç bimolekulýar nukleofil oruntutma (S_{N2}) täsirleşmesi, üçülenji gurluşly $R_3C–X$ birleşmelerde bolsa, monomolekulýar nukleofil oruntutma (S_{N1}) reaksiýasy geçýär (galogenalkanlar R–X-de hem şeýle ýagdaý).

Eger karbkationyň kation merkeze ýakyn α-ýagdaýynda C–H baglanyşyk bolsa, onda oruntutma reaksiýasy bilen bir hatarda nukleofil bilen wodorod atomy goparylyp, bölünme önümide emele gelýär. Şonuň üçin oruntutma reaksiýasy bilen bölünme reaksiýasy hemişe bäsleşýär:



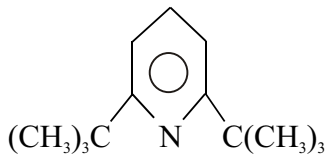
(E-***elimination*** - bölünme).

E_1 – reaksiýada köp ornytutulan olefin artyk emele gelýär (Zaýsewiň düzgüni):



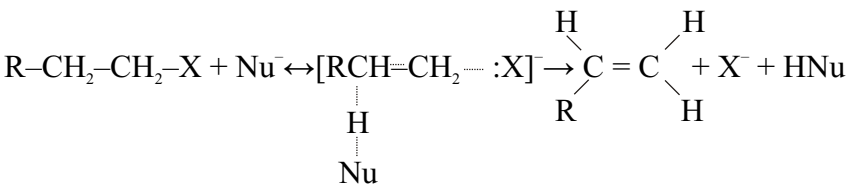
S_{N1} we E_1 reaksiýalaryň netijesinde emele geljek önümleriň gatnaşygyna köplenç meňzeş faktorlar täsir edýär, sebäbi ikisi

üçin hem karbkation deň emele gelýär. Käbir ýagdaýlarda önümleriň gatnaşygy üýtgäp bilýär. Mysal üçin nukleofiliň göwrümi uly bolanda bölünme önüm köp bolýar. Eger nukleofil steriki sebäplere görä karbkationyň C-atomy bilen baglanyşyk emele getirip bilmese, meselem, Nu=2,6-di-üçülenji-butilpiridin bolsa, onda



bölünme önüm ýeke-täk bolar.

S_{N2} reaksiýalarda-da E_2 reaksiýalar bäsleşýär. E_2 üçin geçiş ýagdaýy şeýledir:



Birnäçelerine seredeliň:

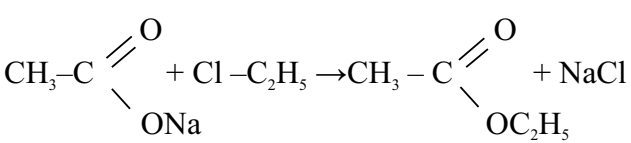
a) Gidroliz:

$$RCH_2Cl + H_2O \rightarrow RCH_2OH + HCl$$

b) Ýönekeý efirleriň alnyşy:

$$C_2H_5Cl + NaO{-}C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{dietilefir}}{C_2H_5{-}O{-}C_2H_5} + NaCl$$

ç) Çylşyrymly efirleriň alnyşy:



natriý asetaty

etilasetat

d) Sianidleriň alnyşy:

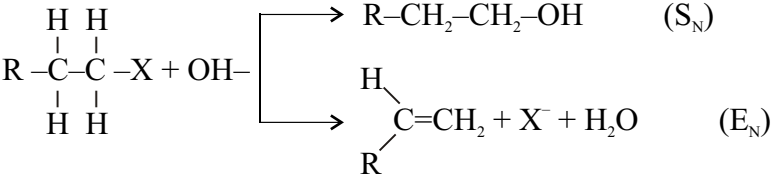
$C_2H_5Cl + NaCN \rightarrow C_2H_5CN + NaCl$ we ş.m.

e) Ýodlyuglewodorodlaryň alnyşy:

$RCH_2X + NaI \rightarrow RCH_2I + NaX$

Beýleki nukleofil reagentleri ulanyp, nukleofil oruntutma reaksiýalarynyň sanyny ep-esli artdyryp bolar. Ähli S_N –reaksiýalar alkil topary organiki molekula girizmek bilen gutarýar. Şonuň üçin uglewodorodlaryň galogenli önümlerine *alkilirleýji reagentler* diýilýär.

3. Galogenli alkanlardan galogen atomynyň aýrylyp doýmadyk birleşmeleriň emele gelişi. Galogenli alkanlardan galogen atomynyň bölünip aýrylmagy nukleofil oruntutma reaksiýasynyň bäsleşikli geçýän reaksiýasydyr. Ony umumy görnüşde şeýle görkezip bolar:



Mysal hökmünde aşakdaky reaksiýany getirip bolar:

$CH_3–CH_2–Cl + NaOH\ (kons.) \rightarrow \underset{\text{etilen}}{CH_2 = CH_2} + NaCl + H_2O$

Ulanylyşy. Galogenli önümler senagatda we durmuşda giňden ulanylýar. Käbirleriniň ulanylyşyna seredeliň.

Hlormetan (CH_3CI), bu gaz halyndaky madda bolup, sowadyjy enjamlarda ulanylýar (freon-40).

Hloretan (C_2H_5CI) aňsat bugarýan suwuklyk bolmak bilen, tetraetilgurşuny almakda hem-de lukmançylykda ulanylýar.

Hloroform ($CHCl_3$) oňat erediji. Ol ýaglary, kauçugy, smolalary eretmek üçin hem-de freonlary almakda giňden ulanylýar.

Tetrahlormetan (CCl_4) oňat eredijileriň biridir. Ol senagatda freonlary (sowadyjylary) almak üçin giňden peýdalanylýar. Ýöne ol zäherli, ýanmaýar.

Freonlar (hladonlar) - bular ftorhlorly alkanlar bolup, sowadyjy maşynlara (kondisionerlere, holodilniklere) guýulýar. Freonlaryň birnäçe görnüşleri bardyr. Meselem,

CCl_3F - F 11 $CHClF_2$ - F 22 we başg.

trihlorftormetan hlordiftormetan

CCl_2F_2 - F 12

dihlordiftormetan

7.2. Galogenli alkenler we galogenli arenler

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Galogenli alkenler we galogenli arenler özboluşly reňksiz gaz ýa-da suwuk maddalardyr. Suwda eremeýärler *(12-nji tablisa)*.

12-nji tablisa

Käbir galogenli alkenleriň we galogenli arenleriň fiziki hemişelikleri

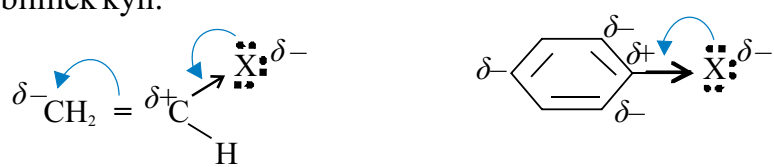
Galogenli uglewodorod	Erem. temp., ºC	Gaýn. temp., ºC	d_4^{20}	n_D^{20}
$CH_2=CH–Cl$	–153,8	–13,8	0,973 (–150ºC)	–
$CH_2=CH–Br$	–137,8	15,8	1,5286 (110ºC)	–
$CCl_2=CH–Cl$	–86,4	87,2	1,4650	1,477
$CH_2=C(Cl)–CH_2$	–	59,4	0,9585	1,458
C_6H_5Cl	–45,6	131,7	1,1063	1,5248
C_6H_5Br	–30,6	156	1,495	1,5572
C_6H_5I	–31,3	188,4	1,832	1,6214

Galogenli alkenleriň we galogenli arenleriň dipol momentleri galogenli alkanlaryňkydan kiçidir. Ol bolsa C(sp^2)–X baglanyşyklaryň polýarlylygynyň pesligini görkezýär:

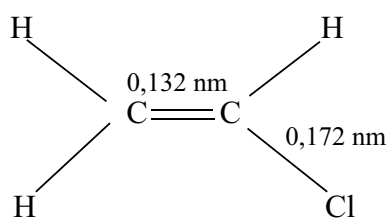
	μ–10^{30}, Kl·m	μ, D
CH_3–CH_2–Cl	6,68	2,0
CH_2=CH–Cl	4,81	1,44
C_6H_5Cl	5,28	1,58

Baglanyşygyň polýarlylygynyň peselmegi uglerod atomynyň sp^3 gibridleşmeden sp^2 gibridleşmä geçmegindedir, sebäbi ol uglerod atomynyň elektrootrisatelliginiň artmagyna we galogen atomyndaky bölünmedik jübüt elektronlaryň arenlerdäki ýada alkenlerdäki π-baglanyşyga täsir etmegine getirýär. Galogeniň atomy $+M$ effekti ýüze çykarýar:

Şol bir wagtyň özünde σ-baglanyşyklar boýunça güýçli elektronoakseptor induktiw (–I) effekt täsir edýär. Şonuň üçin σ we π-baglanyşyklar boýunça effektleriň jemini hil taýdan öňünden bilmek kyn:

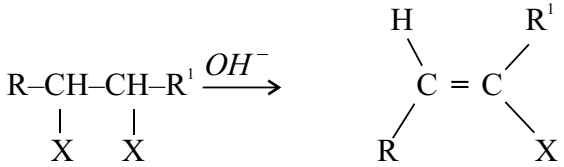


C (sp^2)–X baglanyşyklaryň uzynlygy C (sp^3) –X-den gysgadyr.



Alnyş usullary

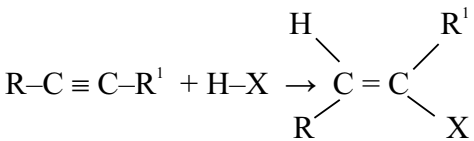
1. Galogenli alkenleri 1,2-digalogenli alkanlardan galogenowodorodlary aýryp alyp bolýar:



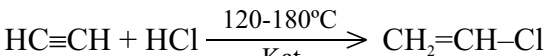
OH^- = aşgar, X=galogen (F, Cl, Br, I).

Senagatda gaz fazada, 400-500ºC temperaturada dihloretan degidrohlorlanýar we winilhlorid alynýar.

2. Alkinlere galogenowodorodlar täsir etdirilende galogenli alkenler emele gelýär:

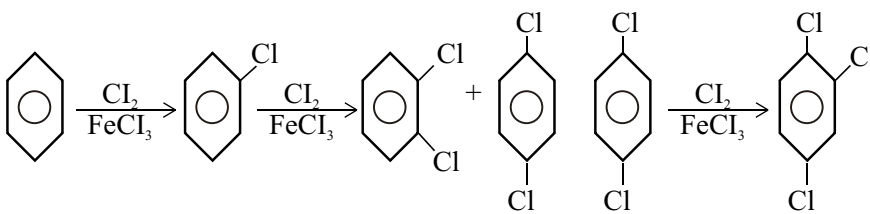


Şu usul boýunça senagat möçberinde köp mukdarda winilhlorid alynýar. Meselem, senagatda asetilene hlorowodorod birleşdirip (gaz fazada, katalizator hökmünde işjeňleşdirilen kömür bilen $HgCl_2$ ulanylýar) winilhloridi alýarlar:

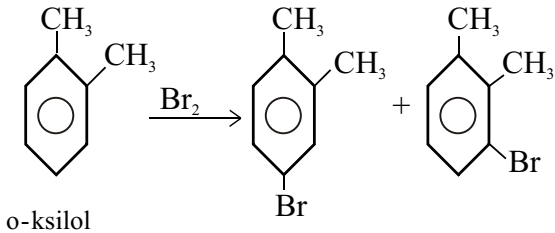


3. Galogenli arenleriň esasy alnyş usuly arenleri göni galogenlemekdir (ftorarenleri şeýle ýol bilen alyp bolmaýar).

Arenleri göni hlorlama örän aňsat geçýär. Benzol hlorlananda hlorbenzol, dihlorbenzol, trihlorbenzol alynýar:

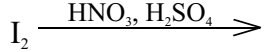


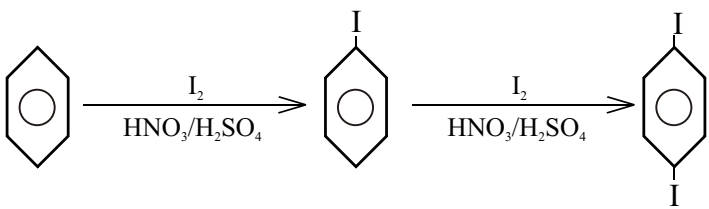
Senagat möçberinde-de hlorbenzoly ady agzalan usul boýunça, ýagny benzoly demir owuntgysynyň gatnaşmagynda, 75-85ºC-de hlorlap alýarlar. Toluol, ksilollar, bifenil, naftalin aňsat hlorlanýar. Arenleri bromlamaklyk hlorlamakdan kyndyr (katalizator Fe, $FeBr_3$, I_2):



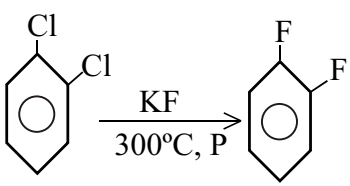
o-ksilol

Ýoduň täsirleşmä girmek ukyplylygy beýleki galogenleriňkiden pes. Şonuň üçin arenleri göni ýodlamak üçin ýörite şertler gerek. Okislendirijileriň (HIO_3, $HNO_3 + H_2SO_4$, H_2O_2 we ş.m.) gatnaşmagynda arenler ýodlanýarlar. Okislendirijiler ýody I^+ kationa öwürýärler, ol bolsa güýçli elektrofil reagentdir:





4. Arenlerdäki başga toparlary galogene çalşyp galogenarenleri alyp bolýar. Bu usul esasan hem ftorarenleri almak üçin ulanylýar:



Himiki häsiýetleri. Galogenli alkenler we galogenli arenler üçin reaksiýalaryň iki görnüşi, ýagny uglerod-galogen baglanyşyk boýunça oruntutma we uglewodorod galyndysynda birleşme, polimerleşme, bölünme, oruntutma häsiýetlidir.

1. Oruntutma reaksiýasy. Galogen atomynyň deregine wodorod oturtmaklyk kyn amala aşýar. Ni, Pd katalizatorlarynyň gatnaşmagynda galogenli alkenlerde ilki bilen ikili baglanyşyk wodorod bilen doýurylýar, soňra galogen atomy çalşyrylýar. Galogenli arenlerde (ýodarenler degişli däl) bu reaksiýa kyn amala aşýar.

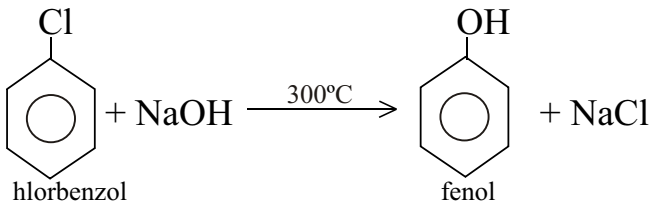
Galogenalkenler polimerleşme reaksiýasynda işjeň aşgar metallary tarapyndan inisiirlenýärler. Magniý tetragidrofuran (TGF) ergininde galogenli alkenler bilen täsirleşýärler:

$$CH_2=CH-Cl + Mg \xrightarrow{TGF} CH_2=CH-MgCl$$

Galogenli arenler hem magniý bilen täsirleşýärler:

$$C_6H_5-Br + Mg \xrightarrow{ROR^{\cdot}} C_6H_5MgBr$$

Galogenli alkenler we galogenli arenler nukleofil reagentler bilen hemişe kyn täsirleşýärler. Galogenli arenler nukleofil reagentler bilen diňe temperatura 200ºC-dan ýokary bolanda täsirleşýärler:



2. Uglewodorod galyndysynda geçýän reaksiýalar. Galogenli alkenler galogenleri, galogenowodorodlary we beýleki elektrofil reagentleri birleşdirýärler:

$$CH_2=CH-X + X_2 \rightarrow CH_2X-CHX_2$$

$$CH_2=CH-X + HX \rightarrow CH_3CHX_2$$

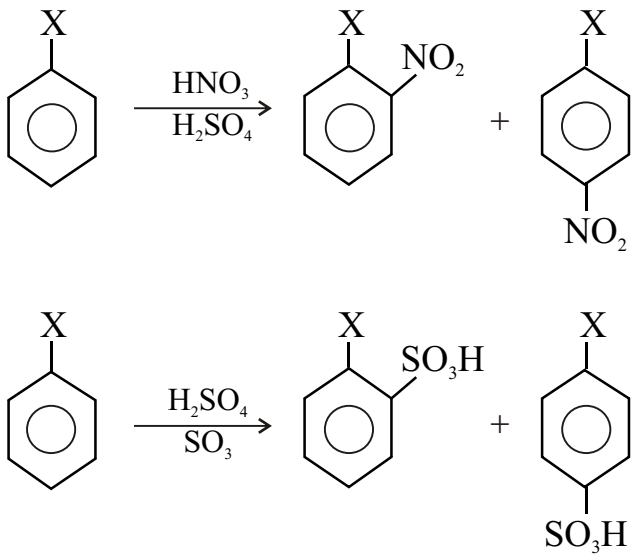
X=galogen.

Inisiatorlaryň ýa-da katalizatorlaryň gatnaşmagynda galogenli alkenler aňsat polimerleşýärler:

$$(n+2)\ CH_2=CH-Cl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-[-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-]_n-CH=CH-Cl$$

hlorlywinil — poliwinilhlorid

Galogenli arenler üçin elektrofil oruntutma reaksiýasy mahsusdyr (nitrirleme, sulfirleme, galogenirleme):



X=galogen

Käbir wekilleriniň ulanylyşy

Winilhlorid ($CH_2=CHCl$) köp mukdarda alynýar. Ol senagatda, ýeňil polimerleşýänligi üçin giňden ulanylýar. Ondan poliwinilhlorid alynýar.

Dihlordifeniltrihlormetilmetan (DDT). Köp ýyllap ony oba hojalygyna zyýan berýän mör-möjeklere garşy giňden ulandylar. Soňky ýyllarda onuň ulanylyşyny azaltdylar, sebäbi ol toprakda, ösümliklerde, jandarlaryň bedeninde köp wagtlap ýygnanyp, saklanýar we bedeni zäherleýär.

Trihloretilen (CCl_2=CHCl). Senagatda trihloretileni asetilenden alýarlar:

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow HCCl_2{-}CHCl_2 \rightarrow CCl_2{=}CHCl + HCl$$

Trihloretilen ýaglary, kauçugy, smolalary eretmek üçin ulanylýar. Oňat ýag erediji bolanlygy üçin egin-eşikleri himiki ýol bilen arassalamakda-da ulanylýar.

VIII BÖLÜM
ELEMENTORGANIKI BIRLEŞMELER

Uglerod atomy diňe bir wodorod, galogen, kislorod, azot we kükürt bilen däl-de, käbir dürli hili elementler bilen hem himiki baglanyşyk emele getirip bilýär. Organiki himiýada bulary aýratyn toparlara bölýärler.

Adatça elementorganiki birleşmelere aşakda getirilen birleşmeleri degişli edýärler (ýöne beýle bölme, hökman şeýle bolmaly diýildigi däldir):

− metalorganiki birleşmeler (C−metal baglanyşyk);

− borорganiki birleşmeler (C−B baglanyşyk);

− kremniorganiki birleşmeler (C−Si baglanyşyk);

− fosfor we myşýakorganiki birleşmeler (C−P we C−As baglanyşyk);

− selen we tellurorganiki birleşmeler (C−Se we C−Te baglanyşyk);

Metalorganiki birleşmeler. Metalorganiki birleşmeler organiki birleşmeleriň uly maşgalasyny emele getirýärler. Meselem, D.I.Mendeleýewiň periodik tablisasynyň I topar elementlerinden (litiý, natriý, mis), II topar elementlerinden (magniý, sink, simap), III topar (Al), IV topar (germaniý, galaýy, gurşun) we beýlekilerden (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt) emele gelen organiki birleşmeleri görkezip bolar.

Metalorganiki birleşmeleri uglewodorod radikalynyň galyndysynyň we metalyň adyny ulanyp atlandyrýarlar, meselem,

CH_3-Li,	$CH_3-Hg-CH_3$,	$C_2H_5-Mg-Br$
metillitiý	dimetilsimap	etilmagniýbromid

CH_3AlCI_2 metilalýuminiýhlorid we ş.m.

Alnyş usullary

1. Eredijilerde (tetragidrofuran, dietilefiri) galogenli uglewodorodlara litiý (natriý) metalyny täsir etdirip litiýorganiki (natriýorganiki) birleşmeler alnýar. Howanyň kislorody bilen okislenmek ýaly reaksiýany inert gurşawda (N_2, Ar) amala aşyrýarlar:

$$R{-}CH_2{-}X + 2Li \rightarrow R{-}Li + LiX \qquad (X{=}CI, Br, I)$$

Reaksiýa aşakdaky mehanizm boýunça geçýär:

$$R{-}CH_2{-}X + Li \rightarrow [RCH_2{-}X]^- Li^+ \leftrightarrow R\dot{C}H_2 + LiX$$

$$R\dot{C}H_2 + Li \rightarrow R{-}CH_2{-}Li$$

$$R{-}CH_2{-}Li + R{-}CH_2{-}X \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2R + LiX$$

Arassa ýagdaýynda natriýorganiki birleşmeleri simaporganiki birleşmeler bilen natrini täsirleşdirip alýarlar:

$$CH_3{-}Hg{-}CH_3 + 2Na \rightarrow 2CH_3{-}Na + Hg$$

2. Mis metalynyň işjeňligi pes, ondan başga-da ol dykyz oksid gatlak bilen örtülendir. Şonuň üçin mis adaty temperaturada galogenli uglewodorodlar bilen täsirleşmeýär. Galogenli alkanlary ýokary temperaturada mis bilen täsirleşdirmek bolsa jedellidir, sebäbi misorganiki birleşmeler termiki taýdan durnuksyzdyr. Misorganiki birleşmeleri almak üçin işjeň metalorganiki birleşmeler ulanylýar:

$$R{-}Li + CuX \xrightarrow[-15\text{-}0^{o}C]{EtOEt} R{-}Cu + LiX$$

Diňe bir walentli misiň organiki birleşmeleri mälimdir.

3. Magniý owuntgysy galogenli uglewodorodlar bilen täsirleşdirilende (erediji dietilefiri ýa-da tetragidrofuran) magniýorganiki birleşmeler alnýar:

$$R{-}X + Mg \xrightarrow{EtOEt} R{-}MgX$$

Bu reaksiýany fransuz himigi W.Grinýar (1901-1903) açdy we onuň adyny göteryär. Magniýorganiki birleşmelere bolsa Grinýaryň reaktiwleri diýilýär.

4. 1849-njy ýylda E.Frankland tarapyndan ilkinji gezek sink-organiki birleşmeler alyndy:

$$2C_2H_5I + 2Zn \rightarrow C_2H_5{-}Zn{-}C_2H_5 + ZnI_2$$

dietilsink

Dietilsink organiki himiýanyň taryhynda ilkinji metalorganiki birleşmedir.

Sinkorganiki birleşmeleriň umumy alnyş usuly litiýorganiki birleşmeleriň suwsyz $ZnCI_2$ bilen täsirleşmesidir:

$$2R{-}Li + ZnCI_2 \rightarrow R{-}Zn{-}R + 2Li{-}CI$$

5. 1853-nji ýylda E.Frankland gün şöhlesiniň täsirinde ýodly alkanlary simap bilen täsirleşdirip simaporganiki birleşmeleri aldy.

$$R{-}I + Hg \xrightarrow{h\nu} R{-}HgI$$

$$2R{-}HgI \rightarrow R_2Hg + HgI_2$$

Simaporganiki birleşmeleri almagyň amatly usuly galogenli uglewodorodlaryň natriý amalgamy bilen täsirleşmesidir:

$$R{-}X + Hg{-}Na \rightarrow R{-}Hg{-}R$$

Beýleki işjeň metalorganiki birleşmeleri ulanyp, islendik simaporganiki birleşmelerini alyp bolýar:

$$2RMgX + HgCI_2 \rightarrow R{-}Hg{-}R + 2MgXCI$$

6. Periodiki tablisanyň III toparynyň metallary üç görnüşli metalorganiki birleşmeleri emele getirip bilýärler:

RMX_2, R_2MX we R_3M, bu ýerde M – AI, Ga, In, Ti, X-galogenler, H, HSO_4, OR^1 we ş.m. Şularyň arasynda has ähmiýetlisi alýuminiýorganiki birleşmelerdir.

Alýuminiýorganiki birleşmeler ilkinji gezek 1859-njy ýylda alyndy:

$3R{-}X + 2AI \rightarrow RAIX_2 + R_2AIX$

Ýöne arassa ýagdaýynda olar bölünip alynmady. 1865-nji ýylda simaporganiki birleşmelerine alýuminiý täsir etdirilip trialkilalýuminiý alyndy:

$3R_2Hg + 2AI \rightarrow 2R_3AI + 3Hg$

Bu birleşmeleriň reaksiýa ukyplylygy ýokary bolup, howanyň kislorody we suw bilen güýçli täsirleşýärler. 1955-nji ýylda K.Sigler wodorodyň gatnaşmagynda ýokary basyşda we temperaturada (3-20 Mpa, 60-100ºC) alýuminiý bilen alkenlerden alýuminiýorganiki birleşmeleri aldy:

$3CH_2{=}CH_2 + AI + 3/2H_2 \rightarrow (C_2H_5)_3AI$

Edil şunuň ýaly reaksiýa beýleki alkenler bilen hem geçýär.

7. Boruň galogenidleri BX_3 (X=CI, Br, F) metalorganiki birleşmeler (M=Li, Mg, AI) bilen täsirleşip bororganiki birleşmeleri emele getirýär:

$BX_3 + 3RMgX \rightarrow R_3B + 3MgX_2$

Diboran metalorganiki birleşmeler bilen täsirleşip diboranyň önümlerini emele getirýär:

$$B_2H_6 + RMgX \rightarrow RB_2H_5 + HMgX \xrightarrow{RMgX} R_2B_2H_4$$

Diboran ýa-da oruntutulan diboranlar alkenler bilen täsirleşip, boruň trialkilönümlerini emele getirýär:

$6RCH{=}CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2(RCH_2{-}CH_2)_3B$

8. Kremniýorganiki birleşmeler, esasan aşakdaky görnüşde bolup bilýärler:

$RSiX_3,\ R_2SiX_2,\ R_3SiX,\ R_4Si.$

Kremnininiň galogenli önümleri ýa-da ortokremniý kislotasynyň çylşyrymly efirleri metalorganiki birleşmeler bilen täsirleşip kremniýorganiki birleşmeleri emele getirýär:

10* – sargyt 146

$SiCl_4 + RMgCl \rightarrow RSiCl_3 + MgCl_2$

$RSiCl_3 + RMgCl \rightarrow R_2SiCl_2 + MgCl_2$

$HSiCl_3 + 3RLi \rightarrow R_3SiH + 3LiCl$

$Si(OC_2H_5)_4 + 4RMgBr \rightarrow R_4Si + 4C_2H_5OMgBr$

Ýönekeý alkilhlorsilanlary, arilhlorsilanlary almaklygyň senagat usullary işlenilip düzüldi. Senagat alnyş usullary käbir katalizatorlaryň gatnaşmagynda, ýokary temperaturada kremniniň galogenli önümleri bilen täsirleşmegine esaslanýar:

$$CH_3Cl \xrightarrow[t^o]{Si/Cu} (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3$$

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[t^o]{Si/Cu} C_6H_5SiCl_3 + (C_6H_5)_3SiCl + (C_6H_5)_2SiCl_2$$

Galogensilanlar we alkilsilanlar alkenlere ýa-da alkinlere birleşýärler:

$HSiCl_3 + RCH=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-SiCl_3$

$R_3SiH + CH_2=CH_2 \rightarrow R_3Si-CH_2-CH_3$

9. PCl_3 bilen metalorganiki reaksiýalarda fosfinler alynýar:

$$PCl_3 + RMgCl \rightarrow RPCl_2 + MgCl_2 \xrightarrow{RMgCl} R_2PCl \xrightarrow{RMgCl} R_3P$$

Fosfinleri galogenli uglewodorodlar bilen alkilirläp fosfoniý duzlaryny alýarlar:

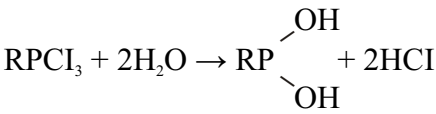
$$R_3P + R-Br \rightarrow [R_3P^+R]Br^-$$

Fosfinoksidleri fosforyň oksohloridinden ýa-da fosfinleri okislendirip alyp bolýar:

$$POCl_3 \xrightarrow{RMgCl} R_3P=O$$

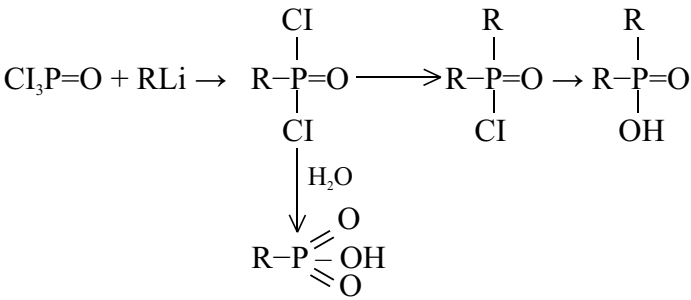
$$R_3P \xrightarrow{[O]} R_3P=O$$

Alkil (aril) hlorfosfinlerden fosfonly we fosfinli kislotalar alynýar:



$$R_2PCI + H_2O \rightarrow R_2P{-}OH + HCI$$

Fosfonly we fosfinli kislotalary okislendirip fosfon we fosfin kislotalaryny alyp bolýar. $POCI_3$ bilen metalorganiki birleşmeleri täsirleşdirip, emele gelen önümi bolsa gidrolizläp almaklyk giňden ýaýran usullaryň biridir:



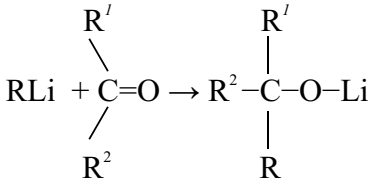
Fiziki we himiki häsiýetleri. Arassa ýagdaýynda litiýorganiki birleşmeler reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Arassa ýagdaýlarynda we konsentrirlenen erginlerinde litiýorganiki birleşmeler oligomer (dimer, tetramer, geksamer) (R-Li)n görnüşindedirler. Litiýorganiki birleşmeler arassa ýagdaýynda alynmaýar we ulanylmaýar, sebäbi olar kislorod, suw bilen güýçli täsirleşip bilýär, käwagtlar öz-özünden ot alýar. Şonuň üçin olary erginlerde alýarlar we erginlerde-de ulanýarlar. Litiýorganiki birleşmeler hereketjeň wodorod atomly suw, spirtler, ammiak, aminler we beýlekiler bilen işjeň täsirleşýärler:

$$R{-}Li + HX \rightarrow R{-}H + LiX$$

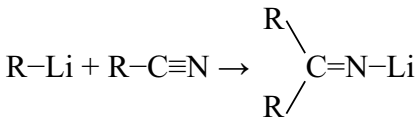
X=OH, -NH_2, RO-, RNH we ş.m.

Esasy reaksiýalarynyň biri polýar ikili we üçli baglanyşyklara (aldegidlere we ketonlara, nitrillere) birleşmegidir:

10*



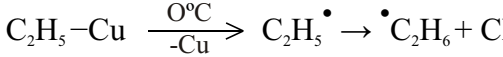
litiniň alkoksidi



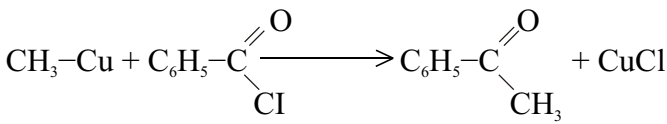
litiniň aminaty

Natriýorganiki birleşmeler kristal maddalardyr (alkan hatarlylar reňksiz, doýmadyk uglewodorodlylar reňkli). Natriýorganiki birleşmeler örän işjeň bolup, howanyň çygy we kislorod bilen täsirleşýär. Edil litiýorganiki birleşmeler ýaly, bular hem erginde alnýar we erginde-de ulanylýar.

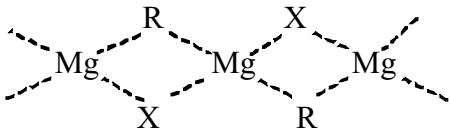
Misorganiki birleşmeler reňksiz ýa-da sarymtyl reňkli, ereýjiligi pes bolan owuntyklardyr (poroşoklar). Olar termiki taýdan durnuksyzdyrlar we erkinradikal mehanizm boýunça dargaýarlar:



Arilmis birleşmeler durnuklyrakdyr, meselem C_2H_5-Cu 50-60ºC-de dargaýar. Misorganiki birleşmeler uglewodorodlaryň galogen saklaýan önümleri bilen aňsat täsirleşýärler:



Magniýorganiki birleşmeler gury görnüşde reňksiz amorf eremeýän owuntyk maddalar. Gaty ýagdaýynda olar poliassosiatlardyr:



Erginlerde magniýorganiki birleşmeler solwatirlenen ($RMgX$, R_2Mg), olaryň oligomerleri $(RMgX)_n$, $(R_2Mg)_n$ we olaryň MgX_2 bilen täsirinden emele gelen önümlerinden duran çylşyrymly garyndylardyr:

$$2R{-}MgX \leftrightarrow R{-}Mg{-}R + MgX_2 \leftrightarrow R_2Mg{\cdot}MgX_2$$

Ergindäki birleşmäniň gurluşyna seredilmezden, adatça ýönekeý $RMgX$ gurluşda aňladylýar. Magniýorganiki birleşmeleriň himiki häsiýetleri litiýorganiki bileşmeleriňki ýalydyr (ýöne reaksiýa ukyplylyklary pesräkdir):

$$CH_3MgI + H{-}Y \rightarrow CH_4 + Y{-}MgI$$

Bölünip çykýan metanyň göwrümi boýunça işjeň wodorod atomly birleşmeleri (suwy, spirtleri, tiollary, aminleri we ş.m.) mukdar taýdan kesgitläp bolýar (Çugaýew Sepewitinowyň usuly). Organiki sintezde magniýorganiki birleşmeleriň uglerodyň (IV) oksidi, aldegidler, ketonlar, nitriller bilen reaksiýalary giňden ulanylýar:

$RMgX + CO_2 \rightarrow R{-}C(=O){-}OMgX$ - karbon kislotalarynyň magniý duzlary

$RMgX + R^1R^2C{=}O \rightarrow R{-}C(R^1)(R^2){-}OMgX$ - magniniň alkoksidi

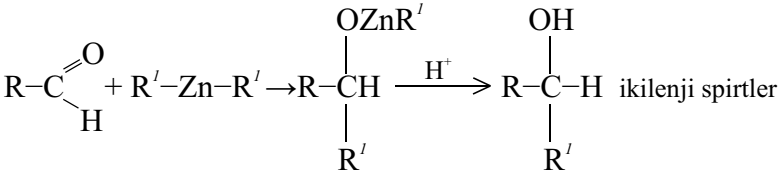
$RMgX + R^1{-}C{\equiv}N \rightarrow R^1R{C{=}N{-}MgX}$ - magniniň iminaty

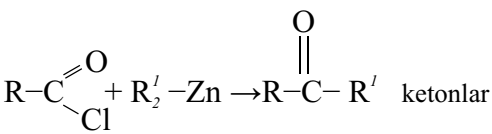
Ýönekeý **sinkorganiki birleşmeler** pes gaýnama temperaturaly, reňksiz suwuklyklardyr, meselem $C_2H_5ZnC_2H_5$ –iň gaýnama temperaturasy 116,8°C. Bularyň molekulalary assosirlenmedikdir. Sinkorganiki birleşmeleri beýleki elementorganiki birleşmeleri almak üçin ulanýarlar:

$$3R_2Zn + 2AsCI_3 \rightarrow 2R_3As + 3ZnCI_2$$

$$3R_2Zn + 2BCI_3 \rightarrow 2R_3B + 3ZnCI_2$$

Kazan uniwersitetiniň himikleri A.M.Butlerow, A.M.Zaýsew, S.N.Reformatskiý sinkorganiki birleşmeleri organiki sintezde giňden ulanyp birnäçe önümleri aldylar:





Bir uglewodorod galyndyly **simaporganiki birleşmeler** reňksiz kristal maddalardyr. Dialkilsimap birleşmeler reňksiz, ýeňil uçujy suwuklyklar. Ähli simaporganiki birleşmeler zäherlidirler.

Elektrofil reagentler bilen haýal täsirleşýärler:

$$R–Hg–R + HCI \rightarrow R–HgCI + R–H \xrightarrow[t^o]{HCl} 2R–H + HgCI_2$$

Alýuminiýorganiki birleşmeler reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Bular termiki taýdan durnuksyzdyrlar. Himiki häsiýetleriniň biri olaryň dargamagydyr. Reaksiýanyň netijesinde alken we dialkilalýuminiýgidrid emele gelýär:

$$(C_2H_5)_3AI \xrightarrow{200^oC} (C_2H_5)_2AI–H + CH_2=CH_2$$

Triizobutilalýuminiý eýýam 100ºC-de dargaýar. Ähli alýuminiý-organiki birleşmeler (trimetilalýuminiden başgalary) 300ºC temperaturadan ýokarda doly dargap, arassa alýuminiý emele getirýärler.

Ähmiýetli reaksiýalarynyň biri olaryň alkenler bilen täsirleşmesidir:

$$R_2AI{-}R + CH_2{=}CH_2 \underset{}{\overset{10MPa}{\rightleftharpoons}} R_2AICH_2CH_2R$$

Reaksiýa dowam edip bilýär:

$$R_2AICH_2CH_2R + CH_2{=}CH_2 \rightarrow R_2AI(CH_2)_4R \xrightarrow{CH_2=CH_4} R_2AI(CH_2)_6R$$

Zynjyr uzaldygyça birleşme termiki durnuksyzlanýar, alken bölünip aýrylýar:

$$R_2AICH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2R \xrightarrow{t^o} R_2AIH + CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4R$$

Şeýle ýol bilen alkenleri dimerleşdirip we oligomerleşdirip bolýar:

$$2CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[140\text{-}200^oC,\ 10\ MPa]{(C_3H_7)_3Al} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

C−B ýa-da B−H baglanyşykly **bororganiki birleşmeler** reňksiz maddalardyr. Olar howada okislenýärler. Ýeňil uçujy bororganiki birleşmeler öz-özünden ot alyp bilýär. Bororganiki birleşmeler ýumşak şertlerde okislenip peroksibor kislotasynyň efirlerini emele getirýär. Emele gelen efirler gidroliz edilende spirtler we bor kislotasy alynýar:

$$R_3B + O_2 \rightarrow R_2B{-}OOR \xrightarrow{O_2} RB(OOR)_2 \xrightarrow{O_2} B(OOR)_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow B(OH)_3 + 3H_2O_2 + 3ROH$$

Adatça etileniň gomologlaryna suw täsir etdirilende birlenji spirtler alynmaýar. Şonuň üçin etileniň gomologlarynda birlenji spirtleri almak üçin aşakdaky usul amatlydyr:

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (RCH_2\text{-}CH_2)_3B \xrightarrow[H_2O]{O_2} 3RCH_2CH_2OH$$

Bororganiki birleşmeler spirtler, efirler, aminler, metal-organiki birleşmeler bilen aňsat birleşme reaksiýasyna girýärler:

$$R_3B + (C_2H_5)_2O \leftrightarrow R_3B \leftarrow :O(C_2H_5)_2$$

$$R_3B + R'_3N \leftrightarrow R_3B{-}N^+R'_3$$

$$R_3B + R{-}Li \rightarrow [R_4B]^-Li^+$$

Kremniýorganiki birleşmeleriň köpüsi reňksiz suwuklyklardyr. Si−CI baglanyşykly birleşmelerinden başgalarynyň yslary ýokdur. Himiki reaksiýalarda işjeňligi Si galogen baglanyşykly kremniýorganiki birleşmeler görkezýär. Işjeňligi pesrägi Si−O, Si−N we Si−H baglanyşyklardyr.

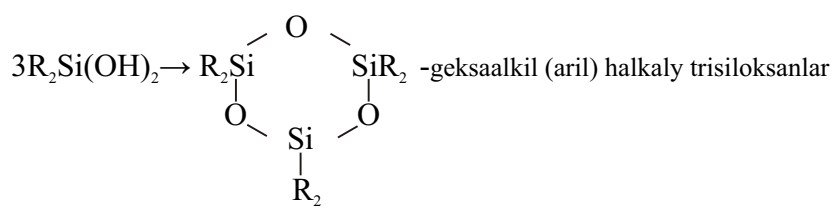
$$R_3Si\ CI + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HCI$$

Spirtler, alkoksidler, ammiak we aminler bilen reaksiýa aňsat geçýär. Iki galogen saklaýan kremniýorganiki birleşmeler suw, ammiak, birlenji aminler bilen üýtgeşik täsirleşýär:

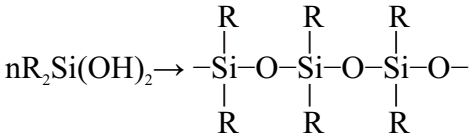
$$R_2SiCI_2 + 2H_2O \rightarrow R_2Si(OH)_2 + 2HCI \rightarrow \begin{matrix}\text{oligomerleşme}\\ \text{polimerleşme}\end{matrix}$$

silandiollar

Silandiollaryň reaksiýa ukyplylyklary ýokarydyr, olar halkaly oligomerleri we göni gurluşly oligomerleri emele getirýärler:



-geksaalkil (aril) halkaly trisiloksanlar



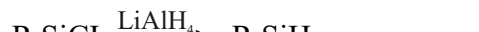
Halkaly oligomerler gyzdyrylanda senagat ähmiýetli polisiloksanlara öwrülýärler.

Üç galogenli kremniýorganiki birleşmeler suw bilen silantriollary, silantriollar we olaryň oligomerleri bolsa aşgarlarda eräp duzlary emele getirýärler:

Alkil (aril) galogensilanlar güýçli gaýtaryjylaryň täsirinde alkil (aril) silanlara öwrülýärler:

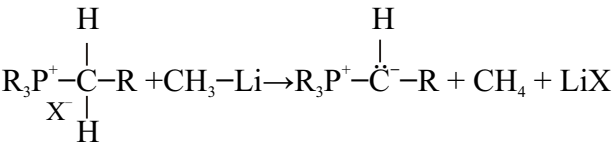
Fosfinler ýakymsyz ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Alkilfosfinler aňsat uçujy, fosfinler zäherlidir. Trialkil (aril) fosfinler häsiýetleri boýunça aminleri ýadyňa salýar. Molekulanyň piramidal gurluşy bar: piramidanyň depesinde fosforyň atomy saklanýar.

Fosfinler esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, kislotalar bilen duz emele getirýärler:



Aňsat alkillenýärler, kislorod we kükürt bilen täsirleşýärler:

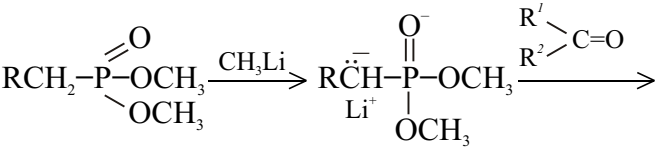
Fosfiniý duzlary suwda aňsat ereýän, reňksiz kristal maddalardyr. Eger fosfor atomynyň ýanynda C−H baglanyşyk bar bolsa, esas wodorody goparýar we içki duz emele gelýär:

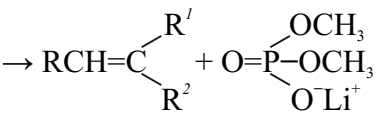


Şeýle görnüşli birleşmeleri G.Wittig ilidler diýip atlandyrdy. Başgaça olara fosforanlar hem diýilýär. Hakykatdan hem bu birleşmeler güýçli polýar ikili baglanyşyk saklaýarlar:

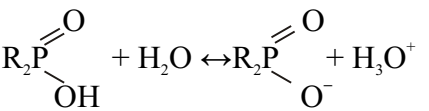
$(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ trifenilfosfoniýmetilidi

Fosfonly we fosfinli kislotalar reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. **Fosfon we fosfin kislotalary** reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Fosfon kislotalary güýçli kislotalardyr, olaryň *α*–uglerod atomynda wodorod saklaýan çylşyrymly efirleri (fosfonatlary), güýçli esaslaryň täsir etmeginde karbanionlara öwrülýärler, karbanionlar bolsa aňsat karbonil birleşmeler bilen täsirleşýärler (Horneriň reaksiýasy):



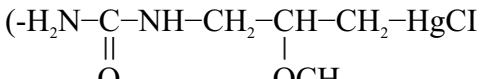


Fosfin kislotalary-da güýçli kislotalardyr:



Ulanylyşy. Litiýorganiki birleşmeler aralyk önüm hök-münde organiki sintezde giňden ulanylýar. Senagatda butadien polimerleşdirilende butillitiý (C_4H_9Li) ulanylýar. Natriýorganiki birleşmeleriň käbirleri-de polimerleşme reaksiýasynda inisiator bolup hyzmat edýär. Magniýorganiki birleşmeler (Grinýaryň reaktiwleri) organiki sinteziň iň ähmiýetli reagentleridir (gaty köp ýerde giňden ulanylýarlar).

Käbir simaporganiki birleşmeler fungisid hökmünde ulanylýar. Simaporganiki birleşmeleriň biri bolan promeran diuret serişde hökmünde ulanylýar (*içinde 0,018 gr promerany saklaýan tabletka görnüşli derman*).



Alýuminiýorganiki birleşmeler senagatda giňden ulanylýar. Olar beýleki elementorganiki birleşmeleri almak üçin arzan çig mal bolup hyzmat edýärler. Olary alkenleri oligomerleşdirmekde-de ulanýarlar. Oligomerleşmede C_6- C_{16}-ly alkenleri alyp, olardan bolsa ýokary molekulýar agyrlykly spirtleri we karbon kislotalary alýarlar. Diboranyň önümleri reaktiw dwigatellerde ýangyç hökmünde ulanylyp bilner. Natriniň tetrafenilboraty $(C_6H_5)_4BNa$ analitiki himiýada kalini kesgitlemek üçin ulanylýar. Polisiloksanlar (silikonlar) çalgy ýaglary hökmünde, kauçuklar (silikon elastomerleri), awtomobillerde olaryň tizligini saklaýjy detalynyň suwuklygy hökmünde ulanylýar.

Fosfinoksidler agyr metallary (radioaktiw we seýrekýer elementleri) bölüp almakda ekstragent hökmünde ulanylýar. Fosfon we fosfin kislotalarynyň çylşyrymly efirleri, tioefirleri, amidleri hem giňden ulanylyp başlandy.

Uglewodorodlaryň molekulalaryndaky wodorod atomlarynyň deregine bir ýa-da birnäçe gidroksil -OH toparyny girizip, olaryň gidroksil önümlerini alýarlar.

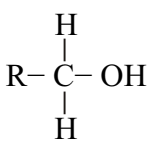
Gidroksil (−OH) toparlaryň sanyna görä spirtler bir, iki we üç atomly toparlara bölünýärler. Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä spirtler doýan, doýmadyk we halkaly ýaly toparlara bölünýärler.

9.1. Bir atomly doýan spirtler (alkanollar)

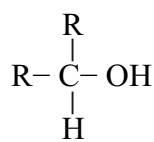
Bir atomly doýan spirtler, alkanlaryň wodorod atomlarynyň biriniň deregine OH-funksional toparyň tutmagyndan emele gelýär.

Öňi bilen funksional toparyň nämedigine düşünjek bolalyň. Funksional topar diýip, şol bir klas birleşmeleriň mahsus himiki häsiýetlerini häsiýetlendirýän atomlaryň toparyna aýdylýar (meselem, −OH, −COOH, $-NH_2$, $-NO_2$ we ş.m.).

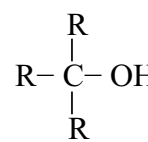
Bir atomly doýan spirtleriň umumy formulasy C_nH_{2n+1} OH ýa-da (R−OH). OH−toparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä spirtler üç topara bölünýärler:



birlenji spirtler



ikilenji spirtler



üçülenji spirtler

Meselem,

Birlenji CH_3OH-metanol, CH_3-CH_2-OH - etanol

Ikilenji $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ - propanol-2

Üçülenji $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ 2-metilpropanol-2

Izomeriýasy. Bir atomly spirtleriň izomerleri uglerod skeletiniň gurluşy we OH-toparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişi boýunça emele gelýärler.

Meselem, C_4H_9OH butanolyň izomerleri aşakdaky ýalydyr:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ butanol -1

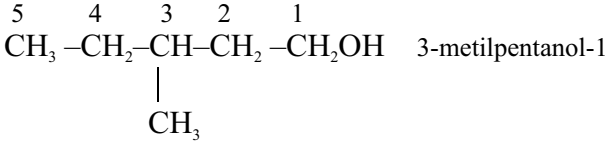
$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$ 2-metilpropanol-1

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ butanol-2

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ 2-metilpropanol-2

Atlandyrylyşy. Spirtler halkara IÝUPAK atlandyrylyşy boýunça, uglewodorodlaryň atlarynyň yzyna **-ol** goşulmasy goşulyp atlandyrylýar. Meselem, CH_3-OH- metanol, C_2H_5OH - etanol, C_3H_7OH -propanol we ş.m.

Zynjyr şahalanan ýagdaýynda, uzyn zynjyr saýlanyp, OH-topar şol uzyn zynjyryň haýsy tarapyna ýakyn bolsa şol tarapdan belgilenýär. Meselem,



3-metilpentanol-1

Spirtleri başga hili, ýagny oruntutujyly atlandyrylyş boýunça uglewodorod radikalynyň adynyň yzyna *"spirt"* sözi goşulup hem atlandyrylýar. Meselem, CH_3OH - metil spirti, C_2H_5OH - etil spirti we ş.m.

Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Pes molekulýar gurluşly spirtler (C_{15}-çenli) suwuk, ýokary molekulýar gurluşly spirtler bolsa gaty maddalardyr.

Spirtleriň gomologiki hatarynyň ilkinji wekilleriniň ýakymly, butanollaryň, pentanollaryň ýakymsyz we gyjyndyryjy yslary bardyr. Ýokary molekulýar gurluşly spirtleriň ýakymly yslary bardyr. Spirtleriň gaýnamak temperatura derejeleri ýokarydyr *(13-nji tablisa)*.

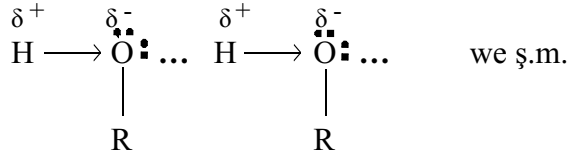
13-nji tablisa

Doýan bir atomly spirtleriň esasy wekilleri

Himiki formulasy	Gysgaldylan gurluş formulasy	Atlary	Gaýnamak temp. ^0C
1	2	3	4
CH_3OH	$CH_3–OH$	Metanol ýa-da metil spirti	64,7
C_2H_5OH	$CH_3–CH_2–OH$	Etanol ýa-da etil spirti	78,4
C_3H_7OH	3 2 1 $CH_3–CH_2–CH_2–OH$	Propanol-1 ýa-da propil spirti	97,2
C_3H_7OH	1 2 3 $CH_3–CH(OH)–CH_3$	Propanol-2 ýa-da izopropil spirti	82,3
C_4H_9OH	4 3 2 1 $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2OH$	Butanol-1 ýa-da birlenji butil spirti	117,7
C_4H_9OH	3 2 1 $CH_3–CH(CH_3)–CH_2–OH$	2-Metilpropanol-1 ýa-da izobutil spirti	108,4

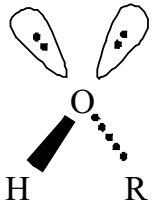
1	2	3	4
C_4H_9OH	1 2 3 4 $CH_3–CH(OH)–CH_2–CH_3$	Butanol-2 ýa-da ikilenji butil spirti	99,5
C_4H_9OH	$CH_3–C(OH)(CH_3)–CH_3$	2-Metilpropanol-2 ýa-da üçülenji butil spirti	83,0
$C_5H_{11}OH$	5 4 3 2 1 $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–OH$	Pentanol–1	138,0

Munuň sebäbi molekulalar arasyndaky täsirleşmäniň, ýagny molekulalaryň assosirlenmeginiň netijesidir. Iki sany polýar baglanyşyklaryň bolmagy, ýagny C→O we O←H alkanollary polýar birleşmeler edýär. Molekulada O←H polýar baglanyşygyň we kislorod atomyndaky jübüt elektronyň arasynda wodorod baglanyşygy emele gelýär we molekula assosirlenýär:

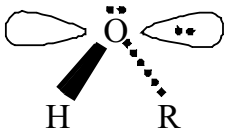


we ş.m.

Spirtleriň gaýnamak temperaturalarynyň ýokary bolmagy hem şunuň bilen düşündirilýär. Arassa sp^3 gibridleşmäni (iki elektron jübütleri hem birmeňzeş bulutlarda ýerleşýärler ROH burç 109º 28[1] deňdir) we gibridleşmedik ýagdaýy (bir jübüt elektron *p*-bulutda, beýleki bolsa *s*-bulutda ýerleşýärler, ROH burç 90º) aşakdaky görnüşde görkezmek bolar:

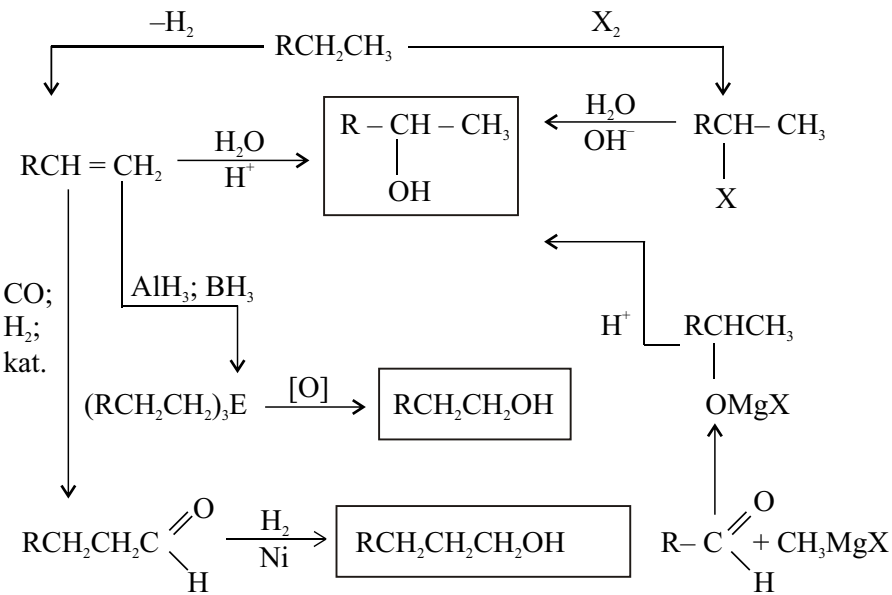


Arassa sp^3-gibridleşme



Gibridleşmedik ýagdaý

Alnyş usullary. Alkanollary almak üçin galogenli alkanlary, alkenleri, uglerod oksidini (II) we ş.m. ulanýarlar. Esasy senagat alnyş usullary hökmünde alkenlere suwy birleşdirýärler, uglerod (II) oksidini we karbonil birleşmeleri gidrirleýärler, uglewodlary fermentleriň täsiri bilen gaýtadan işleýärler:

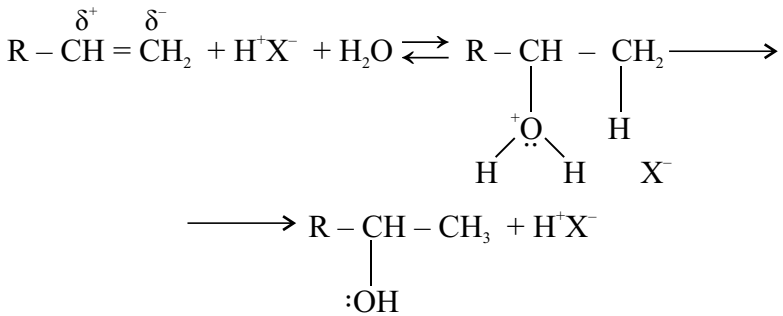


1. Galogenlialkanlaryň gidrolizi. Senagatda we tejribehanada käwagtlar galogenlialkanlara gowşadylan natriniň, kaliniň, kalsiniň gidroksidlerini täsir etdirip alýarlar. Şu usulyň kömegi bilen birlenji, ikilenji we üçülenji spirtleri alyp bolýar. Meselem,

$$C_5H_{11}Cl + KOH \xrightarrow{\text{gowşak}} C_5H_{11}OH + KCl$$

hlorlypentil — pentanol

2. Alkenlere suwuň birleşmegi. Alkenlere suwuň birleşmegi turşy katalizatoryň (H_2SO_4, H_3PO_4) gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Meselem,



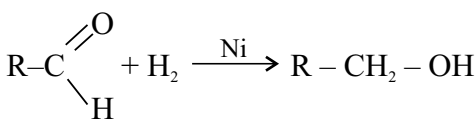
Bu reaksiýa senagatda gaz gurşawda katalizatoryň üstünden alken bilen suwuň garyndysynyň goýberilmegi arkaly amala aşyrylýar.

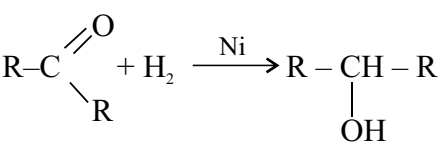
$$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{7-8 MPa, 280ºC}]{H_3PO_4} CH_3–CH_2OH$$

etilen — etanol

Propenden ($CH_3–CH=CH_2$) şu şertlerde propanol-2 emele gelýär, sebäbi propene suwuň birleşmegi Markownikowyň düzgüni boýunça amala aşýar.

3. Karbonil birleşmeleriň gidrirlenmegi. Aldegidleriň we ketonlaryň gidrirlenmeginden alkanollar emele gelýär. Aldegidlerden birlenji, ketonlardan bolsa ikilenji spirtler alnyp bilner:





4. Uglerod (II) oksidiniň gidrirlenmegi:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{250-350ºC, 5-30 MPa}} CH_3OH$$

metanol

11* – sargyt 146

Şu usul bilen senagtda metanol alynýar. Dünýä möçberinde her ýylda onuň 9 mln. tonnadan gowragy alynýar. Ol zäherli. Onuň 10 ml. içilende adam heläk bolýar.

5. Fermentatiw reaksiýalar. Uglewodlar (monosaharidler, polisaharidler)fermentleriň täsirinden alkanollary emele getirýärler. Şeýle ýol bilen köp mukdarda etanol alynýar. Meselem,

$$\underset{\text{glýukoza}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Himiki häsiýetleri. Spirtleriň himiki häsiýetleri molekulalaryndaky gidroksil -OH toparyň barlygy bilen kesgitlenýär. Funksional -OH toparyň gatnaşmagy bilen spirtleriň himiki häsiýetlerini iki topara bölýärler:

1. Alkanollaryň molekulasyndaky kislorod atomynyň saklanmagy bilen geçýän reaksiýalar.

a) Spirtler turşulyk häsiýetini gowşak ýüze çykarýarlar. Pes molekulýar gurluşly spirtler aşgar metallary bilen güýçli täsirleşip, alkogolýatlary emele getirýärler, ýöne aşgarlar bilen täsirleşmeýärler:

$$\underset{\text{etil spirti}}{2C_2H_5OH} + 2K \rightarrow \underset{\text{kaliý etilaty}}{2C_2H_5OK} + H_2\uparrow$$

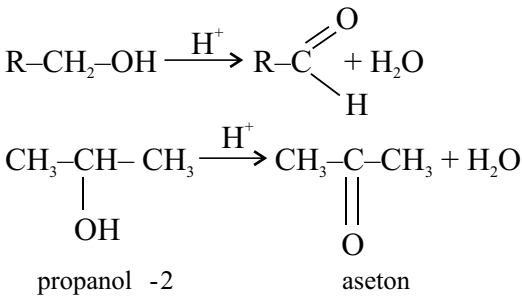
Uglewodorod zynjyrynyň uzalmagy bilen reaksiýanyň tizligi haýallaýar.

b) Spirtlere mineral ýa-da organiki kislotalar täsir etdirilende çylşyrymly efirler emele gelýär. Meselem,

$$\underset{\text{uksus kislotasy}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{etanol}}{H-O-C_2H_5} \xrightarrow{H^+} \underset{\substack{\text{etilasetat}\\(\text{uksus kislotasynyň}\\\text{etil efiri})}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5} + H_2O$$

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{azot kislotasy}}{HONO_2} \rightarrow \underset{\text{etilnitrat}}{C_2H_5ONO_2} + H_2O$$

ç) Dihromatyň ýa-da kaliý permanganatynyň täsir etmeginde spirtler karbonil birleşmelere çenli okislenýärler. Birlenji spirtlerden aldegidler, ikilenji spirtlerden bolsa ketonlar emele gelýär:



2. C - O baglanyşygyň üzülmegi bilen geçýän reaksiýalar.

a) Suwy aýryjy maddalaryň gatnaşmagynda spirtler gyzdyrylyp, degidratasiýa (suw aýrylma) reaksiýasy amala aşyrylýar. Güýçli gyzdyrylanda içki molekulýar degidratasiýa bolup geçýär, netije-de alkenler emele gelýär. Meselem,

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3–CH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t>150^0} \underset{\text{etilen}}{CH_2 = CH_2} + H_2O$$

Pes temperaturada bolsa molekulaara degidratasiýa bolup, ýönekeý efirler emele gelýär. Meselem,

$$\underset{\text{etanol}}{2CH_3–CH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t<150^o} \underset{\text{dietilefiri}}{C_2H_5–O–C_2H_5} + H_2O$$

b) Spirtler galogenowodorodlar bilen reaksiýa girip, galogenalkanlary emele getirýärler:

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + HCl \rightarrow \underset{\text{hloretan}}{C_2H_5Cl} + H_2O$$

3. Spirtler ýanyp, CO_2 we H_2O -ny emele getirýärler:

$$\underset{\text{metanol}}{2CH_3OH} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

11*

Spirtleriň ulanylyşy. ***Spirtleriň zäherliligi, olaryň adamyň bedenine ýaramaz täsiri.*** *Metanol* (CH_3OH) oňat eredijidir, ol beýleki eredijileri almak üçin başky madda hökmünde ulanylýar. Metanolyň köp mukdary formaldegid, etanol we beýleki gerek bolan organiki maddalary almaklyga sarp bolýar. ***Metanol zäherlidir !***

Etanol (C_2H_5OH) halk hojalygynyň dürli pudaklarynda giňden ulanylýar. Dünýä ýüzi boýunça her ýylda onlarça million tonna etanol alynýar. Etanol arzan eredijileriň biridir. Etanol laklar, kosmetiki önümler, dürli däri-dermanlary taýýarlamakda ulanylýar. Ondan Lebedewiň usuly boýunça butadien-1,3, onuň esasynda bolsa sintetiki kauçuk alynýar. Etanol lukmançylykda diňe derman almak üçin däl-de, dezinfisirleýji madda hökmünde-de ulanylýar. Etanoldan spirtli içgiler ýasalýar. Ýöne bir zady bellemeli, ýagny ol iň giň ýaýran narkotikdir. Spirtli içgiler nerw öýjüklerini bozup, agyr nerw kesellerini döredýär. Iýmit siňdiriş organlaryna, ýürege, gan damarlaryna has-da täsir edýär.

Ganyň düzümindäki konsentrasiýasyna baglylykda spirtiň adam bedenine edýän täsirini şeýle görkezmek bolar *(14-nji tablisa)*.

14-nji tablisa

Adam bedenine etil spirtiniň täsiri

Gandaky konsentrasiýasy, %-de	Spirtli içgileri seýrek ulanýan adama edýän täsiri (70 kg agram üçin)
0,5	Ýokary psihiki we fiziki işjeňlik.
1,0	Serhoş bolýar. dogry ýöräp bilenok, pikirini jemläp bilenok, özüne erk edip bilenok
1,5	Güýçli serhoş bolýar, zäherlenýär.
3,0	Özünden gidýär.
5,0	Güýçli zäherlenýär, ölmegi mümkin

Adamyň bagrynda wagtlaýynça takmynan 90% etanol saklanýar. Bagyrda etanol zäherli aldegide çenli okislenýär. Bu ýagdaýda sitohrom p-450 fermenti gatnaşýar. Spirtli içgileriň düzü-

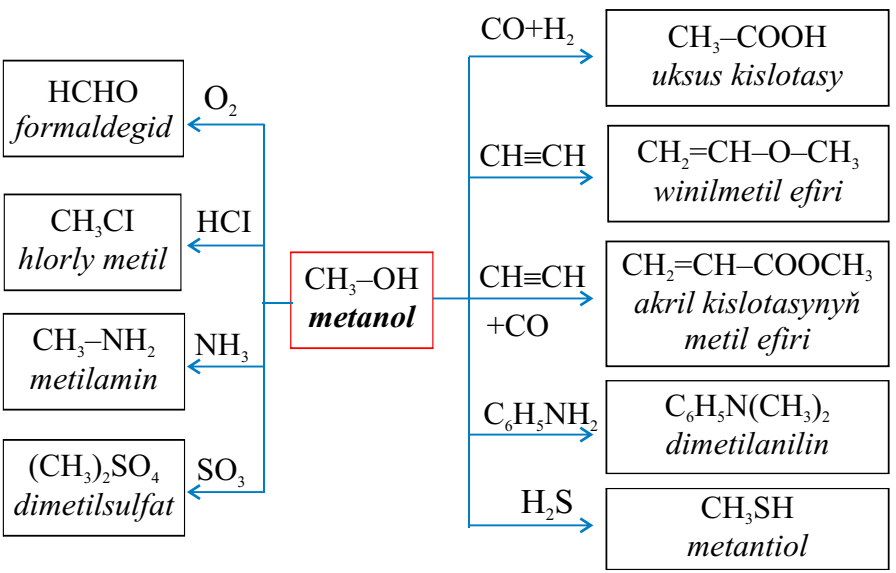
mindäki spirt bedendäki köp mukdardaky biohimiýa we fiziologiýa hadysalaryna oňaýsyz täsir edýär. Spirtli içgirleri köp kabul edýän adamlaryň keselli çagalary dünýä inýär.

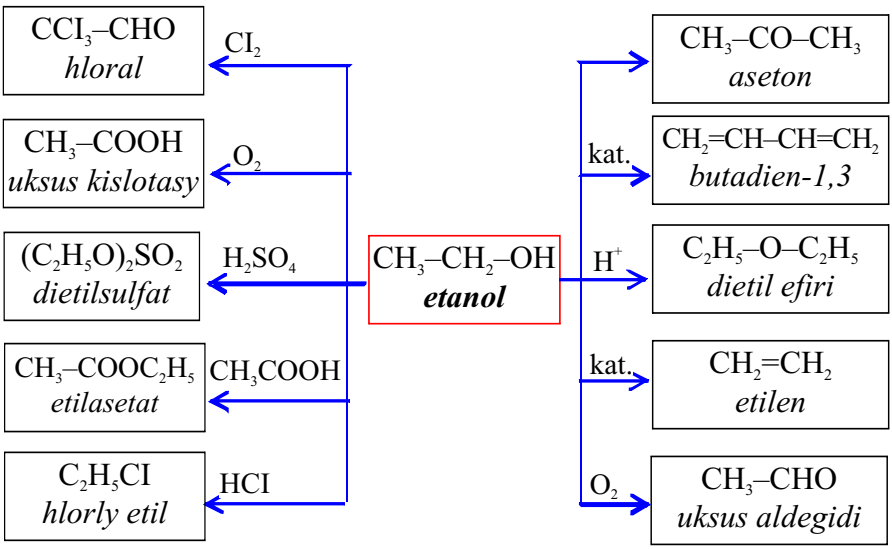
Propanol-2 (izopropil spirti) metanolyň we etanolyň deregine erediji hökmünde ulanylýar. Onuň köp mukdary senagatda aseton almakda peýdalanylýar.

Butanol-1 (C_4H_9OH) lak-boýag önümçiliginde erediji bolup hyzmat edýär.

Pentanol-1 ($C_5H_{11}OH$) çylşyrymly efirleri almak üçin ulanylýar. Spitleriň köpüsi ýakymly ysly sintetiki çylşyrymly efirleri almak üçin ulanylýar.

4-nji çyzgy. Metanolyň ulanylýan ýerleri.





Ýokary spirtler. Molekulalarynda ondan köp uglerod atomyny saklaýan spirtler *ýokary spirtlere* degişlidir. Meselem:

$C_{12}H_{25}OH$ – lauril spirti
$C_{16}H_{33}OH$ - setil spirti
$C_{18}H_{35}OH$ – oleil spirti
$C_{18}H_{37}OH$ – stearil spirti
$C_{26}H_{53}OH$ – seril spirti
$C_{31}H_{63}OH$ – merisil spirti

Ýokary spirtler erkin görnüşinde duş gelmeýär. Ýöne olar karbon kislotalaryň çylşyrymly efirleri hökmünde tebigatda giňden ýaýrandyrlar. Ýokary spirtleri sintetiki usulda alýarlar. Olary almagyň has tygşytly usuly katalizatoryň (marganesiň duzlary) gatnaşmagynda alkanlary gönüden-göni okislendirmekdir.

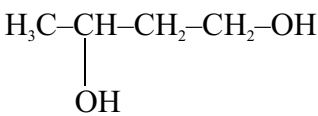
Himiki häsiýetleri boýunça ýokary spirtler adaty spirtlerden tapawutlanmaýarlar. Olar aşgar metallary bilen haýal täsirleşýärler we haýal okislenýärler.

Ýokary spirtler senagatyň dürli pudaklarynda ulanylýar. Olary esasan hem üst işjeň maddalaryň önümçiliginde ýagny, sintetiki ýuwujy serişdeleriň esasy düzüm bölegi bolan alkilsulfatlary almakda ulanýarlar.

9.2. Köp atomly spirtler

Uglewodorod radikallary bilen birnäçe gidroksil (OH-) toparyny saklaýan organiki birleşmelere köp atomly spirtler diýilýär.

Iki atomly spirtler atlandyrylanda degişli alkanyň adynyň yzyna **-diol** goşulmasy goşulýar, san bilen bolsa gidroksil toparlarynyň ýerleşýän ýerlerini görkezýärler:



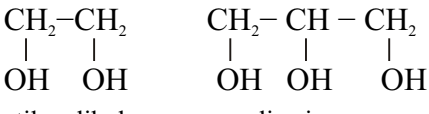
butandiol-1,3

Iki atomly spirtlere *diollar* ýa-da *glikollar* hem diýilýär.

Üç atomly spirtler atlandyrylanda degişli alkanyň adynyň yzyna **-triol** goşulmasy goşulýar hem-de san bilen gidroksil toparlaryň ýerleşýän ýerleri görkezilýär:

butantriol-1, 2, 3

Köp atomly spirtleriň esasy wekilleri etilenglikol (etandiol-1,2) we gliserindir (propantriol-1,2,3):



etilenglikol gliserin

Bular süýjümtik tagamly, suwda oňat ereýän goýy suwuklykdyrlar.

Alnyş usullary. Etilenglikoly almak üçin esasy gerek çig mal etilendir. Ol aşakdaky ýaly alynýar:

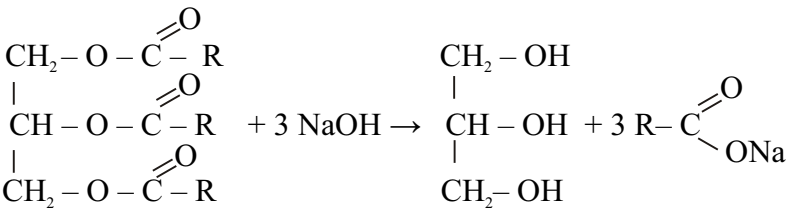
1. Etilene hlor täsir etdirip, 1,2-dihloretany alýarlar, soňra ony aşgaryň gowşadylan ergini bilen etilenglikola öwürýärler:

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + 2NaOH \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + 2NaCl$$

2. Etileni kaliý permanganatynyň suwly ergini bilen okislendirip, etilenglikoly alýarlar (Wagneriň reaksiýasy):

$$3\,CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

3. 1779-njy ýylda K. Şeýele ýaglary gurşun oksidiniň gatnaşmagynda aşgar bilen täsirleşdirende ilkinji gezek gliserini alýar:



ýag gliserin

Häzirki döwürde gliseriniň belli bir bölegini ýaglardan, köp bölegini bolsa sintetiki ýol bilen alýarlar:

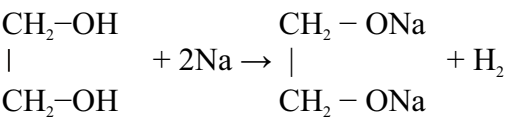
$$CH_2=CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{400\text{-}500^oC} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HOCl \rightarrow$$

propen hlorly allil gipohlorit

$$\rightarrow Cl{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2Cl + 2H_2O \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

gliserin

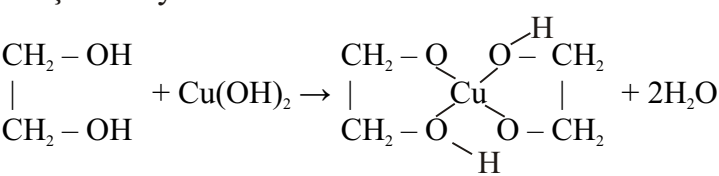
Himiki häsiýetleri. Iki- we üç atomly spirtleriň himiki häsiýetleri bir atomly spirtleriň esasy häsiýetleri ýalydyr. Reaksiýalara bir ýa-da iki gidroksil toparlar hem gatnaşyp bilerler. Iki gidroksil toparyň özara täsiri netijesinde köp atomly spirtler bir atomly spirtlere garanyňda güýçli kislota häsiýetini ýüze çykarýarlar. Şonuň üçin hem köp atomly spirtler bir atomly spirtlerden tapawutlylykda aşgarlar bilen hem reaksiýa girip bilýärler. Emele gelen önümlere glikolýatlar we gliseratlar diýilýär. Meselem,



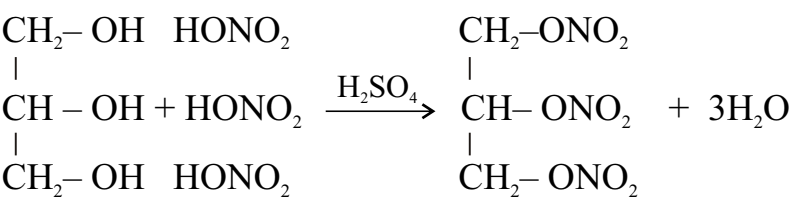
etilenglikol (etandiol-1,2)

natriý glikolýaty

Köp atomly spirtleriň hil reaksiýasy olaryň mis (II) gidroksidi bilen täsirleşmesidir. Şonda açyk gök reňk emele gelýär. Erginiň reňki kompleksiniň mis glikolýatynyň emele gelmegi bilen düşündirilýär:



Köp atomly spirtler kislotalar bilen çylşyrymly efirleri emele getirýärler. Meselem, kükürt kislotasynyň katalizator bolup hyzmat etmeginde gliserin azot kislotasy bilen trinitrogliserini emele getirýär (oňa nitroglisirin diýilýär):



trinitrogliserin (nitrogliserin)

Himiki nukdaý nazaryndan goýy nitrogliseriniň atlandyrylyşy nädogry, sebäbi nitrobirleşmeler boljak bolsa, onda nitro NO_2 topar uglerod atomy bilen birleşen bolmaly.

Ulanylyşy

Etilenglikol - şepbeşik reňksiz suwuklyk, süýji tagamly. Zäherli. Ol senagatda köp mukdarda alynýar we esasy bölegi polimerleri (lawsan poliefiri we başgalar) almakda ulanylýar. Köp bölegi eredijileri (glikolyň ýönekeý efirleri, dioksany) almaklyga gidýär. Etilenglikolyň suwly ergini pes doňmak temperaturany berýär ($-75\ ^0C$ töweregi), şonuň üçin awtomobil we traktor dwigatelleri doňmaz ýaly antifriz ady bilen ulanylýar.

Gliserin - süýji tagamly goýy suwuklyk. Ol partlaýjy maddalary (nitrogliserin, dinamit), antifrizleri we sintetiki ýokary molekulýar gurluşly birleşmeleri (poliefirler, smolalar) almak üçin ulanylýar. Etilenglikol ýaly gliserin hem gigroskopiki (howadan suwuň çyglylygny siňdirmek ukyby) häsiýetlidir. Az mukdarda gliserin ýumşadyjy hökmünde dokma we deri senagatynda ulanylýar. Ol kosmetiki serişdeleriň we dermanlyk mazlaryň düzümine girýär. Nitrogliseriniň 1%-li spirtli ergini derman hökmünde ulanylýar. Ol damarlary giňeldip, ýürek myşsalarynyň gan üpjünçiligini artdyrýar.

9.3. Alkenollar we alkinollar

Molekulalarynda ikili we üçli baglanyşyk saklaýan spirtler hem gaty köp duş gelýär.

Alkenollaryň we alkinollaryň alnyş usullary hem alkanollaryňky ýaly. Meselem, käbir karbonil birleşmelere asetileni birleşdirip alýarlar:

$$H-C\equiv C-H + \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C \\ \diagup \\ R \end{matrix} = O \xrightarrow{OH^-} HC = C - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - OH$$

Başga käbir wekilleri tebigy efir ýaglarynyň düzüminde duş gelýärler.

Esasy wekilleri

Allil spirti $H_2C=CH–CH_2–OH$ reňksiz, ýakymsyz ysly suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy 96,9ºC. Suw bilen garyşýar.

Senagatda hlorlyallilden alynýar:

$$CH_2 = CH - CH_2Cl \xrightarrow[150^oC]{NaOH} CH_2 = CH - CH_2OH$$

Allil spirti senagatda sintetiki gliserini almak üçin ulanylýar.

9.4. Halkaly alkanollar

Esasy wekilleri

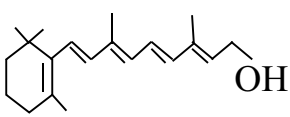
Halkaly geksanol ($C_6H_{11}OH$), reňksiz, kamforanyň ysy ýaly ysly kristal madda. Eremek temperaturasy 25ºC, gaýnamak temperaturasy 161ºC. Halkaly geksanoly senagatda fenoly gidrirläp we halkaly geksany okislendirip alýarlar.

Ol monomerleri almak üçin, meselem, kaprolaktamy öndürmek üçin ulanylýar. Oňat erediji.

Mentol (2-izopropil 5-metil halkalygeksanol). Ol narpyz ysly, reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 43ºC. Narpyzyň ýagyndan alýarlar.

Mentoly azyk we derman senagatynda hem-de parfýumeriýada ulanýarlar.

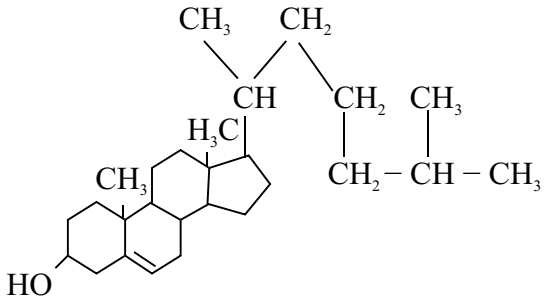
Retinol (A_1 witamin, 3,7-dimetil-9-(2,6,6-trimetil 1 halkalygeksenil) nonatetraen 2,4,6,8-ol-1). Ol sary kristal madda, ereme temperaturasy 64ºC.



Ony deňiz balyklarynyň we haýwanlarynyň bagryndan alýarlar. Sintetiki alnyş usullary hem mälimdir.

A_1 witamin adamyň boýunyň ösüşinde gerek maddalaryň biri. Göz görejiniň ýagtylyk duýşunda aýratyn ähmiýeti bardyr. Lukmançylykda we maldarçylykda giňden ulanylýar.

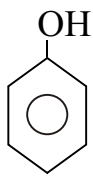
Holesterin. Ereme temperaturasy 149ºC.



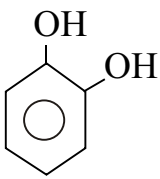
Ilkinji gezek öt daşlaryndan bölünip alnan. Adam we haýwan ganynda hem-de öýjüklerinde saklanýar. Holesterin we onuň önümleriniň gan damarlarynyň diwarjagazlarynda ýygnanmagy ateroskleroz keseli bilen baglydyr.

9.5. Fenollar

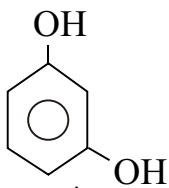
Benzol halka bilen bir ýa-da birnäçe gidroksil toparyň göni birleşmeginden emele gelen aromatiki uglewodorodyň önümlerine fenollar diýilýär. Fenollar hem spirtler ýaly bir atomly we köp atomly bolup biler. Meselem,



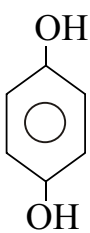
fenol
(gidroksibenzol)



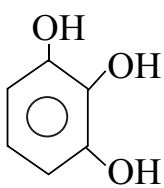
pirokatehin
(1,2-digidroksibenzol)



rezorsin
(1,3-digidroksibenzol)

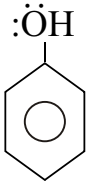


gidrohinon
(1,4-digidroksibenzol)



pirogallol
(1,2,3-trigidroksibenzol)

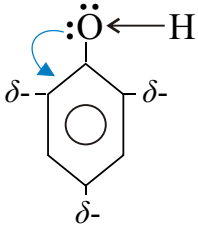
Fenollar toparynyň ilkinji we ýönekeý wekili fenoldyr $-C_6H_5OH$ ýa-da:



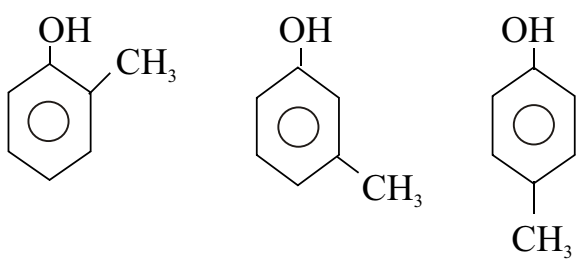
Fenolyň gurluşynda kislorod atomyndaky iki jübüt elektronyň bir jübüti benzol halkanyň p-elektron ulgamyna tarap çekilýär (OH toparyň +M-effekti). Ol bolsa iki effekte getirýär:

1. Benzol halkada elektron dykyzlyk artýar, özi hem OH topara görä, elektron dykyzlygyň köp bölegi orto-we para-ýagdaýlarda ýygnalýar.

2. Kislorod atomynda bolsa, tersine, elektron dykyzlyk azalýar we O−H baglanyşygyň gowşamagyna getirýär.



Fenolyň elektrofil oruntutma reaksiýalarynda ýokary işjeňlik görkezýänligi birinji effekte şaýatlyk edýär. Spirtler bilen deňeşdirilende fenolda ýokary turşulyk häsiýetiniň ýüze çykýanlygy bolsa ikinji effekte şaýatlyk edýär. Fenolyň gomologlary, meselem, metilfenolyň (krezolyň) üç görnüşli gurluş izomeri bardyr (o-, m, p-krezollar):



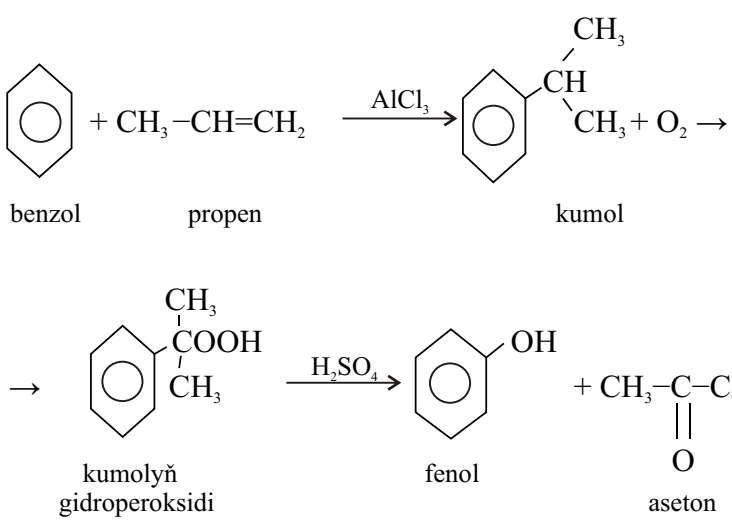
o-krezol *m*-krezol *p*-krezol

Fiziki häsiýetleri. Fenollar otag temperaturasynda kristal maddalardyr (meta-krezol suwuklyk). Olaryň özboluşly yslary bardyr. Sowuk suwda kyn, emma gyzgyn suwda, esasan hem aşgarlaryň suwly erginlerinde oňat ereýärler. Fenollar berk wodorod baglanyşygyny emele getirýärler, şonuň üçin hem ýokary gaýnamak we eremek temperaturalara eýedirler. Meselem, fenol reňksiz kristal madda bolup, gaýnama temperaturasy 182º C, ereme temperaturasy bolsa 41ºC-dyr.

Wagtyň geçmegi bilen kristallar gyzarýarlar we garalýarlar. Fenol zäherlidir!

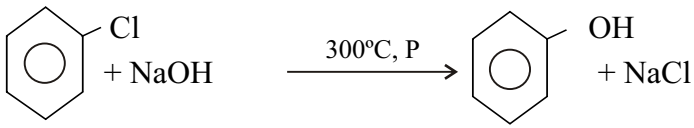
Alnyş usullary. Fenol senagatda köp mukdarda alynýar. Dünýä ýüzünde her ýylda 1,5-2 mln. tonna fenol alynýar. Alynýan fenolyň mukdarynyň 90% sintetiki ýol bilen, diňe 10% -ti daş kömürden alynýar. Sintetiki alnyşyň 50% -ni kumol usuly (Udris-Sergeýewiň usuly) boýunça alýarlar

1. 1942-nji ýylda R.Ý. Udris we P.G. Sergeýew kumolyň (izo-propilbenzolyň) gidroperoksidini kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, dargadanlarynda fenol we aseton alypdyrlar. Şu usul boýunça fenolyň alnyşynyň doly deňlemesini şeýle ýazyp bolar:



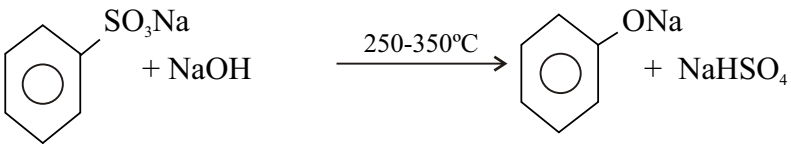
Şu usulyň amatly tarapy senagat möçberinde iki sany gerekli önümiň-fenolyň we asetonyň alynmagydyr.

2. Galogenbenzollardan alnyşy. Ýokary temperaturada we basyşda hlorbenzol natriý gidroksidi bilen täsirleşmä girip, fenoly emele getirýär:

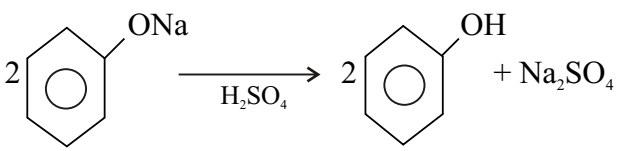


hlorbenzol fenol

3. Aromatiki sulfokislotalardan alnyşy. Arensulfokislotalaryň duzlary aşgar bilen gyzdyrylanda ilki fenolýatlar emele gelýär, soňra olary güýçli kislotalar bilen işläp fenol alýarlar.



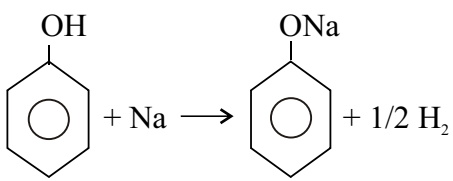
benzosulfokislotanyň natriý duzy natrifenolýaty

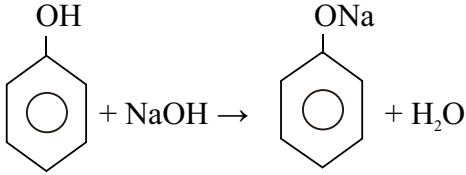


fenol

Himiki häsiýetleri

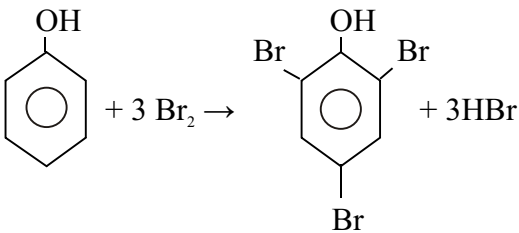
1. Fenolyň turşulygy doýan spirtleriň turşulygyndan ýeterlik derejede ýokary, şonuň üçin ol hem aşgar metallary, hem-de gidroksidler bilen reaksiýa girýär:





2. Aromatiki uglewodorodlara garanyňda fenolda elektofil oruntutma reaksiýasy has aňsat geçýär. Sebäbi OH-topar *orto*- we *para*- ugrukdyryjydyr.

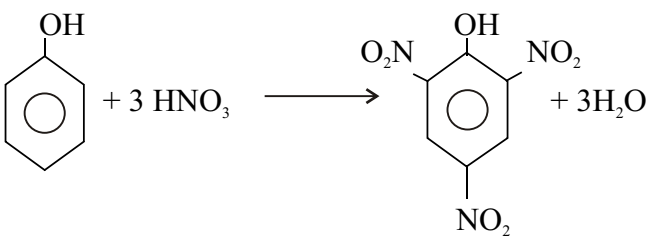
Meselem, fenola brom suwy täsir etdirilende wodorodyň üç atomynyň deregine brom oturýar we çökündi görnüşinde 2,4,6 -tribromfenol emele gelýär.



2,4,6 -tribromfenol

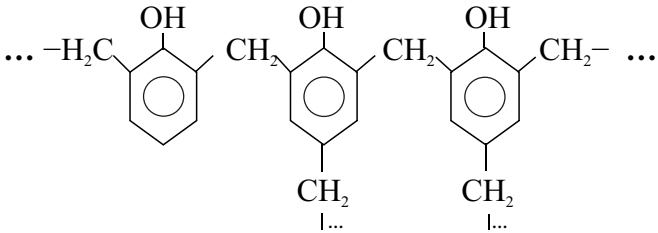
Bu reaksiýa fenol üçin hil reaksiýasydyr.

3. Fenol konsentrirlenen azot kislotasy bilen nitrirlenende wodorod atomlarynyň üçüsiniň deregine nitrotopar ($-NO_2$) oturýar we 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislotasy) emele gelýär:

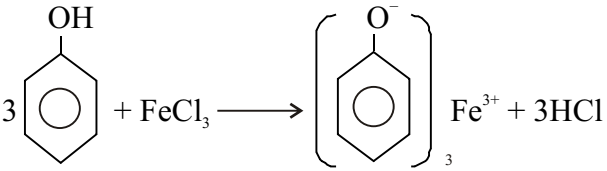


2,4,6-trinitrofenol

4. Fenolyň senagat ähmiýtli himiki häsiýetleriniň biri, kislotalaryň ýa-da esaslaryň katalizatorlyk etmegindäki formaldegid bilen täsirleşmesidir. Reaksiýanyň netijesinje ýokary molekulýar birleşme bolan fenolformaldegid smolasy emele gelýär:



5. Fenoly kesgitlemek üçin köplenç $FeCl_3$-iň ergini bilen reaksiýasyny amala aşyrýarlar, şonda melewşe reňkli kompleks ion emele gelýär. Bu reaksiýa brom bilen geçýän reaksiýa ýaly, *fenoly kesgitlemegiň hil reaksiýasydyr:*



Fenolyň ulanylyşy. Daşymyzy gurşap alan tebigaty fenoly saklaýan senagat galyndylaryndan goramaly. Fenolyň iň köp mukdary fenolformaldegid smola, onuň esasynda bolsa fenoplastlar almak üçin harç edilýär. Fenolyň ýene bir bölegini bolsa halkalygeksanola öwürýärler, ol bolsa senagatda sintetiki süýüm almak üçin gerek.

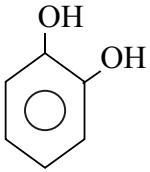
Fenolformaldegid smolalaryny agaç ununa, asbeste, ak toýuna (kaolin) we ş.m. goşup dürli görnüşdäki plastmassalary alýarlar. Asbest goşulanda himiki gurallary ýasamak üçin gerek bolan himiki taýdan durnukly önümler alnýar. Fenolformaldegid smoladan alnýan plastmassalar özüniň berkligi, himiki durnuklylygy, elektroizolýasiýa häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar. Olardan radiotehniki gurallary we ýokary temperaturada işlenilip boljak abzallary alýarlar.

Fenol we onuň önümleri zäherli maddalardyr. Adam, haýwan we ösümlik bedenleri üçin örän howpludyrlar. Şonuň üçin olaryň önümçiliginde ol maddalardan daşky gurşawy goramak üçin ýörite gurallary ulanýarlar. Ýörite gurallaryň kömegi bilen fenolyň galyndylaryny ýygnap aýyrýarlar, fenol saklaýan goşmaça senagat önümlerini katalitiki okislendirýärler, ulanylan suwy ozon bilen gaýtadan işleýärler. Häzirki döwürde alymlar, daşky gurşawy goramak üçin beýleki usullary hem işläp düzýärler.

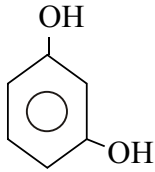
12* – sargyt 146

9.6. Arendiollar we arentriollar

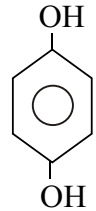
Fenollar alifatiki spirtler ýaly iki-, üç atomly bolup bilýärler. Mysal üçin:



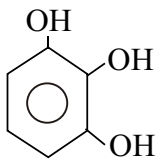
pirokatehin
(1,2-digidroksibenzol)



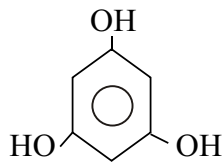
rezorsin
(1,3-digidroksibenzol)



gidrohinon
(1,4-digidroksibenzol)



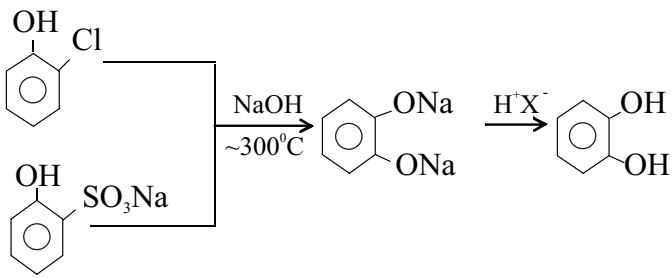
pirogallol
(1,2,3-trigidroksibenzol)



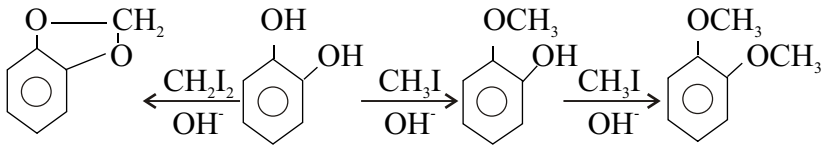
floroglýusin
(1,3,5-trigidroksibenzol)

Esasy wekilleri

Pirokatehin. Ilkinji gezek pirokatehini käbir tebigy smolalary gyzdyryp alypdyrlar. Pirokatehini sintetiki o-hlorfenoldan ýa-da o-fenolsulfon kislotasyndan we aşgarlardan 300^0C temperaturada alyp bolýar:



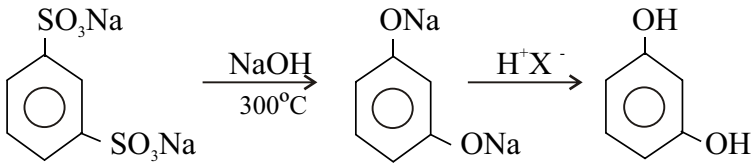
Pirokatehin ýeňil okislenýär we ýönekeý efirleri, şol sanda ýapyk zynjyrlary hem emele getirýär:



Pirokatehin fenoldan aňsat okislenýär. Benzol halkada elektrofil oruntutma (galogenirleme, nitrirleme we ş.m.) reaksiýasy aňsat geçýär.

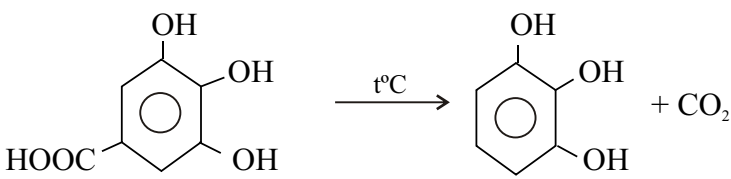
Pirokatehini dürli sintezler üçin ulanýarlar. Fotosurat çykarmakda güýçli gaýtaryjy hökmünde, käbir metallary (Ti, Mo, W, Fe, Ge) kalorimetriki kesgitlemek üçin analitiki reagent hökmünde ulanylýar.

Rezorsin. Rezorsini m-benzoldisulfon kislotasyndan alýarlar:



Rezorsin örän aňsat alkillenýär, asilirlenýär, nitrirlenýär. Emele gelen önümler boýaglar, antiseptikler, antioksidantlar, partlaýjy maddalar hökmünde ulanylýar.

Pirogallol. Pirogalloly gall kislotasyny gyzdyryp alýarlar. Gall kislotasyny bolsa öz gezeginde ösümlik önümlerinden (taninlerden) alýarlar:



Pirogalloly şeýle usul bilen ilkinji gezek 1786-njy ýylda K.Şeýele alypdyr. Pirogallol aşgar gurşawda örän aňsat okislenýär, onuň erginleri howanyň kislorodyny özüne siňdirýär. Şonuň üçin ony gaz garyndysyndaky kislorody baglaşdyryp aýyrmakda ulanýarlar.

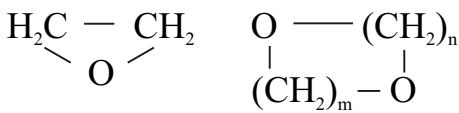
12*

ÝÖNEKEÝ EFIRLER

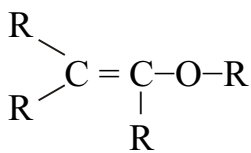
Spirtleriň, fenollaryň gidroksil toparyndaky wodorodynyň deregine uglewodorod radikalyny tutduran önümlerden ýonekeý efirler emele gelýär. Umuman alnanda ýönekeý efirler iki topara bölünýär, ýagny ROR (R-ler meňzeş) arassa ýönekeý efirler we ROR_1 (R we R_1 dürli) garyndyly ýönekeý efirler.

Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä ýönekeý efirler aşakdaky toparlara bölünýär:

1. Dialkil efirler: R−O−R R=Alkil.
2. Halkaly efirler:



3. Winil we diwinil efirler:

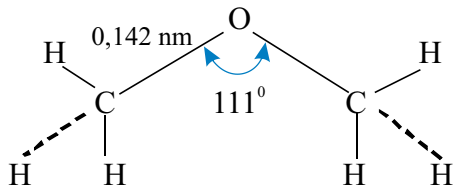


4. Alkilaril efirler: C_6H_5−O−R R=alkil
5. Diaril efirler: Ar−O−Ar
6. Alkilalkinil efirler: R−C≡C−O−R^1

10.1.Dialkil efirler

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Dimetil efirden (gaýn. temp. -23,7^{0}C) beýleki ýönekeý efirler özboluşly ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Degişli alkanollara garanyňda ýönekeý efirleriň gaýnamak temperaturalary gaty pesdir. Onuň esasy sebäbi

ýönekeý efirleriň molekulalarynda gidroksil (-OH) topar ýokdur. OH-toparyň ýoklugy molekulaara wodorod baglanyşygynyň bolmazlygyna getirýär, ol bolsa gaýnama temperatura täsir edýär. Ýönekeý efirleriň degişli alkanollara garanda dipol momentleride pesdir (μ=1,2-1,3 D). –C–O–C– -nyň walent burçlary tetraedre ýakyn bolup, 109-112º deňdir.



Alnyş usullary

1. Wilýamsonyň usuly boýunça galogenli alkanlar bilen natriý alkogolýatyny alkilirläp ýönekeý efirleri alyp bolýar:

$$RONa + R'Cl \rightarrow ROR' + NaCl$$

2. Alkanollara artyk alnan kükürt kislotasyny täsir etdirip, emele gelen kükürt kislotasynyň alkil önümlerini 140ºC-de gyzdyryp, soňra oňa spirtiň täze mukdaryny goşup garyndydan efiri kowgy edýärler. Şeýle usul bilen etil spirtinden dietilefirini alýarlar (şonuň üçin hem oňa kükürt efiri diýilýär):

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$

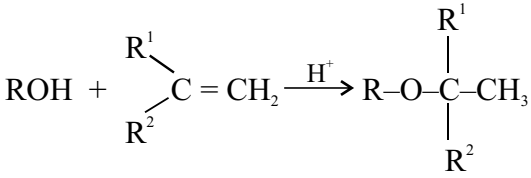
$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2SO_4$$

Wilýamson şu reaksiýanyň ikinji basgançagynda başga spirt ulanyp garyndyly efir alypdyr.

3. 375ºC-ä çenli gyzdyrylan Al_2O_3-iň üstünden etanol goýberlende etilen (C_2H_4) we suw emele gelýär. Eger Al_2O_3-i 300ºC gyzdyrsaň, onda ýönekeý efir alynýar:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ 300^0C} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

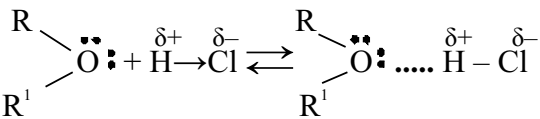
4. Senagatda alkanollary alkilirlemek üçin kislotalaryň gatnaşmagynda alkenler ulanylýar:



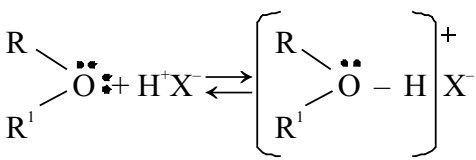
Himiki häsiýetleri. Ýönekeý efirleriň himiki häsiýetlerini üç topara bölüp bolýar:

1. Kislorod atomynda geçýän reaksiýalar;
2. α- uglerod atomynda geçýän reaksiýalar;
3. C–O baglanyşygyň üzülmegi bilen geçýän reaksiýalar;

1. Kislorod atomynda geçýän reaksiýalary. Ýönekeý efirler kislotalar, şol sanda Lýuisiň kislotalary bilen birleşme önümlerini emele getirýärler. Wodorod baglanyşygy esasynda emele gelýän birleşme önümleri-de mälimdir:



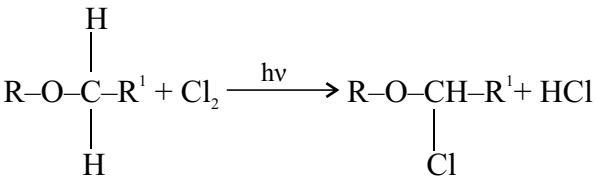
Güýçli kislotalar bilen protonlanma bolýar we dialkiloksoniý kationlary emele gelýär:

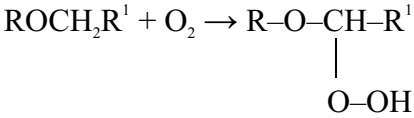


Lýusiň kislotalary bilen durnukly birleşme önümlerini (efiratlary) emele getirýärler, meselem:

$(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$; $(C_2H_5)_2O \rightarrow SnCl_4$; $(C_2H_5)_2O \rightarrow MgCl_2$;

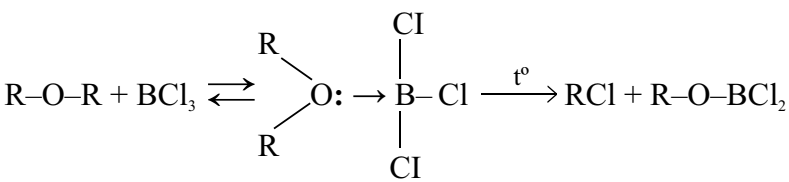
2. *α*-uglerod atomyndaky reaksiýalary. Ýönekeý efirler erkin radikal hlorlanma we awtookislenme reaksiýalaryna girip bilýärler. Düzgün boýunça bu täsirleşmeler ýönekeý efirleriň *α*-uglerod atomlarynda geçýär:

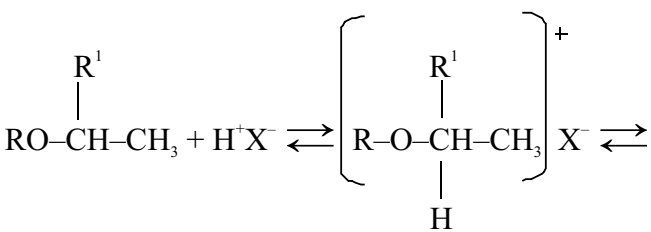


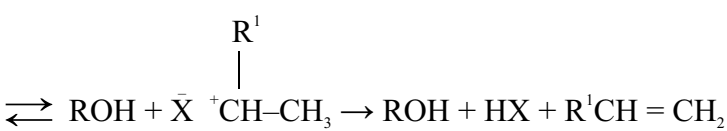


Okislenmäniň netijesinde durnuksyz we partlaýjy maddalar bolan gidroperoksidler emele gelýär. Kislorod ýeterlik ýagdaýda gün şöhlesi düşýän gapda dialkilefirler uzak wagtlap saklananda hemişe gidroperoksidleriň garyndysy emele gelýär.

3. C–O baglanyşygyň üzülmegi bilen geçýän reaksiýalar. Ýönekeý efirlerdäki C-O baglanyşygy üzmek aňsat däl. Ony üzmek üçin güýçli esaslar ýa-da güýçli kislotalar we ýokary temperatura talap edilýär:



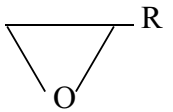




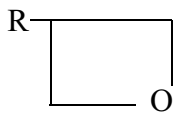
Ulanylyşlary. *Dietilefiri* ($C_2H_5OC_2H_5$) dürli organiki maddalary eredýär, şonuň üçin ony erediji hökmünde ulanýarlar. Lukmançylykda ol bütünleý huşdan gideriji (narkoz) hökmünde ulanylýar. *Diizopropil efiri* $(CH_3)_2CH–O–CH(CH_3)_2$ tehnikada antidetonator hökmünde benzine goşulýar.

10.2. Halkaly, winil, alkilaril, diaril efirler

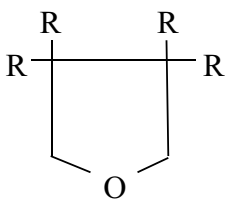
Halkaly efirler alkandiollaryň önümleridir. Olary halkanyň ululygy, kislorod atomlarynyň sany boýunça birnäçe toparlara bölýärler. Halkaly efirleriň birnäçesini geterohalkaly birleşmeleriň atlandyrylyşy ýaly atlandyrýarlar:



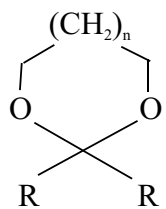
epoksidler (etilenoksidler, oksiranlar)



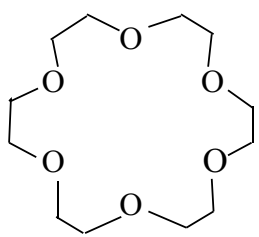
oksetanlar (trimetilenoksid)



tetrametilenoksidler (tetragidrofuranlar, oksolanlar)

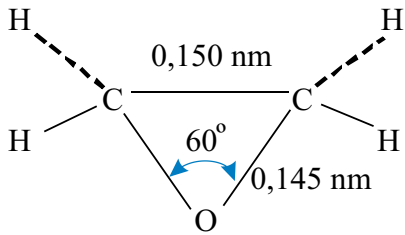


n=0, 1, 3-dioksolanlar, (1,3-doksollar)
n=1. 1, 3-dioksanlar

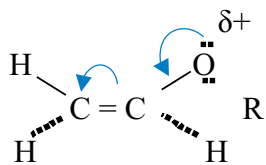


makrohalkaly efirler (*kraun*-efirler)
[18]- kraun-6.

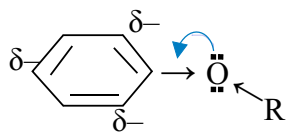
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Epoksidler gowşak ysly reňksiz gaz (etilenoksid) ýa-da suwuklyklardyr. Epoksid halkanyň dogry üçburçluga ýakyn gurluşy bar:



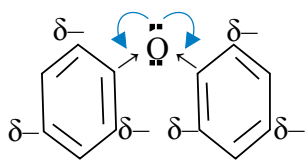
Winil efirler gowşak gyjyndyryjy ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Dialkil efirlerden tapawutlylykda, winil efirleriň molekulasynda ikili baglanyşygyň π-elektronlary we kislorod atomynyň bölünmedik jübüt elektronlary ýönekeý çatrymlaýyn ulgamy emele getirýär:



Alkilarilefirler ýakymly ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Alkoksiarenlerdäki alkoksi topar fenollardaky ýaly elektronodonor häsiýeti ýüze çykarýar:

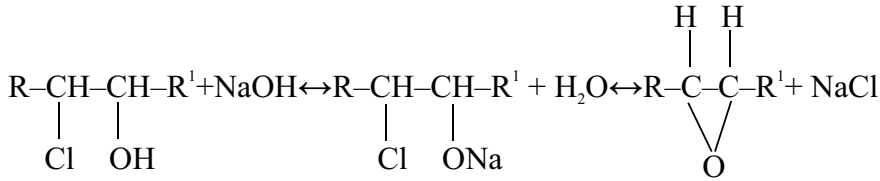


Diaril efirler gowşak ýakymly ysly we ýokary gaýnama temperaturaly, reňksiz kristal maddalardyr.

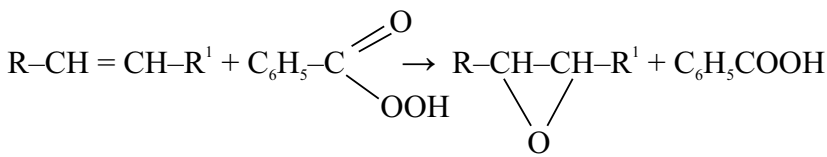


Alnyş usllary

1. Epoksidleri alkanollary içki molekulýar alkilläp we arenleri göni okislendirip alýarlar. Galogenalkanollar (galogengidrinler) güýçli esaslaryň gatnaşmagynda epoksidlere öwrülýärler:

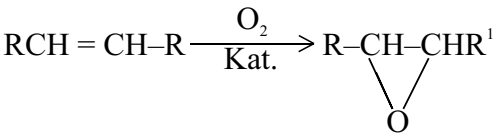


Alkenler peroksikislotalar bilen epoksidleri aňsat emele getirýärler:

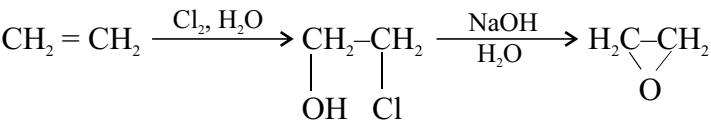


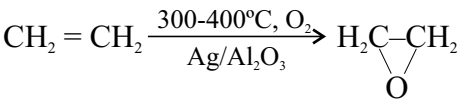
peroksibenzoý kislotasy

Alkenler katalizatoryň gatnaşmagynda kislorod ýa-da howa bilen täsirleşip epoksidleri emele getirýärler:

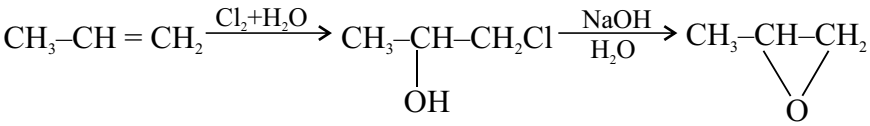


Senagat möçberinde etilenoksidi (epoksidi) hlorgidrin usuly we etileni okislendirip alýarlar. Etilenoksid ýylda $3 \cdot 10^6$ tonnadan gowrak alynýar.

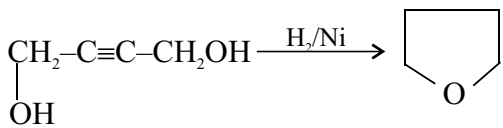


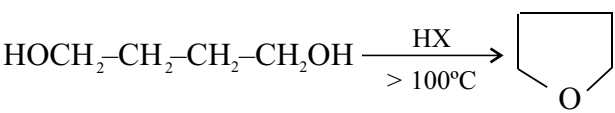


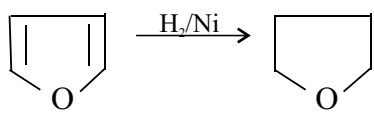
Propilenoksid hem senagat önümidir. Ony senagat möçberinde esasan propenden hlorgidrin usuly boýunça alýarlar:



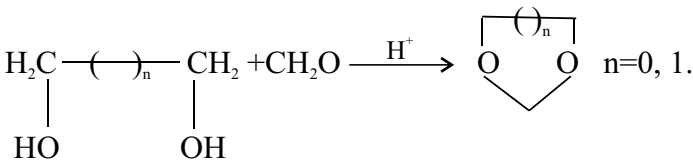
Propilenoksid ýylda $2 \cdot 10^6$ tonnadan gowrak alynýar. Tetragidrofurany butindiol -1,4-den ýa-da furany katalitiki gidrirläp alýarlar:



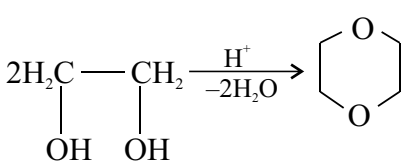


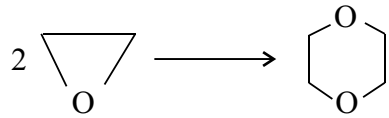


1,3-dioksasiklanlar Prinsiň reaksiýasy arkaly diollardan we aldegidlerden alynýar:



Dioksan katalizatoryň gatnaşmagynda etilenglikoldan ýa-da etilenoksidden alynýar:

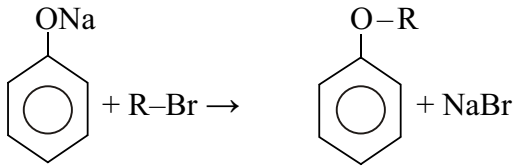




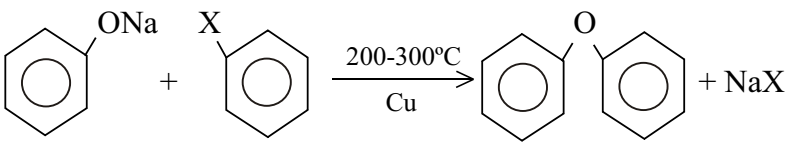
2. Winil efirleriniň esasy alnyş usuly alkinlere alkanollaryň birleşmegidir:

$$ROH + CH \equiv CH \xrightarrow[\text{katal.}]{t^o} ROCH{=}CH_2$$

3. Alkilaril efirleri galogenli alkanlar ýa-da beýleki alkilirleýji reagentler bilen fenollary alkilirläp alýarlar:



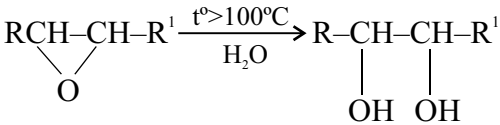
4. Fenolýatlary galogenarenler bilen arilirläp alýarlar:

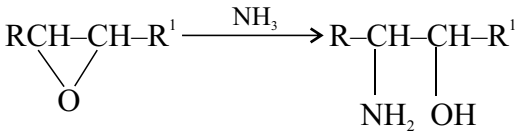


X=I, Cl, Br.

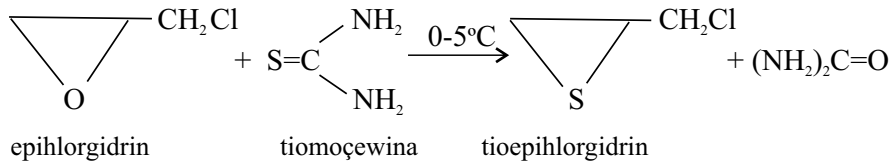
Himiki häsiýetleri we ulanylyşlary

1. Epoksidlerdäki C–O baglanyşyk aňsat üzülýär. Katalizator hökmünde kislota ulanylsa üzülme has-da ýeňilleşýär. Gowşak nukleofiller, meselem, suw bilen katalizatorsyz diňe ýokary temperaturada we basyşda täsirleşýär. Güýçli nukleofiller (NH_3, $R\text{-}NH_2$, metalorganiki birleşmeler) bilen aňsat täsirleşýär:



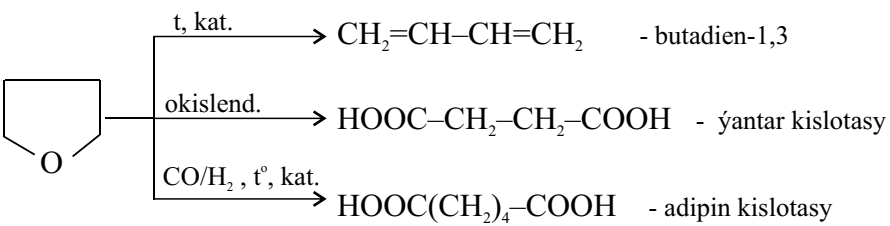


Kislotalaryň gatnaşmagynda epoksidleriň reaksiýa ukyplylygy has-da artýar. Epoksidlerde halka açylmazdan, geteroatom çalşyrylyp geçýän reaksiýalar hem mälimdir:

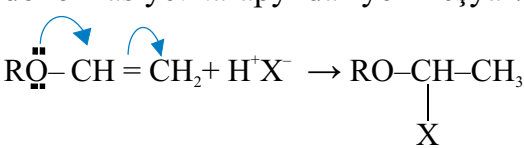


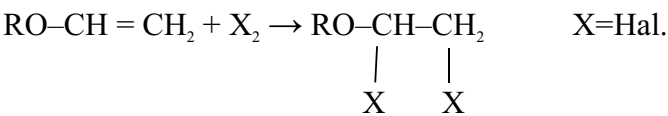
epihlorgidrin tiomoçewina tioepihlorgidrin

Etilenoksid we propilenoksid sintezde gymmatly eredijileri we üst-işjeň maddalary almak üçin giňden ulanylýarlar. Tetragidrofuran erediji we käbir gerekli monomerleri almak üçin başky madda hökmünde ulanylýar. Meselem:

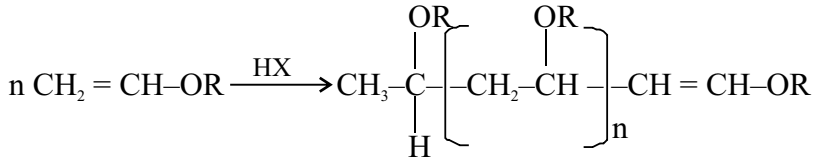


2. Winil efirleriň himiki häsiýetleri ikili baglanyşygyň polýarlylygy bilen kesgitlenilýär. Birleşme reaksiýasy alkoksitoparyň elektronodonor häsiýeti tarapyndan ýeňilleşýär:





Winil efirleri kislotalar we Lýuisiň kislotalary bilen polimerleşýärler:



Poliwinil efirler polimer önümler senagatynda giňden ulanylýar.

3. Alkilaril efirlerdäki OR-topar benzol halka elektronodonor täsirini edýär we elektrofil oruntutma aňsat geçýär. Alkilaril efirleriň käbir wekilleri giňden ulanylýar. Meselem, anizol (metilfenil efiri) parfýumer senagatynda erediji hökmünde, gwaýakol (pirokatehiniň monometil efiri) ýakymly ysly maddalary (wanilin) we dermanlyk serişdeleri sintezlemekde giňden ulanylýar.

4. Diaril efirleriň galogenlenme, nitrirlenme, sulfirlenme, alkillenme we asilirlenme reaksiýalary mälimdir.

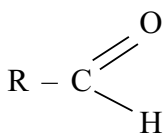
Diaril efirleriň esasy wekilleriniň biri difenil efiridir. Ony senagatyň dürli pudaklarynda ýylylyk geçiriji hökmünde ulanýarlar.

11.1. Aldegidler we ketonlar

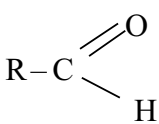
Molekulalarynyň bir uglerod atomyndaky iki wodorod atomlarynyň deregine iki walentli kislorod atomyny tutduran uglewodorod birleşmelerine karbonil birleşmeler diýilýär.

Şeýle ýol bilen $>C=O$ karbonil topar emele gelýär.

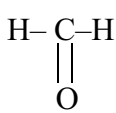
Eger karbonil topar bir sany wodorod atomy we bir sany uglerod atomy (ýönekeý ýagdaýda iki sany wodorod atomlary) bilen birleşen bolsa onda aldegidler emele gelýär, ýagny



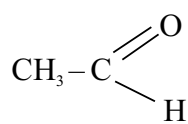
Başgaça $-C(=O)H$ topara **aldegid topary** diýilýär. Eger-de karbonil topar iki sany uglerod atomlary bilen birleşen bolsa, onda ketonlar emele gelýär, $>C=O$ topara bolsa **keto topary** diýilýär. Meselem,



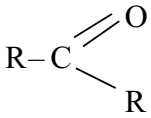
aldegidler



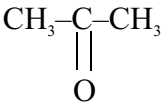
formaldegid
(garynja aldegidi)



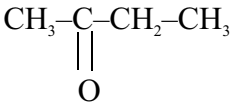
asetaldegid
(uksus aldegidi)



ketonlar



aseton
(dimetilketon)



metiletilketon

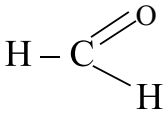
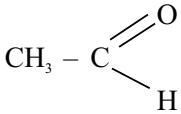
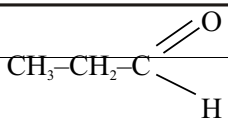
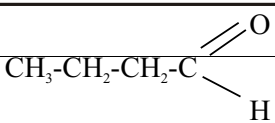
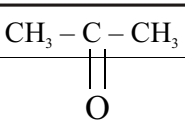
Aldegidler we ketonlar uglewodorod radikalynyň hiline görä alifatiki (doýan, doýmadyk), halkaly we aromatiki toparlara bölünýärler. Molekuladaky karbonil toparlaryň sanyna görä karbonil birleşmeler monokarbonil we dikarbonil birleşmelere bölünýärler.

11.2. Doýan monokarbonil birleşmeler

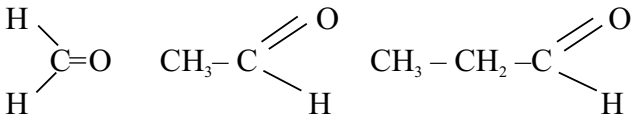
Atlandyrylyşy. Karbonil birleşmeleri taryhy hem-de halkara atlandyrylyşy boýunça atlandyrýarlar.

15-nji tablisa

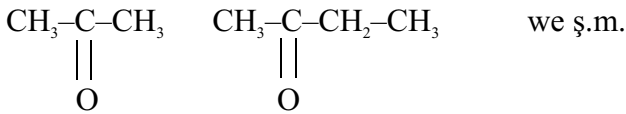
Käbir aldegidleriň we ketonlaryň fiziki hemişelikleri

Gurluş formulasy	Ady	Gaýn. temp.,°C	Erem. temp.,°C
	formaldegid, metanal, garynja aldegidi	-21	-92
	asetaldegid, etanal, uksus aldegidi	21	-123,5
	propanal, propion aldegidi	48,8	-81
	butanal, ýag aldegidi	75,7	-99
	propanon-2, aseton	56,5	-95

Halkara atlandyrylyşy boýunça alkanlaryň atlarynyň yzyna **-al** goşulma goşup aldegidleri, **-on** goşulma goşup bolsa, ketonlary atlandyrýarlar. Meselem:



metanal etanal propanal

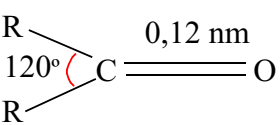


we ş.m.

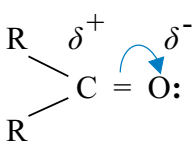
propanon (aseton) butanon

Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Doýan aldegidler we ketonlar özboluşly ysly suwuklyklardyr (formaldegid ýiti ysly gaz). Degişli spirtlere garanyňda, karbonil birleşmeleriň gaýnamak temperaturasy pesdir *(15-nji tablisa)*.

Elektrootrisatelligi güýçli tapawutlanan iki atomdan karbonil topar emele gelýär. Baglanyşygy emele getirmäge her atomyň iki buludy gatnaşýar. Uglerod atomy sp^2 gibrid ýagdaýynda. Karbonil toparda elektron süýüşmesi C–O baglanyşykdan köp. C = O baglanyşyk C – O baglanyşykdan gysga:

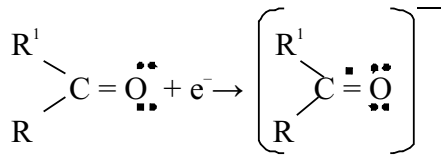


Elektron dykyzlygyň uglerod atomyndan kislorod atomyna tarap akymy netijesinde uglerod atomy kem-käsleýin položitel, kislorod atomy bolsa kem-käsleýin otrisatel zarýadlara eýe bolýarlar:



13* – sargyt 146

Karbonil birleşmeler gowşak elektronodonordyrlar (alkanollar we ýönekeý efirler bilen deňeşdirilende). Şol bir wagtyň özünde elektronoakseptor häsiýeti hem ýüze çykarýarlar. Ony elektron birleşdirip görkezse bolýar:



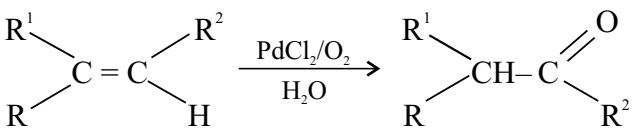
Elektronlaryň birleşmegi netijesinde anion radikal emele gelýär. Karbonil birleşmelerde anion radikal güýçli gaýtaryjylar (Na, Zn) bilen geçýän reaksiýalarda emele gelýär.

Karbonil topar güýçli polýar topar hasap edilýär. Aldegidleriň dipol momentleri $8{,}3\cdot10^{-30}\ldots8{,}7\cdot10^{-30}$ Kl·m (2,5…2,6 D), ketonlaryňky bolsa $9{,}0\cdot10^{-30}\ldots9{,}4\cdot10^{-30}$ Kl·m (2,7…2,8 D)-e deňdir.

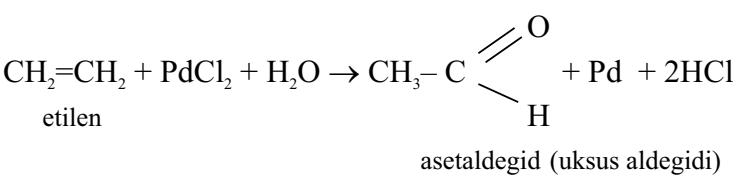
Alnyş usullary. Aldegidleri we ketonlary dürli organiki birleşmeleri okislendirip, digalogenli alkanlara, alkinlere suwy birleşdirip alyp bolýar.

1. Okislenme reaksiýalary boýunça alnyşlary.

a) Palladiý duzlarynyň gatnaşmagynda alkenler suw bilen reaksiýa girip, aldegidleri ýa-da ketonlary emele getirýärler:

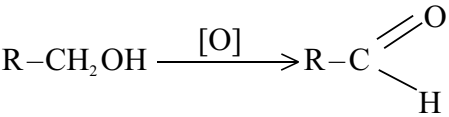


Senagatda şu usul bilen uksus aldegidini alýarlar:

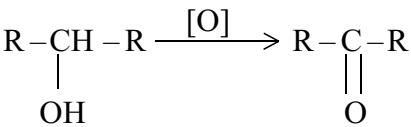


b) Birlenji we ikilenji spirtler okislenip aldegidleri we ketonlary emele getirýärler. Okislendirmäni katalizatoryň (Cu, CuO ýa-da $KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7+H_2SO_4$, CrO_3 we başg.) gatnaşma-

gynda kislorod bilen amala aşyrýarlar. Reaksiýanyň netijesinde birlenji spirtler aldegidleri, ikilenji spirtler bolsa ketonlary emele getirýärler:

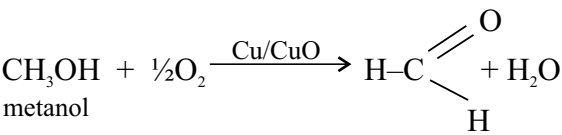


birlenji spirt aldegid



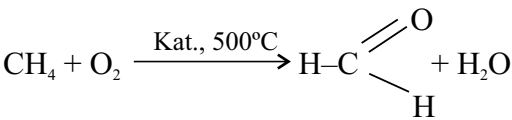
ikilenji spirt keton

Senagatda şu usul boýunça metanoldan formaldegid alynýar.



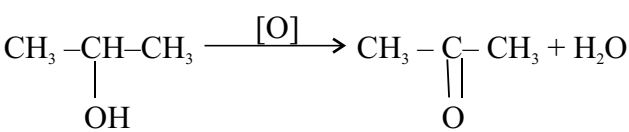
metanol formaldegid

Formaldegidi metany katalitiki okislendirip hem alýarlar.



metan formaldegid

Propanol -2-ni okislendirip aseton alýarlar.

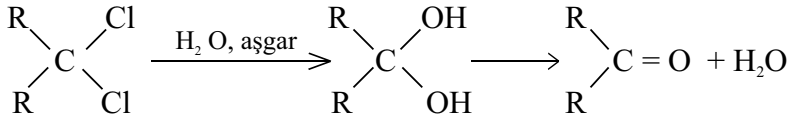


propanol-2 aseton

2. Digalogenli alkanlaryň we alkinleriň suwy birleşdirmegi. Bir uglerod atomynda iki sany galogen saklaýan digalogenli alkanlar aşgaryň gatnaşmagynda suwy birleşdirip durnuk-

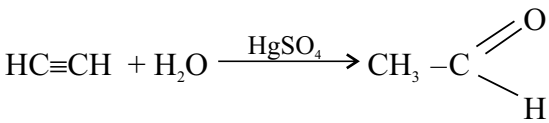
13*

syz diol (iki atomly spirt) emele getirýärler. Ol birleşmelerden suw aýrylsa aldegid we ketonlar emele gelýär:



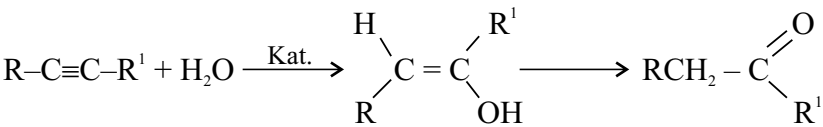
1,1-digalogenalkan keton

Simap duzlarynyň katalizator bolup gatnaşmagynda asetilene suw birleşdirilip, etanal (uksus aldegidi) alýarlar (M.G. Kuçerowyň reaksiýasy):

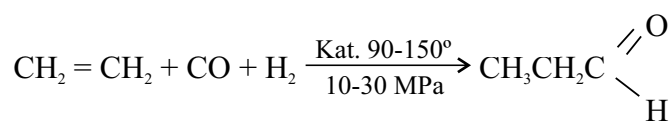


asetilen asetaldegid

Uksus aldegidiniň belli bir mukdaryny senagatda şu usul bilen alýarlar.

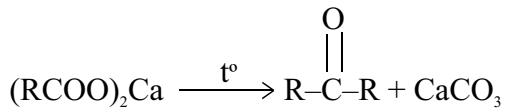


3. Göni karbonilirleme. Alkenler kobaltyň tetrakarbonilgidridiniň gatnaşmagynda ýokary temperaturada we basyşda CO we H_2 bilen täsirleşip aldegidleri we ketonlary emele getirýärler (oksosintez):

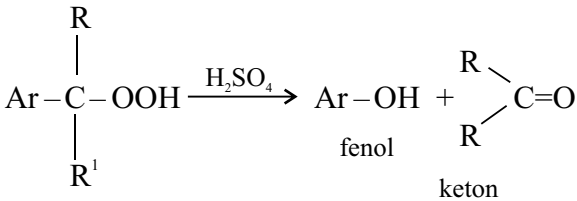


Reaksiýany O.Roelen açýar. Bu usulyň uly senagat ähmiýeti bar.

4.Karbon kislotalarynyň duzlarynyň termiki dargadylmagy. Karbon kislotalarynyň kalsiý duzlary 200ºC we ondan hem ýokary temperaturada gyzdyrylanda ketonlar alynýar:

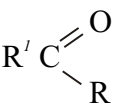


5. Udris-Sergeýewiň reaksiýasy. Kislotalaryň gidroperoksidlerini dargadyp, ketonlar alynýar (Udris-Sergeýew):



Şu usul bilen senagatda aseton alynýar.

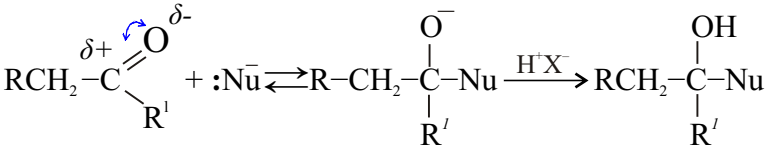
Himiki häsiýetleri. Aldegidleriň we ketonlaryň himiki häsiýetleri molekulalarynyň düzümine polýar ikili baglanyşygyň girmegi bilen kesgilenilýär. Olar himiki taýdan işjeň birleşmelerdir.

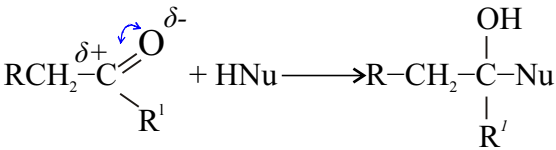


Aldegidler we ketonlar üçin häsiýetli reaksiýa birleşme reaksiýasydyr. Geçiş ýoly boýunça bu reaksiýa nukleofil birleşme reaksiýasydyr (A_N - diýlip belgilenýär).

Aldegidleriň we ketonlaryň birleşme reaksiýasyndaky işjeňlik karbonil $>C=O$ topardaky uglerod atomynyň kem-käs položitel ($\sigma+$) zarýadynyň ululygy bilen kesgitlenýär. $>C=O$ topar bilen baglanyşan elektrodonor oruntutujylar $\sigma+$ zarýady azaldýarlar. Ketonlarda şeýle hili elektrodonor toparlar iki sany, şonuň üçin olaryň täsirleşme ukyplylygy aldegidleriňkiden pesdir. Aldegidleriň iň işjeňi formaldegiddir.

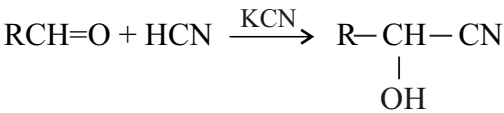
Nukleofil reagentler bilen karbonil toparyň reaksiýalary. Aldegidlerdäki we ketonlardaky karbonil topara nukleofil reagentler aňsatlyk bilen birleşýärler. Elektronodonor häsiýeti ýüze çykarýan bölejikler we ionlar nukleofil reagent hökmünde birleşip bilýärler. Umumy görnüşinde karbonil birleşmelere nukleofil birleşme reaksiýalarynyň mehanizmini şeýle görnüşde aňladyp bolar:





Birleşme reaksiýalarynyň esasylaryna seredip geçeliň:

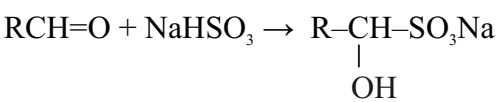
1. Sianlywodorodyň birleşmegi.



oksinitriller

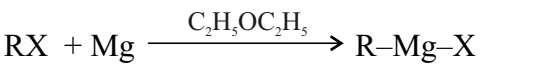
Emele gelen birleşmelerde bir uglerod atomy artýar. Şonuň üçin şeýle reaksiýalary uglerod zynjyryny uzaltmak üçin ulanýarlar.

2. Gidrosulfitleriň birleşmegi.



sulfoönümler

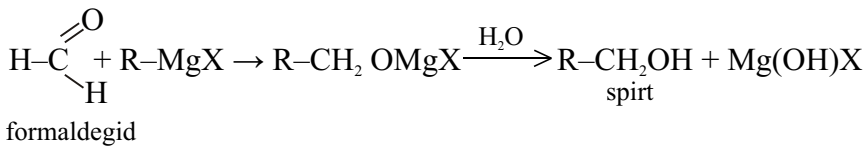
3. Grinýaryň reaktiwiniň birleşmegi. Organiki sintezler amala aşyrylanda, metalorganiki birleşmeleriň biri bolan Grinýaryň reaktiwi ulanylýar. Galogenli alkanyň dietilefirdäki (C_2H_5–O–C_2H_5) erginine magniý owuntgysy atylanda ekzotermiki reaksiýa geçip, Grinýaryň reaktiwi emele gelýär. Bu reaksiýany açan fransuz himigi W.Grinýardyr (1901-1905-nji ýyllar).



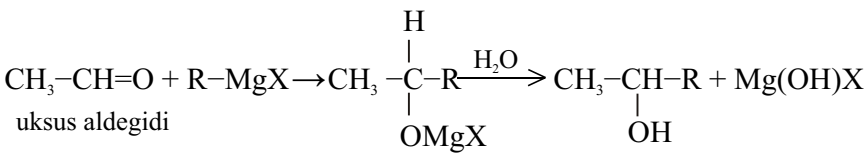
galogenalkan — alkilmagniýgalogen

R – alkil ýa-da aril
X – galogen

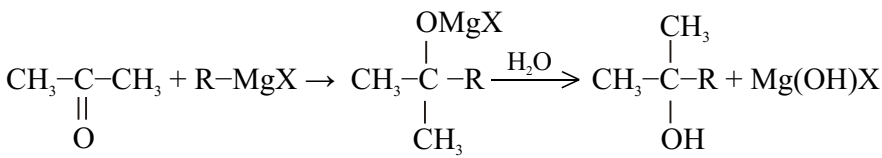
Grinýaryň reaktiwi bilen formaldegid reaksiýa girip, islendik birlenji (metanoldan başga) spirtleri emele getirýärler. Spirt almak üçin Grinýaryň reaktiwiniň birleşme önümini suw bilen gidroliz edýärler:



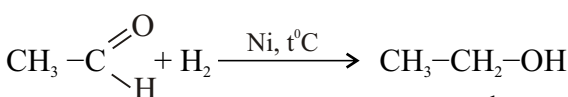
Beýleki aldegidlerden ikilenji spirtler emele gelýär:

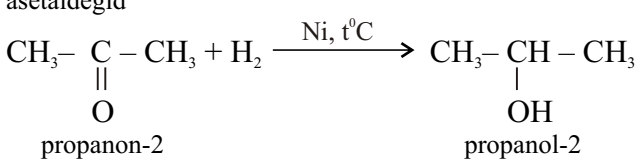


Ketonlardan bu reaksiýada üçülenji spirtler emele gelýär:

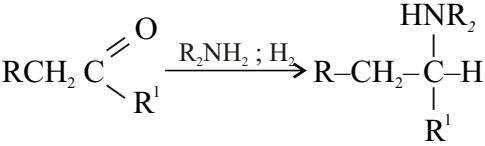


4. Wodorodyň birleşmegi (gaýtarylma). Aldegidler katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody birleşdirip birlenji, ketonlar bolsa ikilenji spirtleri emele getirýärler. Meselem:

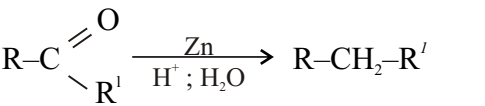




Ammiagyň ýa-da aminleriň gatnaşmagynda karbonil birleşmeler gidrirlenende aminler emele gelýär:



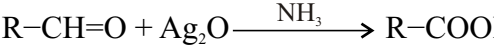
Karbonil birleşmeler suwly gurşawda işjeň metallar (Zn, Mg) bilen hem gaýtarylýarlar. Turşy gurşawda, sinkiň gatnaşmagynda karbonil birleşmeler gaýtarylyp, esasan, uglewodorodlary emele getirýärler (Klemenseniň usuly):



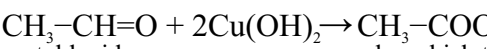
5. Okislenme reaksiýalary. Aldegidleriň we ketonlaryň ýene bir mahsus reaksiýasy okislenmedir. Aldegidler spirtlere garanda aňsat okislenýärler we degişli karbon kislotalaryny emele getirýärler.

Ketonlar howanyň kislorody bilen okislenmeýärler. Molekulasyndaky C−C baglanyşygy üzer ýaly ketonlar güýçli okislendirijiler bilen okislenýärler.

a) Kümüş aýna reaksiýasy. Kümüş oksidiniň ammiakly ergini bilen aldegidleriň okislenmegine kümüş aýna reaksiýasy diýilýär:



b) Aldegidleri mis (II) gidroksidi bilen hem okislendirýärler. Netijede $Cu(OH)_2$ sary mis (I) gidroksidine öwrülýär, ol bolsa gyzdyrylanda gyzyl reňkli mis (I) oksidine dargaýar:



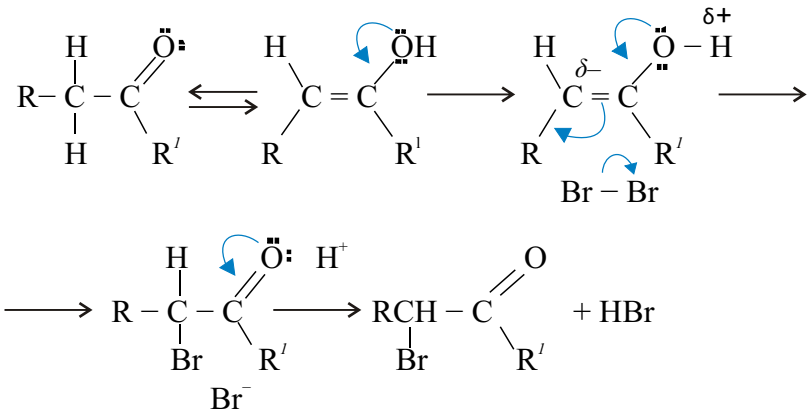
Şu reaksiýa we kümüş aýna reaksiýasy aldegidler üçin hil reaksiýalary bolup hyzmat edýär.

6. α-uglerod atomlarynyň reaksiýalary

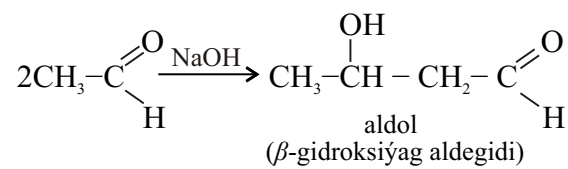
Karbonil birleşmeleriň hereketjeň α-wodorod atomlary oruntutma reaksiýalaryna girip bilýär. Bu reaksiýa karbonil birleşmäniň

aniony ýa-da ýenol görnüşi boýunça geçýär. Şeýle reaksiýalara nitratlar bilen nitrirleme, aldol kondensasiýa we ş.m. degişlidir.

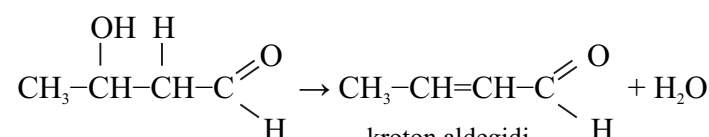
a) Galogenleme. Galogenleme reaksiýasyna mysal edip bromlamany görkezmek bolar:



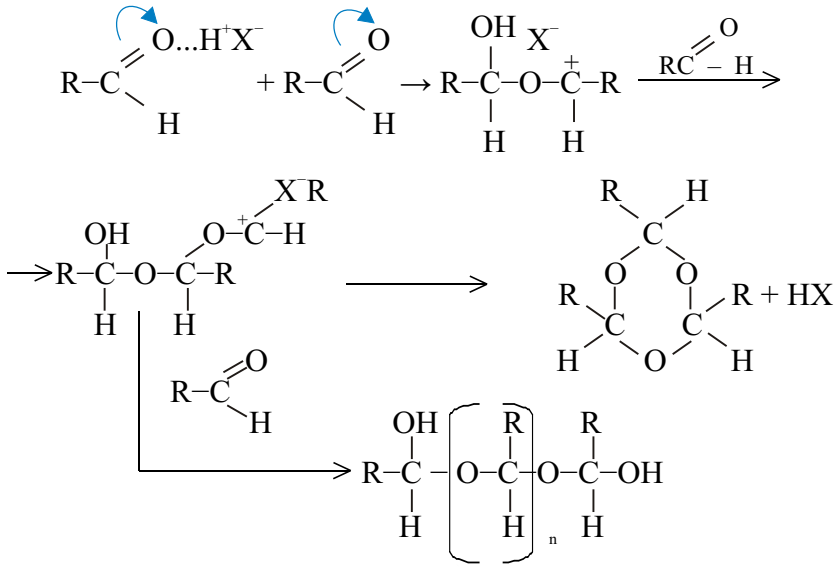
b) Aldol kondensasiýasy. Hereketjeň α-wodorod atomly alifatiki aldegidler (formaldegidden başgasy) aldol kondensasiýasyna sezewar bolýarlar, netijede β-gidroksikarbonil birleşmeler (aldegido-spirt) emele gelýär. Asetaldegidden şu reaksiýa boýunça ýönekeý aldolyň emele gelşini 1872-nji ýylda, biri-birinden bihabar rus himigi we kompozitory A.P.Borodin hem-de fransuz himigi Ş.A.Wýurs görüpdir:



Aldol kondensasiýasynyň önümi suwuň molekulasyny aýryp, doýmadyk birleşmeleri emele getirýär (kroton kondensasiýasy):



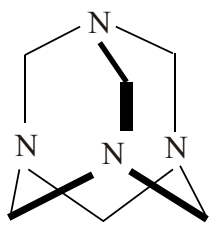
Aldegidler trimerleşip, formaldegid bolsa polimerleşip bilýär:



Ulanylyşy. Aldegidler we ketonlar giňden ulanylýar. Şolaryň käbir has ähmiýetli wekillerine seredeliň.

Formaldegid (garynja aldegidi) (H – C(=O)H) reňksiz, ýiti ysly, suwda we organiki eredijilerde oňat ereýän gazdyr. Durnukly bolar ýaly içine 5-15% metanol guýulan onuň 35-37%-li suwdaky erginine formalin diýilýär. Formalin analitiki preparatlary saklamak üçin lukmançylykda we biologiýada giňden ulanylýar. Formaldegidden senagatda dürli polimerler alynýar (fenolformaldegid smolasy, karbamid smolasy we ş.m.).

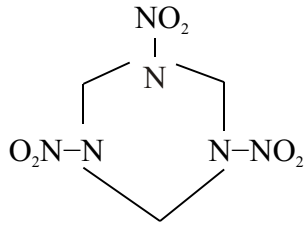
Formaldegid ammiak bilen adamantan gurluşly polihal-kaly birleşme bolan u r o t r o p i n emele getirýär:



urotropin

Urotropini lukmançylykda hem-de organiki sintezde formaldegide derek ulanýarlar.

Urotropin nitrirlenende güýçli partlaýjy madda bolan geksogen alynýar:



geksogen

Asetaldegid (uksus aldegidi) (CH_3CHO). Özboluşly ysly, reňksiz suwuklyk (konsentrasiýasy ýokary bolanda ýiti we bogujydyr). Senagatda ondan uksus kislotasy, butadien, uksus angidridi we beýleki gymmatly maddalar alynýar.

Aseton ($CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$). Ýakymly ysly, reňksiz suwuklyk. Senagatda asetony örän köp mukdarda propenden iki usul bilen alýarlar.

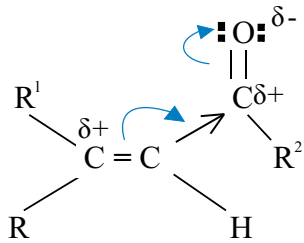
a) propen → propanol-2 → aseton

b) propen → kumol → kumolyn gidroperoksidi → aseton + fenol

Aseton erediji hökmünde ulanylýar. Esasan hem laklary, boýaglary, asetilsellýulozany eretmekde ony giňden ulanýarlar.

11.3. Doýmadyk monokarbonil birleşmeler

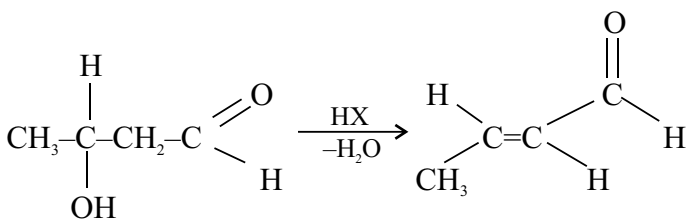
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Ýönekeý α, β-doýmadyk karbonil birleşmeler ýiti gyjyndyryjy ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Bu birleşmeler polýar sopryážon ulgam bilen häsiýetlendirilýär. Karbonil toparyň ýeterlik induktiw effekti (*−I)* we köp mezomer effekti (*−M*) esasynda ikili baglanyşyk güýçli polýarlaşandyr. Bu birleşmeleriň dipol momentleri doýan karbonil birleşmeleriňkiden köpdür we ol 3-3,1 D-a deňdir.



α, β-Doýmadyk karbonil birleşmeler öz molekulalarynda iki sany elektrofil täsirleşme merkezini saklaýar.

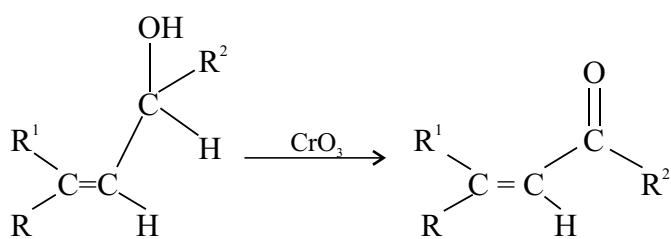
Alnyş usullary

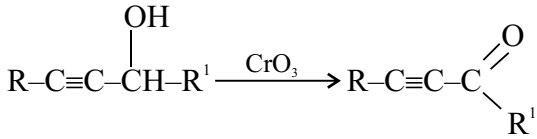
1. Aldol we kroton kondensasiýalarynyň degidratasiýasy. β-gidroksikarbonil birleşmeler (aldollar) turşy katalizatorlaryň, käwagtlar bolsa esas katalizatorlaryň gatnaşmagynda molekulalaryndan suwy aňsat aýryp, doýmadyk karbonil birleşmelerini emele getirýärler:



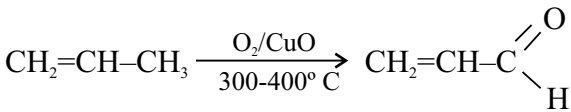
kroton aldegidi

2. Okislenme reaksiýasy. Alkenollar we alkinollar aňsat okislenýärler. Okislenme geçirilen wagty ikili ýa-da üçli baglanyşyk bilen täsirleşmejek okislendirijiler saýlanylmalydyr, meselem, pes temperaturada CrO_3 :

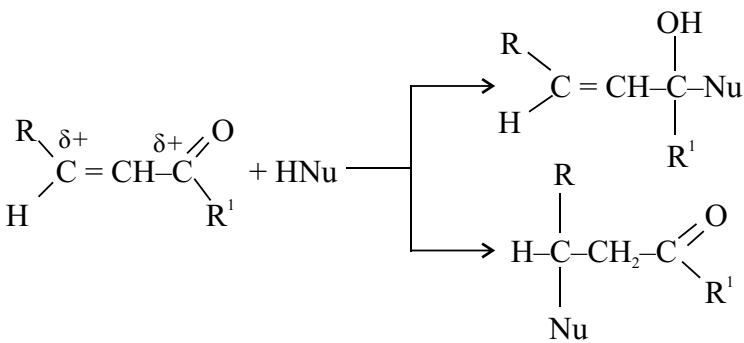




Ýörite okislendiriji katalizator (CuO) ulanylanda, ýokary temperaturada alkenler okislenip doýmadyk karbonil birleşmeleri emele getirýär:



Himiki häsiýetleri. α, β-karbonil birleşmelerde iki sany reaksiýa merkeziniň bolmagy netijesinde iki önüm emele gelýär:



Bularda karbonil topara häsiýetli bolan ähli reaksiýalar geçýär, şol bir wagtyň özünde bolsa doýmadyk bölek boýunça-da reaksiýalar amala aşýar.

Ulanylyşy. Esasy wekilleriniň biri *akrilonitril* CH_2=CH–CHO. Ol ýiti ysly reňksiz suwuklykdyr (gaýn. temp. 52,5ºC). Senagatda CuO-nyň gatnaşmagynda, 300-400ºC-de propeni okislendirip alýarlar.

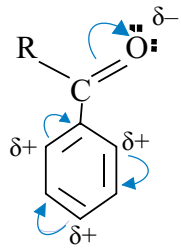
Senagat möçberinde ondan allil spirtini, gliserin we köp sanly önümler alynýar.

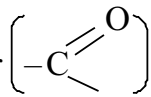
11.4. Arenkarbonil birleşmeler

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary

Arenleriň karbonil birleşmeleri reňksiz suwuklyklar ýa-da ýakymly ysly kristal maddalardyr.

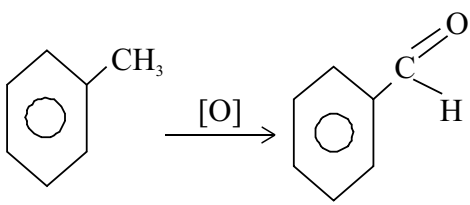
Arenkarbonil birleşmeleriň molekulalarynda çatrymlaýyn (soprýažen) ulgam (sistema) emele gelendir, netijede halkada π-elektron dykyzlygyň ýaýraýşy üýtgeýär:

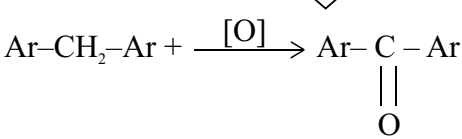


Karbonil topar  elektronoakseptor topar, şonuň üçin π-elektron dykyzlyk benzol halkanyň *orto*- we *para* - ýagdaýlarynda azalýar.

Alnyş usullary

1. Alkilarenler we diarilmetanlar okislenende aromatiki karbonil birleşmeler emele gelýär.

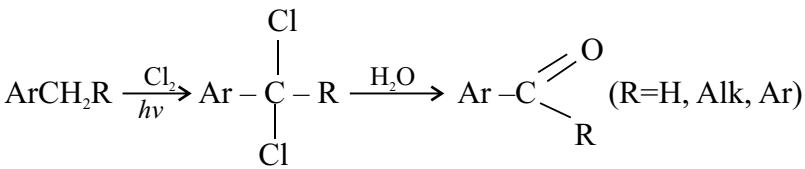




Okislendiriji hökmünde katalizatorlaryň (kobaltyň we marganesiň duzlary) gatnaşmagynda kislorod ulanylýar. Reaksiýany adatça suwuk gurşawda (eredijisiz ýa-da uksus kislotasynyň

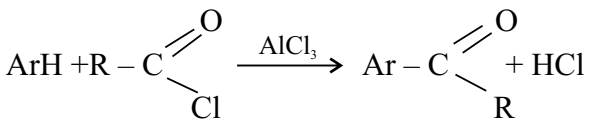
ergininde) amala aşyrýarlar. Diarilketonlary almak üçin adaty organiki däl okislendirijiler ($KMnO_4$, MnO_2, CrO_3) ulanylýar.

2. Digalogenalkilarenleriň gidrolizi. Alkilarenler hlorlananda ýa-da bromlananda digalogenalkilarenler emele gelýär. Emele gelen önümler gidroliz edilýär, netijede arenkarbonil birleşmeler alynýar:



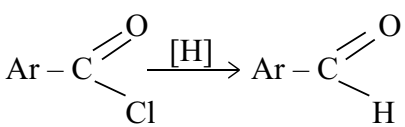
3. Arenleriň formilirlenmegi we asilirlenmegi

Arenler $AlCl_3$ –ň ýa-da Lýuisiň beýleki kislotalarynyň gatnaşmagynda asilhloridler bilen täsirleşip asilirlenýärler (Fridel – Kraftsyň usuly):



4. Arenkarbon kislotalarynyň hlorangidridleriniň gaýtarylmagy

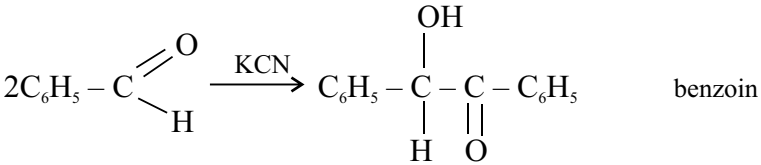
Gaýtaryjylaryň täsiri netijesinde arenkarbon kislotalarynyň hlorangidridleri arenkarbaldegidleri emele getirýärler:



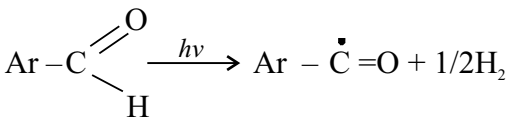
Gaýtarmak üçin adatça palladiý katalizatorynyň gatnaşmagynda wodorod ulanylýar.

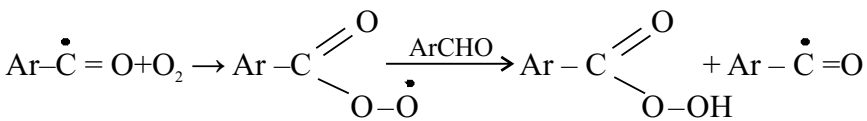
Himiki häsiýetleri

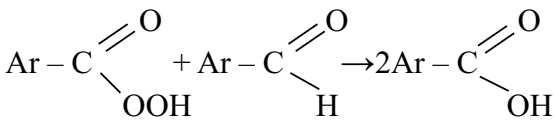
1. Benzoin kondensasiýasy. Bu reaksiýany Ýu.Libih we F.Wýoler 1834-nji ýylda benzaldegidleriň häsiýetlerini öwrenenlerinde açýarlar. Reaksiýanyň netijesinde 90 göwrüm çykymly benzoin emele gelýär:



2. Awtookislenmegi. Arenkarbaldegidler howanyň kislorodyndan, ýagtylykda örän aňsat okislenýärler. Alifatiki aldegidler üçin bu reaksiýa häsiýetli däldir. Aňsat okislenmegiň sebäbi emele gelen ***aroil*** radikalyň durnuklylygy bilen düşündirilýär:



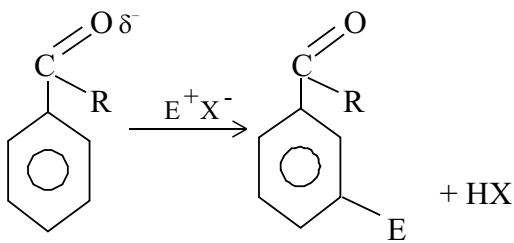




Şonuň üçin arenkarbaldegidler uzak wagtlap saklananda antioksidantlar bilen durnuklaşdyrylmaly.

3. Aren halkadaky elektrofil oruntutma reaksiýalar

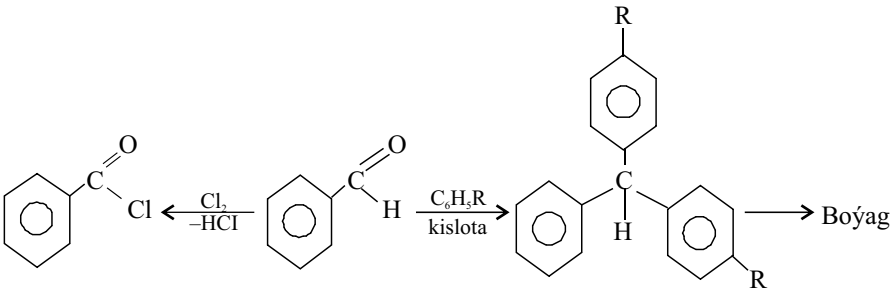
Arenleriň karbonil birleşmelerinde elektrofil reaksiýa arenlere görä kyn geçýär. Munuň sebäbi karbonil toparyň elektronoakseptordygy, ýagny elektronlary özüne çekip, benzol halkanyň işjeňligini peseldýändigi bilen düşündirilýär. Elektrofil oruntutma esasan halkanyň *meta* – ýagdaýyna gönükdirilendir:



Aýratyn wekilleri

Benzaldegid (C_6H_5CHO) – ajy badam ysly, reňksiz suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy 179,5ºC. Ol erkin ýagdaýynda käbir efir ýaglarynyň düzüminde saklanýar. Senagatda köplenç toluoly okislendirip alýarlar.

Benzaldegid ýakymly ys, tagam beriji madda hökmünde peýdalanylýar. Senagatda organiki birleşmeleriň köp bölegini almakda ulanylýan benzoilhloridi almak üçin we trifenilmetan boýaglaryny öndürmekde ulanylýar.



Asetofenon (C_6H_5 –CO–CH_3) – reňksiz madda. Eremek temperaturasy 20ºC.

Ýakymly ysy bar.

Senagatda benzoly asilirläp ýa-da etilbenzoly okislendirip alýarlar. Organiki sintezde we parfýumer senagatynda giňden ulanylýar.

XII BÖLÜM
UGLEWODLAR

Uglewodlar ähli bedenlerdäki oýjükleriň we dokumalaryň düzümine girýärler, özi hem hil we mukdar taýdan ösümlik dünýäsinde köpdir. Ösümlikleriň dürli böleklerinde (ýapraklarynyň, kökleriniň, miweleriniň we ş.m.), gury galyndylarynda uglewodlaryň mukdary 70-80%-e ýetýär. Uglewodlar - bular tebigy organiki birleşmelerdir.

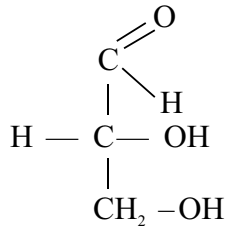
Janly tebigatyň metabolizm hadysalarynda energiýa çeşmesi hökmünde olaryň uly ähmiýeti bardyr: (ösümliklerde – krahmal, haýwan bedenlerinde - glikogen); ösümlikleriň diwar öýjükleriniň gurluş düzümi (sellýuloza), bakteriýalar (muramin), kömelekler (hitin); ýaşaýyş üçin möhüm bolan maddalary düzýän elementler (nuklein kislotalar, kofermentler, witaminler). Käbir uglewodlar we olaryň önümleri dermanlyk serişde hökmünde hem ulanylýar.

Haýwanlarda gury agramy boýunça uglewodlaryň mukdary 2% -e çenlidir, özi hem olaryň esasy massasy bagyrda we beden etinde glikogen polisaharidi görnüşindedir.

Uglewodlaryň umumy formulasy: $\mathbf{C_m(H_2O)_n}$. "Uglewod" adynyň manysy şu formula bilen baglydyr. Soňky gözlegleriň netijesinde "Uglewod" adynyň nätakykdygy belli boldy. **Birinjiden**, şu formula gabat gelmedik uglewodlar tapyldy. **Ikinjiden** bolsa, uglewodlaryň häsiýetinden üýtgeşik häsiýeti ýüze çykarýan, ýöne uglewodlaryň umumy formulasyna gabat gelýän birnäçe birleşmeleriň bardygy belli boldy (meselem, formaldegid CH_2O, uksus kislotasy $C_2H_4O_2$).

Uglewodlary üç sany uly topara bölýärler:

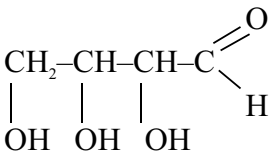
1. Monosaharidler. Gidroliz edilende ýönekeý uglewodlary emele getirmeýän uglewodlara **monosaharidler** diýilýär. Monosaharidleriň ýönekeý wekili gliserin aldegididir $C_3H_6O_3$:



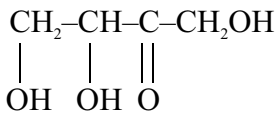
Monosaharidler uglerod atomlarynyň sanyna görä we molekulasynda aldegid we keto toparlarynyň bolmagyna baglylykda aşakdakylara bölünýärler:

Aldozalar:

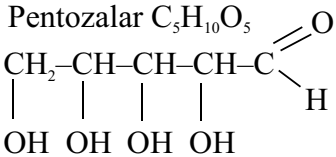
Tetrozalar $C_4H_8O_4$

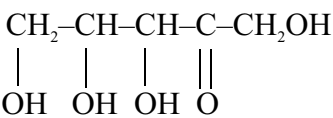


Ketozalar:

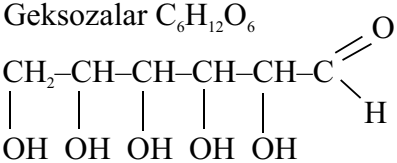


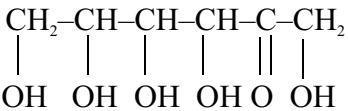
Pentozalar $C_5H_{10}O_5$





Geksozalar $C_6H_{12}O_6$





Monosaharidler gurluşlary boýunça poligidroksialdegidler ýa-da poligidroksiketonlardyr. Olaryň molekulalary iki ýa-da ondan köp asimmetriki uglerod atomlaryny saklaýarlar (hiral). Şonuň üçin olaryň köpsanly giňişlik izomerleri bardyr.

14*

2. Oligosaharidler. Bular köp bolmadyk monosaharidleriň birleşmesinden emele gelen önümlerdir. Oligosaharidler öz gezeginde disaharidlere, trisaharidlere, tetrasaharidlere we ş.m. bölünýärler. Bularyň esasysy disaharidler bolup, olara maltoza, sellobioza, laktoza we saharoza degişlidir.

3. Polisaharidler. Polisaharidlere ýokary molekulýar massaly uglewodlar diýip aýtmak bolar. Bular köpsanly monosaharid molekulalaryndan emele gelen birleşmelerdir.

Şol bir monosaharidleriň galyndysyndan emele gelen polisaharidlere *gomopolisaharidler*, dürli monosaharidleriň galyndysyndan emele gelen polisaharidlere bolsa *geteropolisaharidler* diýilýär. Polisaharidlere *glikanlar* hem diýilýär. Glikanlar geksozalardan ýa-da pentozalardan ybarat bolup bilerler. Monosaharidiň tebigatyna baglylykda glýukanlary, mannanlary, galaktanlary we ş.m. tapawutlandyrýarlar.

Gomopolisaharidlere gelip çykyşy boýunça köpsanly polisaharidler degişlidir. Ösümlikden gelip çykyşy boýunça krahmaly, sellýulozany, pektin maddalaryny, haýwandan gelip çykyşy boýunça glikogeni, hitini, bakteriýa gelip çykyşy boýunça bolsa dekstranlary görkezmek bolar.

Haýwan we bakteriýa polisaharidlerini öz içine alýan geteropolisaharidleriň bolsa biologiki taýdan uly ähmiýeti bardyr.

12.1. Monosaharidler

Glýukoza. Ähli monosaharidler bifunksional birleşme bolup, düzüminde şahalanmadyk uglerod zynjyryny, birnäçe gidroksil topary we bir karbonil topary saklaýarlar.

Düzüminde aldegid (–CHO) topar saklaýan monosaharidlere **aldozalar**, keto topar ($\rangle$C=O) saklaýan monosaharidlere bolsa, **ketozalar** diýilýär.

Glýukoza aldogeksozalaryň wekilidir.

Fiziki häsiýetleri we tebigatda tapylyşy. Glýukoza (üzüm şekeri) $C_6H_{12}O_6$ süýji tagamly, suwda oňat ereýän ak kristal maddadyr. Ol köp mukdarda ösümlik we haýwan bedenlerinde sak-

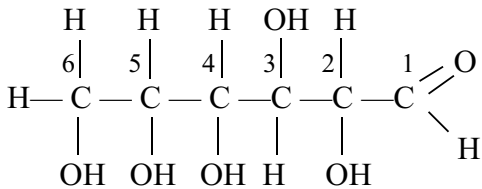
lanýar. Onuň gaty köp mukdary üzüm şiresinde (şonuň üçin hem käýagdaýlarda üzüm şekeri diýilýär), ary balynda, bişen ir-iýmişlerde duş gelýär.

Adam bedeninde glýukoza ganda, beden etinde we köp bolmadyk mukdarda, ähli öýjüklerde saklanýar.

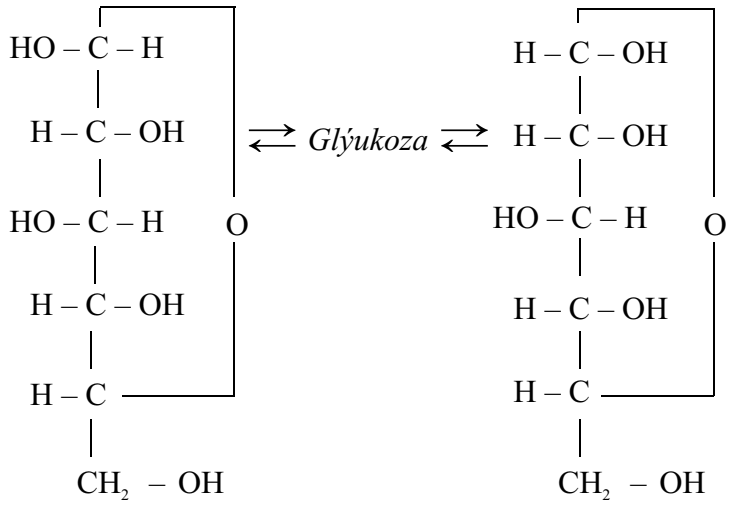
Glýukoza tebigatda beýleki uglewodlar bilen bir hatarda fotosintez reaksiýasynyň netijesinde emele gelýär:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{hlorofil}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 - Q$$

Molekulasynyň gurluşy. Glýukozanyň molekulasynyň gurluşyny kesgitlemek üçin onuň himiki häsiýetlerini bilmeli. Bir mol glýukoza bäş mol uksus kislotasy bilen täsirleşmä girip, çylşyrymly efir emele getirýär. Bu bolsa glýukozanyň molekulasynda bäş sany gidroksil (–OH) toparyň bardygyna şaýatlyk edýär. Glýukoza kümüş (I) oksidiniň ammiakly ergini bilen "Kümüş aýna" reaksiýasyna girýär, ol bolsa aldegid toparyň bardygyny subut edýär. Şu reaksiýasynyň we şahalanmadyk uglewodorod zynjyrynyň barlygynyň netijesinde glýukozanyň molekulasy göni görnüşde bir aldegid we bäş gidroksil toparlaryny saklaýar:



Glýukoza molekulasynyň kristallary iki hili ýapyk görnüşinde (α ýa-da β-glýukoza) bolup bilýärler. Ýapyk sikliki (halkaly) görnüş, göni görnüşdäki 5-nji uglerod atomyndaky gidroksil topar bilen aldegid toparyň täsirleşmesinden emele gelýär:

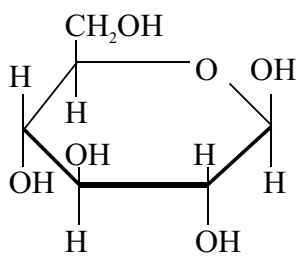


β-D-glýukoza *α*-D-glýukoza

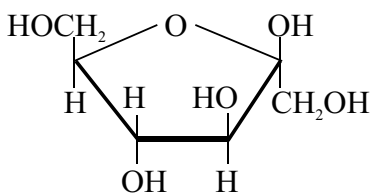
Şeýle deňargamlylyk suwly erginde ýüze çykýar.

Halkaly görnüşdäki *α*-harp birinji uglerod atomyndaky OH-we altynjy uglerod atomyndyky CH_2–OH-toparlaryň halka tekizliginiň dürli taraplarynda, *β*-harp bolsa, şol toparlaryň halka tekizligiň bir taraplarynda ýerleşýändigini görkezýär.

Göni görnüşli glýukozadan ýapyk görnüşiniň emele gelmegini şeýle düşündirip bolar. 5-nji uglerod atomyndaky –OH toparyň wodorod atomy aldegid toparyň (C=O) kislorod atomyna tarap süýşýär, C -1 we C-5 atomlaryň arasynda kislorod atomy arkaly baglanyşyk döreýär, netijede alty ülüşli halka emele gelýär. Glýukozanyň halkaly görnüşini ilkinji bolup rus himik-organigi A.A.Kolli (1870) tapýar, soň bolsa ol nemes alymy B.Tollens (1883) tarapyndan ösdürilýär.



β-D-glýukoza



α-fruktoza

Alty ülüşli halka **piranoz** (alty ülüşli geterohalkaly birleşme bolan piranyň adyndan gelip çykýar) diýilýär. Eger-de 4-nji uglerod atomyndaky OH- toparyň wodorody aldegid toparyň kislorodyna tarap süýşse, bäş ülüşli halka emele gelýär, beýle görnüşe **furanoz** (bäş ülüşli geterohalkaly birleşme bolan furanyň adyndan gelip çykýar) diýilýär. Furanoz halkany fruktoza berýär. Ýapyk görnüşli glýukozadaky birinji uglerod atomyndaky OH-topara **glikozid gidroksili** diýilýär. Glikozid gidroksili häsiýeti boýunça beýleki dört OH- toparlardan düýpli tapawutlanýar.

Alnyşy. Glýukozany gök önümlerden we miwelerden alýarlar. Ondan başga-da onuň birnäçe alnyş usullary bardyr.

1. Senagat çäginde glýukozany köplenç kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda krahmaly gidroliz edip alýarlar:

$$\underset{\text{krahmal}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow[t,^0C]{H_2SO_4} \underset{\text{glýukoza}}{nC_6H_{12}O_6}$$

2. Ýönekeý uglewodlaryň ilkinji sintezini, kalsiý gidroksidiniň gatnaşmagynda formaldegidden A.M. Butlerow 1861-nji ýylda amala aşyrýar:

$$\underset{\text{formaldegid}}{6CH_2O} \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

Himiki häsiýetleri. Glýukozanyň himiki häsiýetleri molekulasyndaky gidroksil we aldegid toparlar bilen kesgitlenilýär.

1. Aldegid toparyň reaksiýalary.

a) Glýukoza kümüş (I) oksidiniň ammiakly ergini bilen täsirleşýär:

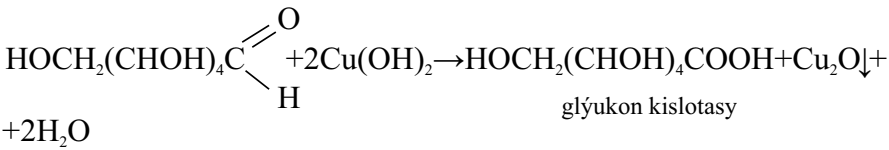
$$HOCH_2(CHOH)_4 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCH_2(CHOH)_4COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + 2H_2O$$

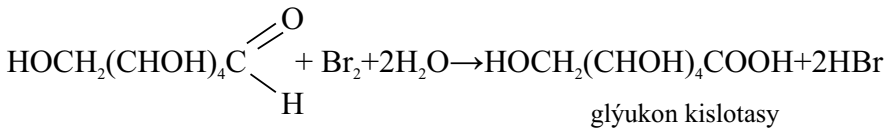
Gysgaldylan görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow$$

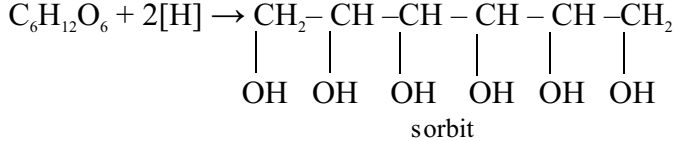
b) Glýukoza mis (II) gidroksidi bilen gyzdyrylanda okislenip, glýukon kislotany emele getirýär:



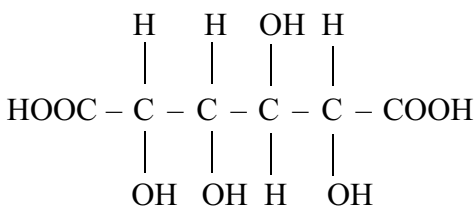
Edil şonuň ýaly brom suwy hem aldegid toparyny karboksil topara çenli okislendirýär:



ç) Aldegid topar gaýtarylanda alty atomly spirt - ***sorbit*** emele gelýär:



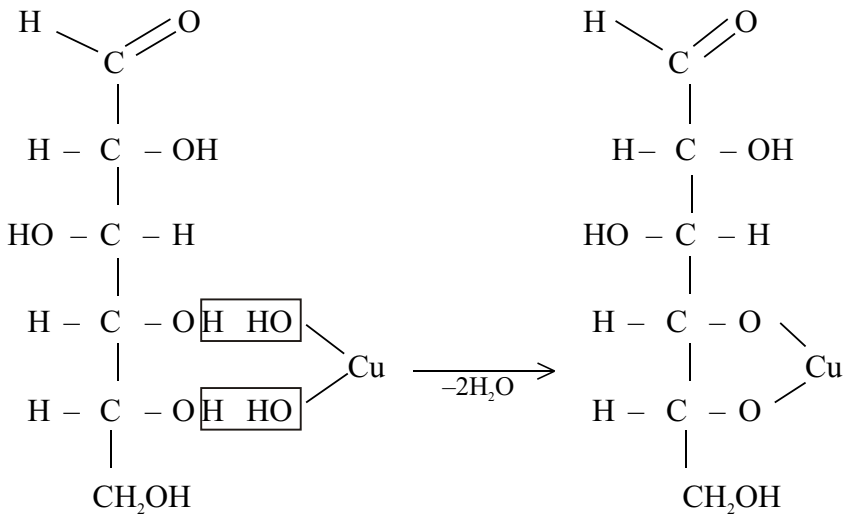
d) Güýçli okislendiriji bolan azot kislotasynyň gowşak ergini bilen okislendirilende glýukozanyň aldegid we soňky (birlenji spirt) gidroksil toparlary okislenýärler we gant kislotasy emele gelýär:



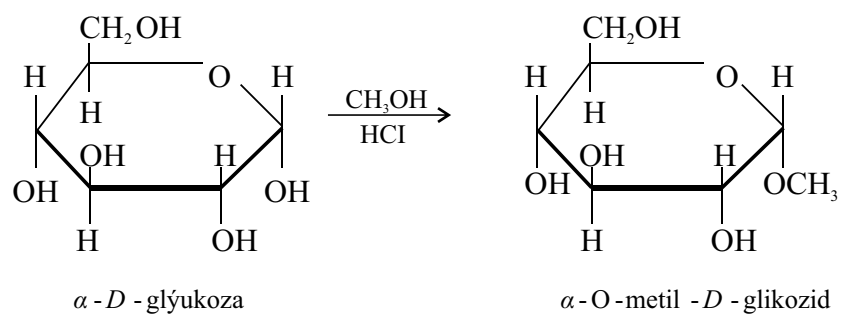
D - gant kislotasy

2. Gidroksil toparlaryň reaksiýalary

a) Glýukoza gyzdyrylmazdan mis (II) gidroksidi bilen köp atomly spirtler ýaly täsirleşmä girip, häsiýetli gök reňk emele getirýär:



b) Efirleri emele getirmek reaksiýalary. Monosaharidler sada we çylşyrymly efirleri emele getirmäge ukyplydyrlar. Oruntutma ýarymasetal (glikozid) gidroksil toparda amala aşýar:

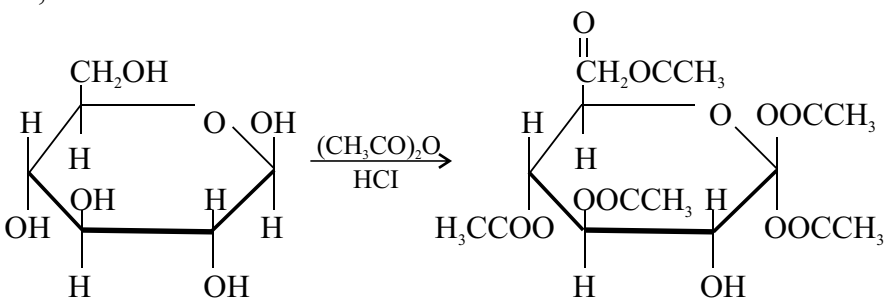


α - *D* - glýukoza

α - O - metil - *D* - glikozid

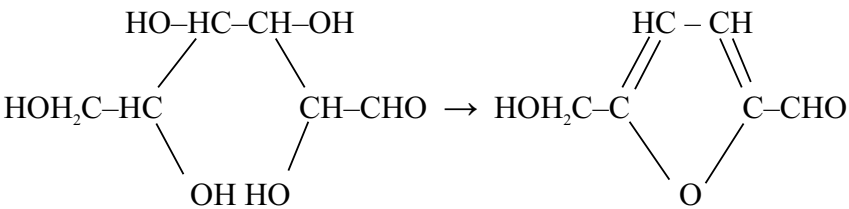
Sada efirler glikozidler diýip atlandyrylýar. Glýukoza ýodmetan CH_3I täsir etdirip, ondaky bäş gidroksil topardaky wodorod atomlarynyň ornuny tutduryp bolar.

Monosaharidler, şol sanda glýukoza hem mineral we karbon kislotalar bilen täsirleşip çylşyrymly efirleri emele getirip bilýärler, meselem:



β-*D*-glýukoza β-pentaasetil-*D*-glýukoza

3. Degidratasiýa. Mineral kislotalar, meselem duz kislotasy bilen gyzdyrylanda glýukozanyň molekulasyndan üç molekula suw bölünip aýrylýar we 5-gidroksimetilfurfurol emele gelýär (aldopentozalar furfuroly emele getirýärler):



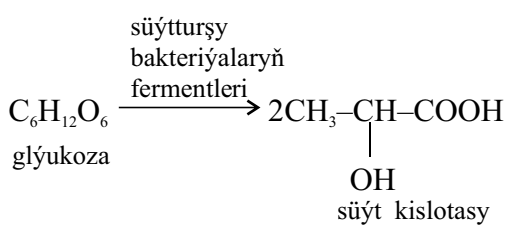
5-gidroksimetilfurfurol

4. Dürli mikroorganizmleriň täsirinden glýukozanyň molekulasy ajama reaksiýalaryna girýär:

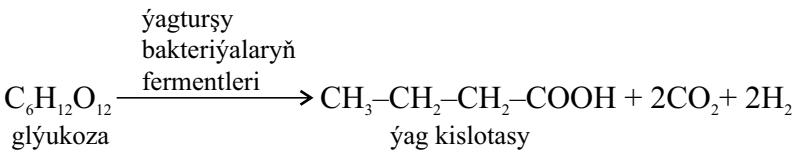
a) Spirt ajamasy:

$$\underset{\text{glýukoza}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{fermentler}} 2\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + 2CO_2$$

b) Süýtturşy ajamasy:



ç) Ýag turşy ajamasy:

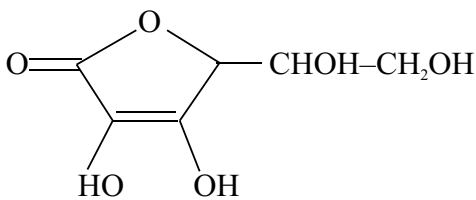


Glýukozanyň ulanylyşy. *Glýukoza* gymmatly iýmit maddasydyr. Öýjüklerde onuň okislenmeginden bedeniň kadaly ýaşaýşy üçin gerek bolan energiýa bölünip çykýar. Okislenme reaksiýasyny jemläp, şeýle ýazmak bolar:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Glýukozany azyk senagatynda (konditer önümçiliginde), lukmançylykda (derman serişdeleri taýýarlanylýar) giňden ulanýarlar. Ol glýukon we askorbin kislotalaryny almak üçin çig mal bolup hyzmat edýär. Dokma senagatynda gaýtaryjy bolup hyzmat edýär. Şeýle-de glýukozany etil spirtini almak üçin ulanýarlar.

Askorbin kislotasy (*witamin* C) gurluşy boýunça monosaharidlere meňzeşdir. Ol esasan sitrus miwelerinde, ir-iýmişlerde (itburun, gara smorodina), gök önümlerde, süýtde saklanýar. Iýmitde askorbin kislotasynyň ýetmezçiligi dürli keselleriň ýüze çykmagyna (meselem singa) getirýär.



askorbin kislotasy

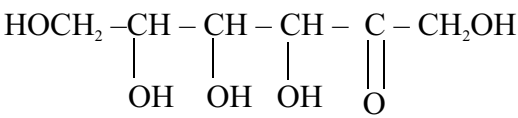
Ol suwda ereýän witaminlere degişlidir. Ol senagatda esasan *D*-glýukozadan alynýar.

Lukmançylykda askorbin kislotasy diňe singa keselini bejermek üçin däl-de, eýsem ol sowuklamany, güýçli fiziki we aň dartgynlylygyny, käbir ýokanç keselleri bejermekde hem-de rak kesselleriniň himiýa terapiýasynda giňden ulanylýar.

Fruktoza ($C_6H_{12}O_6$) - bu glýukozanyň izomeridir.

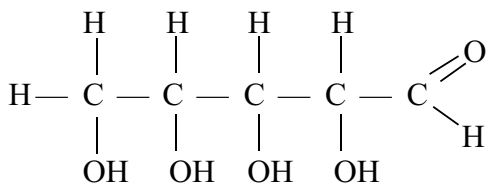
Fruktoza glýukoza bilen bilelikde süýji ir-iýmişlerde we ary balynda köp saklanýar. Ol glýukozadan we saharozadan hem tagamlydyr.

Glýukoza ýaly ol hem göni we halkaly görnüşde bolup bilýär. Fruktoza göni görnüşde bäş gidroksil atomly ketonospirt, halkaly görnüşde bolsa ketofuranozdyr:



Fruktoza köp atomly spirtleriň ähli reaksiýalaryna girip bilýär, ýöne glýukozadan tapawutlylykda kümüş (I) oksidiniň ammiakly ergini bilen täsirleşmeýär.

Riboza. Suwda gowy ereýän kristal maddadyr. Ol furanoz görnüşinde nuklein kislotalarynyň (RNK) düzümine girýär. Riboza erginde açyk zynjyrly we halkaly görnüşde bolup bilýär. Ribozanyň açyk zynjyrly gurluş formulasyny şeýle ýazyp bolýar:

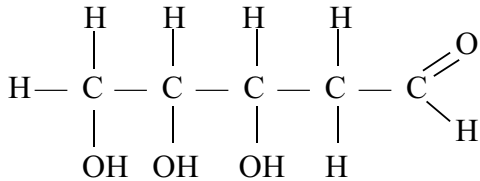


riboza

Ribozanyň himiki häsiýetleri ondaky bar bolan aldegid we gidroksil toparlar bilen kesgitlenilýär. Riboza gaýtarylanda köp atomly spirt bolan –*ribit* $HOCH_2–(CHOH)_3–CH_2OH$,

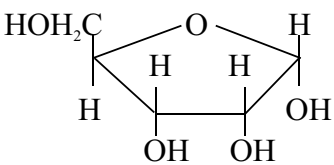
okislenende bolsa – *ribon kislotasy* $HOCH_2–(CHOH)_3–COOH$ emele gelýär.

Dezoksiriboza. Suwda gowy ereýän kristal madda. Furanoz görnüşinde nuklein kislotalarynyň (DNK) düzümine girýär. Beýleki monosaharidler ýaly dezoksiriboza hem erginde açyk zynjyrly we halkaly görnüşde bolup bilýär. Ol sada we çylşyrymly efirleri emele getirmäge hem ukyplydyr. Dezoksiribozanyň açyk zynjyrly formulasyny şeýle ýazyp bolar:

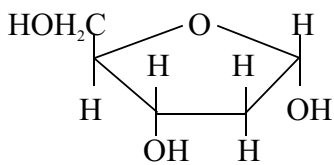


dezoksiriboza

Riboza bilen dezoksiribozanyň esasy tapawudy dezoksiribozanyň adyndan görünýär. Dezoksiribozada bir OH topary ýetenok, onuň deregine wodorod atomy bar (***dezoksi***-kislorod ýok diýmekdir). Edil glýukoza we fruktoza ýaly, ribozanyň we dezoksiribozanyň ýapyk-halkaly gurluşy bardyr:



riboza



dezoksiriboza

12.2. Disaharidler

Ýokarda belleýşimiz ýaly disaharidleriň esasylaryna maltoza, sellobioza, laktoza we saharoza degişlidir. Bularyň molekulalary iki sany monosaharid galyndysyny saklaýarlar. Turşy gurşawda olaryň gidrolizini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

$$\text{Maltoza} + H_2O \rightarrow D\text{-glýukoza} + D\text{-glýukoza}$$

$C_{12}H_{22}O_{11}$ Sellobioza $+ H_2O \rightarrow$ *D*-glýukoza + *D*-glýukoza
Laktoza $+ H_2O \rightarrow$ *D*-glýukoza + *D*-galaktoza
Saharoza $+ H_2O \rightarrow$ *D*-glýukoza + *D*-fruktoza

Disaharidlere hem monosaharidlere mahsus bolan sada we çylşyrymly efirleri emele getirmek, glikobion kislotalaryna okislenmek ýaly birnäçe reaksiýalar degişlidir.

Maltoza köp bolmadyk mukdarda käbir ösümliklerde saklanýar. Ol suwda oňat ereýär, süýji tagamy bar, onuň süýjüligi saharozanyňkydan üç esse pesdir. Ol fermentleriň täsirinde aňsatlyk bilen glýukoza çenli dargaýar. Bu hadysa adam bedeninde hem bolup geçýär. Maltozanyň Felingiň reaktiwini gaýtarmak ukyby bardyr.

Maltozany krahmaly gaýtadan işläp alýarlar.

Sellobioza reňksiz kristal madda, suwda gowy ereýär. Ony sellýulozanyň polisaharidiniň doly däl gidrolizi netijesinde alýarlar. Sellobioza adam bedeninde dargamaýar we iýmit önümi hökmünde ulanylyp bilinmez. Ol diňe sellýulaza fermentiniň ýa-da kislotanyň täsiri bilen glýukoza çenli dargap biler.

Laktoza (süýt gandy) süýtde (4-5%) saklanýar. Ol suwda az ereýär we süýjüligi boýunça saharozadan bäş esse pesdir.

Laktoza dermançylyk tejribesinde saharoza garanda az gigroskopiki häsiýetliligi sebäpli, külke we gerdejikler ýasalanda hem-de süýt emýän çagalara iýmitlik madda hökmünde ulanylýar.

Ene süýdünde laktoza 8%-e çenl saklanýar. Ene süýdünden düzüm bölegi laktoza bolan 10-dan gowrak oligosaharidler bölünip alyndy. Ol oligosaharidleriň täze doglan çagalaryň içege florasyny kemala getirmekde ähmiýeti uludyr. Olaryň käbiriniň içegede kesel döredýän bakteriýalaryň ösmeginiň öňüni alyjy häsiýetleri bar.

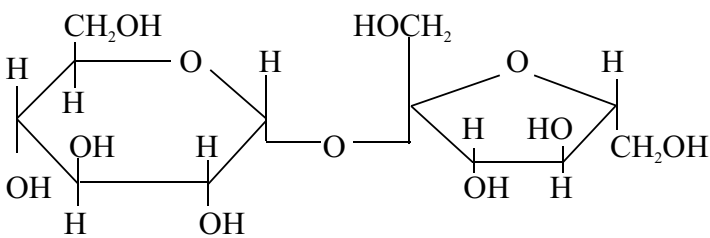
Saharoza. **Fiziki häsiýetleri we tebigatda tapylyşy.** Saharoza $C_{12}H_{22}O_{11}$ adaty şeker, süýji tagamly, suwda oňat ereýän ak kristal maddadyr. Eremek temperaturasy 185^0C. Ol gadymdan bäri mälimdir, ilkinji gezek ony, şeker çiňrikden alypdyrlar (şe-

ker çiňrikde 14-26% saharoza saklanýar). Şeker gadymy Hindistanda biziň eramyzdan 300 ýyl ozal belli bolupdur. Ýewropada ol 1500-nji ýyllarda peýda bolupdyr. Häzirki döwürde köp ýurtlarda saharozany gant şugundyryndan alýarlar. Gant şugundyrynda saharozanyň bardygyny 1747-nji ýylda tapypdyrlar. Häzirki döwürde düzüminde 17-19% saharoza saklaýan gant şugundyry ösdürilip ýetişdirilýär.

Saharoza köp bolmadyk mukdarda berýoza agajynyň şiresinde, köpdürli bakja we gök önümlerde duş gelýär.

Gurluşy. Saharozanyň himiki häsiýetleri öwrenilende, onuň köp atomly spirtlere mahsus bolan reaksiýalara girýändigi mälim boldy. Mis (II) gidroksidi bilen açyk-gök reňkli ergini emele getirýär, "Kümüş aýna" reaksiýalaryna girmeýär. Şeýlelikde, biz şeýle netije gelýäris: onuň molekulasynda gidroksil toparlar bar, ýöne aldegid topar ýok.

Saharozanyň ergini, duz ýa-da kükürt kislotalarynyň gatnaşmagynda, gyzdyrylanda iki madda emele gelýär. Olaryň biri "Kümüş aýna" reaksiýalaryna girýär we mis (II) gidroksidi bilen täsirleşýär. Beýlekisi "Kümüş aýna" reaksiýalaryna girmeýär. Şeýlelikde mineral kislotalaryň gatnaşmagynda, saharoza gidrolizleşýär we netijede glýukoza bilen fruktoza emele gelýär. Saharozanyň molekulasy iki, ýagny altyülüşli (piranoz görnüşinde α- glýukozanyň galyndysy) we bäşülüşli (furanoz görnüşinde β-fruktozanyň galyndysy) halkalardan durýar. Bu iki halka biri-biri bilen glýukozanyň glikozid gidroksili arkaly baglanyşýar:



saharoza

Himiki häsiýetleri. Saharozanyň ähmiýetli himiki häsiýetleriniň biri onuň gidrolizidir. Gidroliz reaksiýasyny turşy sredada (mineral kislotalar bilen) ýa-da fermentleriň täsirinde amala aşyrýarlar. Netijede, iki halkanyň arasyndaky baglanyşyk üzülip, glýukoza bilen fruktoza emele gelýär:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[t,^0C]{H_2SO_4} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Şugundyrdan gandyň alnyşy. Saharozany (şekeri) $C_{12}H_{22}O_{11}$ esasan gant şugundyryndan we şeker çiňrikden alýarlar.

Saharoza önümçiliginde himiki öwrülişik bolup geçmeýär. Ony tebigy önümlerden arassa görnüşinde bölüp alýarlar.

Gant şugundyryndan saharozany almak üçin zawodlarda şu aşakdaky işler amala aşyrylýar:

1. Arassalanan gant şugundyryny mehaniki şugundyr kesijiler bilen ownuk böleklere bölüp, ýörite gaplara - diffuzorlara ýerleşdirýärler. Soňra üstünden gyzgyn suw guýýarlar. Ýöne, saharoza bilen birlikde dürli kislotalar, beloklar we reňkleýji maddalar hem ergine geçýär. Saharozadan beýleki ergine geçen birleşmeleri aýyrmak gerek.

2. Diiffuzordaky emele gelen ergini hek süýdi bilen işleýärler.

Kalsiniň gidroksidi (hek süýdi) ergindäki kislotalar bilen täsirleşýär. Köp organiki kislotalaryň kalsiý duzlary suwda az ereýärler we çökündi emele getirýärler. Saharoza bolsa kalsiý gidroksidi bilen ereýän saharatlary emele getirýär. Kalsiý saharatynyň düzümini şeýle formula bilen aňlatmak bolar:

$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ (başga düzümli saharatlar hem mälim).

3. Emele gelen kalsiý saharatyny dargatmak we artyk galan kalsiý gidroksidini bitaraplaşdyrmak üçin erginiň içinden uglerod (IV) oksidini goýberýärler. Netijede kalsiý karbonat görnüşinde aşak çökýär:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O + CO_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

4. Kalsiý karbonaty çökündi görnüşinde çökensoň, ergini süzgüçden geçirýärler. Soňra wakuum guralynda suwuny bugardýarlar we sentrifuganyň kömegi bilen şekeriň kristallaryny bölüp alýarlar. Ýöne, erginden ähli şekeri bölüp alyp bolmaýar. Özünde 50% saharoza saklaýan goňur ergin galýar. Galan massadan limon kislotasyny we käbir beýleki önümleri alýarlar.

5. Bölünip alnan şeker owuntgysy adatça sarymtyl reňkde bolýar, sebäbi ol özünde tebigy reňkleýji maddalary saklaýar. Olary aýyrmak üçin, saharozany täzeden suwda eredýärler we alnan ergini işjeňlenen kömriň içinden geçirýärler. Soňra ergini ýene bugardýarlar we kristallaşdyrýarlar.

Saharozanyň ulanylyşy. Saharoza fermentleriň täsirinde adam we haýwan bedeninde aňsat dargaýar. Ol gymmatly iýmit önümidir we süýji önümçiliginde giňden ulanylýar. Saharozanyň gidrolizinden emeli bal alýarlar.

Türkmenistan döwletimiz özbaşdaklygy gazananyndan soň, ýurdumyzda iýmit bolçulygyny döretmek üçin ep-esli işler ýola goýuldy. Şol sanda gant önümçiligini ýola goýmak we ösdürmek işleri esasy aladanyň biri boldy. Maryda gant öndürýan zawod guruldy. Gurlan gant zawodyny gant şugundyry bilen üpjün etmek barada birnäçe çäreler amala aşyryldy.

12.3. Polisaharidler

Makromolekulalary birnäçe monosaharidleriň molekulalaryndan duran ýokary molekulýar birleşmelere polisaharidler diýilýär. Pentozalaryň galyndysyndan emele gelen polisaharidleriň umumy formulasy $(C_5H_8O_4)n$, geksozalardan emele gelenleriňki bolsa $(C_6H_{10}O_5)_n$. Olardan has ähmiýetlisi krahmal bilen sellýulozadyr.

Krahmal. Fiziki häsiýetleri we tebigatda tapylyşy.

Krahmal sowuk suwda eremeýän, tagamsyz ak külkedir (20-100 mkm bolan mikroskopiki dänejikler). Ol gyzgyn suwda çişip, kleýster emele getirýär, tebigatda giňden ýaýrandyr. Krahmal dürli ösümlikler üçin ätiýaçlyk iýmitdir. Ol ösümlikle-

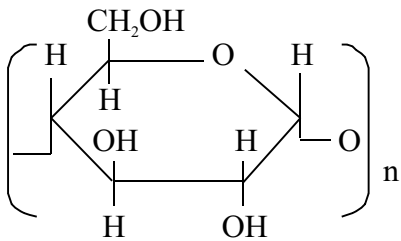
15* – sargyt 146

riň dänesinde we ýer almasynda (kartofel) köp mukdarda bolýar. Meselem, tüwüde 86%-e çenli, bugdaýda 75%-e çenli, mekgejöwende 72%-e çenli, ýer almasynda bolsa 24%-e çenli krahmal bardyr.

Molekulasynyň gurluşy. Krahmal α-glýukoza galyndylaryndan duran tebigy polimerdir. Onuň umumy formulasy $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n-niň bahasy birnäçe müňe ýetýär).

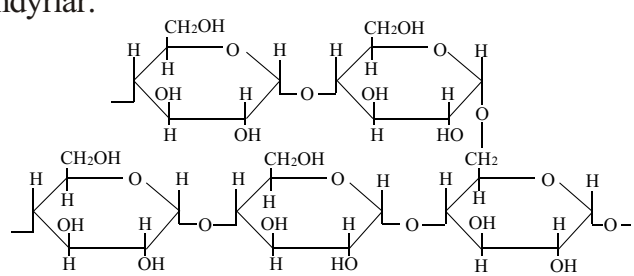
Krahmalyň amiloza we amilopektin diýen iki görnüşi bardyr.

Amiloza suwda ereýär. Onuň molekulasynda α-glýukozanyň galyndylary biri-biri bilen birinji hem dördünji uglerod atomlary arkaly birleşendirler. Amilozanyň molekulasynyň bir bölegini şeýle ýazyp bolar:



Amilozanyň molekulasynyň göni polimer zynjyry spirala öwrülýär. Spiralyň içinde 0,5 mm ölçegli kanal bar. Şol kanal arkaly amiloza käbir molekulalary saklap bilýär (meselem, ýoduň molekulasyny). Ýod bilen amilozanyň emele getiren kompleksi häsiýetli gök reňki berýär. Bu reaksiýany birleşmelerdäki ýody tapmak üçin ulanýarlar.

Amilozadan tapawutlylykda amilopektin suwda eremeýär we şahalanan gurluşy bardyr. Onuň molekulasyndaky α-glýukoza galyndylary diňe 1,4-baglanyşyklar däl-de, 1,6-baglanyşyklar arkaly hem baglanyşandyrlar:



Ýokary molekulýar birleşmeleriň emele gelşine biz etileniň, butadieniň mysallarynda polimerleşme reaksiýasynyň üsti bilen seredipdik. Ýokarda aýdyşymyz ýaly, krahmal hem ýokary molekulýar birleşmelere degişli. α-glýukozanyň molekulalaryndan onuň molekulasynyň emele gelmegi polimerleşme reaksiýasyndan tapawutlanýar. Krahmalyň emele gelmeginde suwuň molekulasy bölünip aýrylýar. Şeýle reaksiýalar polikondensirlenme reaksiýasyna degişlidir.

Pes molekulýar birleşmelerden, goşmaça önümiň (suwuň, ammiagyň, hlorwodorodyň we ş.m.) aýrylmagy bilen, ýokary molekulýar birleşmeleriň emele gelmek reaksiýalaryna polikondensirlenme reaksiýalary diýilýär.

Alnyşy. Senagatda krahmal köplenç arzan çig mal bolan ýer almasyndan (kartofelden) alynýar. Onuň üçin ýer almany owradýarlar, suw bilen ýuwýarlar we uly gaplara geçirýärler. Şol ýerde bölünýär. Emele gelen krahmaly ýene suw bilen ýuwýarlar, bölýärler we ýyly howa bilen guradýarlar.

Himiki häsiýetleri.

1. Gidroliz reaksiýasy. Turşy sredada (kislotalaryň gat-naşmagynda) krahmal gyzdyrylanda ýa-da fermentleriň (biokatalizatorlaryň) täsirinde gidrolize sezewar bolýar. Netijede, α-glýukoza galyndylarynyň arasyndaky baglanyşyklar üzülýär. Gidroliziň ahyrky önümi glýukozadyr.

$$\underset{\text{krahmal}}{(C_6H_{10}O_5)n} + H_2O \xrightarrow[t,^oC]{H_2SO_4} n\ \underset{\text{glýukoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

Geçiriliş şertine görä krahmalyň gidrolizi basgançakly geçýär we birnäçe aralyk önümler emele gelýär:

$$\underset{\text{krahmal}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \underset{\text{dekstrin}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \rightarrow m\ \underset{\text{maltoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow n\ \underset{\text{glýukoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

2. Krahmalyň häsiýetli reaksiýalarynyň biri onuň ýod bilen täsiridir.

Ýodyň ergini krahmaly gök reňke öwürýär. Gyzdyrylanda reňk ýitýär, sowadylanda bolsa ýene ýüze çykýar. Şu reaksiýa

15*

iýmit önümlerindäki krahmal kesgitlenende ulanylýar. Meselem, ýer almanyň kesilen ýerine ýa-da ak çöregiň bölegine bir damja ýod damdyrylanda gök reňk emele gelýär.

Ulanylyşy. Krahmal gymmatly iýmit önümidir. Ol çöregiň, ýer almanyň düzümine girýär we saharoza bilen bir hatarda, adam bedeni üçin gerekli uglewod çeşmesidir. Krahmalyň özi bedende kyn siňdirilýär. Şonuň üçin krahmal saklaýan önümleri ýokary temperatura täsirine sezewar edýärler. Şeýle edilende kem-käsleýin gidroliz geçýär we krahmal suwda ereýän görnüşine-dekstrine öwrülýär, netijede bedende onuň siňdirilişi ýeňilleşýär. Artykmaç galan krahmal glikogene (haýwan krahmalyna) öwrülýär. Glikogeniň düzümi krahmalyňky ýaly -$(C_6H_{10}O_5)_n$, ýöne onuň molekulasy has şahalanandyr. Bagyrda takmynan 10%-e golaý glikogen saklanýar. Bedende glikogen ätiýaçlyk madda hökmünde saklanyp, öýjüklerde glýukoza azalanda, onuň çeşmesi bolup hyzmat edýär.

Krahmaly egin-eşikleri krahmallamak üçin hem ulanýarlar. Krahmallanan eşigiň üst gatlagyna gyzgynlyk täsir edende, krahmalyň kem-käsleýin gidrolizi bolup geçýär, netijede dekstrin emele gelýär. Dekstrin matanyň ýüzünde ýuka gatlak emele getirýär, oňa öwüşgin berýär we hapalanmadan goraýar. Şeýle edilen egin-eşikleriň ömri uzak bolýar. Senagatda krahmaldan etanol, süýt kislotasy we ş. m. önümler alynýar.

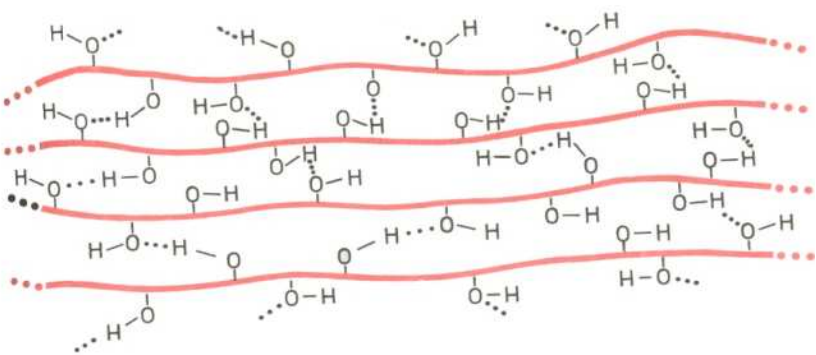
Glikogen haýwan bedenlerinde saklanmak bilen ol gurluşy boýunça amilopektine meňzeşdir we onuň molekulasynda şahalanan zynjyrlar köpdür.

Glikogeniň turşy gurşawda gidrolizi haýal geçýär we mukdar taýdan deň bolan glýukoza emele gelýär. Bu bolsa glikogeniň mukdaryny bilmek üçin dokumalaryň derňewinde ulanylýar: gyzgyn aşgar bilen dokumalardan glikogeni bölüp alýarlar, ony spirt bilen çökdürýärler, turşy gurşawda gidrolize sezewar edýärler we emele gelen glýukozanyň mukdaryny kesgitleýärler.

Sellýuloza. Fiziki häsiýetleri we tebigatda duş gelşi. Sellýuloza ýa-da kletçatka ak reňkli gaty madda bolmak bilen,

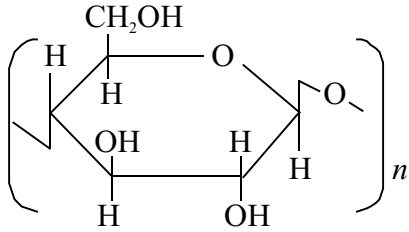
krahmala garanda has giň ýaýran uglewoddyr. Ösümlik öýjükleriniň esasy diwarlary sellýulozadan durýar. Sellýuloza türkmençe "sellula" - öýjük diýmekdir. Kletçatka ýa-da sellýuloza at hem şondan gelip çykýar. Agaç owuntgysynyň 50%-den gowragy, pagtanyň we süzgüç kagyzynyň 90%-e golaýy sellýulozadan durýar.

Sellýulozanyň makromolekulalary biri-birlerine parallel we özaralarynda köpsanly wodorod baglanyşygy arkaly baglanyşandyrlar *(17-nji surat)*. Ol mehaniki taýdan berkdir. Şonuň üçin sellýuloza krahmaldan tapawutlylykda suwda we adaty eredijilerde eremeýär (eremäge ymtylýan ähli gidroksil toparlar, wodorod baglanyşygy arkaly baglanyşandyrlar). Sellýulozanyň makromolekulalaryndan emele gelen toplumyň arasyna erediji (suw) girip bilmeýär. Ol mis (II) gidroksidiniň ammiakly ergininde (Şweýseriň reaktiwi) oňat ereýär.



17-nji surat. Sellýulozanyň makromolekulasyndaky gidroksil toparlaryň arasyndaky köpsanly wodorod baglanyşyklar.

Gurluşy. Sellýuloza tebigy polimerdir. Onuň umumy formulasy krahmalynky ýaly $(C_6H_{10}O_5)_n$-dir. Krahmaldan tapawutlylykda, sellýulozanyň molekulasy β-glýukozanyň galyndylaryndan duran göni zynjyry emele getirýärler. β-glýukozanyň galyndylary biri-biri bilen birinji we dördünji uglerod atomlary arkaly baglanyşýarlar. Sellýulozanyň göni gurluşynyň bir bölegini şeýle ýazyp bolar:



Sellýulozanyň molekulasynyň her bir galyndysy üç sany gidroksil topar saklaýar.

Alnyşy. Sellýulozanyň esasy bölegini agaçdan alýarlar. Onuň alnyşynyň esasy senagat usullarynyň biri sulfit usulydyr. Şu usul boýunça agaç owuntgysyny kalsiý gidrosulfitiniň $Ca(HSO_3)_2$ ýa-da natriý gidrosulfitiniň erginleriniň gatnaşmagynda 150ºC temperatura we 0,5-0,6 MPa basyşda awtoklawda gyzdyrýarlar. Netijede düzümindäki ähli beýleki maddalar dargaýarlar, sellýuloza bolsa arassa ýagdaýynda bölünip alynýar. Ony suw bilen ýuwýarlar, guradýarlar we soňra gaýtadan işlemek üçin ugradýarlar.

Arassalanan pagta praktiki taýdan arassa sellýulozadyr.

Himiki häsiýetleri

1. Gidroliz reaksiýasy. Sellýulozanyň gidrolizi turşy sredada amala aşyrylýar. Gidroliziň ahyrky önümi glýukozadyr:

$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \xrightarrow[t,^oC]{H_2SO_4} nC_6H_{12}O_6$$

2. Eterifikasiýa reaksiýasy. Sellýulozanyň häsiýetli reaksiýalarynyň biri çylşyrymly efirleriň emele gelmegidir. Onuň molekulasynyň her bir bölegi üç gidroksil topardan durandyr. Şeýle gidroksil toparlar azot kislotasy we uksus angidridi bilen täsirleşýärler. Reaksiýa girjek gidroksil toparlary sellýulozanyň formulasynda köplenç aýry ýazýarlar:

$$[\,(C_6H_7O_2)\begin{matrix}OH\\-OH\\OH\end{matrix}\,]_n \quad \text{ýa-da} \quad [\,C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Sellýuloza suw aýryjy hökmünde, kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, azot kislotasy bilen täsirleşip çylşyrymly efiri emele getirýär. Reaksiýanyň geçiriliş şertine görä dinitrosellýuloza we trinitrosellýuloza alynýar:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3)_n] + 2nHNO_3 \rightarrow \underset{\text{dinitrosellýuloza}}{[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n} + 2\ nH_2O$$

$$C_6H_7O_2(OH)_3)_n] + 3nHNO_3 \rightarrow \underset{\text{trinitrosellýuloza}}{[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_3]_n} + 3\ nH_2O$$

Düzüminde köp mukdarda azot saklaýan nitrosellýulozany *piroksilin* diýip atlandyrýarlar.

Sellýuloza uksus we kükürt kislotalarynyň gatnaşmagynda, uksus angidridi bilen täsirleşip di- we triasetilsellýulozany emele getirýär:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + 3x(CH_3CO)_2O \rightarrow \underset{\text{triasetilsellýuloza}}{[C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3]_x} + 3x\ CH_3COOH$$

Sellýuloza ýanýar, netijede uglerod (IV) oksidi we suw emele gelýär.

Sellýulozanyň we onuň önümleriniň ulanylyşy. Sellýulozanyň gidrolizi onuň häsiýetleriniň ähmiýetlileriniň biridir. Agaç owuntgylaryndan glýukoza alýarlar, glýukozany ajadyp etil spirtini alyp bolýar, ol bolsa 1,5 kg ýer almany (kartofeli) ýa-da 0,7 kg bugdaýy çalşyp bilýär. Sellýulozanyň köp mukdary kagyz önümçiligine sarp bolýar. Sellýuloza nah mata almak üçin ulanylýar.

Trinitrosellýuloza (piroksilin) partlaýjy maddadyr,onuň esasynda tüssesiz däri, nitrosellýuloz laklaryny alýarlar. Iki nitrotopar saklaýan nitrosellýulozany etanolyň we dietil efiriniň garyndysynda eredýärler, soňra eredijini bugardyp, lukmançylykda ulanylýan dykyz perdeleri (plýonkalary) alýarlar.

Asetilsellýulozadan emeli asetat süýümlerini alýarlar. Onuň üçin triasetilsellýulozany dihlormetan bilen etanolyň garyndysynda eredýärler. Emele gelen goýy ergini içi birnäçe deşikli süzgüçden geçirýärler. Erginiň inçe akymy aşak şahta düşýär, ol ýerden bolsa ters akym bilen gyzdyrylan howa goýberilýär. Netije-

de, erediji bugarýar we triasetilsellýuloza inçe sapak görnüşinde bölünýär, ony egrip, asetat süýümini alýarlar.

Asetilsellýulozanyň belli bir mukdary ýanmaýan plýonkalary we ultramelewşe şöhle geçirýän organiki aýnalary öndürmekde ulanylýar.

Sellýuloza iýmit önümi hökmünde ulanylmaýar, sebäbi adam bedeninde ony glýukoza çenli dargadar ýaly ferment ýok. Sellýulozanyň krahmaldan esasy tapawudy şundan ybaratdyr.

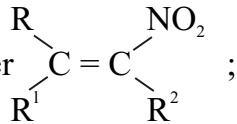
Gäwüş gaýtarýan haýwanlaryň iýmit siňdiriş bedenlerindäki bakteriýalar sellýulozany glýukoza çenli dargadýan fermentleri bölüp çykarýarlar. Şonuň üçin ol haýwanlar sellýuloza saklaýan iýmitlerden iýmitlenip bilýärler.

NITROBIRLEŞMELER

Molekulasynyň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregine $-NO_2$ - nitrotopar tutan uglewodorod önümlerine nitrobirleşmeler diýilýär.

Uglewodorod radikalynyň tebigatyna, nitrotoparyň sanyna görä nitrobirleşmeler toparlara bölünýär, ýagny:

-nitroalkanlar $R\text{-}NO_2$, $C_nH_{2n+2-m}(NO_2)_m$;

-nitroalkenler  ;

-nitroarenler $Ar\text{-}NO_2$;

Bulardan başga-da nitrobirleşmeleriň käbir önümleri bolan galogenli nitrobirleşmeler, nitroalkanlar we nitrofenollar mälimdir.

Nitrobirleşmeler atlandyrylanda uglewodorodyň adynyň öňüne nitro sözi goşulýar, meselem, CH_3NO_2– nitrometan, $CH_3CH_2NO_2$ nitroetan, $CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$-2-nitrobutan, $CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ 2-metil-3-nitrobutan.

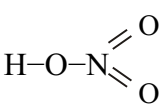
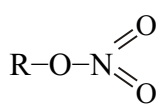
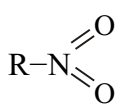
13.1. Nitroalkanlar

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Nitroalkanlar gowşak ysly reňksiz sarymtyl suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr.(*16-njy tablisa*)

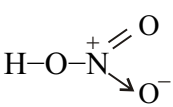
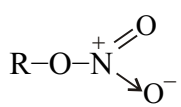
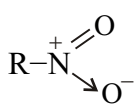
Käbir nitroalkanlaryň fiziki hemişelikleri

Gurluş formulalary	Atlary	Gaýn temp. C.	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3NO_2	nitrometan	101,2	1,1382	1,3819
$CH_3CH_2NO_2$	nitroetan	114,1	1,0506	1,3919
$CH_3CH_2CH_2NO_2$	nitropropan	131,2	1,0014	1,4016
CH_3CHCH_3 | NO_2	2-nitropropan	120,3	0,9884	1,3944
$O_2NCH_2CH_2NO_2$	1,2-dinitroetan	135	1,45	1,4488

Köp wagtlap himikler azot kislotasynyň, nitratlaryň we nitrobirleşmeleriň gurluş formulalarynda azody bäş kowalent bilen aňladypdyrlar:

Şeýle şekillendiriliş nädogry. Azot ikinji periodyň (Li - Ne) elementi, şonuň üçin daşky elektron gatlagynda sekiz elektrondan köp elektron bolmaly däl. Ýokarda görkezilen formulalarda on elektrona deň bolan bäş kowalent baglanyşyk bar. Ýokarda getirilen birleşmeleri şeýle şekillendirmek ýerlikli bolar:

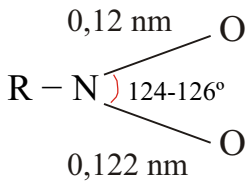




Başgaça aýdanyňda azot bilen kislorodyň arasyndaky baglanyşyklaryň birini ikili baglanyşyk, beýlekisini bolsa semipolýar baglanyşykda aňladylsa dogry bolar. Ýöne, seredip otursaň

kislorod atomlarynyň ikisi-de azot atomlary bilen deň derejede baglanyşan, azotdan deň aralykda we ikisi-de elektronyň ýarym zarýadyny saklaýarlar.

Nitrotopar ýönekeý dartylma (sopryážon) π-elektron ulgam (sistema) bolup, onda azot atomy kislorod atomlarynyň biri ýaly sp_2-gibrid ýagdaýdadyr. Şeýdip 4π-elektronly dartylma ulgam (sopryážon sistema) emele gelýär, iki N-O baglanyşyklar deňlenýär, kislorod atomlary bolsa birmeňzeş bolýarlar. Bu bolsa dürli görnüşde aňladylyp bilner:

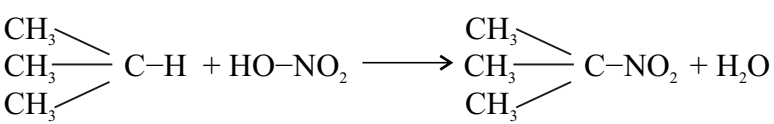
N-O baglanyşyklaryň deňdigi rentgen gurluş derňewiň kömegi bilen subut edildi:



Alnyş usullary. Nitroalkanlar häzirki döwürde dürli usullar bilen alynýar.

1. Alkanlary göni nitrirleme usuly. Alkanlary göni nitrirleme iki usul arkaly amala aşyrylýar.

a)1899-njy ýylda M.I.Konowalow suwuk gurşawda, 10-15%-li azot kislotasy bilen 140-150ºC temperaturada alkanlary göni nitrirledi. M.I.Konowalowyň usulynda üçülenji wodorod atomynyň deregine nitrotopar aňsat oturýar:



Bu usulda goşmaça önüm hökmünde ketonlar, karbon kislotalary emele gelýär.

b)1930-njy ýylda H.Gess tarapyndan gaz gurşawda alkanlar göni nitrirlendi. Alkanyň we azot kislotasynyň buglary ýörite reaktorlarda gysga wagtlyk (0,2-2 sek) 420-480ºC–ä çenli gyzdyrylýar we çalt sowadylýar. Metandan nitrometan alynýar. Etan, propan ýa-da butan şeýle şertlerde nitrirlenende C-C baglanyşyklar üzülýär we nitroalkanlaryň garyndysy emele gelýär. Nitroalkanlaryň garyndysyny kowgy bilen bölüp aýyrýarlar:

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[420^o]{HNO_3} \underset{9\%}{CH_3NO_2} + \underset{26\%}{CH_3CH_2NO_2} + \underset{32\%}{CH_3CH_2CH_2NO_2} + \underset{33\%}{\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_3CHCH_3}}}$$

Şu reaksiýa senagat usulydyr. A.W. Topçiýew we A.N.Titow alkanlaryň nitrirlenmesini doly öwrenip, onuň erkin radikal mehanizmi boýunça amala aşýandygyny subut etdiler.

Erkin radikallar azot kislotasynyň termiki dargamagy netijesinde emele gelýär:

$$2HNO_3 \xrightarrow{t^o} O_2NO^{\cdot} + {}^{\cdot}NO_2 + H_2O$$

$$R{-}H + {}^{\cdot}ONO_2 \rightarrow R^{\cdot} + HONO_2$$

$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}NO_2 \rightarrow R{-}NO_2$$

ç)Hloroformy nitrirläp we nitrometany hlorlap trihlornitrometan (hlorpikrin) Cl_3CNO_2 alyp bolýar.

2. Nitritleri (azotly kislotalaryň duzlaryny) alkilleme usuly. 1872-nji ýylda W.Meýýer kümüşiň nitritini galogenalkanlar bilen alkilirläp nitroalkanlaryň alkilnitritler bilen garyndysyny aldy:

$$2RBr + 2AgNO_2 \rightarrow RNO_2 + R{-}ONO + 2AgBr$$

Emele gelen iki birleşmäniň (RNO_2 we R−ONO) umumy formulasy deň. Bu iki izomer birleşmelerde atomlaryň arasyndaky

baglanyşyklaryň dürlüdigini gaýtarma reaksiýasynyň kömegi bilen subut edip bolýar. Azotly kislotanyň efirleri (R−ONO) gaýtarylanda spirt we gidroksilamin, nitrobirleşmeler gaýtarylanda bolsa aminler emele gelýär:

$$R{-}ONO \xrightarrow{H_2} ROH + NH_2OH$$

$$R{-}NO_2 \xrightarrow{H_2} RNH_2 + 2H_2O$$

Himiki häsiýetleri. Nitroalkanlaryň himiki häsiýetleri nitrotoparyň reaksiýalary (gaýtarylma, gidroliz) we α uglerod atomynyň reaksiýalary bilen kesgitlenilýär.

1. Nitroalkanlaryň gaýtarylmagy. Nitroalkanlar gaýtarylaryň (metal we kislota, turşy gurşawda pes okislenme derejeli metallaryň Sn^{2+}, Ti^{3+} duzlary, kükürdiň birleşmeleri – M_2S_x, $Na_2S_2O_4$, katalizatoryň gatnaşmagynda wodorod) kömegi bilen gaýtarylýar. Bu reaksiýa basgançakly geçýär:

$$R{-}NO_2 + \bar{e} \rightarrow \underset{\text{anion-radikal}}{[R{-}NO_2]^{-\bar{e}}} \rightarrow \underset{\text{dianion}}{[R{-}NO_2]^{2-}}$$

Dianion protonlanýar, netijede nitrozobirleşme emele gelýär:

$$[R{-}NO_2]^{2-} \xrightarrow{2H^+} R{-}N(O{-}H)(O{-}H) \xrightarrow{H_2O} R{-}N{=}O$$

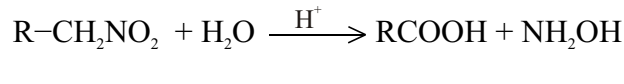
Käbir ýagdaýlarda nitrozobirleşme oňa izomer birleşme bolan oksimin birleşmä (oksime) öwrülýär:

$$R{-}CH_2{-}N{=}O \rightarrow R{-}CH{=}NOH$$

Nitrozoalkanlar soňra gaýtarylyp alkilgidroksilaminlere we soňra alkilaminlere öwrülýärler:

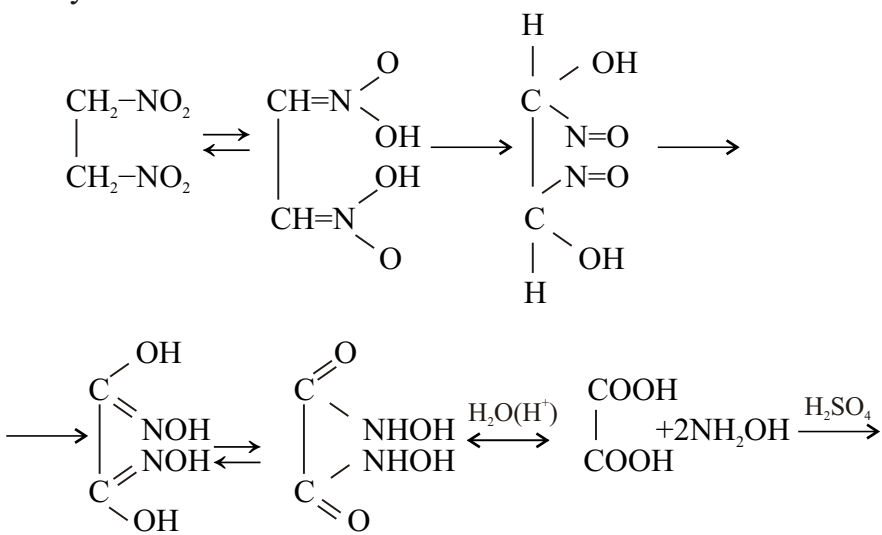
$$R{-}N{=}O \xrightarrow[2H^+]{2\bar{e}} R{-}NHOH \xrightarrow[2H^+]{2\bar{e}} R{-}NH_2 + H_2O$$

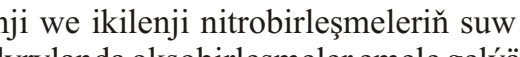
2. Güýçli kislotalaryň gatnaşmagynda nitroalkanlaryň öwrülişikleri. Birlenji nitrobirleşmeler konsentrirlenen kislotalaryň täsir etmeginde gidrolizlenip, karbon kislotalary we gidroksilaminleri emele getirýärler (Bamberger):



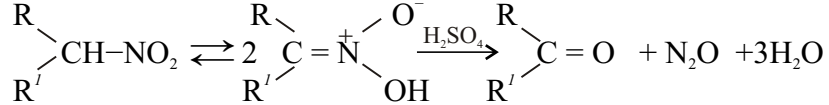
Bu usul bilen senagatda nitrometandan ýa-da 1,2-dinitroetandan gidroksilamin alýarlar (gidroksilaminiň alnyş usullarynyň biri).

Demýanowyň usuly boýunça etilenden we NO_2-den alynýan dinitroetana konsentrirlenen kükürt kislotasyny 100ºC-de täsir etdirýärler:

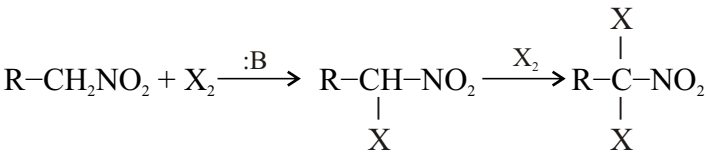




Birlenji we ikilenji nitrobirleşmeleriň suw ergini kislotalar bilen gyzdyrylanda oksobirleşmeler emele gelýär:

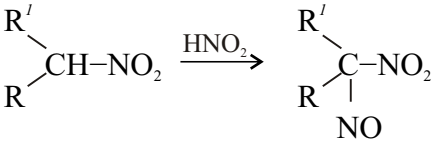


3. Esaslaryň gatnaşmagynda nitroalkanlaryň elektrofil reagentler bilen reaksiýalary. Bu ýerde nukleofil bölejik bolup nitronat ion hyzmat edýär. Galogenleme ýeňil geçýär:

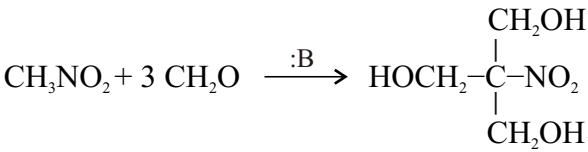


(X=Cl, Br, I)

Nitrozlananda nitrozonitroalkanlar alynýar:



Nitroalkanlaryň formaldegid bilen täsirinde, koplenç olaryň aldegidiň iki ýa-da üç molekulasy bilen täsiriniň önümi emele gelýär:



2-nitro-2-gidroksimetilpropandiol

Ulanylyşy

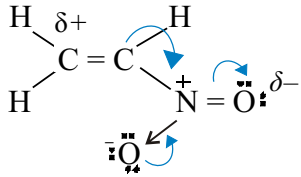
Nitrometan (CH_3NO_2) erediji (esasan hem polimer önümçiliginde), reaktiw dwigateller üçin ýangyç hökmünde, partlaýjy maddalary almak üçin giňden ulanylýar.

Trihlornitrometan (hlorpikrin) güýçli lakrimator, köp mukdarda bogujy täsiri bar. Ony oba hojalygynda zyýan beryän mörmöjeklere garşy ulanýarlar.

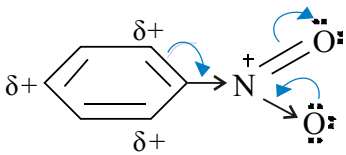
13.2. Nitroalkenler we nitroarenler

Fiziki häsiýetleri we gurluşy

Nitroalkenler ýiti ysly sarymtyl suwuklykdyrlar. Nitroalkeniň molekulasynda birwagtyň özünde induktiw (−I) we mezomer (−M) effektler hereket edýär. Bu täsir C = C baglanyşygy güýçli polýarlaşdyrýar. Nitrotopar elektronoakseptor häsiýetini ýüze çykarýar, uglerod atomy we nitrotopardaky azodyň atomy elektrofil merkezdir:



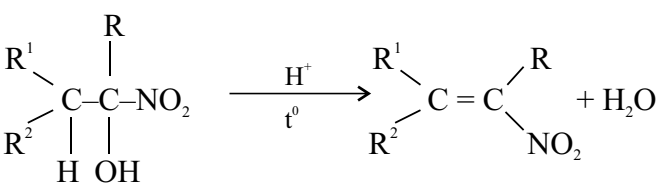
Nitroarenler özboluşly ysly sarymtyl maddadyrlar. Di- we polinitroarenler kristal birleşmelerdir. Nitrobenzol we beýleki nitroarenler 10π-elektron sistemaly bolup, nitrotoparyň elektronoakseptor täsiri netijesinde güýçli polýarlaşandyrlar. Şonuň üçin olara uly dipol momentler häsiýetlidir (nitrobenzol- μ=14·10−30 Kl·m ýa-da 4,24 D).



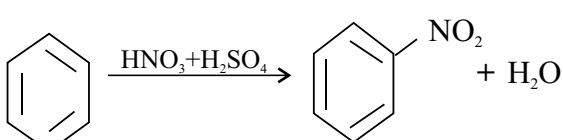
Nitroarenlerde nitrotopar meta ugrukdyryjydyr.

Alnyş usullary

1. Nitroalkenleri esasan galogennitroalkenlerden ýa-da nitroalkanollardan alýarlar:



2. Nitroarenleriň esasy alnyş usuly aromatiki uglewodorodlaryň göni nitrirlenmegidir. Göni nitrirlenme azot kislotasy ýa-da nitrirleýji garyndy ($HNO_3 + H_2SO_4$) bilen amala aşyrylýar. Benzolyň nitrirlenmegini ilkinji gezek 1834-nji ýylda E.Mitçerlih amala aşyrdy:

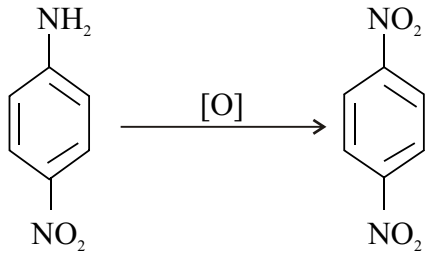


benzol nitrobenzol

Nitrirleme elektrofil oruntutma reaksiýasydyr. Elektrofil reagent nitroniý kationydyr – $\overset{+}{N}O_2$.

$$HONO_2 + \overset{+}{H}HSO_4 \rightleftarrows \overset{+}{N}O_2 + HS\overset{-}{O}_4 + H_2O$$

reaksiýanyň geçýän gurşawynda suw näçe az bolsa, şonça-da reagent işjeňdir. Şonuň üçin 100%-li azot kislotasy we onuň konsentrirlenen kükürt kislotasy bilen garyndysy has netijeli nitrirleýji reagentdir. Ýokary temperaturada we oňat nitrirleýji reagentler ulanylanda di- we trinitroarenleri alyp bolýar. Benzolyň gomologlarynda (toluolda, ksilolda), fenolda nitrirlenme benzola garanda aňsat geçýär. Käbir nitroarenleri, meselem, p-dinitrobenzoly göni nitrirleme arkaly alyp bolmaýar. -NH_2 aminotopar dürli okislendirijileriň kömegi bilen NO_2 –nitrotopara öwrülip bilýär (ýöne okislendirijiler aromatiki halka täsir etmeli däldir). Okislendiriji hökmünde peroksikükürt kislotasy we wodorodyň peroksidi ulanylyp bilner:



p-nitroanilin *p*-dinitrobenzol

Himiki häsiýetleri

1. Nitroalkenler nukleofil reagentler bilen işjeň täsirleşýärler:

$$RCH = CH–NO_2 + HNu \rightarrow \underset{\displaystyle Nu}{\underset{|}{RCH}}–CH_2NO_2$$

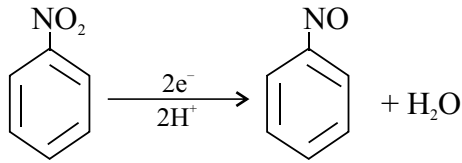
(Nu -nukleofil)

2. Nitrotoparyň gaýtarylmagy. Nitrobenzolyň gaýtarylmagyny ilkinji gezek rus himigi N.N.Zinin 1842-nji ýylda amala aşyrdy (ammoniniň sulfidleri bilen gaýtardy). Nitroarenleri aril-

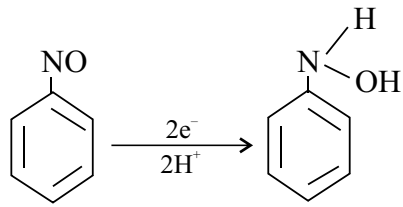
16* – sargyt 146

aminlere çenli gaýtarmak üçin häzirki döwürde dürli gaýtaryjylar ulanylýar, meselem, metal (Fe, Zn, Sn) we kislota, wodorod bilen katalitiki gidrirleme we başgalar.

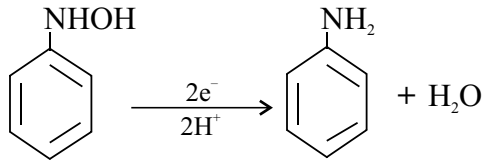
Gaýtarylmak reaksiýasynyň birinji basgançagynda iki sany elektronyň we iki protonyň birleşmegi bolup, nitrozoaren emele gelýär:



Nitrozoarenler aňsatlyk bilen arilgidroksilaminlere gaýtarylýarlar:



Arilgidroksilaminler aňsat gaýtarylýarlar, turşy gurşawda gaýtarylmak hadysasy çalt geçýär we olar arilaminlere öwrülýärler:



Ulanylyşy. *Nitroalkenler* derman we partlaýjy maddalary almak üçin ulanylýar.

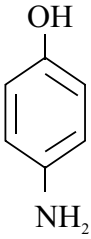
Nitrobenzoldan esasan organiki boýag almak üçin gerek bolan esasy çig mal anilin alynýar. Ondan başga-da benzoldan gaty köp organiki birleşmeler senagat möçberinde alynýar. Anilin organiki reňkleri almakda esasy çig mal bolup hyzmat edýär.

Nitrotoluollar (*orto*- we *para*-) organiki sintezde köpdürli maddalaryalmak üçin ulanylýar. Trinitrotoluol iň giň ýaýran partlaýjy maddadyr, oňa başgaça *trotil* ýa-da *tol* diýilýär.

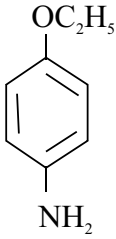
Nitrofenollar esasan boýag almak üçin ulanylýar. Ondan başga-da nitrofenollaryň aýratyn bir häsiýeti nitrotoparyň fenolyň molekulasyna girizilmegi olaryň kislota häsiýetini ýokarlandyrýar. Trinitrofenol eýýäm güýçli kislota (pikrin kislotasy) hasaplanylýar. Ol sary boýag hökmünde ulanylýar. Pikrin kislotasynyň duzlaryna pikratlar diýilýär. Olar termiki durnuksyzdyr we gyzdyrylanda partlaýarlar.

Senagatda *p*-nitrofenoly gaýtaryp *p*-aminofenoly alýarlar. *P*-aminofenol amfoter birleşme, ol zäherli. Onuň birleşmeleri – *parasetamol* we *fenasetin* lukmançylykda giňden ulanylýar. Olaryň agyryny aýryjy we gyzgyny gaçyryjy häsiýetleri bardyr.

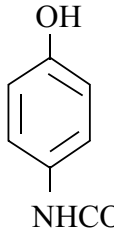
Parasetamol *p*-aminofenolyň N-asetil önümidir. Fenasetini bolsa *p*-aminofenolyň etil efirini (fenetidini) asetilirläp alýarlar.



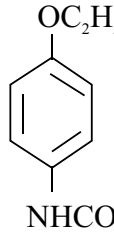
p-aminofenol



p-aminofenolyň etil efiri (fenetidin)



p-asetamidofenol (parasetamol)



p-asetamidofenolyň etil efiri (fenasetin)

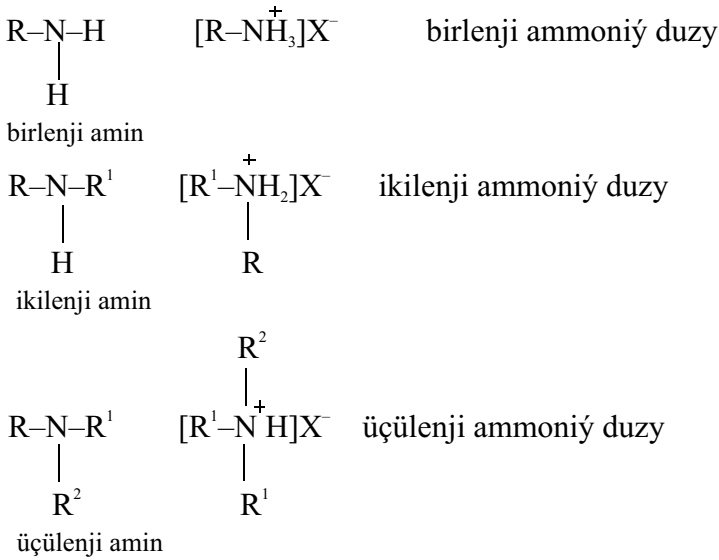
AMINLER

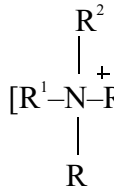
Ýönekeý C–N baglanyşykly birleşmeler azotorganiki maddalary emele getirýärler. Azot saklaýan organiki birleşmeler ýaşaýyş üçin gerek bolan biologiki işjeň maddalaryň köp bölegini düzýärler.

Azot saklaýan organiki birleşmeleriň arasynda has ähmiýetlileri aminler hem-de aminokislotalardyr.

Ammiak molekulasynyň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň ornuny uglewodorod radikallary tutan organiki birleşmelere aminler diýilýär. Ammoniý duzlary hem öz gezeginde ammoniý ionynyň önümleridir.

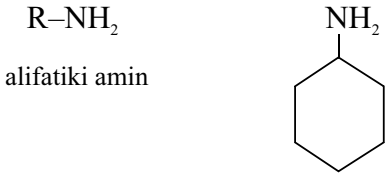
Uglewodorod radikallarynyň sanyna görä aminler we ammoniý duzlary aşakdaky toparlara bölünýärler:





dördülenji ammoniý duzy

Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä aminleri alifatiki, halkaly, aromatiki we garyndyly aminlere bölýärler. Meselem,



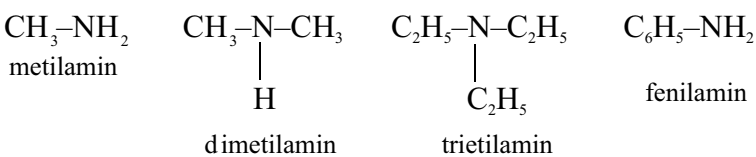
alifatiki amin

halkalygeksil amin

fenilamin (anilin)

Aminleriň atlandyrylyşy

Aminler atlandyrylanda radikalyň atlarynyň yzyna **-amin** sözi goşulýar. Eger-de azot atomyna dürli uglewodorod galyndylary birleşen bolsa, onda esas hökmünde uzyn zynjyr saýlanyp alynýar. $-NH_2$ topar aminotopar, $-NHR$ we $-NR_2$ toparlar bolsa degişlilikde alkilamino- we dialkilaminotopar diýlip atlandyrylýar. Meselem,

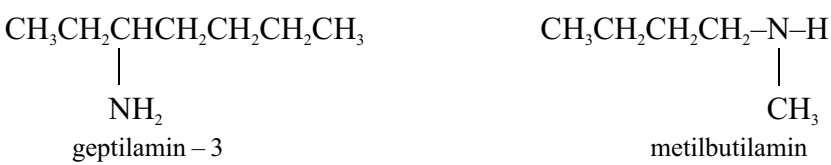


metilamin

dimetilamin

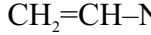
trietilamin

fenilamin



geptilamin – 3

metilbutilamin



winilamin

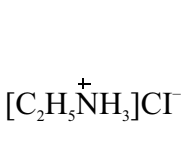
Aminleriň izomerleri uglerod skeletiniň izomerleri we aminotoparyň ýerleşişi boýunça kesgitlenilýar.

Diaminler atlandyrylanda iki walentli uglewodorod galyndysynyň yzyna amin sözi goşulyp atlandyrylýar. Meselem,

$H_2N–CH_2CH_2–NH_2$ $H_2N–CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2–NH_2$

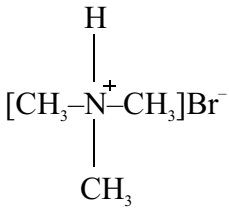
etilendiamin (etandiamin) — geksametilendiamin geksandiamin -1,6

Ammoniý duzlary atlandyrylanda degişli aminiň adyndan ugur alnyp adaty atlandyryş boýunça atlandyrylýar. Meselem:



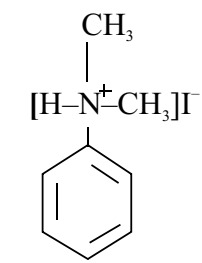
$[C_2H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$

etilammoniý hloridi



$[CH_3–\overset{+}{N}(H)–CH_3]Br^-$

trimetilammoniý bromidi



$[H–\overset{+}{N}(C_6H_5)–CH_3]I^-$

N,N -dimetilanilin ýodidi

14.1. Alifatiki aminler

Aminleriň fiziki häsiýetleri we molekulalarynyň gurluşy. Alkil aminler adaty şertlerde ammiagyň ysyna meňzeş, özboluşly ysly, reňksiz gaz ýa-da suwuklyklardyr. Has gowşadylan erginleri balygyň ysyny berýär. Köp uglerod atomly aminler kristal maddalardyr.

Aminler suwda oňat ereýärler. Molekulada uglerod atomlarynyň sanynyň artdygyça olaryň suwda ereýjiligi peselýär *(17-nji tablisa)*.

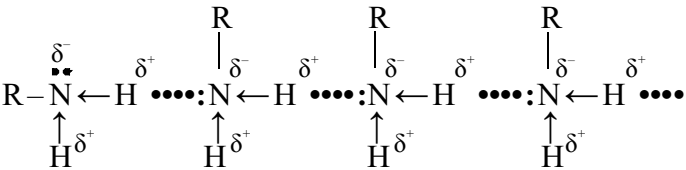
17-nji tablisa

Käbir alkil aminleriň fiziki hemişelikleri

Aminleriň formulalary	Aminleriň atlary	Eremek temp.^{0}C	Gaýnamak temp.^{0}C	d^4	μ	
					x 10^{-30}, Kl·m	D
1	2	3	4	5	6	7
CH_3NH_2	Metilamin	–92,5	–6,5	0,769 (–70ºC)	4,9	1,46
$(CH_3)_2NH$	Dimetilamin	–96	7,4	0,680 (0ºC)	3,9	1,17
$(CH_3)_3N$	Trimetilamin	–124	3,5	0,662 (–5ºC)	2,9	0,86

1	2	3	4	5	6	7
$CH_3CH_2NH_2$	Etilamin	–80,6	16,6	0,706 (0°C)	4,3	1,3
$(CH_3CH_2)_2NH$	Dietilamin	–50	55,5	0,706 (20°C)	4,0	1,2
$(CH_3CH_2)_3N$	Trietilamin	–114,8	89,5	0,723 (25°C)	3,0	0,9
$C_3H_7NH_2$	Propilamin	–83	98,7	0,719 (20°C)	4,3	1,3
$(C_3H_7)_2NH$	Dipropilamin	–39,6	110,7	0,738 (20°C)	3,7	1,1
$(C_3H_7)_3N$	Tripropilamin	–93,5	156	0,757 (25°C)	2,5	0,75

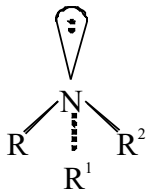
Aminleriň molekulalarynda molekulaara wodorod baglanyşygy bardyr. Ýöne ol baglanyşyklar spirtleriňkä garanda gowşak, onuň sebäbi hem N–H baglanyşygyň polýarlylygy O–H baglanyşygyň polýarlylygyndan pesdir:



Ammiagyň molekulasyndaky azodyň atomyndaky ýaly aminlerde hem hereketjeň bölünmedik jübüt elektron bar.

Ammiagyň molekulasyndaky azot atomy sp^3-gibridleşme ýagdaýyndadyr. Dört gibrid buludyň üçüsi H–C we N–H σ-baglanyşyklary emele getirmäge gatnaşýarlar, dördünji bulutda bolsa jübüt elektronlar ýerleşýär. Şol jübüt elektronlaryň hasabyna aminler esas häsiýetini ýüze çykarýarlar. Aminler ammiak ýaly, piramidanyň depesinde azot atomy bilen piramidal molekulany emele getirýärler. C–N we N–H baglanyşyklaryň uzynlygy degişlilikde 0,145 nm we 0,1 nm deňdir.

RNR^1, R^1NR^2, we RNR^2 baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar ortaça $106\text{-}108^0$ deňdirler.



Elektrodonor oruntutujylar (doýan uglewodorod radikallary) azot atomynda elektron dykyzlygyny artdyrýarlar we aminleriň esaslyk häsiýetini güýçlendirýärler. Şonuň üçin **ikilenji** aminler **birlenji** aminlere garanda güýçli esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, sebäbi bir radikala garanda iki radikal azot atomynda elektron dykyzlygyny köp emele getirýär. **Üçülenji** aminleriň molekulalarynda giňişlik faktory esasy rol oýnaýar, ýagny üç sany radikal azot atomyndaky jübüt elektronyň öňüni ýapýar we onuň beýleki molekulalar bilen täsirleşmesini kynlaşdyrýar. Şonuň üçin **üçülenji** aminleriň esaslyk häsiýeti **birlenji** we **ikilenji** aminleriňkiden pesdir.

Alnyş usullary

1. Alkil aminleriň esasy alnyş usullarynyň biri ammiagyň, aminleriň alkilirlenmegidir (A.Gofman 1850 ý.). Reaksiýanyň birinji basgançagynda alkilammoniý duzlary emele gelýär, olar hem deňagramly reaksiýada ammiak bilen täsirleşip alkil amini emele getirýärler. Soňky önüm galogenlialkan bilen täsirleşip dialkilammoniý duzuny emele getirýär we ş.m.:

$$CH_3X + NH_3 \rightarrow [CH_3\text{–}\overset{+}{N}H_3]X^- \xrightleftharpoons{NH_3} CH_3NH_2 + NH_4X$$

$$CH_3X + CH_3NH_2 \rightarrow [(CH_3)_2\text{–}\overset{+}{N}H_2]X^- \xrightleftharpoons{NH_3} (CH_3)_2NH + NH_4X$$

$$CH_3X + (CH_3)_2NH \rightarrow [(CH_3)_3\text{–}\overset{+}{N}H]X^- \xrightleftharpoons{NH_3} (CH_3)_3N + NH_4X$$

$$CH_3X + (CH_3)_3N \rightarrow [(CH_3)_4N]\ X$$

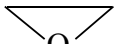
2. Alkilirlemek üçin alkanollary (spirtleri) hem ulanýarlar. Bu reaksiýada katalizator (Al_2O_3, 300^0C) ulanylýar:

$$ROH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{birlenji amin}}{R\text{–}NH_2} + H_2O$$

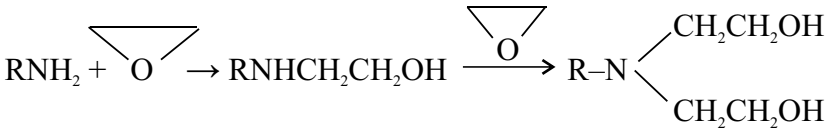
$$2ROH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{ikilenji amin}}{R_2\text{–}NH} + 2H_2O$$

$$3ROH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{üçülenji amin}}{R_3{-}N} + 3H_2O$$

3. Epoksidler örän işjeň alkilirleýji reagentlerdir:



$$+ NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$$



4. Gaýtarylma reaksiýalary. Aminleri azot saklaýan C–N, N–O, N=O, N–N, N=N, N≡N şeýle hem C=N, C≡N baglanyşykly birleşmeleri gaýtaryp hem alyp bolýar. Meselem, nitrobirleşmeleriň, oksimleriň, nitrilleriň, izosianatlaryň gaýtarylyşyny aşakdaky deňlemeler arkaly görkezmek bolar. Tejribehanada nitrobirleşmeleri hem-de nitrilleri gaýtarmak üçin efirde litiniň alýumogidrady ($LiAlH_4$) ýa-da gidrazin ($H_2N{-}NH_2$) we nikel katalizatory ulanylýar:

$$C_2H_5 - NO_2 + H_2N{-}NH_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_5{-}NH_2 + N_2\uparrow + H_2O$$

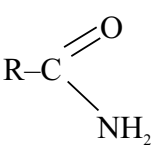
$$R{-}C\overset{\delta+}{\equiv}N \xrightarrow[\text{efir}]{LiAlH_4} R{-}CH_2{-}NH_2$$

Beýleki azotly birleşmeleriň gaýtarylyşy:

$$R{-}CH{=}NOH \xrightarrow{[H]} R{-}CH_2{-}NH_2$$

$$R{-}NC \xrightarrow{[H]} R{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}CH_3$$

5. Alkil aminleri almak üçin ýörite usullar hem bar. Karbon kislotalarynyň amidlerini aşgar gurşawda galogenler bilen bölüp alýarlar (A.Gofman):



$$+ Br_2 + NaOH \rightarrow R{-}NH_2 + NaBr + Na_2CO_3 + H_2O$$

Himiki häsiýetleri. Aminleriň gurluşy ammiagyňka meňzeş. Olaryň köp reaksiýalary azot atomyndaky bölünmedik jübüt elektronyň hasabyna amala aşýar. N–H we N–C baglanyşyklar boýunça hem birnäçe **reaksiýalar** bellidir.

1. Azot atomyndaky elektron jübütiň hasabyna aminler esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, ol suwly erginde ýüze çykýar:

$$R–NH_2 + H_2O \leftrightarrow [RNH_3]^+ \ OH^-$$

2. Aminler arassa ýagdaýlarynda ýa-da erginlerde kislotalar bilen täsirleşip duz emele getirýärler. Meselem,

$$CH_3NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\overset{+}{N}H_3]\overset{-}{H}SO_4$$

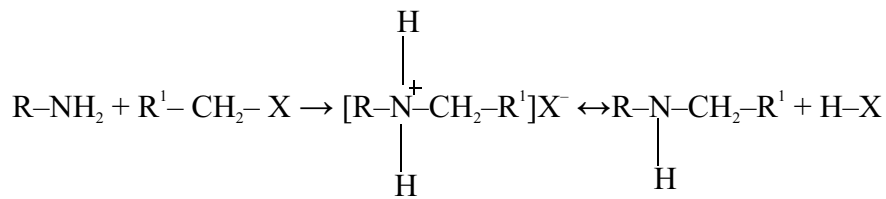
metilamin metilammoniý gidrosulfaty

$$2CH_3NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3\overset{+}{N}H_3]_2\overset{-}{S}O_4$$

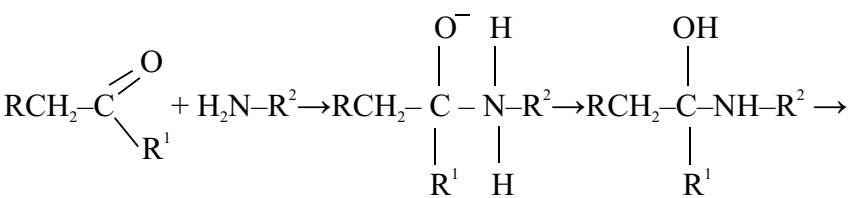
metilammoniý sulfaty

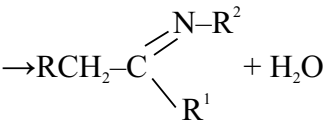
3. Aminleriň dürli elektrofil reagentler bilen reaksiýasy. Güýçli nukleofil bolandyklary sebäpli aminler elektrofil reagentler bilen aňsat täsirleşýärler.

a) Aminleriň galogenli uglewodorodlar arkaly alkillenmegi:



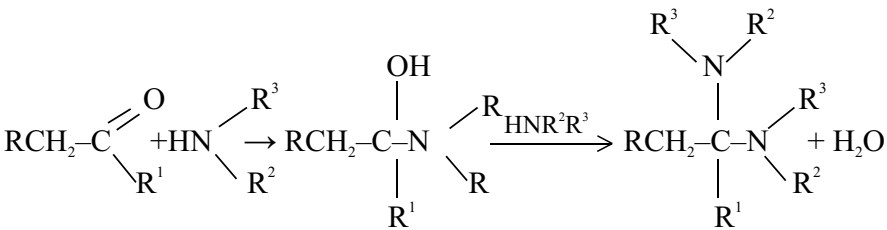
b) Aminleriň karbonil birleşmeler bilen täsirleşmegi:





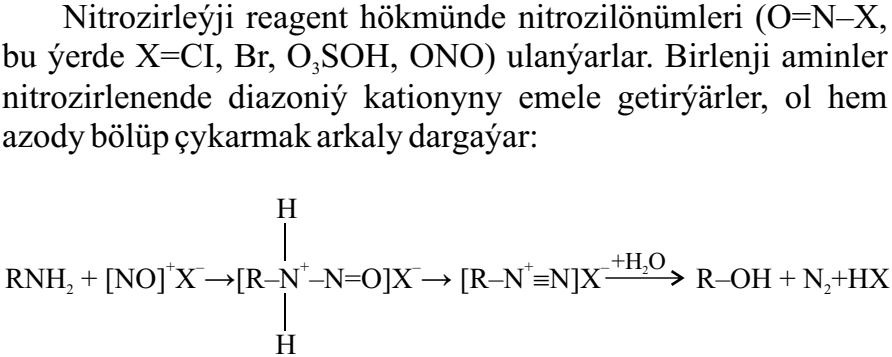
Şunuň ýaly reaksiýalaryň köpüsinde birleşme önüminden suwuň bölünip aýrylmagy we C=N baglanyşykly birleşmeleriň emele gelmegi bolup geçýär.

Ikilenji aminler bilen reaksiýa başgaça geçýär:



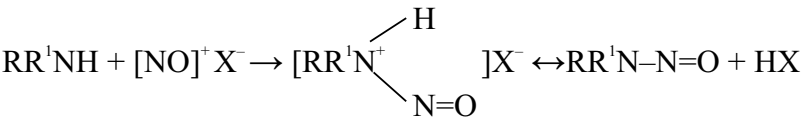
ç) Aminleriň nitrozirleme reaksiýalary turşy gurşawda azotly kislotanyň täsirinde bolup geçýär. Bu reaksiýalar aminleri biribirinden tapawutlandyrmaga mümkinçilik berýär. Birlenji aminler birlenji spirtleri, ikilenji aminler suwda eremeýän gaty ýa-da suwuk nitrozobirleşmeleri emele getirýärler. Üçülenji aminler azotly kislotada ereýärler, ýöne azot bölünip çykmaýar we çylşyrymly gurluşly önümler emele gelýär.

Nitrozirleýji reagent hökmünde nitrozilönümleri (O=N–X, bu ýerde X=CI, Br, O_3SOH, ONO) ulanýarlar. Birlenji aminler nitrozirlenende diazoniý kationyny emele getirýärler, ol hem azody bölüp çykarmak arkaly dargaýar:

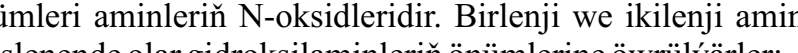


Bu reaksiýa *diazotirleme* reaksiýasy diýip atlandyrylýar.

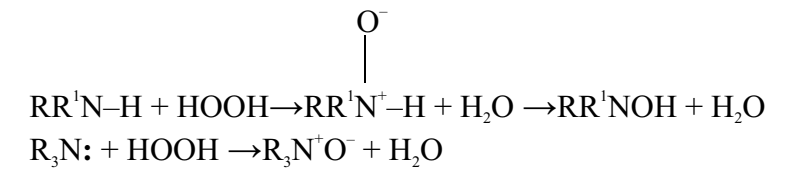
Ikilenji aminler nitrozoaminleri emele getirýärler:



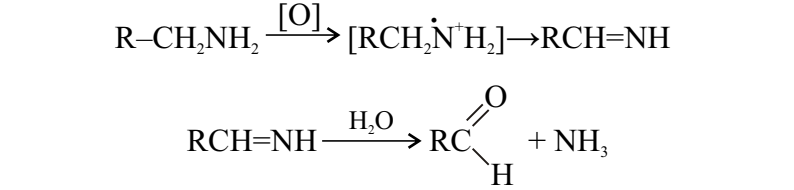
Üçülenji aminler bolsa birleşme önümlerini emele getirýärler:



4. Aminleriň okislenme reaksiýalary. Okislendiriji hökmünde wodorod peroksidi HOOH we organiki peroksidler ROOH, $ROOR^1$ ulanylýar. Ýumşak şertde okislenmäniň ilkinji önümleri aminleriň N-oksidleridir. Birlenji we ikilenji aminler okislenende olar gidroksilaminleriň önümlerine öwrülýärler:



Güýçli şertlerde okislendirilende bolsa kation-radikalyň döremegi bilen erkin radikal hadysalar bolup geçýär. Soňra uglewodorod radikalyndan wodorod atomynyň gopmagy bilen C=N baglanyşykly imin emele gelýär:



Suwly gurşawda iminler gidrolize sezewar bolup, aldegidleri emele getirýärler.

Alkanollaryň, halkalyalkanollaryň we arilalkanollaryň okislenmek häsiýetine meňzeşlilikde, alkilaminler we olaryň analoglary okislenende hem karbonil birleşmeleri almak bolýar.

5. Aminler ýananda kömürturşy gaz, azot we suw emele gelýär:

$$4C_n H_{2n+3} N + (6n+3) O_2 \rightarrow 2N_2 + 4nCO_2 + (4n+6)H_2O$$

Alifatiki aminleriň ulanylyşy

Metilamin – ammiagyň ysyna meňzeş ýiti ysly reňksiz gaz. Suwda gowy ereýär. Onuň metilammoniý hlorid duzy reňksiz kristal madda. Senagatda metilamini sianly wodorody katalitiki gidrirläp ýa-da ýokary temperaturada katalizatoryň gatnaşmagynda metanol bilen ammiagyň täsirleşmeginden alýarlar:

$$H–C\equiv N \xrightarrow[\text{Katal., } t^0]{H_2} CH_3–NH_2$$

Metilamin organiki sintezde dermanlyk serişdelerini, boýaglary we üst-işjeň maddalary almakda ulanylýar.

Dimetilamin – suwda oňat ereýän, ýakymsyz ysly gaz. Onuň duzy bolan dimetilammoniý hloridi reňksiz kristal madda.

Dimetilamini ammiagy metanol arkaly alkilirläp alýarlar. Ol dermanlyk serişdeleriň sintezinde we erediji bolan dimetilformamidi almakda ulanylýar.

Trietilamin – aminlere mahsus häsiýetli reňksiz suwuklyk. Senagatda ony ammiagy etanol bilen katalitiki alkilirlemek arkaly alýarlar.

Trietilamini organiki sintezde erediji we esas katalizatory hökmünde ulanýarlar.

Etilendiamin – ammiagyň ysyny berýän reňksiz suwuklyk, suwda gowy ereýär. Ony dihloretandan we ammiakdan alýarlar:

$$ClCH_2CH_2Cl + 4NH_3 \rightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2 + 2NH_4Cl$$

Etilendiamin analitiki reagentler bolan kompleksonlary we fungisidleri almakda möhüm çig mal bolup durýar. Etilendiaminiň ýokary karbon kislotalar bilen emele getiren duzlary dokma senagatynda ýumşadyjy hökmünde ulanylýar.

Geksametilendiamin (geksandiamin-1,6) – eremek temperaturasy 42^0C bolan reňksiz kristal madda, suwda ereýär. Howadan CO_2 -ni özüne çekýär.

Senagatda ony adipin kislotasynyň dinitrilini katalitiki gidrirläp alýarlar:

$$N{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}C{\equiv}N \xrightarrow[Ni]{H_2} H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Geksametilendiamin poliamidleri we sintetiki süýüm bolan naýlony almakda ulanylýar.

Etanolaminler – reňksiz şepbeşik suwuklyklardyr, suwda gowy ereýärler. Olary etilenoksidden we ammiakdan alýarlar. Olar esaslar bolup duryarlar we şol bir wagtyň özünde olar alkanollaryň ähli häsiýetlerini ýüze çykarýarlar.

Etanolaminler organiki sintezde emulgatorlary, ýuwujy we kosmetiki serişdeleri almakda ulanylýar. Olar turşy gazlaryň (H_2S, CO_2, HCN) absorbentleri we korroziýanyň ingibitorlary hökmünde hem ulanylýar.

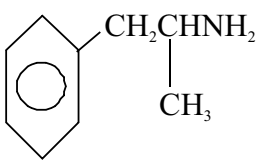
Etanolaminiň esasy önümleriniň biri *holindir:*

$$[(CH_3)_3N{+}CH_2CH_2OH]OH^- \leftrightarrow (CH_3)_3NCH_2CH_2O^- \bullet H_2O$$

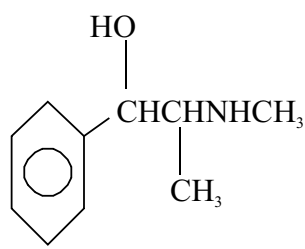
Holin – reňksiz gigroskopiki madda, ol haýwan we ösümlik dokumalarynda giňden ýaýrandyr, nerw öýjüklerinde ol has hem köp saklanýar. Holiniň madda çalşygynda uly ämiýeti bardyr, ol fosfolipidleriň düzümine girýär. Nerw impulslaryny geçirmek mehanizminde (mediasiýa) asetilholiniň uly ähmiýeti bardyr:

$$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OCOCH_3]Cl^-$$ – örän ýokary fiziologiki işjeňlige eýe bolýan madda.

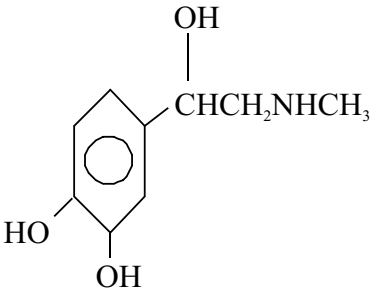
2-feniletilaminiň önümleri. 2-feniletilaminiň önümleri ýokary fiziologiki işjeňligi ýüze çykarýarlar. Olaryň käbiri janly bedenlerde sintezlenýärler we möhüm işleri amala aşyrýarlar:



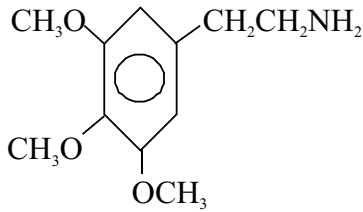
fenamin (1-metil-2-feniletilamin)



efedrin (N-metil-1-metil-2-fenil-2-gidroksietilamin)



adrenalin (N-metil-2-gidroksi-2-(3,4-digidroksifenil)-etilamin)



meskalin [2-(3,4,5-trimetoksifenil)-etilamin]

Fenamin ýadawlyk duýgularyny aýyrýar. *Efedrin* antispazmatiki häsiýeti ýüze çykarýar. Böwrek üsti mäzleri (böwrek üsti gormonlary) tarapyndan bölüp çykarylýan adrenalin, güýçli fiziologiki hereketleri ýüze çykarýar: ol gan damarlaryny daraldýar, ýürek urmany çaltlandyrýar, bedene mobilizlenme täsirini berýär.

Meskalin – kaktuslaryň käbir görnüşleriniň alkaloididir.

Bu aminleriň ählisi simpatiki nerw ulgamyny oýandyrýarlar, olara käýagdaýlarda simpatomimetiki aminler hem diýýärler.

Janly bedenler tarapyndan sintezlenýän we ýaşaýyşda möhüm häsiýete eýe bolýan aminler *biogen aminler* diýip atlandyrylýar. Olara feniletilaminiň önümlerinden başga-da holin, asetilholin we indolyň käbir önümleri degişlidir.

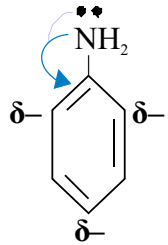
14.2. Aromatiki aminler

Fiziki häsiýetleri we molekularynyň gurluşy. Aril aminler özboluşly ysly reňksiz suwuklyk we kristal maddalardyr. Uzak wagtlap saklananda olar howanyň kislorody arkaly okislenip saralýarlar.

Aminotopar güýçli elektronodonor hökmünde $+M$ effektini ýüze çykarýar. Arenler hem-de fenollar bilen deňeşdirilende aril aminler güýçli elektronodonor häsiýetini ýüze çykarýarlar.

Azodyň elektrootrisatelligi (3,0) uglerodyň elektrootrisatelliginden (2,5) ýokary, şonuň üçin düzgün boýunça azot bilen

uglerodyň arasyndaky elektron dykyzlyk azoda tarap süýüşýär, ýöne azot atomyndaky elektron jübüti benzol halkanyň π-elektron sistemasy bilen täsirleşýär we azotdaky jübüt elektron benzol halka tarap çekilýär, şonda amin toparynyň esas häsiýeti gowşaýar. Tersine, benzol halkada elektron dykyzlyk artýar, özi hem amin topara görä 2, 4 we 6 (*orto*- we *para*-) ýagdaýlarda hasda artýar:



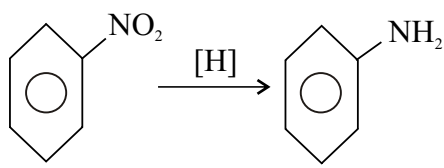
Alnyş usullary

Aromatiki nitrobirleşmeleriň gaýtarylmagy, aromatiki aminleriň alkilirlenmegi, ammiagyň we aromatiki aminleriň arillenmegi aromatiki aminleriň esasy alnyş usullarydyr. Olaryň käbirleri üçin mahsus alnyş usullary hem bar.

1. Gaýtarylmak reaksiýalary. Nitrobenzoly gaýtaryp aromatiki aminleriň ilkinji wekili anilini alyp bolýar. Bu reaksiýany ilkinji gezek rus himigi N.N.Zinin (1842) nitrobenzoly ammoniý sulfidi bilen gaýtaryp amala aşyrýar:

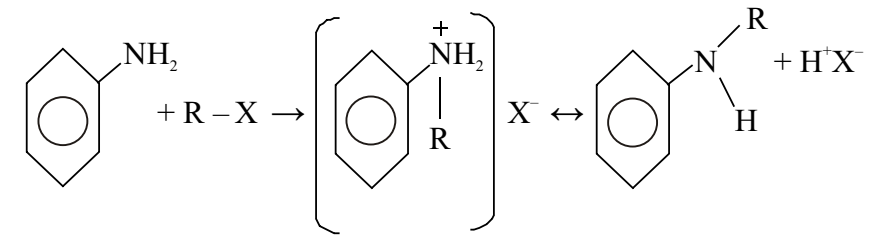
$$C_6H_5NO_2 + (NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5NH_2 + S\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O$$

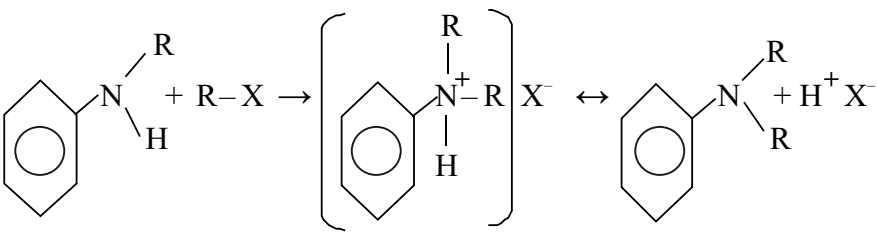
Tejribe şertlerinde nitrobirleşmeleri gaýtarmak üçin kislota we metal (Fe, Zn, Sn) ulanylýar, ondan başga-da wodorod bilen katalitiki gidrirläp aminleri alýarlar:



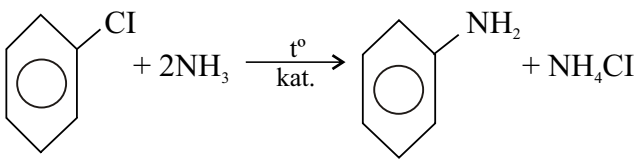
Senagatda esasan suwuk ýa-da gaz fazada wodorod bilen katalitiki gidrirlemek usuly ulanylýar.

2. Alkilirlemek reaksiýalary. Arilaminleri, kislotalaryň gatnaşmagynda galogenalkanlar we spirtler bilen ýa-da beýleki alkilirleýji reagentler bilen alkilläp alyp bolýar:

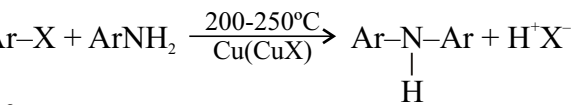




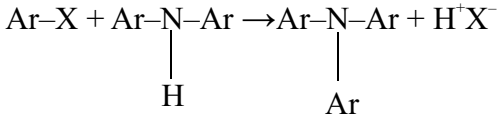
3. Arilirleme reaksiýasy. Galogenarenleriň ammiak we aminler bilen reaksiýalary örän kyn şertlerde geçýär. Mis ýa-da onuň birleşmeleriniň katalizator hökmünde gatnaşmagy netijesinde reaksiýany aňsat amala aşyryp bolýar:



Mis katalizatorynyň gatnaşmagynda galogenarenleriň arilaminler bilen reaksiýalary netijesinde diarilaminler we triarilaminler emele gelýär:

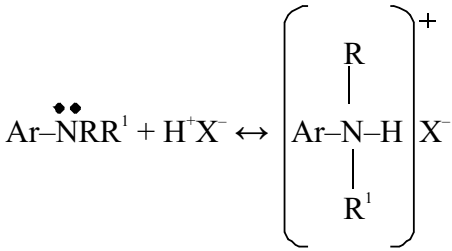


17* – sargyt 146



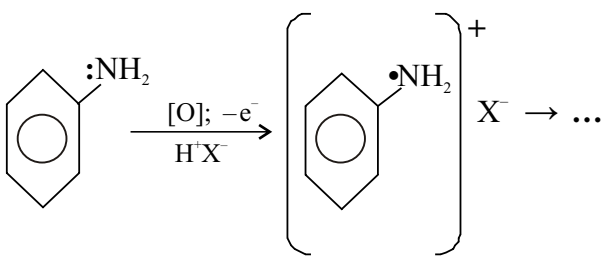
Himiki häsiýetleri. Alkilaminlerden tapawutlylykda arilaminleriň molekulalarynda birnäçe täsirleşmä ukyply merkezler bar. Elektrofil reagent azot atomyna hem-de benzol halkanyň *orto-* we *para* ýagdaýlaryndaky uglerod atomlaryna hüjüm edip bilýär.

1. Esaslyk häsiýeti. Alkilaminlerden tapawutlylykda bular gowşak esas häsiýetini ýüze çykarýarlar:

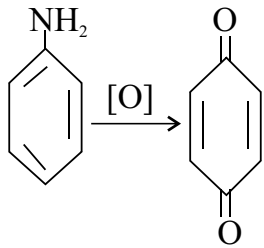


Benzol halka elektronoakseptor toparyň girizilmegi ýa-da azot atomyna aril toparyň birleşmegi netijesinde aril aminleriň esaslyk häsiýeti peselýär. Arilammoniý duzlary reňksiz kristal maddalar bolup, suwly erginlerinde bölekleýin gidrolizlenýärler.

2. Arilaminleriň okislenmegi. Arilaminleriň güýçli okislendirijiler bilen täsirinde elektronyň gopmagy we kation-radikalyň emele gelmegi bolup geçýär, ol hem täsirleşmegini dowam etdirip boýaglary emele getirýär:

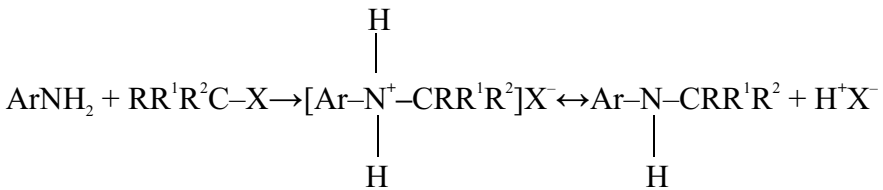


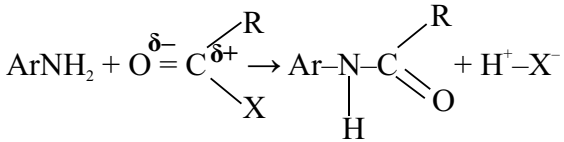
Käbir okislendirijiler ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $FeCl_3$, Ag_2O) bilen arilaminler okislendirilende hinonlar emele gelýär:



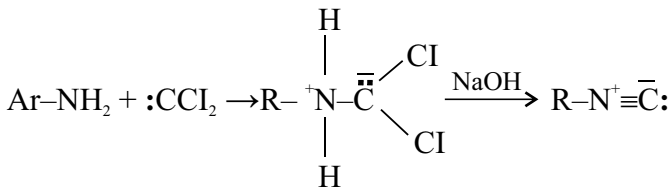
3. Dürli elektrofil reagentler bilen geçýän reaksiýalar

a) Alkilirlleme hem-de asilirleme reaksiýalarynda arilaminler C–N baglanyşykly önümleri emele getirýärler. Bu reaksiýalar azot atomynyň esaslylygynyň gowşaklygy sebäpli alkilaminlere garanda haýal geçýär:

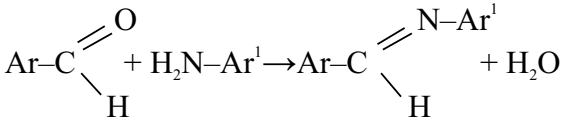




Arilaminleriň hloroform we aşgar bilen geçýän reaksiýalarynda izosianidler emele gelýär. Azot atomy karben arkaly hüjüm edilýär:

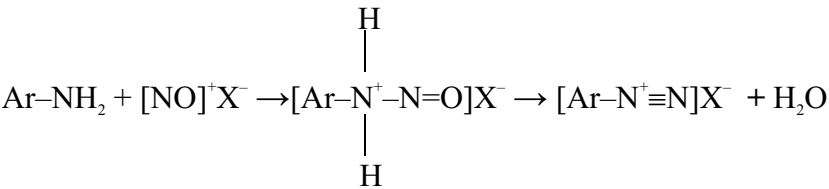


b) Aldegidler bilen reaksiýalarynda arilaminler iminleri emele getirýärler:



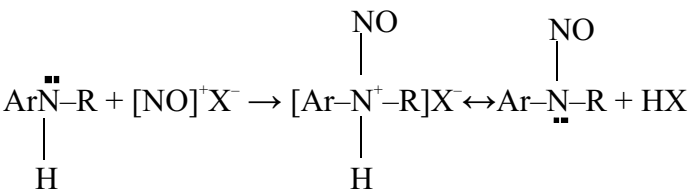
Bu birleşmeleri Şiffiň esaslary diýip atlandyrýarlar.

ç) Nitrozlama reaksiýasynda birlenji aminler diazoniý duzlaryny emele getirýärler:

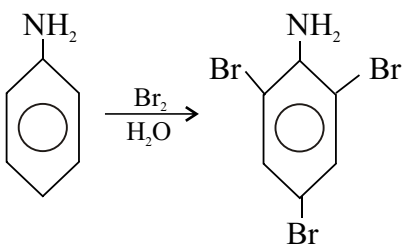


Bu reaksiýa *diazotirleme* diýip at berilýär.

Ikilenji arilaminler bolsa N-nitrozoaminleri emele getirýärler:

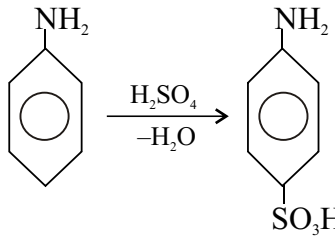


d) Galogenler arilaminler bilen aşgaryň gatnaşmagynda, pes temperaturada N-galogenarilaminleri emele getirýärler. Olar hem täzeden toparlanma geçip galogenarilaminleri emele getirýärler. Bromlananda tribromanilin emele gelýär:



Hlor suwly erginde anilini okislendirýär netijede gök reňkleýji maddalar emele gelýär.

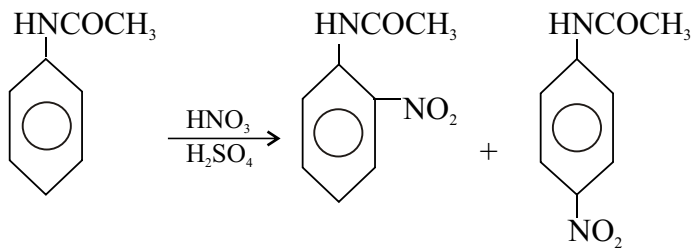
e) Sulfirleme we nitrirleme täsirleşmeler benzol halkada bolup geçýär:

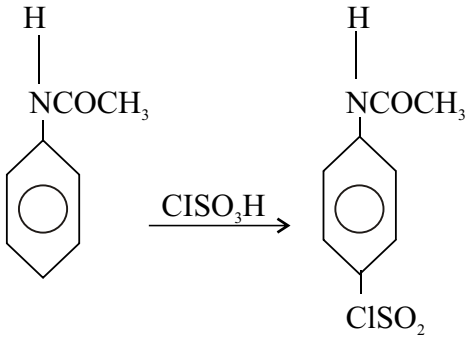


p-aminobenzolsulfokislota
(sulfanil kislotasy)

Netijede emele gelýän *p*-aminobenzolsulfokislota (sulfanil kislotasy) reňkleýji maddalary we beýleki organiki birleşmeleri almakda aralyk önüm bolup durýar. Nitrirleme reaksiýasy hem şunuň ýaly tertipde amala aşýar, nitrirleýji reagent hökmünde azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy ulanylýar.

4. Elektrofil oruntutma reaksiýalarynda aminotopary gorap saklamak. Benzol halkada elektrofil oruntutma reaksiýasyny amala aşyrmak üçin aminotopary ýapmaly. Eger şeýle edilmese elektrofil oruntutma reaksiýasy halkadan öň aminotoparda geçýär. Asilirleme reaksiýalary arkaly aminotopary gorap bolýar. Şunuň ýaly ýagdaýda azot atomy boýunça geçýän okislenme reaksiýalar amala aşmaýar. Şol bir wagtda asilamino-topar özüniň elektronodonor häsiýetini saklaýar we soňky gelýän toparlary *orto*- we *para* ýagdaýlara ugrukdyrýar. Soňra asil toparyny turşy ýa-da aşgar gidrolizi arkaly aýryp bolýar. Bu reaksiýalar nitroarilaminleri, sulfonilhloridleri we ş.m. almakda ulanylýar:





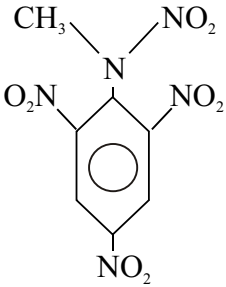
Ulanylyşy

Anilin - özboluşly ysly reňksiz suwuklyk, gaýnamak temp. 184^{0}C, suwda az ereýär.

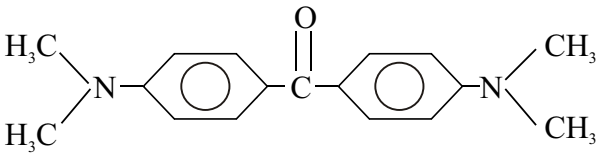
Häzirki wagtda anilin örän köp mukdarda öndürilýär. Ony esasan gaz fazada 200-300ºC temperaturada nitrobenzoly wodorod arkaly katalitiki gidrirläp alýarlar. Anilin esasan hem poliuretanlary almakda gerek bolan monomer – diizosianatlary almakda, antioksidantlary, reňkleýji maddalary, dermanlyk seriş-deleri almakda ulanylýar. Reňkleýji maddalary almakda aromatiki di-aminler hem ulanylýar. Bulardan başga-da di- we tetraaminler ýokary ýylylyga çydamly poliamid süýümleri almakda hem ula-nylýar. Ol polimerler awiasiýa we kosmos tehnikasynda ulanyl-ýar, olardan ýangyn söndürijiler we kosmonawtlar üçin egin-eşikler tikilýär.

N, N-*dimetilanilin* – özboluşly ysly reňksiz suwuklyk, gaý-namak temperaturasy 193ºC, suwda az ereýär. Senagatda ony kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda anilini metanol bilen alkilirläp alýarlar.

N, N-dimetilanilin reňkleri we partlaýjy maddalary almakda ulanylýar. Ony nitrirläp 2, 4, 6-trinitro-N-nitro-N-metilanilini (tetril) alýarlar, ol güýçli partlaýjy maddadyr. Ol fosgen bilen asi-lirlenende reňkleri almakda çig mal bolan Mihleriň ketony alyn-ýar:



tetril



Mihleriň ketony

β-Naftilamin – howada garalýan, reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 113ºC. Ony suwly gurşawda *β*-naftoly 130-150ºC temperaturada NH_3 we SO_2 bilen gyzdyryp alýarlar.

XV BÖLÜM
KARBON KISLOTALARY

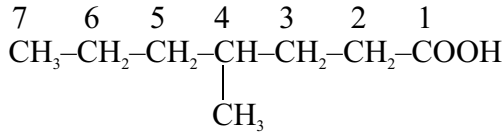
Düzüminde bir ýa-da birnäçe karboksil (-COOH) topar saklaýan uglewodorod birleşmelerine karbon kislotalary diýilýär.

Karboksil sözi karbonil ($\rangle C{=}O$) we gidroksil (-OH) sözlerinden gelip çykandyr. Karboksil toparyň sanyna görä karbon kislotalaryny monokarbon (bir sany -COOH saklaýan), dikarbon (iki sany -COOH saklaýan) we polikarbon (birnäçe -COOH saklaýan) toparlara bölýärler. Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä, olary alifatiki (meselem, uksus ýa-da akril), alihalkaly (meselem, halkalykarbon) we aromatiki (meselem, benzoý, ftal) kislotalara bölýärler.

Uglerod atomlarynyň sanlary altydan ýokary bolan karbon kislotalaryna ýokary karbon kislotalary diýilýär (meselem, stearin, palmitin we ş.m.).

Atlandyrylyşy. Karbon kislotalarynyň atlandyrylyşynyň esasynda degişli uglewodorodlaryň atlary ýatyr.

Karboksil topar ýerleşýän uglerod atomy tarapyndan uglewodorod zynjyry belgilenýär. Meselem:



4-metilgeptan kislotasy

Pes molekulýar agyrlykly kislotalar, köplenç, triwial (taryhy) atlandyrylyş boýunça atlandyrylýar. Meselem,

H–COOH – garynja kislotasy,

$CH_3–COOH$ – uksus kislotasy,

$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$ – ýag kislotasy,

C_6H_5COOH – benzoý kislotasy we ş.m.

15.1. Doýan monokarbon kislotalary

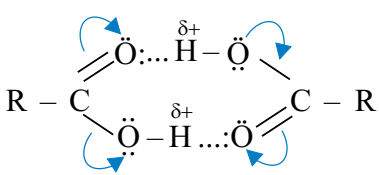
Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Doýan monokarbon kislotalary $C_nH_{2n+1}COOH$ umumy formula boýunça gomologiki hatary emele getirýärler. Gomologiki hataryň orta molekulýar agyrlyklary "ýagjymak", goýy suwuklyklar, C_{10}-dan ýokarylary bolsa, gaty maddalardyr *(18-nji tablisa)*.

18-nji tablisa

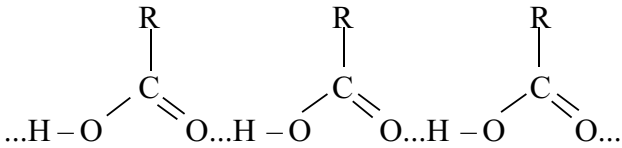
Käbir doýan monokarbon kislotalary we olaryň fiziki hemişelikleri

Gurluş formulalary	Atlary	Gaýnamak temp., ^0C	Eremek temp., ^0C
H–COOH	Metan (garynja) kislotasy	100,7	8,4
$CH_3–COOH$	Etan (uksus) kislotasy	118,1	16,6
$CH_3–CH_2–COOH$	Propan (propion) kislotasy	141,1	–22,4
$CH_3–CH_2–CH_2–COOH$	Butan (ýag) kislotasy	163,5	–7,9
$C_{17}H_{35}–COOH$	Stearin (oktadesil) kislotasy	232	70

Tablisadan görşümiz ýaly karbon kislotalarynyň gaýnama temperaturalary ýokary, onuň sebäbi molekulaara wodorod baglanyşyklaryň emele gelmegindedir. Özi hem karbon kislotalarynda iki hili - halkaly we göni görnüşde wodorod baglanyşyklary emele gelýär:

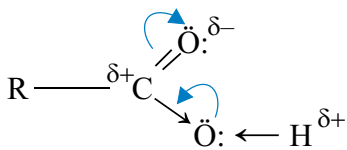


halkaly görnüş



göni görnüş

Umumy görnüşde karboksil toparyň gurluşyny şeýle şekillendirip bolýar:



Görşümiz ýaly karboksil topar karbonil >C=O we gidroksil –OH toparlardan ybaratdyr. Karboksil toparyň häsiýeti ony düzýän toparlaryň häsiýetlerinden özara tapawutlanýarlar. Ol toparlar biri-birlerine özara täsir edýärler. > C=O topardaky uglerod atomy kem-käsleýin položitel zarýada eýe bolup, OH–topardaky baglanyşyk gowşaýar. Öz gezeginde –OH topar >CO topardaky položitel zarýady "öçürýär", netijede ol karbonil birleşmelere mahsus bolan birleşme reaksiýalaryna girmek ukyplylygyny ýitirýär.

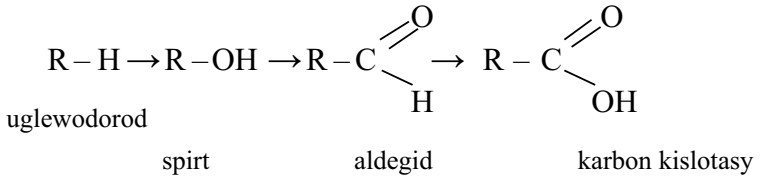
Tebigatda tapylyşy. Garynja kislotasy, adyndan belli bolşy ýaly garynjalarda saklanýarlar. Ol ilkinji gezek XVII asyrda gyzyl garynjalardan alnypdyr. Tebigatda garynja kislotasy krapiwanyň düzüminde-de bar. Krapiwanyň gyjyndyryjy häsiýeti garynja kislotasynyň edýän täsiridir.

Uksus kislotasy bilen adamzat gadymdan bäri tanyşdyr. Onuň gowşadylan suwly ergini turşadylanda emele gelýär.

Ýag (butan) kislotasy ýaglaryň düzümine girýär. Walerian kislotasy bolsa walerian ösümliginiň kökünde duş gelýär.

Alnyş usullary

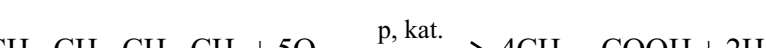
1. Karbon kislotalary uglewodorodlaryň iň soňky okislenen önümidir:



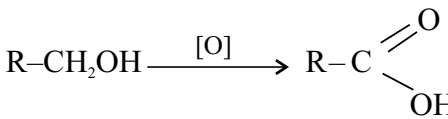
Şonuň üçin olary uglewodorodlardan, spirtlerden, aldegidlerden okislenme reaksiýasynyň kömegi bilen alyp bolýar.

Okislenme katalizatorlaryň (Co, Mn-iň duzlary) gatnaşmagynda kislorod bilen, organiki däl (H_2O_2, CrO_3, $KMnO_4$, HNO_3, MnO_2) we organiki okislendirijileriň (gidroperoksidler) kömegi bilen amala aşyrylýar.

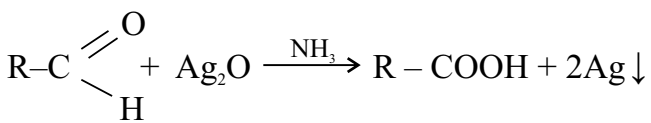
a) **Uglewodorodlaryň okislenmegi.** Senagatda uksus kislotasynyň alnyş usullarynyň biri butanyň okislenmegidir:



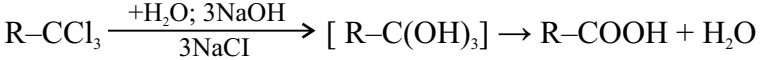
b) **Spirtleriň okislenmegi.** Birlenji spirtleri okislendirip, karbon kislotalaryny alyp bolýar:



ç) **Aldegidleriň okislenmegi.** Aldegidler gowşak okislendirijiler bilen aňsat okislenýärler. Meselem, "kümüş aýna" reaksiýasy aşakdaky ýaly geçýär:



2. Gidrolize esaslanan alnyş usuly. Bir uglerod atomynda üç sany galogen saklaýan uglewodorodlaryň galogenli önümlerini gidroliz edip, karbon kislotalaryny alýarlar:



3. Nitrilleri gidrolizläp hem karbon kislotalary alynýar:

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H^+ \text{ýa-da } OH^-]{H_2O} RCOOH + NH_3$$

Ortoefirler (ortokarbon kislotalarynyň efirleri) gidroliz edilende hem karbon kislotalar alynýar:

$$R-C(OCH_3)_3 + 2HOH \xrightarrow{H^+} R-C(=O)OH + 3CH_3OH$$

Bu birleşmeler ($RCCI_3$, R–C≡N, $R-C(OCH_3)_3$) gidroliz edilende ortokislotalar $R-C(OH)_3$ emele gelýär. Bir uglerod atomynda iki sany gidroksil gaty kyn saklanýar (meselem, $CI_3CCH(OH)_2$ hloralgidrat), üç gidroksil bolsa, hiç-haçan saklanmaýar. Şonuň üçin emele gelen ortokislotadan suwuň molekulasy aýrylyp, karbon kislotasy emele gelýär:

$$R-C(OH)_2OH \xrightarrow{-H_2O} R-C(=O)OH$$

4. Karbonilleme reaksiýasy. Ýokary temperatura we basyşda, ýörite katalizatoryň gatnaşmagynda uglerodyň (II) oksidi spirtler, galogenli uglewodorodlar, çylşyrymly efirler bilen täsirleşip, karbon kislotalaryny emele getirýär. Katalizator hökmünde kobaltyň karbonili $HCo(CO)_4$ gatnaşýar, temperatura 100-200^{0}C, basyş 0,1-20 mPa (10-200 atm):

$$R-X + CO \xrightarrow[H_2O]{\text{Kat., } t^o, p} RCOOH \quad (X=OH, \text{galogen, } OR, OOCR^1)$$

Meselem şu usul bilen senagatda uksus kislotasynyň belli bir bölegi alynýar:

a) $CH_3OH + CO \xrightarrow{p, \text{ kat.}} CH_3-COOH$

metanol — uksus kislotasy

b) Uglerodyň (II) oksidi we spirtler alkoksidleriň gatnaşmagynda garynja kislotasynyň çylşyrymly efirlerini emele getirýärler:

$$CO + ROH \xrightarrow{RONa,\ 80^oC,\ P} \underset{\text{çylşyrymly efir}}{HCOOR}$$

spirt

ç) Uglerodyň (II) oksidi bilen natriý gidroksidinden senagatda garynja kislotasy alynýar:

$$NaOH + CO \xrightarrow{100\text{-}150^oC,\ P} HCOOR \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{garynja kislotasy}}{HCOOH}$$

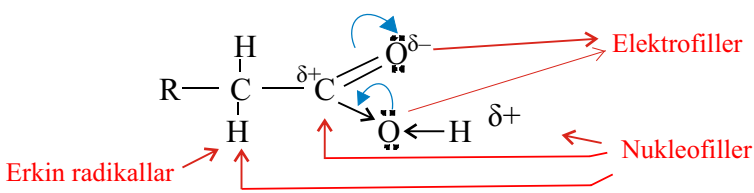
Şu şertlerde alkenlerden hem karbon kislotalary alynýar:

$$CH_2{=}CH_2{+}CO \xrightarrow[H_2O]{\text{Kat.}} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

5. Metalorganiki sinteziň kömegi bilen alnyşy:

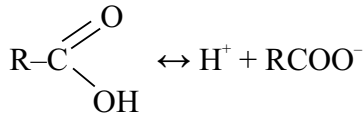
$$RMgX + CO_2 \rightarrow RCOOMgX \xrightarrow{HX} RCOOH + MgX_2$$

Himiki häsiýetleri. Monokarbon kislotalarynyň reaksiýa ukyplylygy köptaraplaýyn:



Olaryň esasy himiki häsiýetleri karboksil toparyň reaksiýalary bilen kesgitlenýär. Ähmiýetli himiki häsiýetleri olaryň funksional önümleriniň emele gelmegidir. Mundan başga-da α-uglerod atomynda oruntutma reaksiýalary geçýär.

1. Turşulygy. Atlaryndan görnüşi ýaly karbon kislotalary kislota häsiýetini ýüze çykarýarlar. Erginlerde olaryň ionlaşmasy bolup, netijede karboksilat - ion emele gelýär:



2. Duzlarynyň emele gelşi. Karbon kislotalary adaty kislotalaryň ähli häsiýetleri ýaly häsiýetleri ýüze çykarýarlar. Olar işjeň metallar, esas oksidleri, esaslar we gowşak kislotalaryň duzlary bilen reaksiýa girýärler:

$$2\ R–COOH + Mg \rightarrow (RCOO)_2\ Mg + H_2$$
$$2\ R–COOH + CaO \rightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O$$
$$R–COOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$
$$R–COOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

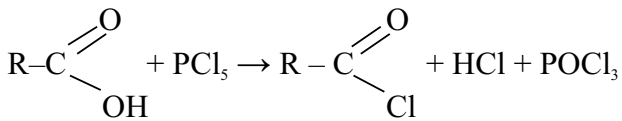
Karbon kislotalary gowşak kislotalardyr, şonuň üçin güýçli mineral kislotalar olary degişli duzlaryndan gysyp çykarýarlar:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Mineral kislotalardan tapawutlylykda, karbon kislotalary funksional önümleri emele getirýärler. Ýokary molekulýar gurluşly doýan karbon kislotalarynyň (meselem, stearin $C_{17}H_{35}$ COOH) natriý, kaliý duzlaryna sabynlar diýilýär (natriý duzy gaty, kaliý duzy bolsa suwuk sabyn). Şonuň üçin çylşyrymly efirleriň gidrolizine sabyn emele gelme (rusça - *омыление*) diýilýär.

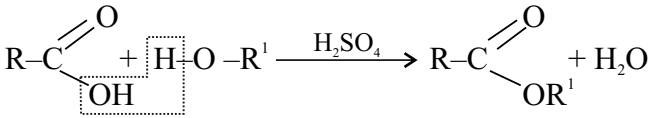
3. Karbon kislotalaryň funksional önümleriniň emele gelşi. Karboksil topardaky –OH -yň ornuny dürli toparlar tutup, funksional önümler emele gelýär:

a) **Galogenidleriň emele gelşi.** Güýçli galogenleýjiler (PCl_5, PBr_5, $POCl_3$ $SOCl_2$ we ş.m.) bilen karbon kislotalarynyň galogen angidridleri emele gelýär:

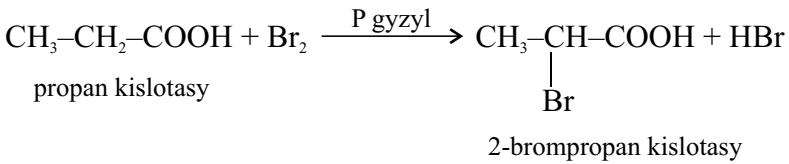


karbon kislotasy — karbon kislotasynyň galogen angidridi

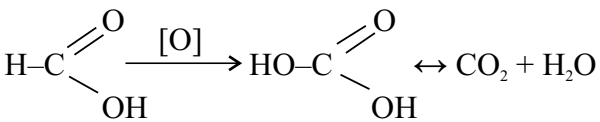
b) **Çylşyrymly efirleriň emele gelişi.** Kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, karbon kislotalar bilen spirtler gyzdyrylanda çylşyrymly efirler emele gelýär (eterifikasiýa reaksiýasy):



4. Karbon kislotalarynyň käbir reaksiýalary olaryň uglewodorod radikaly bilen baglanyşyklydyr. Meselem:



5. Karbon kislotalary (garynja kislotasyndan başgalary) okislenmeýärler. Beýleki karbon kislotalaryndan tapawutlylykda garynja kislotasyndaky uglerodda wodorod atomy bar. Başgaça aýdanymyzda garynja kislotasyndaky –CH=O topary aldegid topar hökmünde hereket edýär. Ol okislendirijileriň täsirinde okislenip, CO_2 we H_2O emele getirýär:



Garynja kislotasynyň özboluşly reaksiýalarynyň biri kükürt kislotasy bilen täsirleşmesidir, netijede CO bilen H_2O emele gelýär:

15.2. Doýmadyk we ýokary molekulýar karbon kislotalary

Pes molekulýar agyrlykly doýmadyk monokarbon kislotalaryndan senagat ähmiýetli iki sanysyna seredeliň.

1. Akril kislotasy (CH_2 = CH–COOH) reňksiz, ýiti ysly suwuklyk. Ol senagatda esasan iki usul bilen alynýar:

a) $HC \equiv CH \xrightarrow[H_2O]{CO;(NiCO)_4} CH_2=CH–COOH$

asetilen — akril kislotasy

b) $CH_2=CH–CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_2=CH–COOH$

propen — akril kislotasy

2. Metakril kislotasy ($CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}–COOH$) reňksiz suwuklyk, ony we onuň çylşyrymly efirlerini asetondan we HCN-den alýarlar:

$$CH_3–\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}–CH_3 + HCN \xrightarrow{t^o,C} CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}}–C\equiv N \xrightarrow[H_2O]{t^0,C}$$

aseton

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}–C\equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{ROH} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}–COOR$$

R= H, CH_3.

Bularyň ikisi hem senagatda giňden ulanylýar. Olar aňsat polimerleşýärler we ýokary molekulýar birleşmeleri emele getirýärler. Meselem, metakril kislotasynyň metil efiri polimerleşip, polimetilmetakrilaty emele getirýär.

Bulardan başgada ýokary molekulýar doýan, doýmadyk karbon kislotalary hem bar. Mysal üçin: $C_{17}H_{35}COOH$ -stearin kislotasy-doýan, $C_{17}H_{33}COOH$ -olein kislotasy-doýmadyk, $C_{15}H_{31}COOH$ -palmitin kislotasy –doýan.

Ýokary molekulýar kislotalary çylşyrymly efir görnüşinde ýaglaryň düzümine girýärler.

Karbon kislotalarynyň ulanylyşy. Garynja kislotasy (HCOOH) senagatda giňden ulanylýar. Ondan formamid, dimetilformamid, turşuja kislotasyny alýarlar. Çylşyrymly efirleri bolsa, erediji we ys beriji maddalar hökmünde ulanylýar.

Garynja kislotasynyň 1,25% -li spirtdäki ergini lukmançylykda "Garynja spirti" ady bilen ulanylýar.

Karbon kislotasynyň has ähmiýetlisi uksus kislotasydyr. Çakyr turşadylynda uksus kislotasynyň gowşadylan suwly ergini emele gelýär. Şeýle suwly ergin kowgy edilende takmynan 80%-li kislota ("Uksus essensiýasy) alynýar we iýmitlik maksatlary üçin ulanylýar (3-9%-li suwly ergini tagam beriji we konserwirleýji madda). Uksus kislotasyny boýaglary, dermanlary (meselem aspirin), çylşyrymly efirleri, uksus angidridini almak üçin ulanýarlar. Onuň köp mukdary senagatda asetat süýümleri, ýanmaýan kinoplýonkalary almak üçin harç edilýär. Uksus kislotasynyň duzlaryna **asetatlar** diýilýär. Gurşun (II) asetaty lukmançylykda, demir (III) we alýuminiý asetatlary metallar reňklenende, mis (II) asetaty bolsa ösümliklere zyýan berýän mörmöjeklere garşy ulanylýar.

Palmitin, stearin kislotalarynyň natriý we kaliý duzlary sabyndyr. Şu iki kislotanyň garyndysyny şem önümçiliginde ulanýarlar.

15.3. Arenmonokarbon kislotalary

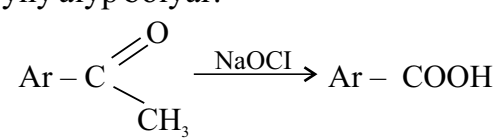
Alnyş usullary.

1. Okislenme reaksiýalary. Alkilarenler, esasan hem metilarenler arenkarbon kislotalaryny almaklykda esasy çig mal bolup hyzmat edýärler.

Okislenmede adaty okislendirijiler ($KMnO_4$, CrO_3) ýa-da Co we Mn-ň duzlarynyň gatnaşmagynda kislorod hyzmar edýär:

$$Ar–CH_3 \xrightarrow[\text{Katal.}]{O_2} Ar–COOH$$

Metilarilketonlary gipohloritler bilen okislendirip arenkarbon kislotalaryny alyp bolýar:



2. Gidroliz reaksiýalary. Giňden ulanylýany nitrilleriň gidrolizidir:

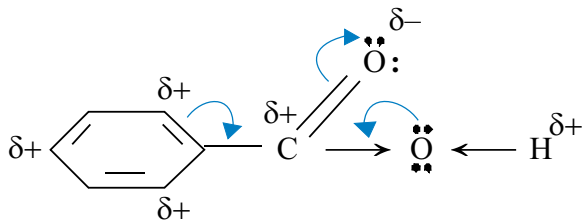
18* – sargyt 146

$$Ar - Br \xrightarrow{CuCN} Ar - C \equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} Ar - COOH$$

$$ArCH_2Cl \xrightarrow{KCN} Ar - CH_2 - C \equiv N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} ArCH_2COOH$$

Fiziki we himiki häsiýetleri

Arenmonokarbon kislotalary reňksiz kristal maddalardyr, käbirleriniň gowşak ýakymly yslary bar. Aromatiki halkada karboksil toparly arenmonokarbon kislotalarynda dartgynly (sopr-ýažen) ýagdaý häsiýetlidir:



Karboksil topar elektronoakseptordyr.

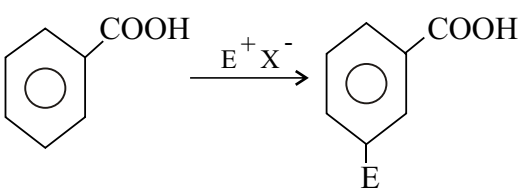
1. Karboksil toparyň reaksiýalary

Arenkarbon kislotalary mis ununyň ýa-da duzlarynyň gatnaşmagynda gyzdyrylanda dekarboksilirlemä (CO_2-niň aýrylmagyna) sezewar bolýar:

$$ArCOOH \xrightarrow[Cu]{t^0} Ar - H + CO_2$$

2. Uglewodorod galyndysynyň reaksiýalary

Arenmonokarbon kislotalary elektrofil reagentler bilen, arenler ýaly, elektrofil oruntutma reaksiýasyna girýärler (nitrirleme, sulfirleme, galogenleme). Karboksil topar *m* – ugrukdyryjy (orientant), ýagny oruntutýan topar *m* – ýagdaýa barýar:



E=NO_2, SO_3H we başg.

Esasy wekilleri

Benzoý kislotasy (C_6H_5COOH) – reňksiz, kristal madda. Eremek temperaturasy 122ºC. Oňat kristallaşýar, aňsat bugarýar. Ilkinji gezek tebigy önümlerden – benzoý goýusyndan (smolasyndan) bölünip alnypdyr. Senagatda toluoly okislendirip alýarlar.

Benzoý kislotasy dermanlyk, ys beriji maddalary we boýaglary almak üçin ulanylýar. Onuň bakterisid häsiýeti bar. Natriý benzoaty iýmit önümlerini konserwirlemek üçin ulanylýar.

Feniluksus kislotasy ($C_6H_5CH_2COOH$) – reňksiz, kristal madda. Ereme temperaturasy 77ºC. Ony fenilsianidi (C_6H_5 – CH_2CN) karbonilirläp alýarlar. Derman we ys beriji maddalar almak üçin ulanylýar.

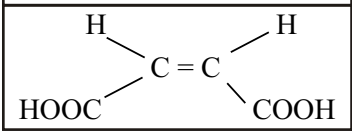
Dikarbon kislotalary

Dikarbon kislotalary düzüminde iki sany karboksil topar saklaýan uglewodorod birleşmeleridir.

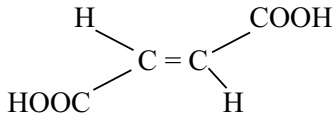
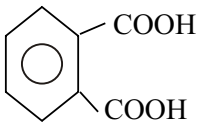
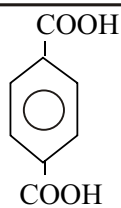
Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä doýan, doýmadyk we aromatiki dikarbon kislotalary mälimdir *(19-njy tablisa)*.

19-njy tablisa

Dikarbon kislotalarynyň käbir wekilleri we olaryň atlary

Gurluş formulasy	Atlary	
	Triwial (taryhy)	Halkara atlandyrylyşy
1	2	3
HOOC–COOH	Şawel (turşuja) kislotasy	Etandikarbon kislotasy
HOOC–CH_2–COOH	Malon kislotasy	Propandikarbon kislotasy
HOOC–$(CH_2)_2$COOH	Ýantar kislotasy	Butandikarbon kislotasy
HOOC–$(CH_2)_3$COOH	Glutar kislotasy	Pentandikarbon kislotasy
HOOC–$(CH_2)_4$COOH	Adipin kislotasy	Geksandikarbon kislotasy
	Malein kislotasy	sis-butendikarbon kislotasy

18*

1	2	3
	Fumar kislotasy	trans-butendikarbon kislotasy
	Ftal kislotasy	1,2-benzoldikarbon kislotasy
	Tereftal kislotasy	1,4-benzoldikarbon kislotasy

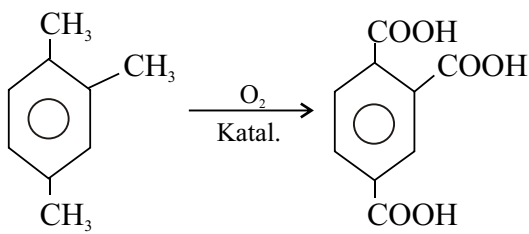
Alnyş usullary

Dikarbon kislotalaryny almak üçin adaty monokarbon kislotalarynyň alnyş usullary ulanylýar, meselem, okislenme reaksiýasy, dinitrilleriň gidrolizi, diollaryň karbonirlenmegi:

$$HOCH_2(CH_2)_n\,CH_2OH \xrightarrow{[O]} HOOC\,(CH_2)_n\,COOH$$

$$N{\equiv}C(CH_2)_nC{\equiv}N \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} HOOC\,(CH_2)_n\,COOH$$

$$HO(CH_2)_n\,OH \xrightarrow[CO]{Co(CO)n} HOOC\,(CH_2)_n\,COOH$$



Ýörite alnyş usullary hem ulanylýar.

Aýratyn wekilleri

Turşuja (şawel) kislotasy (HOOC – COOH) – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 189ºC. Suwda, spirtlerde ereýär, uglewodorodlarda kyn ereýär.

Tebigy önümlerde duz görnüşinde duş gelýär. Ýörite alnyş usuly hökmünde natriý formiatynyň gyzdyrylmagyny görkezmek bolar:

$$HCOONa \xrightarrow{400\text{-}420^oC} \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2$$

Häsiýetli reaksiýalaryna kükürt kislotasynyň täsirinden dargamagy we okislenmegi degişlidir:

$$HOOC - COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

$$HOOC - COOH \xrightarrow{[O]} 2CO_2 + H_2O$$

Turşuja kislotasy matalar reňklenende we analitiki reagent hökmünde ulanylýar.

Malon kislotasy ($HOOC - CH_2 - COOH$) – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 134ºC (dargaýar). Suwda ereýär. Senagatda ony hloruksus kislotasyndan alýarlar:

$$ClCH_2COONa \xrightarrow{KCN} N\equiv CCH_2COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} HOOC{-}CH_2{-}COOH$$

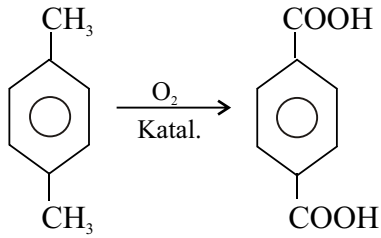
Malon kislotasy gyzdyrylanda (133-135ºC-dan ýokary) ýada kislotalaryň gatnaşmagynda suwly erginleri gaýnadylanda aňsat dekarboksilirlenýär.

$$HOOC{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{t^o} CH_3COOH + CO_2$$

Malon kislotasy işjeň CH_2 – topar saklaýar. Esaslaryň gatnaşmagynda malon kislotasy diňe bir dianion däl-de işjeň CH_2 – toparyň hasabyna az mukdarda trianion emele getirýär.

Malon kislotasy organiki sintezde aminokarbon kislotalarыny, dermanlyk maddalary almak üçin ulanylýar.

Tereftal kislotasy ($HOOC-C_6H_4-COOH$) – reňksiz kristal madda. Esasy senagat alnyş usuly suwuk fazada *p*-ksiloly kislorod bilen katalitiki okislendirmekdir:



Tereftal kislotasy senagatda köp mukdarda öndürilýär. Onuň köp mukdary sintetiki süýüm bolan *lawsany* (terileni) almaklyga gidýär

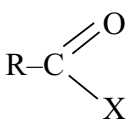
XVI BÖLÜM
KARBON KISLOTALARYNYŇ FUNKSIONAL ÖNÜMLERI

Karbon kislotalary öz gezeginde funksional karboksil (–COOH) toparda emele getiren önümleri (karbon kislotalarynyň funksional önümleri) we uglewodorod radikalynda karboksil topar bilen bir hatarda käbir beýleki funksional toparlary saklaýan önümler boýunça-da görnüşlere bölünýär.

Häzirlikçe karbon kislotalarynyň funksional önümlerine serederis. Karbon kislotalarynyň funksional önümlerini karboksil topardaky kislorod atomlarynyň haýsy toparlara ýa-da beýleki atomlara ornuny tutduryşy boýunça toparlara bölýärler.

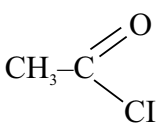
Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň esasylary:

1. Asilgalogenidler (karbon kislotalarynyň galogenangidridleri)

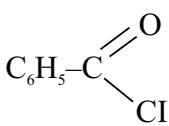


(X=F, CI, Br, I)

Mysal:

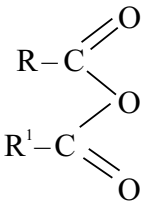


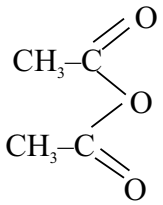
asetilhlorid ýa-da uksus kislotasynyň hlorangidridi



benzoilhlorid ýa-da benzoý kislotasynyň hlorangidridi

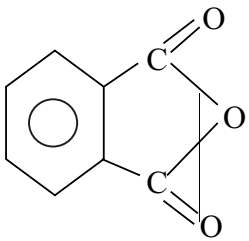
2.Karbon kislotalarynyň angidridleri





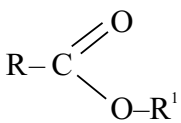
ýa-da $(CH_3CO)_2O$

uksus kislotasynyň angidridi,
asetangidrid

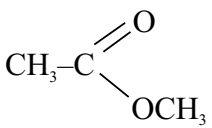


ftal kislotasynyň angidridi, ftal angidridi

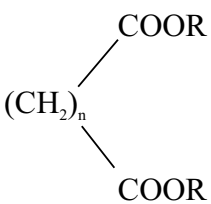
3. Karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirleri, laktonlar



Mysal:

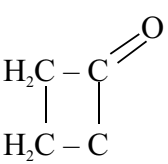


uksus kislotasynyň metil eferi,
metilasetat,

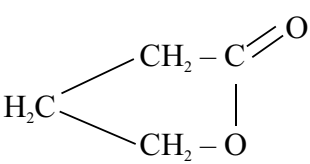


$H_5C_2OOC–CH_2–COOC_2H_5$

malon kislotasynyň dietil efiri,
dietilmalonat

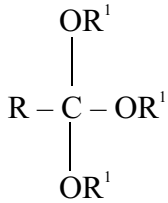


β-propiolakton

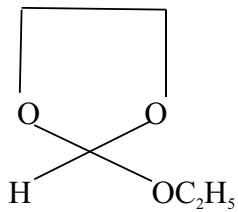


γ-butirolakton

4. Karbon kislotalarynyň ortoefirleri

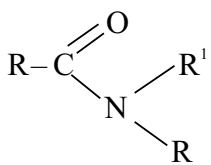


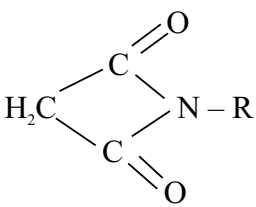
Mysal: $HC(OC_2H_5)_3$ etilortoformiat, ortogarynja kislotasynyň etil efiri



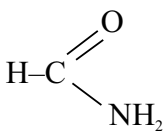
2-etoksi-1,3-dioksalan, 2-etoksi-1,3-dioksol

5. Karbon kislotalarynyň amidleri we imidleri, laktamlar

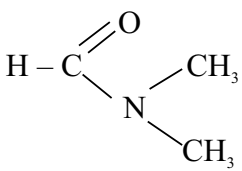




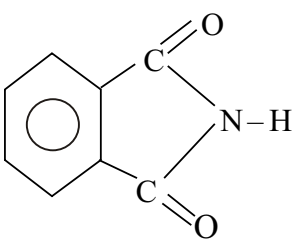
Mysal:



garynja kislotasynyň amidi, formamid

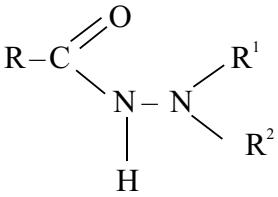


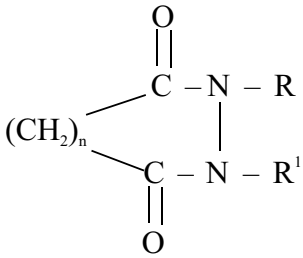
garynja kislotasynyň dimetilamidi, N, N-dimetilformamid

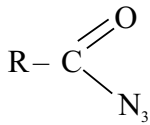


ftal kislotasynyň imidi, ftalimid

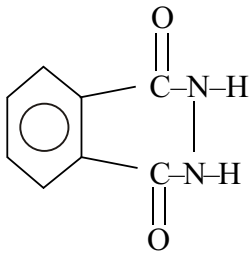
6. Karbon kislotalarynyň gidrazidleri we azidleri



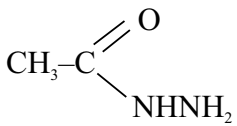




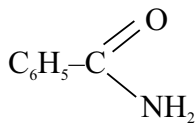
Mysal:



ftalgidrazid

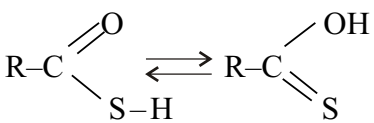


uksus kislotasynyň gidrazidi

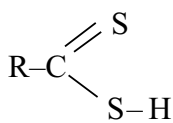


benzoilazid

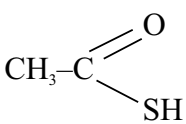
7. Tiokislotalar we ditiokislotalar



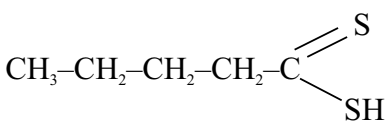
S-kislota O-kislota



Mysal:

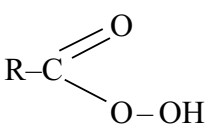


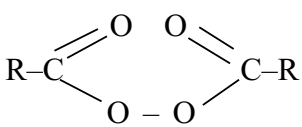
S-tiouksus kislotasy



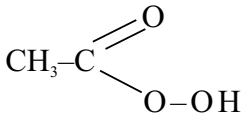
pentanditio kislotasy, ditiowalerian kislotasy

8. Peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler

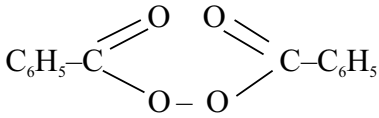




Mysal:



peroksiuksus (peruksus) kislotasy



benzoilperoksid

9. Nitriller (sianidler)

$R–C \equiv N$ Mysal: $CH_3–C \equiv N$

asetonitril
etanonitril

10. Izosianidler (izonitriller)

$R–N \equiv C$ Mysal: $CH_3 – N \equiv C$

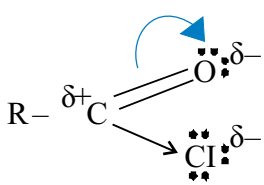
metilizosianid

Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň esasylaryna gysgaça seredeliň.

16.1. Karbon kislotalarynyň galogenangidridleri–asilgalogenidler

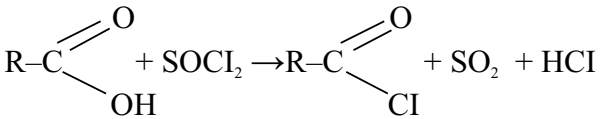
Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Asilgalogenidler aňsat uçujy, ýiti ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Asilftoridleriň ýönekeýleri gaz halyndadyr.

Suwda az ereýärler, ýöne onuň bilen çalt täsirleşýärler. Galogen atomynyň elektronoakseptor (elektron çekiji) täsiri netijesinde asilgalogenidlerdäki baglanyşyklar güýçli polýarlaşandyrlar:

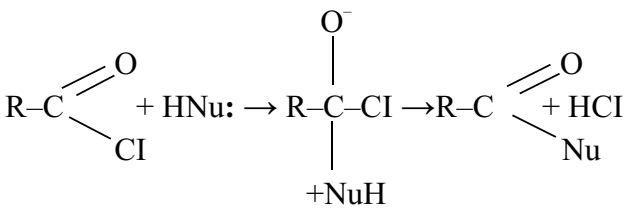


Karbonil toparyň uglerod atomynda elektron dykyzlyk has azalandyr. Şularyň hasabyna asilgalogenidler güýçli elektrofil häsiýeti ýüze çykarýar.

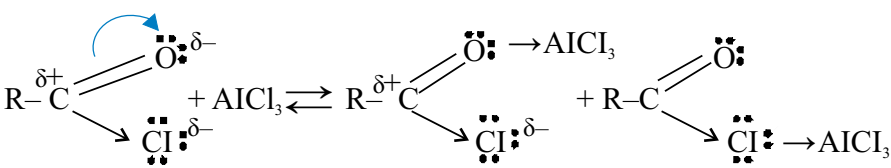
Alnyş usullary, himiki häsiýetleri we ulanylyşy. Asilgalogenidleri karbon kislotalaryna ýa-da olaryň duzlaryna kükürdiň we fosforyň galogenidlerini ($SOCl_2$, SO_2Cl_2 we PCl_3, $POCl_3$, PCl_5, PBr_5) hem-de fosgen ($COCl_2$) täsir etdirip alyp bolýar. Şeýle ýol bilen hloridler we bromidler alynýar:



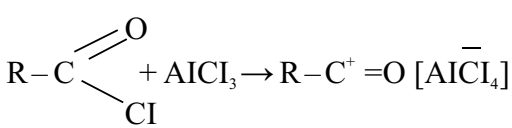
Asilhloridlerdäki hlory ýoda çalyşyp ýodidler alynýar. Edil şonuň ýaly hem ftoridleri alyp bolýar. Ýönekeý asilhlorid bolan formilhlorid (HCOCl) CO we HCl maddalaryna dargaýar. Asilgalogenidleriň esasy himiki häsiýetleriniň biri dürli nukleofil reagentler bilen reaksiýasydyr:



Eger nukleofil reagentleriň nukleofilligi gowşak bolsa (meselem, aromatiki uglewodorodlar), onda asilgalogenidler Lýuisiň kislotalary (AlX_3, BX_3, SnX_4, SbX_5 we başgalar, X=galogen) bilen işjeňleşdirilýär:

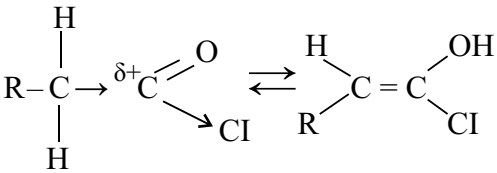


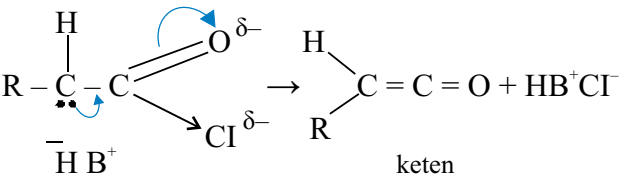
ýa-da



Edil şeýle häsiýeti boýunça-da asilgalogenidler asilirleýji reagent (asil topary $R-C\overset{O}{\diagdown}$ organiki molekula girizmek) hökmünde giňden ulanylýar.

Ikinji himiki häsiýeti bolsa onuň α-wodorod atomynda geçýän reaksiýasydyr. Eger-de asilgalogenidlerde α-wodorod atomy bar bolsa, onda ýenollaşma geçip bilýär we galogenowodorod aýrylyp ketenler emele gelýär. Şeýle ýagdaý C–H baglanyşygyň ýokary polýarlylygy sebäpli amala aşýar:





Asilgalogenidleriň ionlaşmasy we galogenowodorodyň bölünip aýrylmagy güýçli organiki esaslaryň, meselem üçülenji aminleriň ($R_3N{:}=B{:}$) täsirinde amala aşýar.

Asilgalogenidleriň senagat ähmiýetli önümleriniň hatarynda asetilhloridi (CH_3COCI) we benzoilhloridi (C_6H_5COCI) görkezmek bolar.

Asetilhlorid (CH_3COCI) howada tüsseleýän, ýiti ysly reňksiz suwuklykdyr. Onuň gaýnamak temperaturasy 51,8ºC –dir. Asetilhloridi senagat möçberinde natriniň asetatyna (CH_3COONa) sulfurilhlorid (SO_2CI_2) täsir etdirip ýa-da $MgCI_2$-niň gatnaşmagynda uksus kislotasy (CH_3COOH) bilen fosgenden ($COCI_2$) alýarlar:

$$CH_3{-}COOH + COCl_2 \xrightarrow[t^o]{MgCl_2} CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown Cl\end{matrix} + CO_2 + HCl$$

Asetilhlorid organiki sintezde asetil topary organiki molekula girizmek üçin ulanylýar.

Benzoilhlorid (C_6H_5COCl) reňksiz suwuklyk bolup, 197 ^{0}C-de gaýnaýar. Benzoilhlorid senagatda birnäçe usul boýunça (benzoý kislotasy we fosgenden, benzaldegid we hlordan) alynýar. Mundan başga-da benzoilhlorid trihlormetilbenzolyň doly däl gidrolizinden hem alynýar:

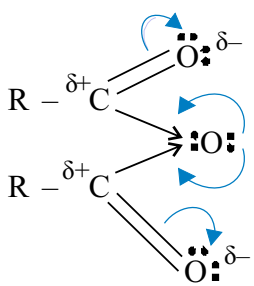
$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup Cl\\ -Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2H_2O \xrightarrow[-2HCl]{FeCl_3} CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup O\,\boxed{H}\\ \boxed{OH}\\ \diagdown Cl\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Benzoilhlorid benzoil ($C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown\end{matrix}$) topary organiki molekula girizmekde ulanylýar.

16.2. Karbon kislotalarynyň angidridleri

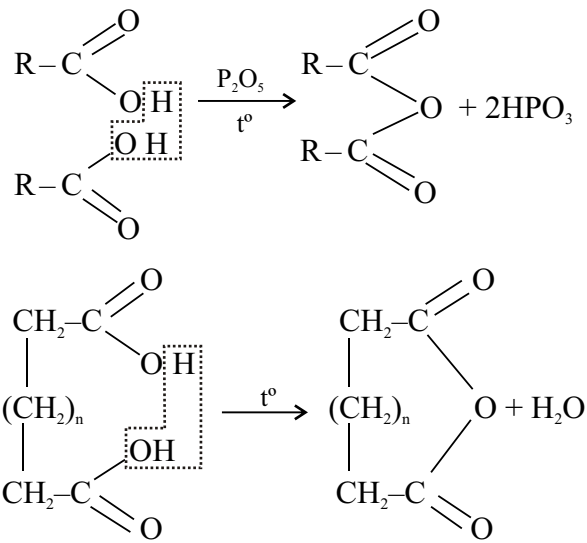
Fiziki häsiýetleri, gurluşlary we alnyş usullary. Karbon kislotalarynyň angidridleri reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Olaryň gomologik hatarynyň ilkinji wekilleriniň ýiti, gyjyndyryjy ysy bardyr. Suwda az ereýärler we onuň bilen ýuwaş-ýuwaşdan täsirleşýärler.

Karbon kislotalarynyň angidridleriniň molekulalaryndaky baglanyşyklar güýçli polýarlaşandyrlar, ýöne polýarlyk asilgalogenidlere garanda azdyr. Angidridleriň molekulalarynda kislorodyň bir atomyna iki sany asil topar degişli, şonuň üçin karbon kislotalaryna garanda angidridleriň elektrofil häsiýeti ýokarydyr:



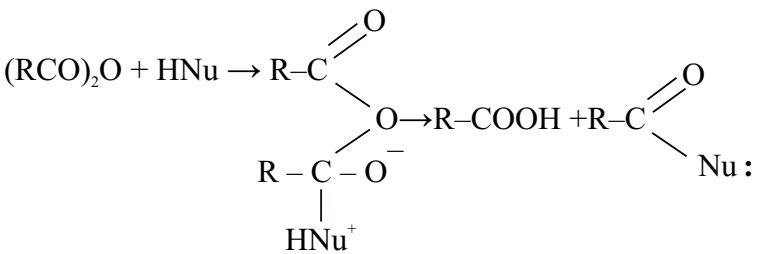
Angidridler karbon kislotalarynyň termiki angidridleşmesi ýa-da olara güýçli suw aýryjylaryň (P_2O_5, triftoruksus kislotasynyň angidridi) täsir etdirilmegi netijesinde alynýar. Dikarbon kislotalarynyň gyzdyrylmagyndan aňsatlyk bilen halkaly angidridler emele gelýär.

Angidridleri karbon kislotalary bilen ketenleriň täsirleşmesinden hem alýarlar. Käbir angidridleriň bolsa ýörite alnyş usuly hem bar:



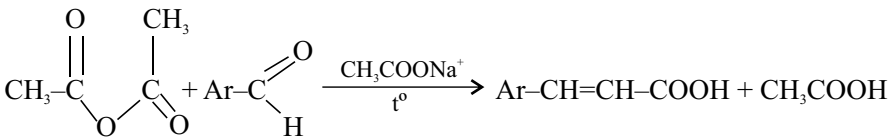
Angidridleriň iň ýönekeý wekili garynja kislotasynyň angidrididir, ýöne ol durnuksyzdyr.

Himiki häsiýetleri we käbir aýratyn wekilleriniň ulanylyşy. Asilgalogenidler ýaly, karbon kislotasynyň angidridleri hem dürli nukleofil reagentler bilen aňsat täsirleşýär:

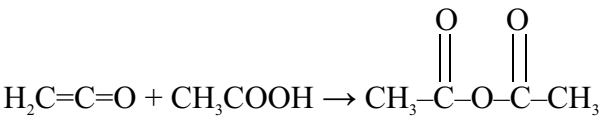


Karbon kislotalarynyň angidridleri asilgalogenidler ýaly Lýuisiň kislotasy bilen işjeňleşdirilýär we oňat asilirleýji reagent hökmünde ulanylýar. Mundan başga-da α-ýagdaýda C – H baglanyşyk bar bolsa edil asilgalogenidler ýaly α-wodorod atomynda täsirleşme geçýär.

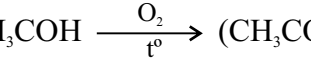
Karbon kislotalarynyň duzlarynyň ýa-da üçülenji aminleriň gatnaşmagynda karbon kislotalarynyň angidridleri aromatiki aldegidler bilen täsirleşip doýmadyk arenkarbon kislotalaryny emele getirýär (Perkiniň reaksiýasy):



Senagat ähmiýetli karbon kislotalarynyň angidridleriniň biri uksus angidrididir. *Uksus angidridi* $(CH_3CO)_2$) reňksiz, ýiti ysly suwuklykdyr. Onuň gaýnamak temperaturasy 139ºC –dir. Suwda az ereýär. Uksus angidridi senagat möçberinde köp mukdarda öndürilýär. Esasy alnyş usullarynyň biri bolup, uksus kislotasynyň ketenler bilen täsiri hyzmat edýär:



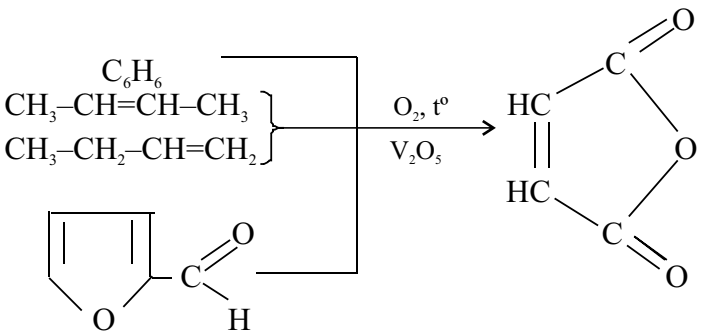
Başga-da kobaltyň we misiň asetatlarynyň gatnaşmagynda asetaldegidi okislendirip alýarlar:



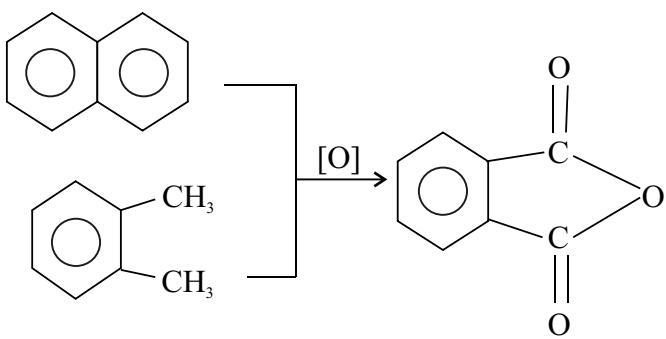
Uksus angidridi asetilirleýji reagent hökmünde ulanylyp, asetilsellýulozany, dermanlyk serişdeleri almakda giňden ulanylýar.

Ýene bir wekili malein angidrididir. *Malein angidridi* reňksiz, kristal madda bolup 52,8ºC-de ereýär. Suwda we organiki

eredijilerde ereýär. Senagat möçberinde köp mukdarda wanadiý saklaýan katalizatorlaryň gatnaşmagynda katalitiki benzoly, butenleri ýa-da furfuroly okislendirip alýarlar:



Malein angidridi polimer önümleri, gerbisidleri almakda giňden ulanylýar. Ýene-de bir wekili ftal angidrididir. *Ftal angidridi* reňksiz kristal maddadyr. Onuň eremek temperaturasy 130,8^{0}C –dir. Senagatda naftalini ýa-da *o*-ksiloly okislendirip alýarlar:



Ftal angidridi poliefirleri, plastifikatorlary (ftal kislotasynyň çylşyrymly efirleri) we boýaglary almakda ulanylýar.

16.3. Karbon kislotalarynyň ortoefirleri

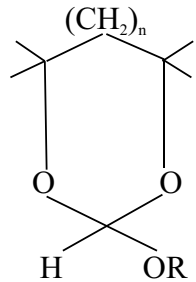
Ortoefirler karbon kislotalarynyň gidrat görnüşiniň önümleridir. Sintetiki organiki himiýa üçin ortokarbon kislotalarynyň (ortoefirleriň) ähmiýeti uludyr.

19* – sargyt 146

Ortoefirler göni we ýapyk gurluşly toparlara bölünýärler we köpdürlidir:

$R–C(OR^1)_3$

göni gurluşly



n= 0,1.

ýapyk gurluşly

Alnyş usullary

1. Göni gurluşly ortoefirleriň esasy alnyş usullarynyň biri olaryň nitrillerden iki basgançakda alnyşydyr:

a) Nitril spirt we hlorlywodorod bilen täsirleşip, imidoefiriň gidrohloridini emele getirýär:

$$HC \equiv N + ROH + HCI \rightarrow \begin{matrix} RO \\ \diagdown \\ \quad C=NH_2^+CI^- \\ \diagup \\ H \end{matrix}$$

b) Emele gelen imidoefiriň gidrohloridi alkogoliz (spirt bilen täsirleşdirilýär) edilýär:

$$\begin{matrix} RO \\ \diagdown \\ \quad C = NH_2^+CI^- \\ \diagup \\ H \end{matrix} + 2ROH \rightarrow \begin{matrix} \quad\quad OR \\ \diagup \\ HC - OR \\ \diagdown \\ \quad\quad OR \end{matrix} + NH_4CI$$

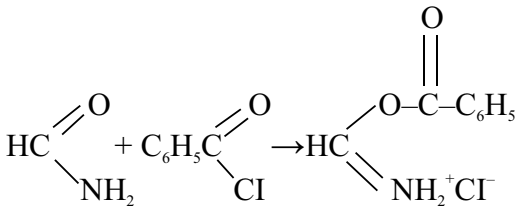
2. Köpsanly ýönekeý we garyndyly trialkilortoformiatlar hloroform ($CHCI_3$) bilen spirtiň täsirinden alynýar:

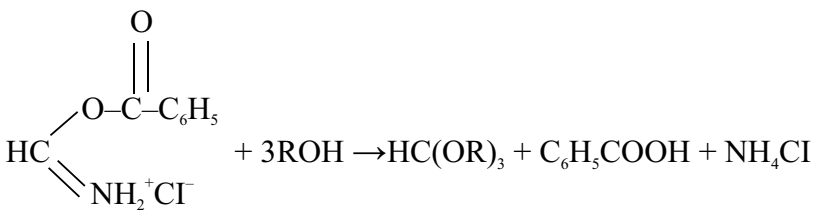
$$HCCI_3 + 3ROH \rightarrow \begin{matrix} \quad\quad OR \\ \diagup \\ HC–OR \\ \diagdown \\ \quad\quad OR \end{matrix} + 3HCI$$

Bu reaksiýada, köplenç, spirtiň deregine onuň alkonolýatlary ulanylýar:

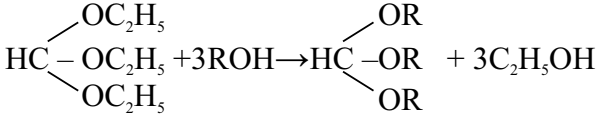
$$RCCl_3 + 3NaOR^1 \rightarrow R{-}C(OR^1)_3 + 3NaCl$$

3. Trialkilortoformiatlary hlorly benzoiliň we spirtleriň formamid bilen täsirinden hem alýarlar:





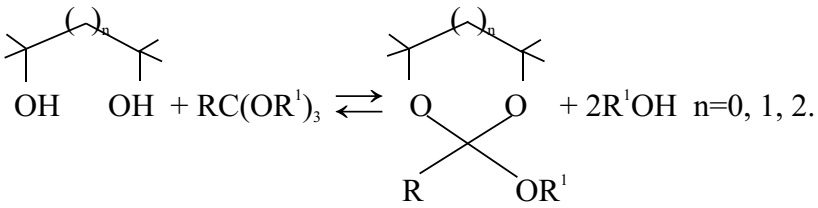
Senagat möçberinde etilortoformiat we metilortoformiat alynýar. Gaýnama nokady ýokary bolan spirtler bilen pereeterifikasiýa edilip köp sanly ortoefirleri alyp bolýar:



$R = C_3H_7{-}$, $C_4H_9{-}$, $C_5H_{11}{-}$, izo- $C_3H_7{-}$, $C_6H_{13}{-}$ we ş.m.

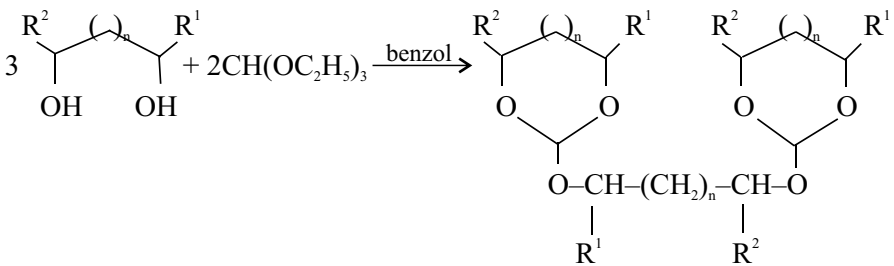
4. Ýapyk gurluşly ortoefirleriň (2-alkoksi-1,3-dioksasiklanlaryň) giňden ulanylýan alnyş usullarynyň biri göni gurluşly ortoefirler bilen degişli diollaryň pereeterifikasiýasydyr. Bu reaksiýa köplenç katalitiki mukdardaky kükürt, benzoý, monohloruksus, uksus kislotalarynyň we *p*-toluolsulfokislotanyň ulanylmagynda amala aşyrylýar:

19*

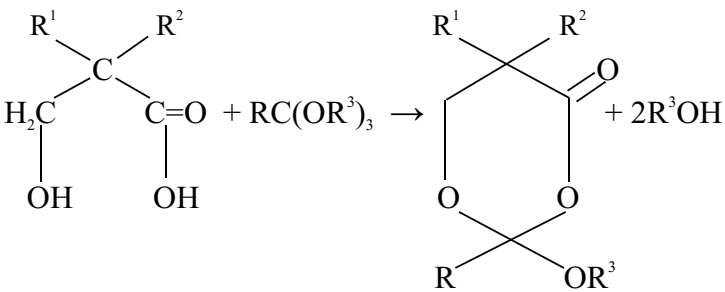


Käbir ýagdaýlarda erediji hökmünde benzol ulanylýar. Bu reaksiýada ortokarbon kislotalarynyň metil we etil efirleri has ýokary reaksiýa ukybyny görkezýärler. Ýokary molekulýar gurluşdaky spirtli ortoefirler ulanylanda ahyrky önümiň çykymy has peselýär. Trifenilortoformiat diollar bilen kondensirlenmeýär.

Trialkilortoefirler we diollar täsirleşende degişli ortoefirler bilen bir hatarda goşmaça önüm hökmünde bisikliki bisortoefirler hem emele gelýär:

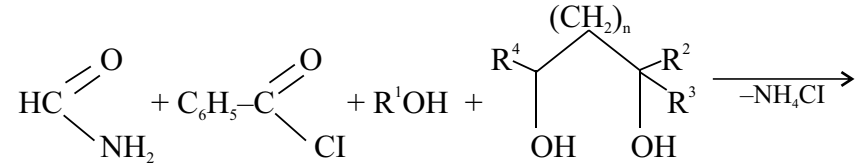


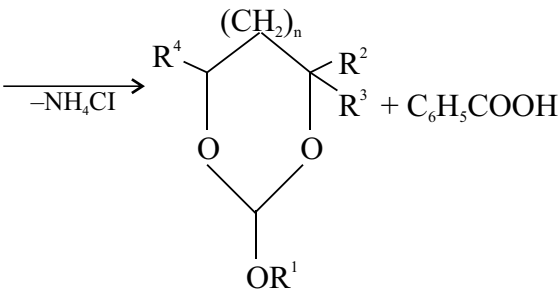
Göni gurluşly ortoefirler bilen pereeterifikasiýa reaksiýasyna diňe diollar däl-de β–oksikarbon kislotalary-da girýär:



Bu ýerde R^1, R^2 =H, CH_3, C_2H_5; R=H, CH_3, C_2H_5O; R^3 =CH_3, C_2H_5.

5. 2-alkoksi-1,3-dioksasikloalkanlary bir basgançakda formamidden, hlorlybenzoilden, dioldan we spirtden hem alyp bolýar:

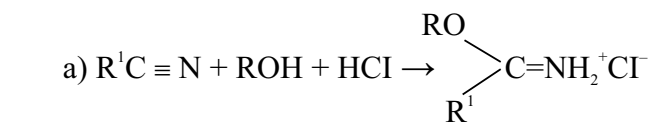


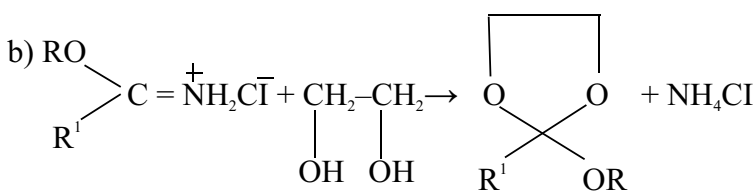


Bu ýerde n=0, 1; R^1=C_2H_5, n-C_3H_7, izo-C_3H_7, n-C_4H_9.
R^2=H, CH_3, CH_2Cl, R^3, R^4=H, CH_3.

Ortoefiriň çykymy, spirtiň we diolyň gurluşyna baglylykda 20-40%.

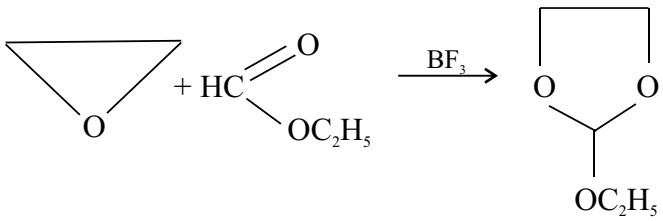
6. Nitrillerden alnyşy



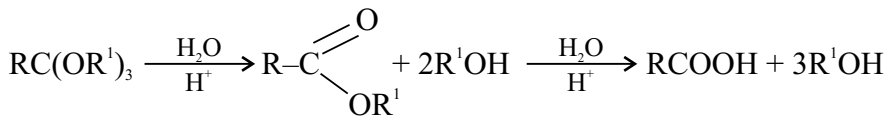


Bu ýerde R = CH_3, R^1=*izo*-C_3H_7,-$(CH_2)_6$

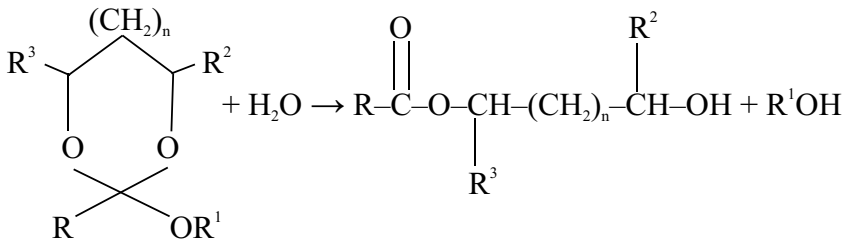
7. Oksiranlardan alnyşy



Fiziki, himiki häsiýetleri we ulanylyşlary. Adatça ortoefirler efir ysly suwuk maddalardyr. ($HC(OCH_3)_3$ –iň gaýnamak temperaturasy 102-103^{0}C, $HC(OC_2H_5)_3$-iň gaýnamak temperaturasy bolsa 145-147^{0}C). Ortoefirler bitarap we aşgar erginlerinde durnuklydyrlar, ýöne turşy gurşawda gidrolizleşýärler:

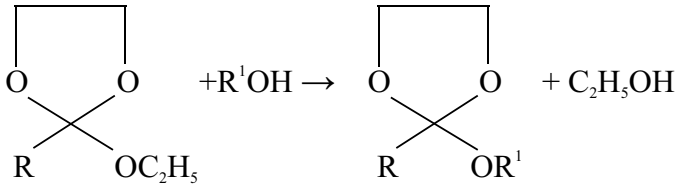


2-alkoksi-1,3-dioksasiklanlaryň gidrolizi netijesinde glikollaryň çylşyrymly efirleri emele gelýär:



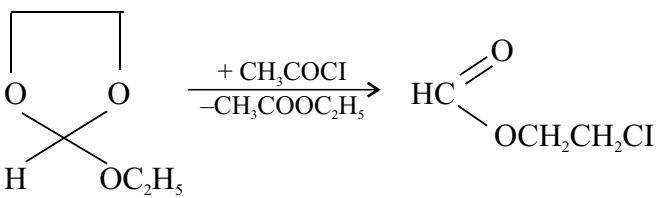
bu ýerde n=0, 1; R=H, CH_3, C_6H_5; R^1=alkil, R^2, R^3 =alkil, aril.

Ýapyk gurluşly ortoefirleriň we spirtleriň ekwimolýar mukdary, kislotanyň katalizator bolup gatnaşmagynda täsirleşdirilende, pes gaýnama nokatly spirtiň bölünip çykmagy bilen ýokary çykymda täze ortoefir emele gelýär:

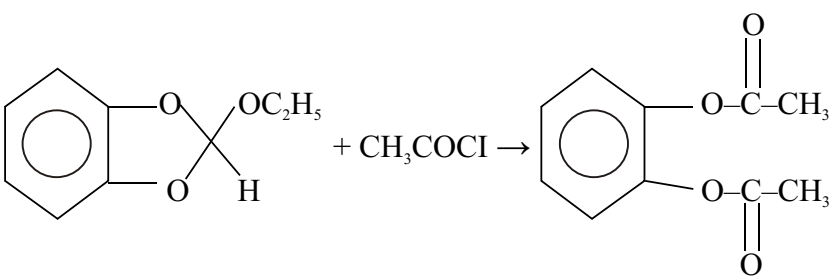


Bu ýerde $R^1=C_3H_7$, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, izo – C_3H_7 we ş.m.

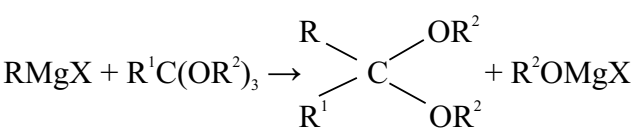
2-Etoksi-1,3-dioksolan hlorly asetil bilen täsirleşip, 72% çykymly hloretilformiat emele getirýär:



2-Etoksi-4,5-benzo-1,3-dioksolan bolsa, şu reaksiýada pirokatehiniň diasetatyny emele getirýär:

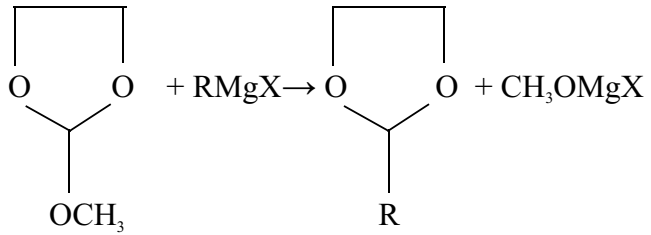


Göni gurluşly ortoefirler magniýorganiki birleşmeler (Grinýaryň reaktiwi) bilen täsirleşip, asetallary we ketallary emele getirýärler:



Bu ýerde X=galogen.

Ýapyk gurluşly (halkaly) ortoefirler magniýorganiki birleşmeler bilen halkaly asetallary emele getirýär (çykym 9-39%). Mysal üçin:

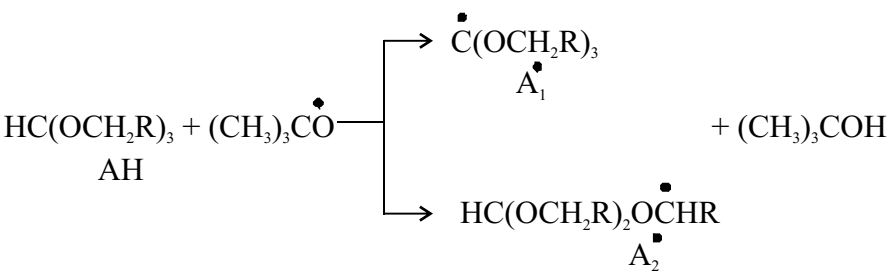


Bu ýerde R=C_6H_5, o-$CH_3C_6H_4$, m-$CH_3C_6H_4$, p-$CH_3C_6H_4$, n-C_3H_7, n-C_4H_9.

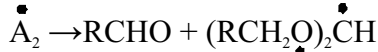
Ortoefirleriň ähmiýetli himiki häsiýetleri olaryň gomolitiki (radikal) reaksiýalarydyr. Üçülenji butilperoksidiň gatnaşmagynda, 130-150^{0}C temperaturada trialkoksimetan trialkilkarbonatlary, alkany, aldegidleri we alkilformiatlary emele getirýär:

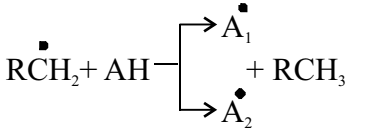
$$HC(OCH_2R)_3 + \xrightarrow[\text{üç-BuOH}]{\text{üç-BuOOBut-üç}} (RCH_2O)_2C{=}O + RCHO + HCOOCH_2R + RCH_3$$

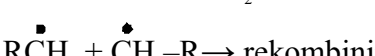
Reaksiýa radikal mehanizmi boýunça geçýär:



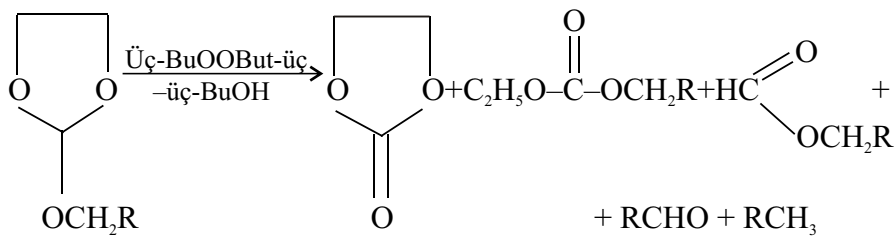
$$\overset{\bullet}{A}_1 \rightarrow (RCH_2O)_2C{=}O + R\overset{\bullet}{C}H_2$$

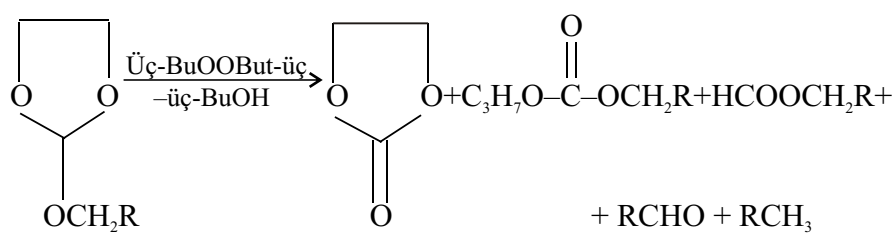




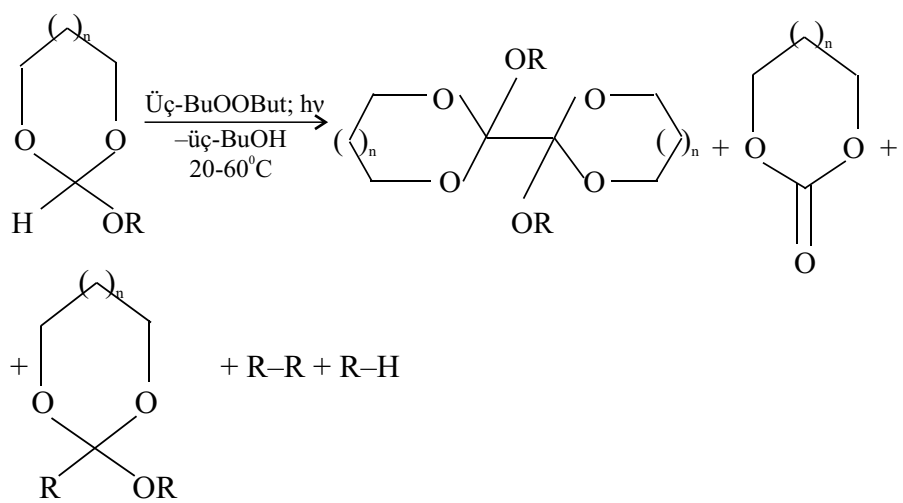


2-Alkoksi-1,3-doksasiklanlar şu şertde göni we ýapyk gurluşly karbonatlary, alkilformiatlary, aldegidleri we alkanlary emele getirýärler:





20 we 60ºC temperaturada, ultramelewşe (UM) şöhläniň täsirinde üçülenji butil peroksidiň ($(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$) dargamagyndan emele gelýän radikallaryň inisiirlemeginde halkaly ortoefirler 2,2-di(2-alkoksi)-1,3-dioksahalkalyloalkanlary we halkaly karbonatlary emele getirýärler. Esasy önümlerden başga az mukdarda 2-alkil-2-alkoksi-1,3-dioksahalkalyalkanlar we alkanlar emele gelýär:



Bu ýerde n=0, 1. R=C_2H_5, C_3H_7, $–CH_2–CH_2–OCH_3$

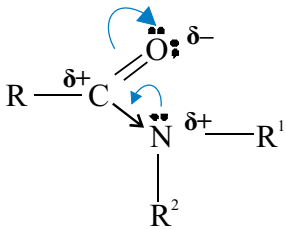
Temperatura 20-den 60ºC–ä galdyrylanda dimer önüm azalýar. Ortoefirler oňat alkilirlleýji we asilirleýji reagentlerdir (esasan-da kislotalaryň gatnaşmagynda). Etilortoformiat ($HC(OC_2H_5)_3$) aldegid topary girizmek we dietilasetallary almak üçin giňden ulanylýar.

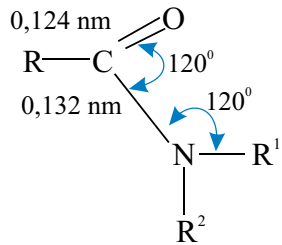
Ortoefirler polimerleşmede katalizator, sensibilizatorlar, ys beriji maddalar, sianin boýaglary almakda aralyk önüm hökmünde giňden ulanylýar. 2-alkoksi-1,3-dioksasiklanlar (halkaly alkanlar) oňat hilli poliuretan materiallar önümçiliginde, biologiki işjeň maddalary sintezlemekde, poliwinilhlorid şepbiklerine (smola) termodurnuklandyryjy hökmünde ulanylýar.

16.4. Karbon kislotalarynyň amidleri

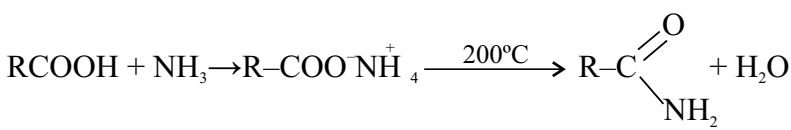
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Amidler suwda we organiki eredijilerde ereýän, reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Düzüminde N–H baglanyşygy bolan amidleriň molekulaara wodorod baglanyşyklaryň bolmagyndan, molekulalary assosirlenendir we ýokary gaýnama temperatura eýedir. Amidleriň molekulalaryndaky azot atomyndaky bölünmedik jübüt elektron

bilen C=O baglanyşykdaky ikili baglanyşygyň π-elektron ýagdaýy täsirleşýär. Netijede baglanyşyklaryň soprýažen ýagdaýy emele gelýär C–N we C=O baglanyşyklaryň tebigaty üýtgeýär. Şeýlelikde, C–N baglanyşyk gysgalýar, C=O baglanyşyk bolsa uzalýar (soprýažen birleşmelere garanyňda):

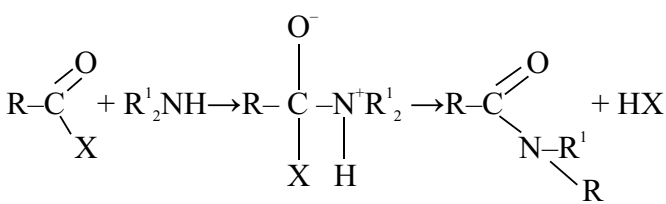




Alnyş usullary. Amidler karbon kislotalaryny ýa-da olaryň funksional önümlerini ammiak ýa-da aminler bilen täsirleşdirip alynýar. Karbon kislotalarynyň özi bu reaksiýa kynrak girýär:



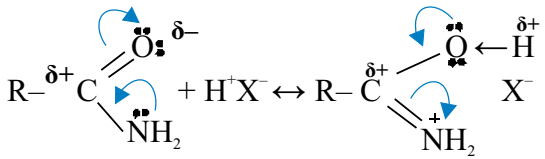
Asilgalogenidler angidridler, çylşyrymly efirler ammiak we aminler bilen aňsat reaksiýa girýärler:



Bu ýerde X=CI, Br, RCOO, R_2O.

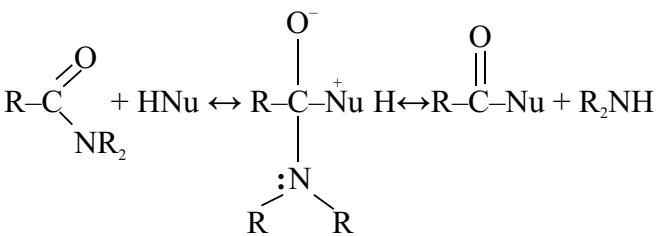
Himiki häsiýetleri we ulanylyşlary. Amidler özleriniň himiki häsiýetleri boýunça çylşyrymly efirlerden tapawutlanýarlar. Olar elektrofil reagentler bilen oňat, nukleofil reagentler bilen bolsa pes reaksiýa ukybyny ýüze çykarýarlar. Aminlere garanda

amidler gowşak esas häsiýetini ýüze çykarýarlar. Munuň sebäbi azot atomynyň bölünmedik jübüt elektronlarynyň karbonil topar bilen täsirleşmegindedir. Proton adatça kislorod atomyna birleşýär:

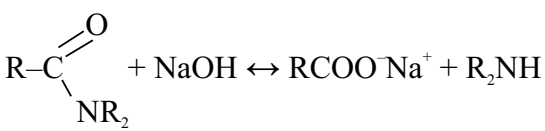


Eger amidiň molekulasynda N–H baglanyşyk bar bolsa, onda ionlaşma geçip bilýär. Amidler gowşak NH – kislotadyrlar.

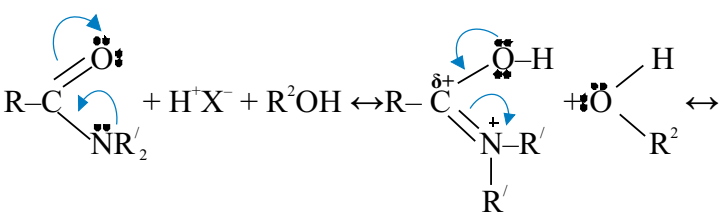
1. Nukleofil oruntutma reaksiýalary. Nukleofil reagentler bilen täsirleşende $NH_2(NR_2)$ toparyň orny tutulýar:

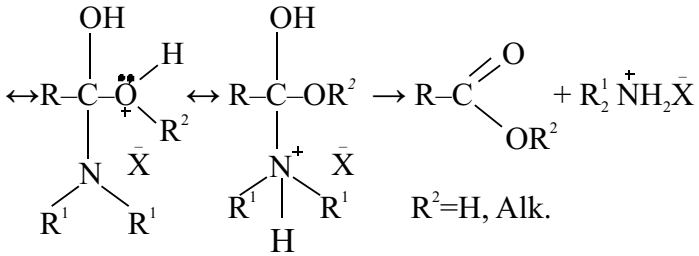


Amidleriň gidrolizi aşgarlaryň ýa-da kislotalaryň gatnaşmagynda aňsat, bitarap gurşawda bolsa haýal amala aşýar:

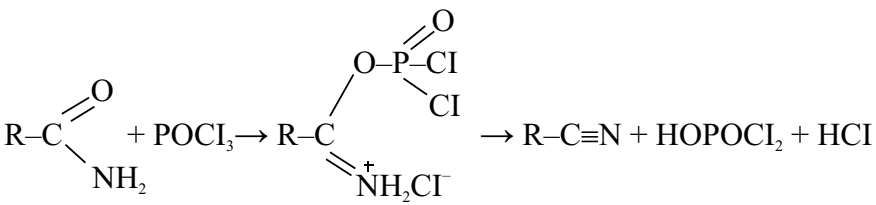


Kislotalaryň gatnaşdyrylmagy amidiň molekulasyny işjeňleşdirýär. Şonuň ýaly edilende gowşak nukleofiller bolan suw ýada spirtler bilen hem täsirleşýär:

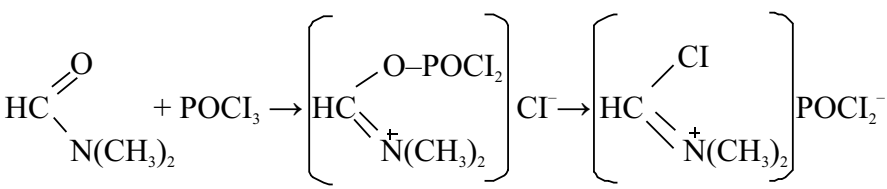




2. Elektrofil reagentler bilen reaksiýasy. Elektrofil reagentler kislorodyň atomyna hüjüm edýärler:

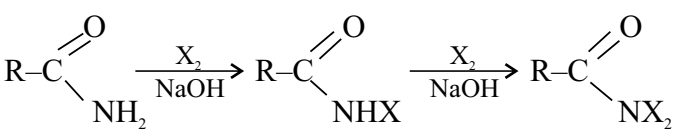


N,N-dimetilformamid $POCl_3$ bilen N,N-dimetilhlorformamid duzuny emele getirýär:



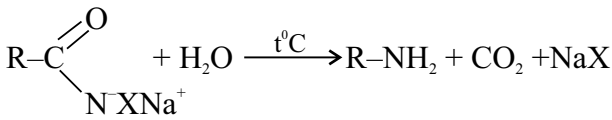
Ol duz oňat formilirleýji reagentdir.

3. N-galogenamidleriň emele gelşi we öwrülişigi



Bu ýerde X=galogen.

N-galogenamidleriň duzlary gyzdyrylanda birlenji aminlere öwrülýärler:



Bu reaksiýany 1881-nji ýylda A.Gofman açdy.

Amidleriň senagat ähmiýetleri uludyr. Mysal hökmünde birnäçe wekillerine seredeliň. Iň ilkinji wekilleriniň biri formamiddir ($HCONH_2$).

Formamid reňksiz gigroskopiki suwuklykdyr. Gaýnama temperaturasy 210,5ºC. Senagatda metilformiatdan we ammiakdan alýarlar. Ol oňat erediji we organiki sintezde giňden ulanylýar.

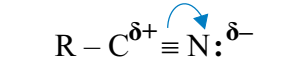
N,N-dimetilformamid (DMFA) $HCON(CH_3)_2$, reňksiz gowşak ysly suwuklykdyr. Gaýnamak temperaturasy 153^{0}C. Senagat möçberinde köp mukdarda dimetilaminden we uglerodyň oksidinden alynýar. DMFA asetileni, polimerleri eretmek üçin, organiki himiýada dürli önümleriň alnyşynda ulanylýar.

16.5. Karbon kislotalarynyň nitrilleri

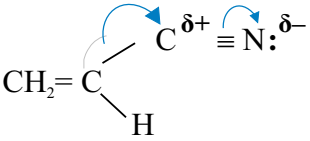
Karbon kislotalarynyň azot saklaýan önümleriniň ähmiýetlileriniň biri nitrillerdir (R–C≡N).

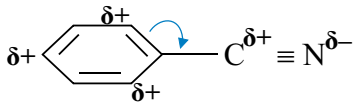
Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Nitriller reňksiz maddalardyr. Ilkinji wekilleriniň özboluşly ysy bardyr, suwda ereýärler. Nitriller düýbünden diýen ýaly esas häsiýetlerini ýitirendirler. Asetonitril bilen galtaşan kislota ($CH_3–C≡N^+–H$) suwly erginde PK_a=10 - a, suwsyz eredijilerde bolsa 4,2-ä deňdir. Şoňa görä-de nitriller amidlere garanyňda-da gowşak esasdyrlar.

Nitriller polýar elektronoakseptor ***sian*** (–C≡N) toparyny saklaýar. Sian toparda iki atom hem *sp*-gibrid ýagdaýdadyr:



Eger sian topar ikili baglanyşykda ýa-da benzol halkada ýerleşse baglanyşyklar güýçli polýarlaşýar:



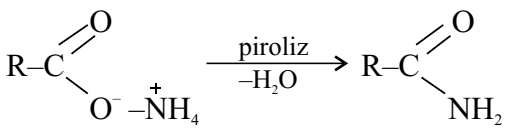


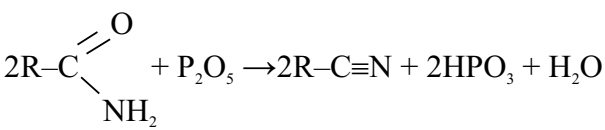
Alnyş usullary

1. Nitrilleriň alnyş usullarynyň biri sinil kislotasynyň duzlarynyň alkilirllenmegidir:

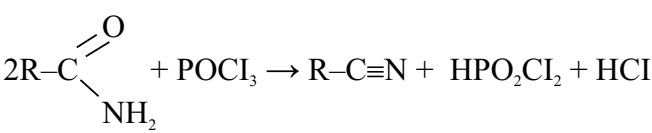
$$R–X + NaCN \rightarrow R–C \equiv N + NaX$$ bu ýerde X=galogen.

2. I kinji alnyş usuly fosfor angidridiniň ýa-da katalitiki ýol bilen amidleriň suwsuzlanmagydyr. Şeýle ýol bilen karbon kislotalarynyň ammoniý duzlaryndan iki basgançakda degidratasiýa edip nitriller alynýar:





Fosforyň bäşli oksidiniň deregine beýleki suw aýryjy maddalar bolan bäşhlorly fosfor, käbir ýagdaýlarda bolsa $POCl_3$ ulanylýar:

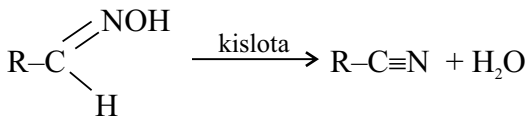


Bu reaksiýalar köplenç ýokary temperaturada amala aşyrylýar, ol bolsa çykymy peseldýär we ähli amidler üçin amatly däldir. 1970-nji ýylda karbon kislotalarynyň amidleriniň tetragidrofurandaky erginine dörthlorly titany täsir etdirip, nitrilleriň ýenede bir alnyş usuly hödürlenildi (0ºC temperaturada nitrilleriň çykymy oňat).

Senagatda amidleriň katalitiki (kat. AI_2O_3) degidratasiýasy hem ulanylýar. Karbon kislotasy bilen ammiagyň garyndysyny katalizatoryň üstünden goýberýärler, netijede amid emele gelýär we onuň degidratasiýasy bolup geçýär:

$$RCOOH + NH_3 \xrightarrow[300\text{-}400^oC]{AI_2O_3} R–C\equiv N + 2H_2O$$

3. Aldoksimler kislotalaryň gatnaşmagynda suwy aýryp nitrilleri emele getirýär:

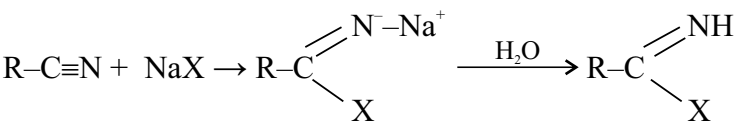


4. Mis (I) sianidini arilirlläp aromatiki karbon kislotalarynyň nitrillerini alýarlar:

$$Ar–Br + CuCN \xrightarrow[t^o]{\text{dimetilformamid}} Ar–C\equiv N + CuBr$$

Himiki häsiýetleri we ulanylyşlary

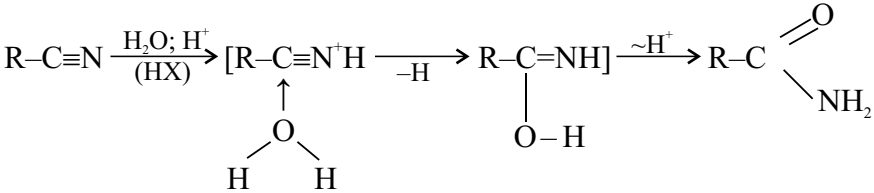
1. Nukleofil reagentler bilen reaksiýasy. Nitriller güýçli nukleofil anion reagentler (karbanionlar, metallaryň amidleri, aşgarlar, alkoksidler, tiolýatlar) bilen aňsat täsirleşýärler:



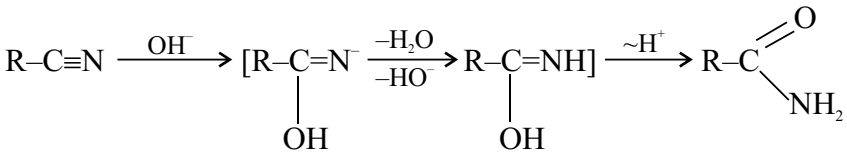
bu ýerde $X=CHR^1R_2$, NHR^1, OH, OR^1, SR^1

Karbon kislotalarynyň nitrilleri, amidleri nukleofiller bilen angidridler ýaly aňsat reaksiýa girmeýärler. Bu bolsa funksional topardaky azot atomynyň güýçli položitel mezomer effekti bilen düşündirilýär: +M >> –I

Şeýle görnüşli reaksiýalara nitrilleriň turşy we aşgar gurşawdaky gidrolizi degişlidir. *Turşy gurşawda:*

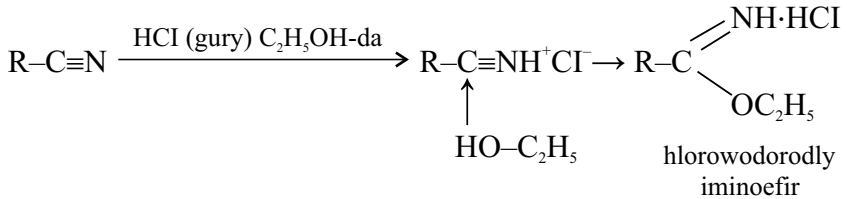


Aşgar gurşawda:

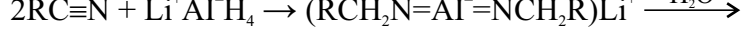


Gowşak turşy gurşawda nitrilleriň gidrolizini amidiň emele geliş basgançagynda saklap bolýar.

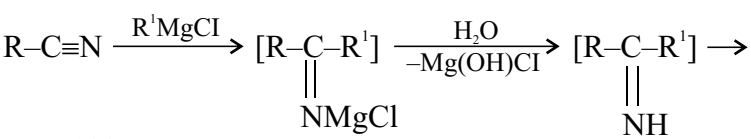
Nitriller alkogoliz reaksiýa aňsat girýärler, netijede karbon kislotalarynyň funksional önümi bolan iminoefirler emele gelýär:



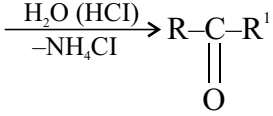
2. Nitrilleriň gaýtarylmagy. Nitriller litiniň tetragidridoalýuminaty we bölünip çykýan wagty ulanylýan wodorod bilen aminlere çenli gaýtarylýar:



3. Nitriller magniýorganiki birleşmeler bilen täsirleşip ketonlary emele getirýärler:



20* – sargyt 146



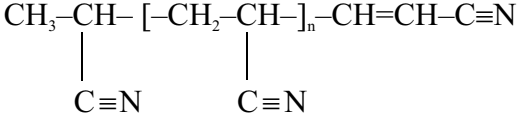
Senagat ähmiýetli nitrilleriň birnäçesine seredeliň.

Asetonitril ($CH_3–C\equiv N$) reňksiz gowşak ysly suwuklyk (gaýn. temp. 81,6^{0}C). Senagatda katalitiki ýol bilen uksus kislotasyndan we ammiakdan alynýar. Ol oňat eredijidir.

Akrilonitril ($CH_2=CH–C\equiv N$) reňksiz suwuklyk (gaýn. temp. 77ºC), suwda ereýär, zäherli. Senagatda katalizatoryň gatnaşmagynda propenden, ammiakdan we kisloroddan alynýar:

$$CH_2=CH–CH_3 + NH_3 + 3/2O_2 \xrightarrow[400\text{-}500^oC]{Bi_2O_3\cdot nMoO_3} CH_2=CH–C\equiv N + 3H_2O$$

Akrilonitril aňsat polimerleşýär we poliakrilonitril (M~40000-70000) emele gelýär:



Poliakrilonitrili sintetiki süýüm (nitron, orlon) almakda ulanýarlar. Akrilonitril we butadien bilelikde polimerleşdirilende *butadiennitril* kauçugy emele gelýär. Mundan başga-da akrilonitrili dürli maddalary almakda giňden ulanýarlar.

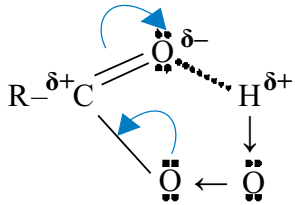
Adipodinitril reňksiz suwuklyk (gaýn. temp. 295^{0}C). Senagatda ony akrilonitriliň elektrohimiki gidrodimerleşmesinden alýarlar:

$$N\equiv C–CH=CH_2 + CH_2–CH–C\equiv N \xrightarrow{+2e;\ 2H^+} N\equiv C–(CH_2)_4–C\equiv N$$

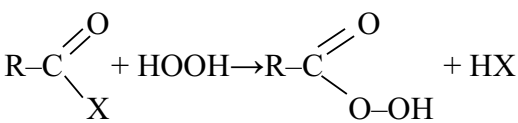
Adipodinitril monomer maddalar bolan adipin kislotasyny, geksametilendiamini, kaprolaktamy almak üçin gerek bolan birleşmeleriň esasylarynyň biridir.

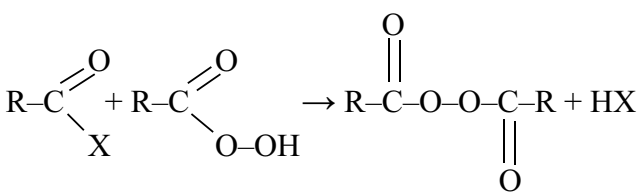
16.6. Peroksikarbon kislotalary. Asilperoksidler

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler durnuksyz we partlaýjy reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. O–O baglanyşygyň energiýasy 143 kj/mol (C–O baglanyşygyňky 350 kj/mol). Peroksikarbon kislotalarynyň molekulalarynda içkimolekulýar wodorod baglanyşygy emele gelýär:



Alnyş usullary we himiki häsiýetleri. Wodorodyň peroksidine esaslaryň ýa-da turşy katalizatorly karbon kislotalarynyň gatnaşmagynda asilhloridler ýa-da angidridler täsir etdirilende peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler emele gelýär:

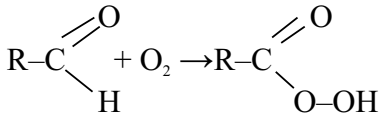




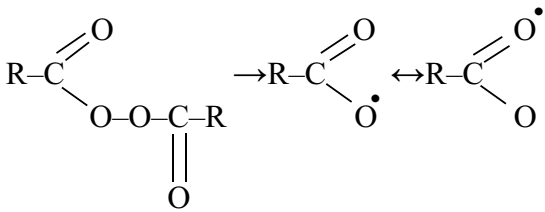
Angidridler bilen okislenende 30%-li H_2O_2, H_2SO_4-nyň gatnaşmagynda karbon kislotalary bilen asilirlenende 95%-li H_2O_2 ýa-da asilhloridler bilen asilirlenende bolsa Na_2O_2 ulanylýar.

Asilperoksidler suwuň we esaslaryň gatnaşmagynda peroksikarbon we karbon kislotalaryna çenli gidrolizlenýär.

Pes temperaturada (–10…–20ºC) aldegidler gury kislorod bilen okislendirilende peroksikarbon kislotalary emele gelýär:

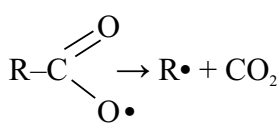


Peroksikarbon kislotalary karbon kislotalaryna garanyňda gowşak kislotalardyr (O–H baglanyşygyň polýarlylygy az). Peroksikarbon kislotalarynyň we asilperoksidleriň termiki durnuklylygy pesdir (gyzdyrylanda çalt, käwagtlar bolsa partlama bilen dargaýarlar). Partlama bilen dargamany urgy ýa-da sürtülme inisiirläp bilýär. Birleşmäniň molekulýar agyrlygynyň artmagy bilen partlaýjylyk peselýär. Dargamaklyk O–O baglanyşygyň gomolitiki bölünmesi arkaly amala aşyp, erkin radikallar emele gelýär. O–O baglanyşygyň dissosiasiýa energiýasy dialkilperoksidlere (R–O–O–R) garanyňda azrak pesdir, sebäbi emele gelen radikallar jübütleşmedik (täk) elektronyň delokalizasiýalaşmagynyň hasabyna durnuklaşandyr:



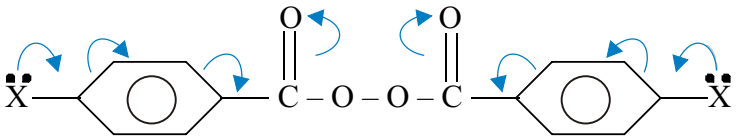
Şonuň hasabyna bolsa diasilperoksidleriň gomoliz tizligi ýokarydyr.

Emele gelen asiloksi- radikallar (R–COO•) soňra β-fragmentasiýanyň (β-dargamanyň) hasabyna CO_2-ni bölüp çykarýar ýa-da wodorodyň atomyny goparýar:

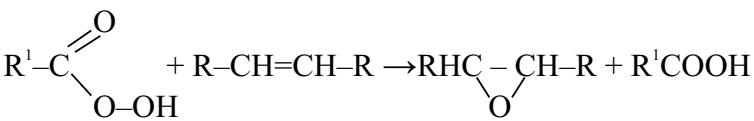


β-dargamanyň aňsatlygy dargaýan peroksidiň gurluşyna bagly. Mysal üçin dibenzoilperoksidde (C_6H_5–C(=O)–O–O–C(=O)–C_6H_5) ilki

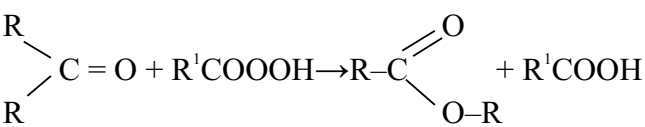
bilen O–O baglanyşyk üzülýär, soňra β–dargama bolup geçýär. Dibenzoilperoksidiň molekulasyndaky aromatiki ýadro elektronodonor oruntutujylar girizilende onuň gomoliziniň tizligi artýar. Elektronodonor oruntutujylar girizilende kislorodyň atomynyň elektrostatik itişmesi artýar, netijede bolsa gomoliziň tizlig hem artýar:



Peroksikarbon kislotalary okislendirijidirler. Olar alkenler bilen özboluşly täsirleşip epoksidleri emele getirýärler (1909 ý., N.A. Prileżaýew).



Ketonlar bilen üýtgeşik täsirleşýär, netijede çylşyrymly efirler ýa-da laktonlar emele gelýär (A.Baýýer, B.Williger, 1899).



Peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler giňden ulanylýar. Senagat ähmiýetli käbir wekillerine seredeliň.

Peroksiuksus kislotasy (CH_3COOOH) reňksiz suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy 25ºC (1,6 KPa basyşda). 100-110ºC temperaturada partlama bilen dargaýar. Ony uksus aldegidini kislorod bilen okislendirip alýarlar. Ol okislendiriji hökmünde ulanylýar.

Peroksibenzoý kislotasy (perbenzoý kislotasy, Prileżaýewiň reagenti) C_6H_5COOOH – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 41ºC. Ony benzoilperoksidden alýarlar:

$(C_6H_5COO)_2 + CH_3ONa \rightarrow C_6H_5COOONa + C_6H_5COOCH_3$

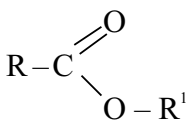
Ol epoksidleri almak üçin ulanylýar.

Benzoilperoksid ($C_6H_5COOOCOC_6H_5$) reňksiz kristal madda 100^0C -de dargamak bilen ereýär. Ony benzoilhlorid we H_2O_2-dan (suwly erginde, aşgaryň gatnaşmagynda) alýarlar. Radikal reaksiýalarda, meselem dürli polimerleşme reaksiýalarynda inisiator hökmünde giňden ulanylýar.

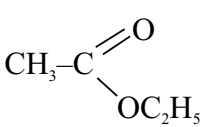
16.7. Çylşyrymly efirler

Çylşyrymly efirler – bular karbon kislotalary bilen spirtleriň özara täsirinden emele gelen birleşmelerdir. Karbon kislotalarynyň beýleki funksional önümlerinden tapawutlylykda çylşyrymly efirleriň uly ähmiýeti bardyr.

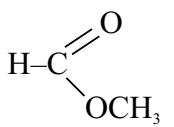
Çylşyrymly efirleriň umumy formulasyny aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



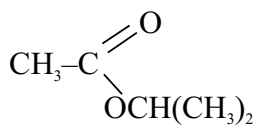
Atlandyrylyşy we izomeriýasy. Çylşyrymly efirleriň atlaryny olary emele getirýän degişli karbon kislotalardan we wodorod atomynyň deregine duran uglewodorod galyndysyndan getirip çykarmak bolar. Meselem,



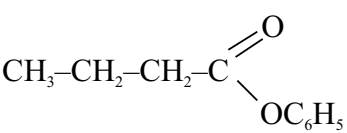
uksus kislotasynyň etil efiri ýa-da etilasetat



garynja kislotasynyň metil efiri ýa-da metilformiat



uksus kislotasynyň izopropil efiri ýa-da izopropilasetat

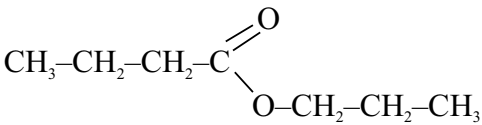


ýag kislotasynyň fenil efiri ýa-da fenilbutirat

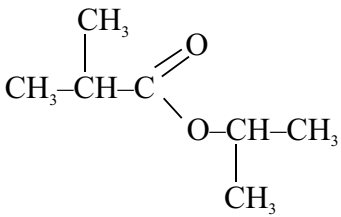
Çylşyrymly efirler üçin izomeriýanyň aşakdaky görnüşleri mahsusdyr:

1. Gurluş izomeriýasy:

a) spirtiň we karbon kislotanyň uglerod skeletleriniň şahalanmak izomeriýasy:

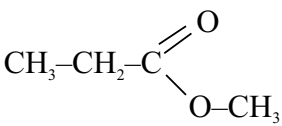


propilbutirat

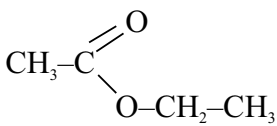


izopropilizobutirat

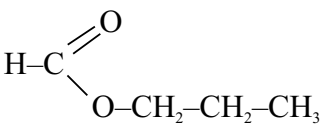
b) molekulada çylşyrymly efir toparynyň ýerleşiş ýagdaýynyň izomeriýasy:



metilpropionat

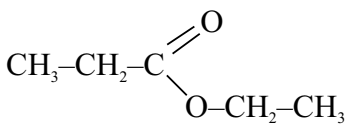


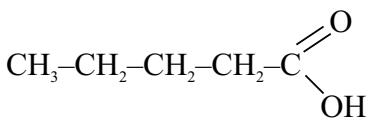
etilasetat



propilformiat

2. Karbon kislotalar bilen özara izomeriýalary:

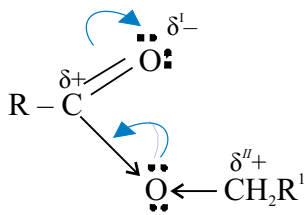




Fiziki häsiýetleri we gurluşy. Pes molekulýar agyrlykly karbon kislotalaryň we spirtleriň çylşyrymly efirleri – reňksiz uçujy suwuklyklar, käbirleri kristal maddalar, suwda az ereýärler. Çylşyrymly efirleriň molekulalary molekulaara wodorod baglanyşygyny emele getirmäge ukyply däldikleri sebäpli, olaryň gaýnamak temperaturalary degişli karbon kislotalarynyňka garanda pesdir. Köpsanly çylşyrymly efirleriň ýakymly yslary bardyr. Meselem, butilbutirat ananasyň ysyny berýär, izopentilasetat armydyň ysyny, izopentilbutirat erigiň ysyny we ş.m.

Çylşyrymly efirleriň molekulalarynda ýüze çykýan baglanyşyklaryň polýarlylygy, karbon kislotalaryň molekulalarynda-ky baglanyşyklaryň polýarlylygy bilen meňzeşdir. Ýeke bir tapawudy, ol hem bularyň molekulalarynda hereketjeň wodorod atomy ýok.

Bularyň molekulalaryndaky karbonil toparyň uglerod atomy elektrofil merkezi bolup hyzmat edýär. Ondan başga-da çylşyrymly efirdäki alkil toparyň uglerod atomy hem položitel zarýadlanandyr:

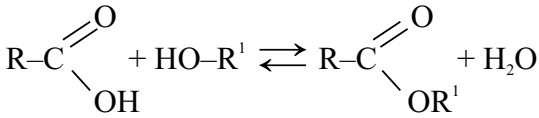


Tebigatda tapylyşy. Çylşyrymly efirler tebigatda giň ýaýrandyr. Olar ir-iýmişleriň, güllerіň düzümine girýärler. Ir-iýmişleriň, güllerіň ýakymly, özboluşly yslaryny olaryň düzümindäki çylşyrymly efirler berýärler.

Alnyş usullary

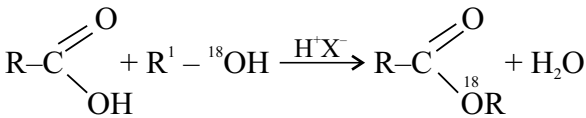
1. Karbon kislotalaryň spirtler bilen eterifikasiýasy.

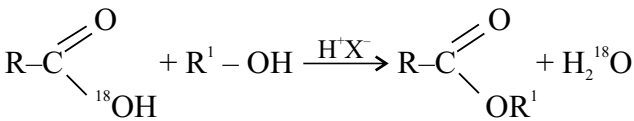
Karbon kislotalary bilen spitleriň garyndysynda haýallyk bilen çylşyrymly efir emele gelýär. Reaksiýanyň netijesinde suw bölünip çykýar. Bu reaksiýa öwrülişiklidir, sebäbi çylşyrymly efirler suw bilen täsirleşenlerinde gidrolize sezewar bolýarlar:



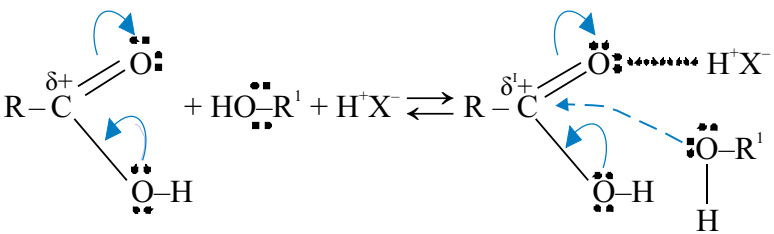
Eterifikasiýa reaksiýasy kislota katalizatorynyň gatnaşmagynda (karboksil topary işjeňleşdirýär) geçýär.

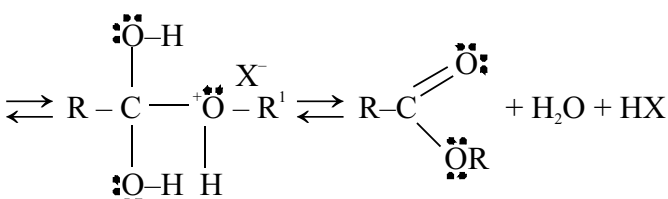
Eterifikasiýa reaksiýasynda suwuň molekulasy görnüşinde karbon kislotasynyň kislorod atomy gopýar:



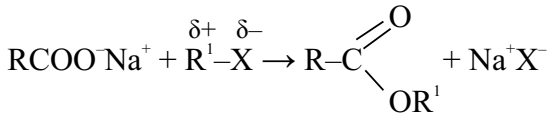


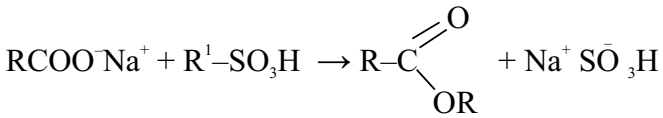
Reaksiýanyň mehanizmini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



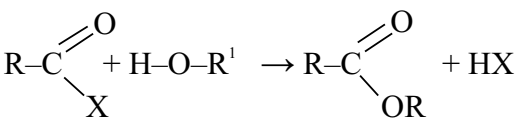


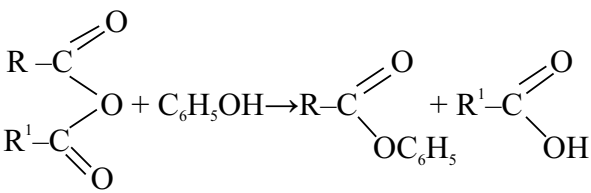
2. Alkilirlemek reaksiýasy arkaly alnyşy. Karbon kislotalarynyň duzlaryny galogenalkanlar ýa-da organiki däl kislotalaryň efirleri bilen alkilirlläp, çylşyrymly efirleri alyp bolýar:

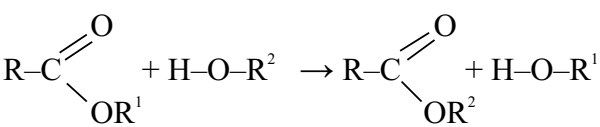




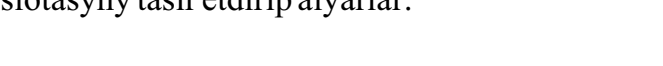
3. Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň gidroksiönümler bilen reaksiýalary. Spirtler, fenollar we beýleki gidroksiönümler karbon kislotalarynyň galogenangidridleri we angidridleri bilen aňsat täsirleşýärler. Şeýle hem esaslaryň ýa-da kislotalaryň gatnaşmagynda spirtleriň çylşyrymly efirler bilen hem reaksiýalary mälimdir. Oňa pereeterifikasiýa reaksiýasy diýilýär:





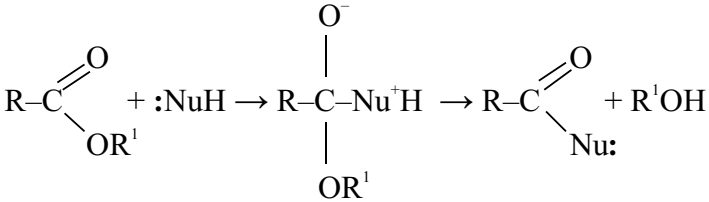


4. Uksus kislotasynyň winil efirini (winilasetat) asetilene uksus kislotasyny täsir etdirip alýarlar:



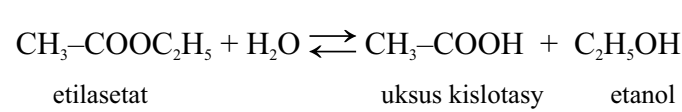
Himiki häsiýetleri

1. Nukleofil oruntutma reaksiýalary. Çylşyrymly efirler nukleofil reagentler bilen täsirleşip degişli karbon kislotalaryny ýa-da şol kislotalaryň funksional önümlerini emele getirýärler:



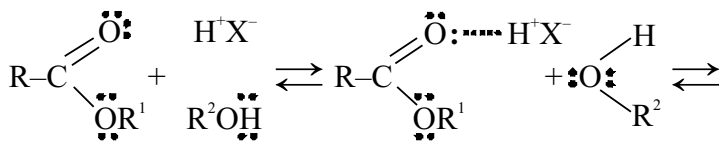
Bulardan has belli reaksiýalara olaryň suw (gidroliz), spirtler (alkogoliz, pereeterifikasiýa), ammiak we aminler (aminoliz) hem-de gidrazinler (gidrazinoliz) bilen täsirleşmeleri degişlidir:

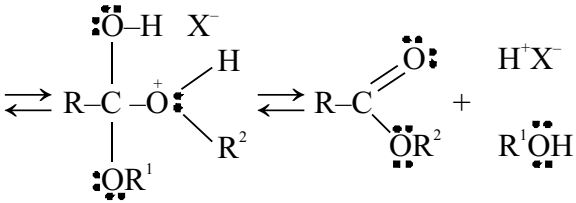
a)gidroliz reaksiýasy. Netijede karbon kislota we spirt emele gelýär. Meselem,



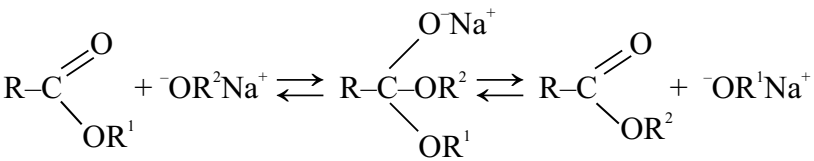
Çylşyrymly efir bilen suwuň täsirleşmeginden spirtiň we kislotanyň emele gelmek reaksiýasyna *sabyn emele gelme* ýa-da *gidroliz* diýilýär.

b) alkogoliz reaksiýasy. Spirtler gowşak nukleofil häsiýetini ýüze çykarýandyklary sebäpli reaksiýany kislota katalizatory arkaly geçirýärler, ol çylşyrymly efiriň molekulasyny işjeňleşdirýär. Reaksiýanyň netijesinde çylşyrymly efir topary üýtgeýär. Çylşyrymly efirleri emele getirýän spirtleriň gaýnamak temperaturasyndan ýokary gaýnama temperaturaly spirtler, çylşyrymly efirler bilen täsirleşip, çylşyrymly efir topary çalşyryp bilýär(pereeterifikasiýa):

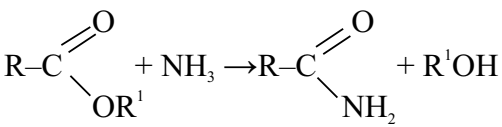


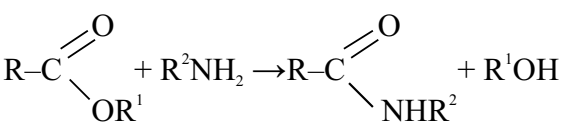


ç) alkoksidler bilen reaksiýasy:

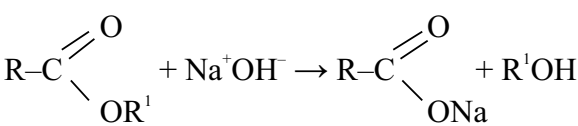


d) ammiak we aminler bilen reaksiýalary:



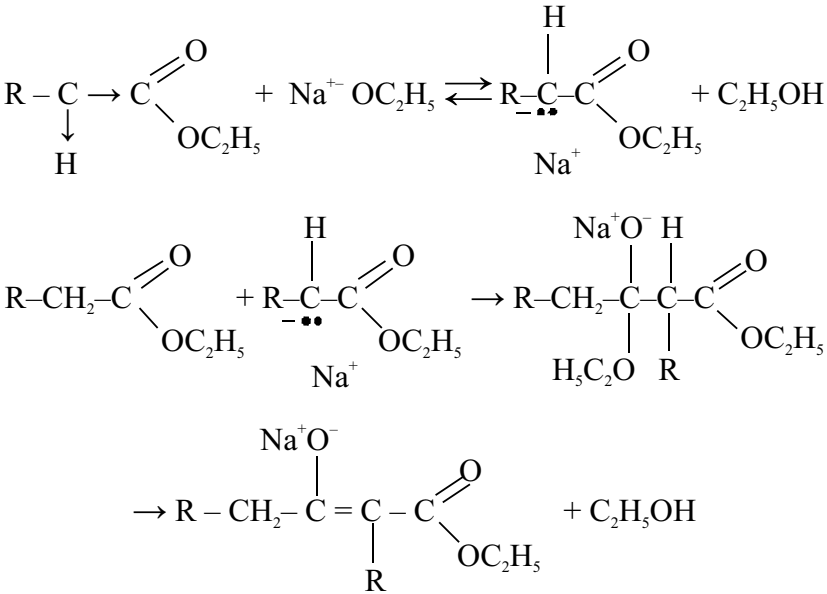


e) aşgarlar bilen reaksiýasy. Reaksiýanyň netijesinde karbon kislotanyň duzy emele gelýär, ýagny karbon kislotanyň gidrolizi bolup geçýär:



karbon kislotanyň natriý duzy

2. Çylşyrymly efirlerdäki α–wodorod atomynyň reaksiýalary. Güýçli esaslar bilen täsir edişende α–wodorod atomyny saklaýan çylşyrymly efirler karbanion emele getirýärler, ol bolsa çylşyrymly efiriň ýene-de bir molekulasy bilen kondensasiýa reaksiýasyny berýär. Meselem:



Garyndy turşadylanda β–ketokarbon kislotalarynyň efirleri alynýar.

Ulanylyşy. Çylşyrymly efirler durmuşda we senagatda giňden ulanylýar. Olaryň birnäçesini senagatda nitrosellýulozany, asetilsellýulozany we beýleki käbir polimer materiallary eretmek üçin ulanýarlar. Çylşyrymly efirleriň birnäçesi laklaryň eredijisi bolup hyzmat edýär.

Etilasetat – ýakymly ysly reňksiz suwuklyk. Ol ýokarda aýdylan süýümleri eretmekde, laklary taýýarlamakda hem-de azyk senagatynda we parfýumeriýada ulanylýar.

Butilasetat – ýakymly ysly reňksiz suwuklyk. Suwda az ereýär. Süýümleri we poliefir smolalaryny eretmekde erediji hökmünde giňden ulanylýar.

Amilasetatlar - ýakymly ysly reňksiz suwuk maddalar. Olar nitrosellýulozany we beýleki polimer maddalary eretmekde oňat eredijidirler.

Winilasetat – reňksiz suwuklyk. Ol aňsat polimerleşýär. Poliwinilasetat ýelimleri, laklary we beýleki önümleri almakda giňden ulanylýar.

Birnäçe çylşyrymly efirleriň örän ýakymly yslary bardyr, şonuň üçin olary azyk senagatynda we parfýumeriýada ulanýarlar:

$HCOOC_2H_5$ – etilformiat, rom essensiýasy
$CH_3–CH_2–CH_2–COOC_2H_3$ - etilbutirat, ananas essensiýasy
$C_3H_7–COOCH_2–CH_2–CH(CH_3)_2$ - izoamilbutirat, armyt essensiýasy
$(CH_3)_2CH\ CH_2COOR$ - alkilizowaleriatlar, alma essensiýasy

Malon kislotasynyň dietil efiri (malon efiri $H_2C(COOC_2H_5)_2$). Ýakymly ysly suwuk madda. Onuň molekulasynda işjeň metilen topar bar, şonuň üçin ol ýokary C–H turşulyk häsiýetini ýüze çykarýar.

Malon efirini organiki sintezde karbon kislotasyny, aminokarbon kislotasyny, geterohalkaly birleşmeleri almakda ulanýarlar.

Aromatiki dikarbon kislotalaryň efirlerinden ftal kislotasynyň efirleri uly ähmiýete eýedir. Diallilftalat dürli polimere goşundy hem-de plastifikator hökmünde ulanylýar. Dibutilftalat poliwinilhlorid, nitrosellýuloza, poliakrilatlar we sintetiki kauçuklar üçin esasy plastifikatordyr. Ol repellent (mör-möjekleri ürküziji serişde) hökmünde hem ulanylýar.

Metilakrilat $CH_2=CH–COOCH_3$. Ýiti ysly reňksiz suwuklyk. Ol asetilenden, CO we metanoldan alynýar. Metilakrilat aňsat polimerleşýär. Polimetilakrilat organiki aýna we lak önümçiliginde giňden ulanylýar.

Metilmetakrilat $CH_2=C(CH_3)–COOCH_3$. Reňksiz ýiti ysly suwuk madda. Bu madda aňsat polimerleşýär. Şonuň üçin ol organiki aýna öndürmekde ulanylýar.

Poliefirler – bular dikarbon kislotalardan we köp atomly spirtlerden alynýan polimerlerdir. Tereftal kislotasynyň metil efirinden we etilenglikoldan polietilentereftalat diýilýän poliefiri alýarlar. Ol dokma senagatynda giňden ulanylýan, sintetiki süýüm bolan lawsany (trileni) almakda ulanylýar.

16.8. Ýaglar

Ýaglar çylşyrymly efirleriň arasynda esasy orny eýeleýän birleşmelerdir. Olar ýokary molekulýar massaly karbon kislotalaryndan we üç atomly spirt bolan gliserinden emele gelen çylşyrymly efirlerdir. Şeýle çylşyrymly efirlere ösümlik we haýwan ýaglary degişlidir. Ösümlik we haýwan ýaglary özleriniň käbir häsiýetleri we janly bedendäki biohimiki hadysalarynda ýerine ýetirýän işleri boýunça beýleki çylşyrymly efirlerden tapawutlanýarlar.

Tebigtada ýaglar. Olaryň gurluşy we häsiýetleri. Ýaglar organiki dünýäde iň giň ýaýran maddalaryň hataryna girýärler. Haýwan we adam bedenindäki ýagyň mukdary güýçli tapawutlanýar. Aýratyn ýagdaýlarda (meselem, gaty semrände) adam bedenindäki ýagyň mukdary onuň agramyna görä 50%-e ýetýär. Gyşyna ýatýan haýwanlaryň bedeninde bolsa 50%-e çenli saklanyp bilýär. Ösümliklerde ýag köp bolmaýar, ýöne käbir ösümlikleriň çigdinde ýaglaryň köp mukdary saklanýandyr. Ýaglary olaryň düzümine baglylykda gaty we suwuk ýaglara bölmek bolar.

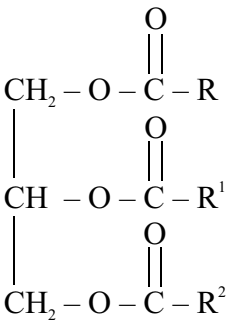
Gaty ýaglar. Şeýle görnüşli ýaglara esasan haýwan we adam ýaglary degişlidir. Ýöne gaty ýaglaryň toparyna käbir suwuk (meselem, balyk ýagy) ýaglar hem degişdidir. Gaty ýaglaryň düzümine esasan doýan karbon kislotalary girýär (meselem, stearin $C_{17}H_{35}COOH$, palmitin $C_{15}H_{31}COOH$ we ş.m.)

Suwuk ýaglar. Şeýle görnüşli ýaglar esasan ösümlik ýaglarydyr. Gaty halyndaky ösümlik ýaglary hem bardyr (meselem, kokos ýagy). Suwuk ýaglaryň düzümine esasan doýmadyk karbon kislotalary girýär (meselem, olein $C_{17}H_{33}COOH$, linol $C_{17}H_{31}COOH$, linolen $C_{17}H_{29}COOH$ we arahidon $C_{19}H_{31}COOH$).

Tebigy ýaglaryň düzümine dürli kislotalaryň garyndysy girýär. Oliwka ýagynyň düzüminiň 80% töweregi üçoleatdan durýar.

Gurluşy. Eger-de ýaglar ýokary molekulýar massaly bolan bir esasly karbon kislotalaryndan (C_{16}-C_{18}) we üç atomly

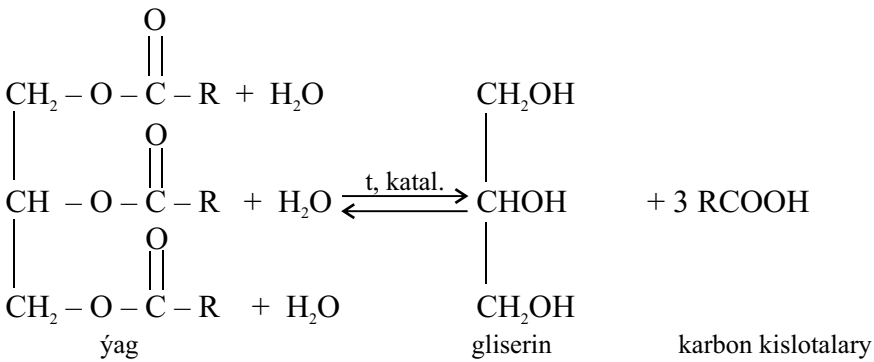
spirt bolan gliserinden emele gelen bolsalar, onda olaryň umumy formulasyny aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



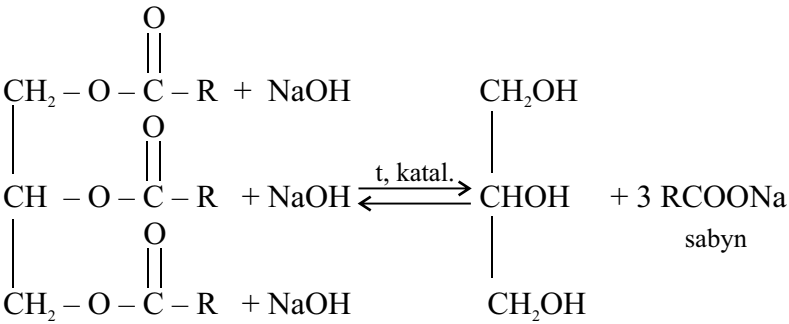
Ýaglaryň umumy atlary üçgliseridlerdir.

1779-njy ýylda K.Şeýele gurşun oksidiniň gatnaşmagynda ýaglary aşgar bilen täsirleşdirip, gliserini alypdyr. Fransuz himigi E. Şewrel bolsa, aşgar gurşawda suw bilen ýaglary gyzdyryp gliserin we dürli karbon kislotalaryny alypdyr. Ýöne fransuz himigi M.Bertlo 1854-nji ýylda tersine, gliserin bilen ýokary karbon kislotalaryndan ýag we suw alypdyr.

Fiziki-himiki häsiýetleri. Ähli ýaglar suwdan ýeňil bolup, onda eremeýärler. Ýaglar benzinde, efirde, dihlormetanda we beýleki organiki eredijilerde oňat ereýärler. Deri, kagyz ýagy özüne oňat siňdiryär. Ýaglaryň esasy himikii häsiýetleriniň biri çylşyrymly efirlere mahsus bolan gidroliz reaksiýasydyr (sabyn emele gelme). Katalizatorlaryň (kislotalar, aşgarlar, magniý, kalsiý oksidleri) gatnaşmagynda, ýaglar gyzdyrylanda gidroliz hadysasy aňsat geçýär:



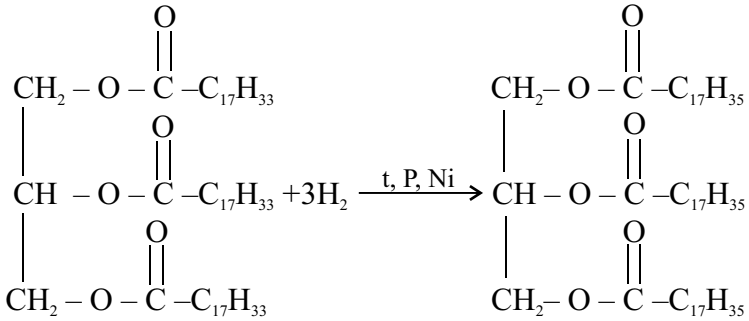
Ýaglar aşgar erginleri bilen gyzdyrylanda hem olaryň gidrolizi geçýär. Netijede ýagly kislotalaryň duzlary bolan sabyn hemde gliserin emele gelýär:



Bu reaksiýa *ýaglaryň sabynlaşmasy* diýilýär.

Ýaglaryň iýmitlik gymmatlylygy we häsiýetleri olaryň düzümine girýän 20-den gowrak ýagly kislotalaryň häsiýetlerine baglydyr. Ýaglaryň düzüminde doýan kislotalar näçe köp bolsa, olaryň eremek temperaturalary şonça-da ýokary bolýar. Olara kyn ereýän ýaglar diýilýär. Doýmadyk kislotalardan ybarat bolan ýaglaryň pes eremek temperaturalary bolýar. Olara aňsat ereýän ýaglar diýilýär. Goýun ýagynyň eremek temperaturasy 44-55º C, sygyr ýagynyňky bolsa 30ºC deňdir.

Düzümine doýmadyk ýagly kislotalar girýän ýaglar kesgitli şertlerde wodorod birleşdirmäge ukyplydyrlar. Ýaglar tarapyndan wodorodyň birleşdirilmegine *gidrogenizasiýa* diýilýär. Ol ilkinji gezek 1906-njy ýylda rus alymy S.A.Fokin tarapyndan amala aşyryldy. Şeýle ýol bilen senagatda ösümlik ýaglaryndan (günebakar, pagta çigdiniň ýaglary) iýmit ýagyny - margarini alýarlar (olara *salomas* diýilýär) hem-de tebigy gaty ýaglaryň tagamyna meňzeş bolar ýaly olaryň düzümine haýwan ýaglaryny, süýt we birnäçe beýleki maddalary (duz, şeker, witaminler) goşýarlar. Meselem:



suwuk ýag gaty ýag

Ýaglaryň ähmiýeti. Ýaglar biologiki taýdan ähmiýetli bolan maddalaryň hataryna girýärler. Olar esasan iýmitiň düzümine girip, energiýa çeşmesi bolup hyzmat edýärler. Bedende ýaglar ahyrky önüm hökmünde CO_2 bilen H_2O dargap, köp mukdarda energiýa bölüp çykarýarlar. 1 gram ýag darganda 9 kkal (37,7 kj) energiýa bölünip çykýar. Ol bolsa uglewodlaryň we beloklaryň bölünip çykarýan energiýasyndan köpdir.

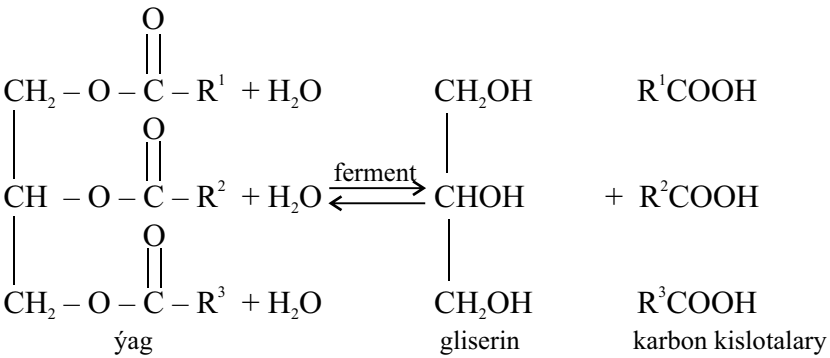
Ýaglaryň bedende özleşdirilmegi olaryň eremek temperaturalaryna baglydyr. Kyn ereýän ýaglar beden tarapyndan kyn özleşdirilýär, sebäbi olaryň eremek temperaturalary adam endamynyň temperaturasyndan ýokarydyr. Şonuň üçin ol ýaglar diňe ýylylyk taýdan gaýtadan işlenenden soň iýmit üçin ýaramly bolup bilerler. Aňsat ereýän ýaglary (mesge, günebakar ýaglary we ş.m.) gaýtadan işlemezden peýdalanmak bolar.

Ýaglar suwda eremän, onuň bilen emulsiýa emele getirýärler. Ýaglaryň ol häsiýetini azyk senagatynyň maýonez we margarin önümçiliginde ulanýarlar.

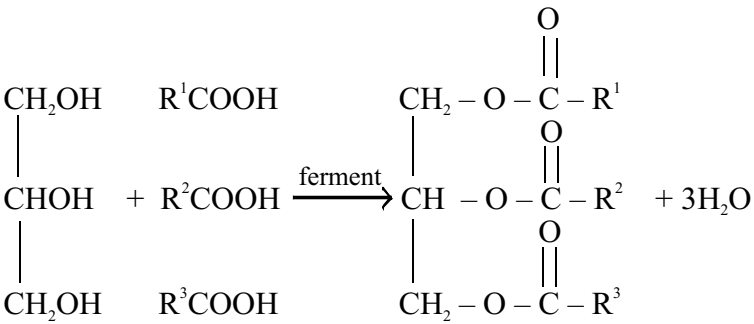
Ýaglar saklananda, aýratyn hem ýagtylygyň we ýokary temperaturanyň täsirinde olar howanyň kislorody arkaly okislenýärler (ajaýarlar), netijede olaryň ýakymsyz yslary we tagamlary bolýar. Doýmadyk kislotalary saklaýan ýaglarda bu hadysa çalt amala aşýar.

Tebigy ýaglar öz düzümlerinde fosfatidler, sterinler, witaminler, aromatiki birleşmeler ýaly ýaga meňzeş bolan maddalary saklaýarlar. Bularyň hemmesi ýaglaryň iýmitlik gymmatlylygyna we häsiýetlerine täsir edýär.

Haçanda ýaglar aşgazana düşende, olar lipaza fermentiniň täsirinde gidrolizlenip, gliserin bilen degişli karbon kislotalaryny emele getirýär:



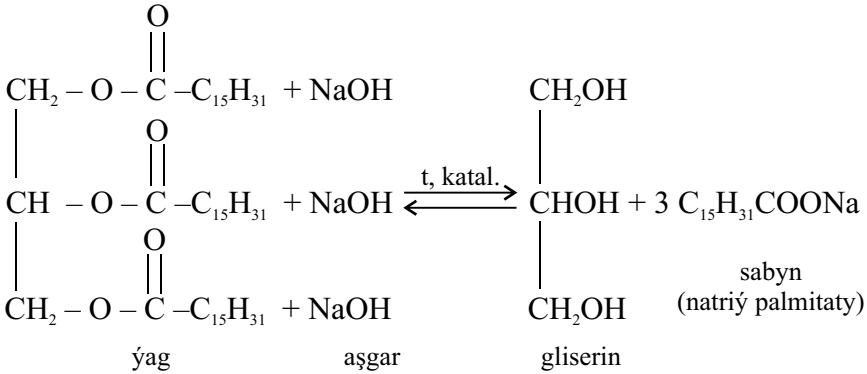
R^1, R^2, R^3- şol bir wagtyň özünde dürli karbon kislotalarynyň emele gelýändigini görkezýär. Gidroliz önümleri gana sorulyp şol bir beden üçin gerek bolan ýag täzeden sintezlenýär:



Gan akymy bilen emele gelen ýag bedeniň beýleki organlaryna we dokumalaryna äkidilýär. Şol ýerde bolsa ýygnanýar ýada täzeden gidrolizlenip, CO_2 bilen H_2O çenli haýal okislenýär. Ýaglar diňe iýmit hökmünde ulanylman, eýsem bedeni urgulardan hem goraýar.

Ýuwujy serişdeler. Ýaglardan sabyn öndürilýär. Şonuň üçin biz ýaglaryň aşgarlar bilen geçýän gidrolizine **sabyn emele gelme (sabynlaşma)** diýýäris. **Sabynlar - bular ýokary molekulýar massaly karbon kislotalarynyň natriý we kaliý duzla-**

rydyr. Eger-de ýaglaryň gidrolizini natriniň ýa-da kaliniň gidroksidi bilen amala aşyrsaň, şonda ýokary molekulýar massaly karbon kislotalarynyň duzlaryny – sabyny alyp bolýar:



Şeýle usul bilen ýurdumyzda (Maryda) pagtanyň çigdinden kir sabyn alynýar. Häzirki döwürde ýuwujy serişdeleri almak üçin nebitiň gaýtadan işlenen önümleri ulanylýar.

1. Nebit önümleri kreking edilende we okislendirilende ýokary molekulýar massaly karbon kislotalary alynýar:

$$2CH_3(CH_2)_{34}CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3(CH_2)_{16}–COOH + 2H_2O$$

stearin kislotasy

2. Emele gelen kislota natriý gidroksidi we soda täsir etdirilende onuň natriý duzy (gaty sabyn) emele gelýär:

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \rightarrow C_{17}H_{35}–COONa + H_2O$$

natriý stearaty

Karbon kislotanyň natriý duzy güýçli esas bilen gowşak kislotadan emele gelendir we ol suwuň täsirinden gidrolize sezewar bolýar:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

Emele gelen aşgar kem-käsleýin dargaýar we oňa ýelmeşen hapany aýyrýar. Karbon kislotalary bolsa suw bilen köpürjik emele getirýär, kopürjik bolsa hapanyň bölejiklerini alýar. Eger suwuň talhlylygy ýokary bolsa, onda sabyn köpürjiklemeýär, sebäbi duz emele getirýär:

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2NaHCO_3$$

kalsiý stearaty

Talh suwuň zyýanly täsirini ýok etmek üçin sabynlara natritrifosfat $Na_5P_3O_{10}$ goşýarlar. $P_3O^{-5}_{-10}$ anion Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlaryny özüne berk birleşdirýär we suwda ereýän birleşmäni emele getirýär. Olar suwy ýumşadyjylyk häsiýetini ýüze çykarýarlar. Şol maksat bilen hem olary we beýleki polifosfat anionlaryny ýuwujy serişdelere goşýarlar.

Eger alnan stearin kislota kaliý gidroksidi we soda täsir etdirilse, onda onuň kaliý duzy (ýarym suwuk, ýarym gaty sabyn) emele gelýär:

$$C_{17}H_{35}COOH + KOH \xrightarrow{t,^o} C_{17}H_{35}COOK + H_2O$$

$$2C_{17}H_{35}COOH + K_2CO_3 \xrightarrow{t,^o} 2C_{17}H_{35}COOK + H_2O + CO_2$$

Natriý duzlaryna garanyňda kaliý duzlarynyň suwda ereýjiligi oňat, şonuň üçin şeýle sabynlaryň ýuwujylyk häsiýeti hem oňat. Ýakymly ysly, owadan reňkli sabynlary almak üçin, ilki alnan sabynlara parfýumer serişdelerini, reňkleri goşýarlar. Ýokary hilli sabynlar öz düzümlerinde 50%-e golaý kokos ýa-da palma ýaglaryndan alnan sabynlary saklaýarlar. Kokos ýagy sowuk suwda aňsat ereýär we ol ýokary köpürjik emele getirmek häsiýeti bilen tapawutlanýar.

Hojalyk sabynlarynyň käbir häsiýetlerini ýokarlandyrmak üçin olara degişli goşundylary goşýarlar. Ol goşundylardan natriý duzlarynyň käbirleri (Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, $Na_5P_3O_{10}$, suwuk aýna) sabynlar suwda erände olaryň aşgarlanmagyny üpjün edýär, ýelimler (kazein) we uglewodlar (krahmal) sabyn ergininiň köpürjik emele getirmegine getirýär.

Sintetiki ýuwujy serişdeleriň köp mukdarda öndürilmeginiň bir sebäbi, olaryň ýokary molekulýar massaly spirtlerden we kükürt kislotasyndan alynmagydyr. Netijede turşy çylşyrymly efirleriň natriý duzlary alynýar:

$$R–CH_2OH + HOSO_2OH \rightarrow R–CH_2–OSO_2OH + H_2O$$

alkansulfokislota

$$R – CH_2OSO_2OH + NaOH \rightarrow R–CH_2OSO_2\,ONa + H_2O$$

alkansulfokislotanyň
natriý duzy

Sintetiki ýuwujy serişdeleriň artykmaçlyk tarapy bar. Olaryň kalsiý duzlary suwda ereýärler. Şonuň üçin olar, adaty sabyndan tapawutlylykda, talhlylygy ýokary bolan suwda-da ýuwujylyk täsirini ýitirmeýärler.

Sintetiki ýuwujy serişdeleriň ýetmezçiligi-de bar. Olar gaty durnukly we kynlyk bilen dargaýarlar. Şeýlelik-de daşky gurşawa erbet täsir edýärler. Sintetiki ýuwujy serişdelerden akar suwy arassalamak üçin, uzak wagtlap olary biologiki we himiki dargama sezewar edýärler.

Häzirki wagtda sintetiki ýuwujy serişdelere bolan isleginň ýokarydygy sebäpli, ony arzan çig mallardan hem alýarlar. Nebitiň we gazyň gaýtadan işlenilmegi netijesinde alynýan birnäçe önümleriň esasynda ýokary hilli ýuwujy serişdeleriň dürli görnüşleri öndürilýär.

Ýuwujy serişdeleri nebit we gaz önümlerinden almaklyk biziň ýurdumuzda Türkmenbaşy şäherindäki nebiti gaýtadan işleýän zawodlar toplumynda amala aşyrylýar.

XVII BÖLÜM

GIDROKSI (OKSI) KISLOTALAR

Molekulasynyň düzüminde gidroksil (-OH) topar saklaýan karbon kislotalaryna gidroksikislotalar ýa-da oksikislotalar diýilýär.

Gidroksikislotalaryň ýönekeý we ilkinji wekili kömür kislotasydyr (HO–C(=O)–OH), ýöne bu kislotanyň diňe funksional önümleri (Cl–C(=O)–OCH_3 metilhlorkarbonat, C_2H_5O–C(=O)–OC_2H_5 dietilkarbonat, NH_2–C(=O)–NH_2 moçewina we ş.m.) bellidir.

Organiki himiýada seredilýän gidroksikislotalar birnäçe toparlara bölünýärler: gidroksikarbon, gidroksidikarbon, gidroksitrikarbon, digidroksikarbon, digidroksidikarbon kislotalary we ş.m., fenolkarbon kislotalary.

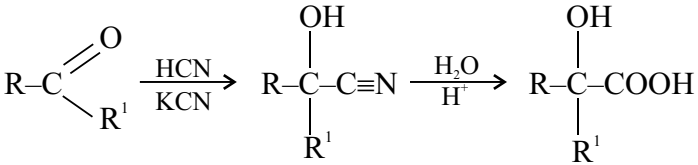
Alnyş usullary

1. *α*-Gidroksikislotalar α-galogenkarbon kislotalaryndan aňsat alynýar. Meselem, sintetiki ýol bilen senagatda hloruksus kislotasyndan glikol kislotasy alynýar:

$$R\text{–}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{–}COOH + H_2O \xrightarrow{t^o} R\text{–}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{–}COOH + HCl$$

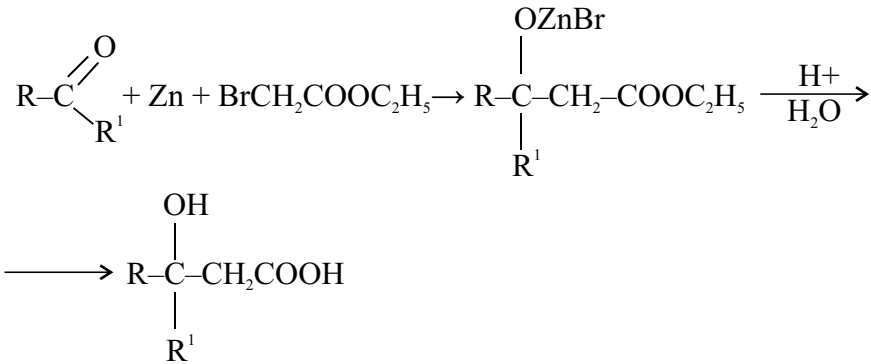
$$\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}\text{–}COOH + H_2O \xrightarrow{t^o} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}\text{–}COOH + HCl$$

2. α-gidroksikislotalaryň ýene bir alnyşy siangidrin usulydyr. Bu usulda sianly wodorod karbonil birleşmelere birleşdirilýär, soňky emele gelen α-gidroksinitril (siangidrin) gidroliz edilýär:

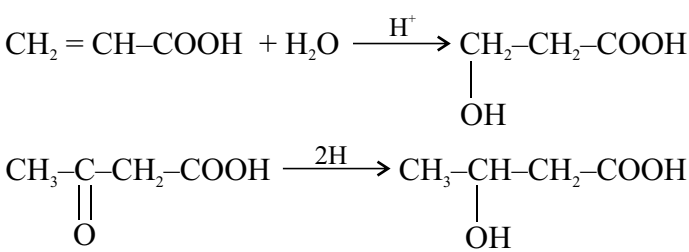


Käbir α-gidroksikislotalar tebigy önümlerde duş gelýär. Meselem, şugundyryň şiresinde, bişmedik üzümde glikol kislotasy, turşan süýtde, duzlanan hyýarda süýt kislotasy duş gelýär.

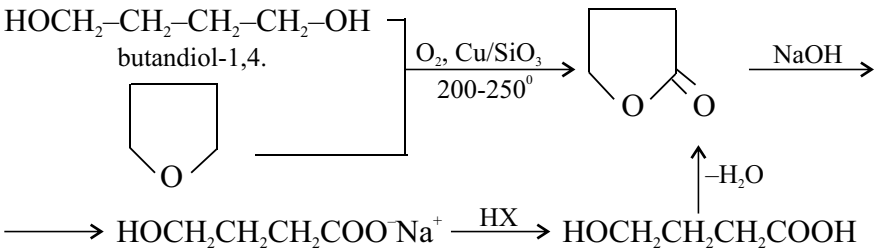
3. β-Gidroksikislotalar S.Reformatskiniň usuly (1887) boýunça aňsat alynýar:



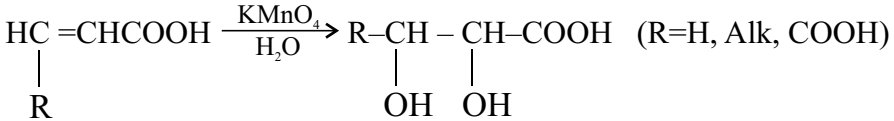
α, β-Doýmadyk karbon kislotalaryna suwy birleşdirip, β-galogenkarbon kislotalaryny gidroliz edip, β-oksokarbon kislotalaryny gidrirläp hem β-gidroksikislotalaryny alyp bolýar. Meselem:



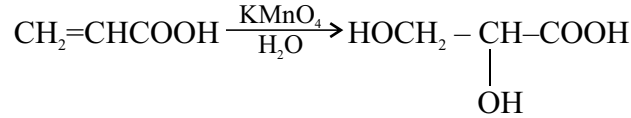
4. *γ* we *δ*- Gidroksikislotalar dürli usullar bilen alynýar. Meselem *γ*-gidroýag kislotasynyň alnyşy:



5. Digidroksikarbon we digidroksidikarbon kislotalarynyň doýmadyk karbon kislotalarynyň ikili baglanyşygyny $KMnO_4$ ýa-da H_2O_2 bilen okislendirip alyp bolýar:



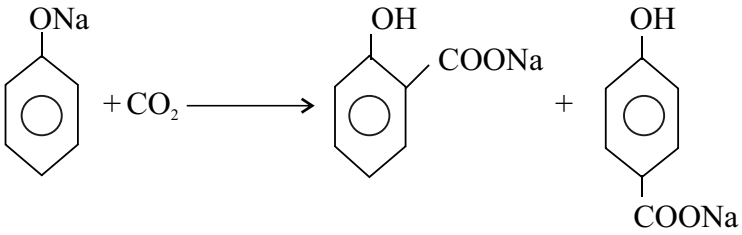
meselem,



gliserin kislotasy

6. Fenolkarbon kislotalaryny benzol halka karboksil ýa-da gidroksil topary girizip alyp bolýar.

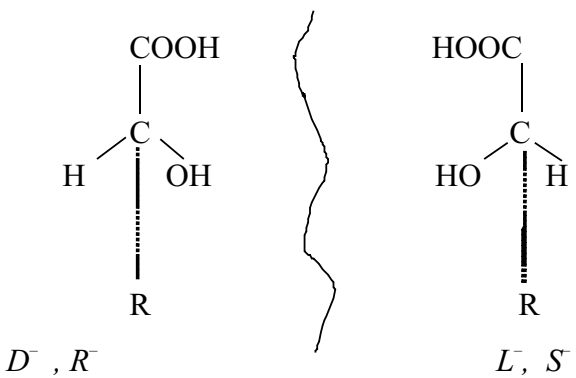
Giň senagat ähmiýetli alnyş usullarynyň biri 1860-njy ýylda G.Klobe tarapyndan açylan we 1885-nji ýylda R.Şmitt tarapyndan kämilleşdirilen fenollaryň CO_2 bilen karboksilirlenmegidir (duz görnüşinde, ýagny fenolýatlar):



Reaksiýa 100-200ºC temperaturada we 1-10 Mpa (10 –100 atm.) basyşda amala aşyrylýar.

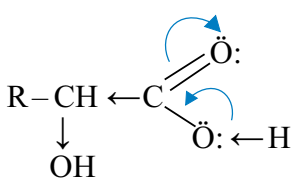
Fiziki – himiki häsiýetleri. Gidroksikislotalar reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalar. Olar turşy tagamly, suwda ereýärler.

Glikol kislotasyndan beýleki α-gidroksikislotalar asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar, şonuň üçin hem optiki işjeň izomer emele getirýärler. Arassa enantiomerleri optiki işjeňdirler. Deň mukdardaky enantiomerler optiki işjeň däldirler (rasemat, rasemiki garyndy). Gidroksialdegidler we monosaharidler ýaly α-gidroksikislotalar hem D ýa-da L-hatara degişli edilip bilner. R, S –nomenklatura (atlandyrylyş) boýunça adaty α-gidroksikislotalaryň (R=alkil, aril) we α-gidroksikarbon kislotalarynyň (R=CH_2COOH) D-hatary R-konfigurasiýa degişlidir:



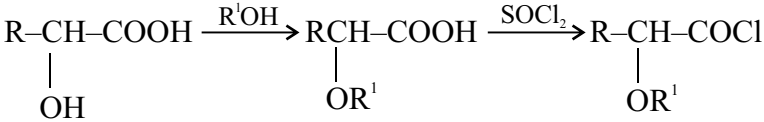
D^- , R^- L^-, S^-

Ähli gidroksikarbon kislotalary adaty karbon kislotalaryna görä güýçli kislotalardyr (OH-topar elektronoakseptor induktiw (-I) täsir edýär):



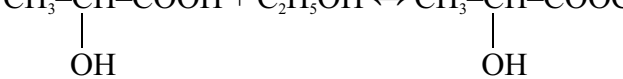
1. Karboksil toparda geçýän reaksiýalar. Gidroksikislotalar üçin adaty karbon kislotalaryň reaksiýalary, ýagny duzla-

ryň, çylşyrymly efirleriň, amidleriň, asilhloridleriň emele gelmegi mahsusdyr. Ýöne köplenç gidroksil topar karboksil toparda geçmeli reaksiýalara zyýan berýär. Şonuň üçin OH-topary "izolirleýärler" ýagny ony ýönekeý ýa-da çylşyrymly efire öwürýärler:

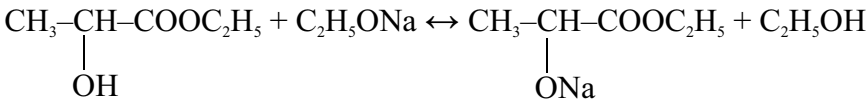


2. Gidroksil toparyň reaksiýalary. Gidroksikislotalara adaty spirtleriň himiki häsiýetleri mahsusdyr, meselem olar ýönekeý we çylşyrymly efirleri emele getirýärler, okislenýärler we ş.m.

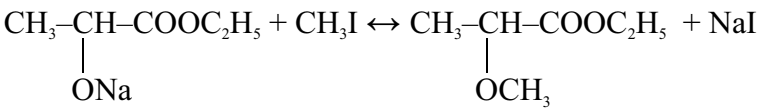
Käbir himiki häsiýetlerini geçirmäge karboksil topar kynçylyk döredýär, şonuň üçin gidroksil toparda şeýle reaksiýalar geçirilende karboksil topary çylşyrymly efir topara öwürýärler:



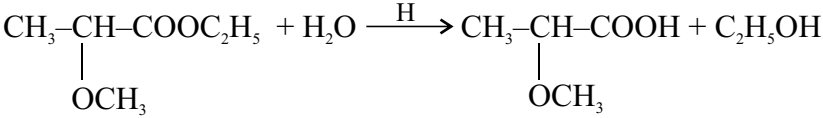
Natriniň alkogolýaty täsir etdirilende gidroksil toparyň wodorod atomy natriý atomyna ornuny tutdurýar:



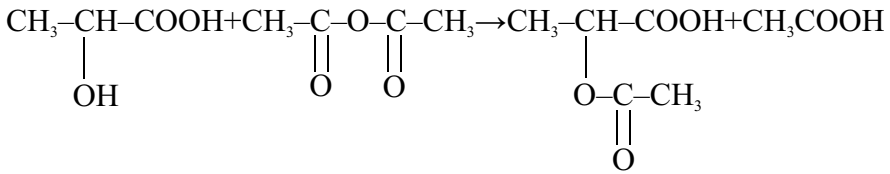
Soňra alkilirllenýär:



Alnan önüm gidroliz edilende çylşyrymly efir toparyň alkil topary aýrylýar we gidroksikislotanyň ýönekeý efiri emele gelýär:

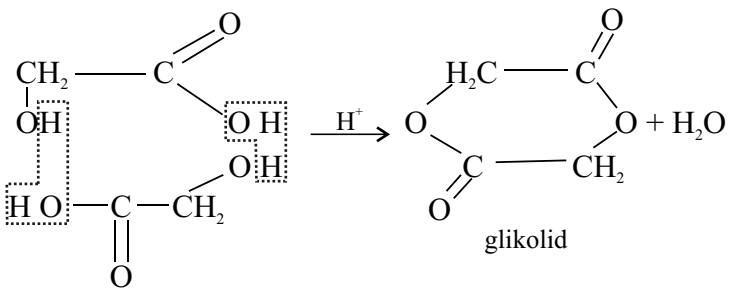


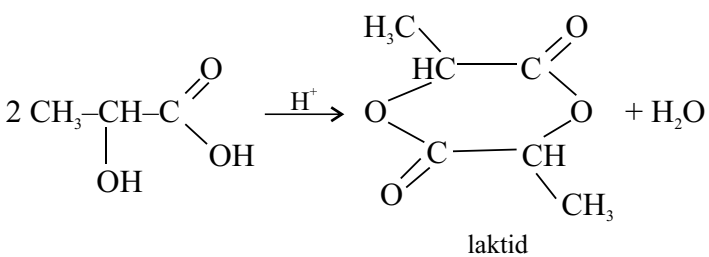
Eger gidroksikislotany angidrid ýa-da karbon kislotasynyň hlorangidridi bilen asilirleseň eterifikasiýa reaksiýasyna spirt bölek giryär we çylşyrymly efir emele gelýär:



Emele gelen efir ýönekeý efirden tapawutlylykda aňsat gidrolizlenýär.

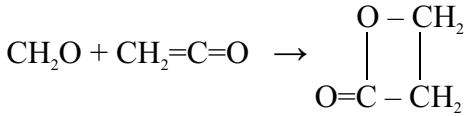
3. Gidroksil we karboksil toparlarda bilelikde geçýän reaksiýalar. Bir molekulanyň içindäki karboksil we gidroksil topar özara täsirleşip halkaly çylşyrymly efirleri – *laktonlary* ýa-da *laktidleri* emele getirip bilýärler. α-oksikislotalar laktidleri emele getiryärler:





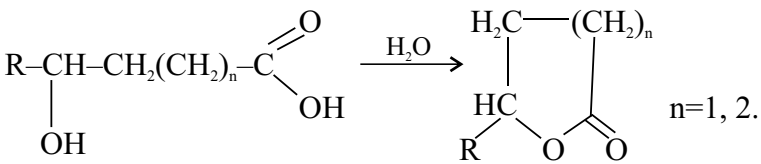
Turşy gurşawda laktidler gidrolizlenip, başky α-oksikislotalary emele getiryärler. β-Gidroksikislotalar gyzdyrylanda suwy aňsat aýryp, α,β doýmadyk kislotalary emele getiryärler:

Şeýle edilende halkaly içki çylşyrymly efirler emele gelmeýär (dört ülüşli halka durnukly däl). Ýöne başga ýol bilen β -laktonlary alyp bolýar, meselem, formaldegidden we ketenden:



β-lakton

γ, δ-Gidroksikislotalar örän aňsat, durnukly γ we δ laktonlary emele getirýärler:



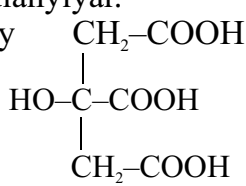
Ulanylyşy. *Glikol* kislotasy $HOCH_2COOH$ organiki sintezde ulanylýar.

Süýt kislotasy $CH_3CH(OH)COOH$ azyk we deri senagatynda hem-de matalar reňklenende ulanylýar.

Alma kislotasy $HOOCCH(OH)CH_2COOH$ organiki sintezde we lukmançylykda ulanylýar.

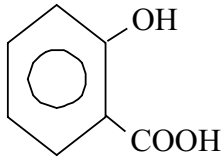
Çakyr kislotalary $HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$ konditer önümçiliginde we lukmançylykda ulanylýar. Onuň turşy kaliý duzy kaliý metalyny açmakda ulanylýar. Çakyr kislotalarynyň duzlaryna *tartratlar* diýilýär. Kaliý-natriý tartratlar (segnet duzy) $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ hem onuň duzudyr. Ol radiotehnikada dielektrik hökmünde ulanylýar.

Limon kislotasy

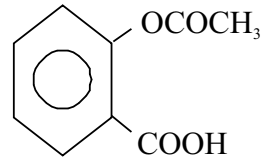


azyk senagatynda we farmakologiýada ulanylýar. Limon kislotasynyň çylşyrymly efirleri plastifikator hökmünde ulanylýar.

Salisil kislotasy we onuň önümleri lukmançylykda ulanylýar, meselem:



salisil kislotasy



asetilsalisil kislotasy
(aspirin)

asetilsalisil kislotasy (aspirin), salisil kislotanyň metil efiri (guragyra garşy ulanylýan serişde) we ş.m.

XVIII BÖLÜM

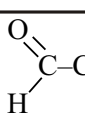
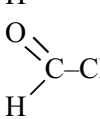
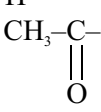
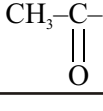
OKSOKISLOTALAR (ALDEGID WE KETOKISLOTALAR)

Molekulalarynyň düzüminde karbonil ($\rangle C=O$) topar saklaýan karbon kislotalaryna oksokislotalar diýilýär. Düzüminde aldegid topar $-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ saklaýan oksokislotalara aldegidokislotalar, keton toparyny ($\rangle C=O$) saklaýan kislotalara ketokislotalar diýilýär. Oksotoparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä oksokislotalar α, β, γ toparlara bölünýärler.

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Görnüp duran *–I* we *–M* –effektleri ýüze çykarýan oksotoparyň güýçli elektronoakseptor topar bolanlygy üçin degişli karbon kislotalaryna garanyňda, oksokislotalar güýçli kislotalardyr.

20-nji tablisa

Käbir oksokislotalaryň, olaryň efirleriniň fiziki häsiýetleri we atlary

Formulasy	Ady	Gaýnama temp. ^0C	Ereme temp. ^0C	Agregat ýagdaýy
1	2	3	4	5
	Glioksil kislotasy	-	98	kristallogidrat $(HO)_2CHCOOH$
	Formiluksus kislotasy	Erkin ýagdaýynda alynmadyk		
	Piroüzüm kislotasy	165 (dargaýar)	13,6	reňksiz suwuklyk
	Asetuksus kislotasy	< 100 (dargaýar)	-	reňksiz kristallaşmaýan goýy suwuklyk

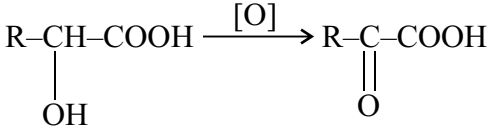
20-nji tablisanyň dowamy

1	2	3	4	5
$CH_3–\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}–CH_2–C–OC_2H_5$	Asetouksus efiri	181	-	reňksiz, ýakymly ysly suwuklyk
$CH_3–\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}–CH_2–CH_2–COOH$	Lewulin kislotasy	246; 154 (15 mm. sim. süt.)	37,2	
$HOOC–CH_2–\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}–CH_2–COOH$	Aseton dikarbon kislotasy	15 (dargaýar)	dar-gaýar	
$HOOC–\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}–CH_2–COOH$	Turşujauk-sus kislota-sy	-	-	dietil, dimetil efirleri bar

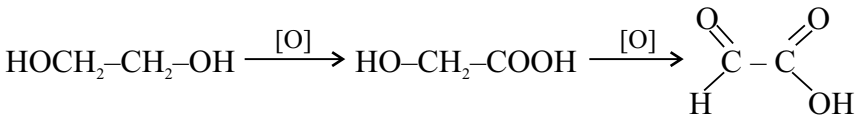
α-oksokislotalar bolsa iň güýçli karbon kislotalary hasap edilýär. 20-nji tablisada käbir oksokislotalarynyň, olaryň efirleriniň fiziki häsiýetleri we atlary getirilendir.

Alnyş usullary. Oksokislotalary almaklygyň häzirki döwürde birnäçe usullary mälimdir. Karboksil we oksotopary girizmekligiň mälim bolan usullarynyň birnäçesi ulanylýar. Meselem, nitriliň üsti bilen hlorly oksobirleşmelerden sintezläp, birlenji spirt toparly ketonspirtleri karboksil topara, birlenji we ikilenji spirt toparly gidroksikislotalary oksotopara çenli okislendirip, uglerodyň bir atomynda iki sany meňzeş galogen saklaýan (gem -digalogenli) karbon kislotalaryny gidroliz edip we ş.m. alyp bolýar.

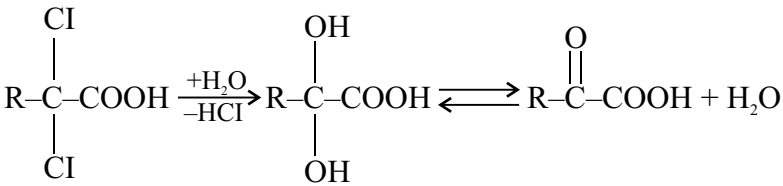
1. α**-**oksokislotalaryny (aldegid- we ketokislotalary) birnäçe usullar bilen alýarlar. Meselem, α, α^1 – digalogenkarbon kislotalaryny gidroliz edip, α gidroksikislotalary okislendirip, asilgalogenidler bilen sianidleri täsirleşdirip, emele gelen α-oksonitrilleri gidroliz edip alýarlar:



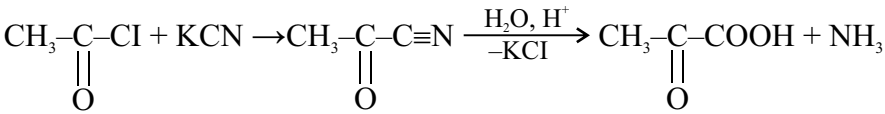
Meselem,



glioksil kislotasy

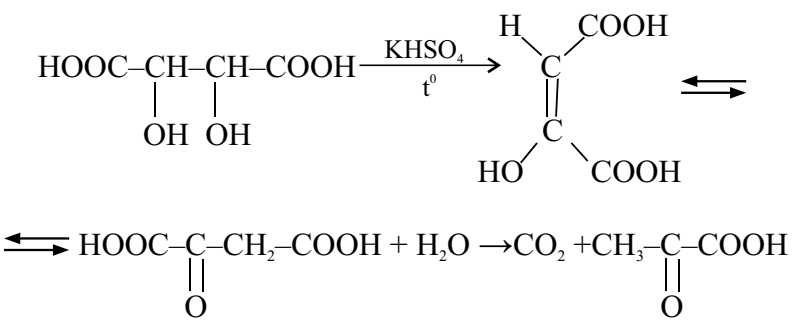


α–ketonkislotalaryň ýönekeý wekili bolan piroüzüm kislotasy nitriliň üstünden alynýar:



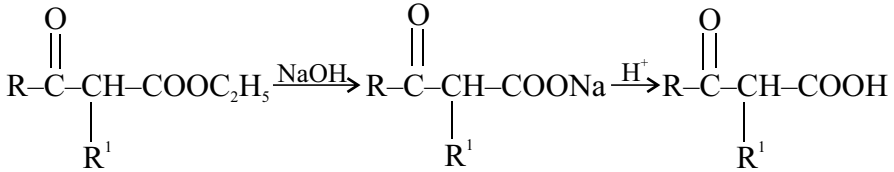
piroüzüm kislotasy

Piroüzüm kislotasyny sintetiki ýol bilen $KHSO_4$ –iň gatnaşmagynda çakyr kislotasyndan hem alýarlar. Bu reaksiýada çakyr kislotasy degidratasiýa sezewar bolup, piroüzüm kislotasyna öwrülýär:



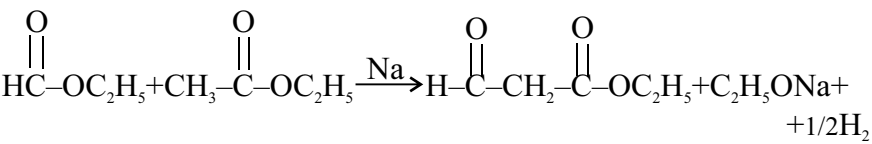
22* – sargyt 146

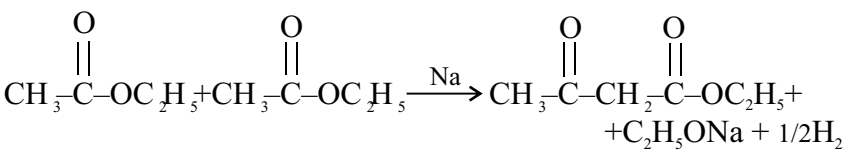
2. *β*-oksokislotalar. *β*-oksokislotalaryň çylşyrymly efirlerini gidrolizläp alnyp bilner:



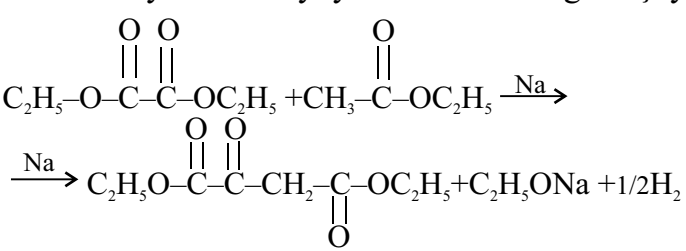
β-oksokislotalar we olaryň duzlary durnuksyz. Şonuň üçin olaryň çylşynymly duzlary ulanylýar.

β-oksokislotalaryň özboluşly alnyş usullarynyň biri Geýterklaýzeniň çylşyrymly efir kondensasiýa reaksiýasydyr. Bu reaksiýada karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirlerine ýa-da iki sany dürli kislotalaryň çylşyrymly efirlerine natriý metalyny (ýa-da natriniň alkogolýatyny) täsir etdirýärler. Reaksiýanyň jemi deňlemelerini şeýle görnüşde aňladyp bolar:

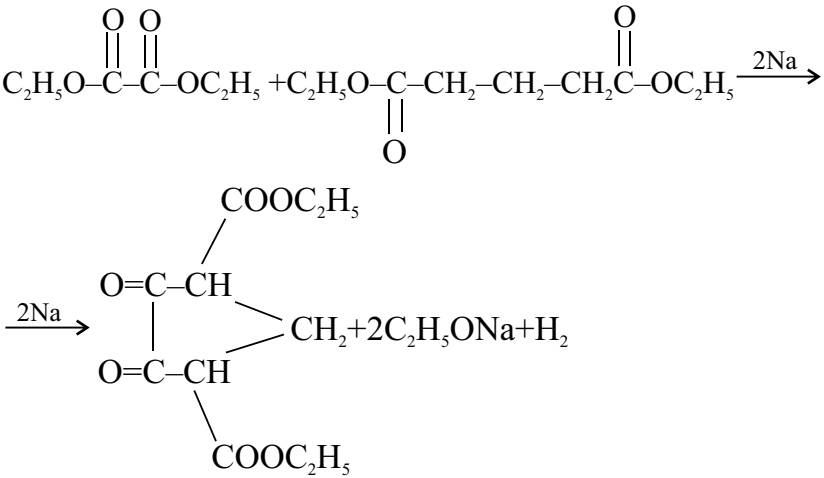




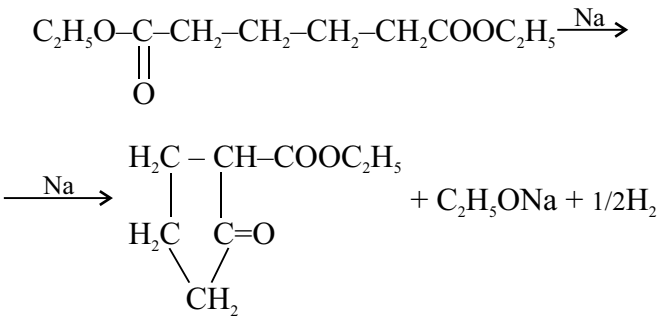
Çylşyrymly efir kondensasiýasyna iki esasly karbon kislotalarynyň efirleri bilen bir esasly karbon kislotalarynyň we iki sany dürli iki esasly kislotalarynyň efirlerini hem gatnaşdyryp bolýar:



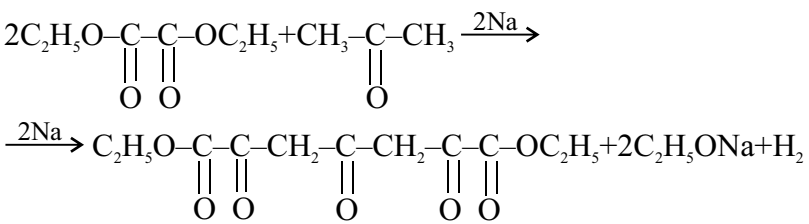
Soňky ýagdaýda halkaly ketonkislotalar emele gelýär (Dikmanyň reaksiýasy):



Uglerod atomlarynyň zynjyry uzyn bolan iki esasly karbon kislotalarynyň efirlerinde kondensasiýa hadysasy molekulanyň öz içinde amala aşýar:



Emele gelen β-ketonkislotalaryň efirleri şol bir wagtyň özünde α-ketonkislotalaryň efirleridir, meselem:



asetonditurşuja kislotasynyň efiri

3. γ we δ-oksokislotalary degişli gidroksikislotalary okislendirip alýarlar. γ –ketonkislotalaryň ýönekeý wekili bolan lewulin kislotasyny ($CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2COOH$) ketonkislotalarynyň efirleriniň natriý önümlerinden alyp bolýar. Lewulin kislotasyny lewulozalary (fruktozalary) we beýleki geksozalary konsentrirlenen duz kislotasy bilen gaýnadyp hem alyp bolýar (Lewulin ady şondan galandyr).

Himiki häsiýetleri

1. α-gidroksikislotalara garanyňda α-okso-kislotalar güýçlüdir. Gyzdyrylanda ornytutulmadyk kislotalara garanda aňsat dekarboksilirlenýärler:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow{t^0} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!\!<_{H} + CO_2$$

α-oksikislotalar nukleofil reagentler bilen reaksiýa girýär. Bular üçin okislenme we konsentrirlenen kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda dekarbonilirleme häsiýetlidir:

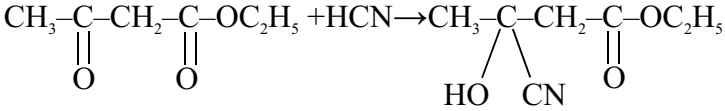
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow{[O]} RCOOH + CO_2$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH \xrightarrow{\text{kons. } H_2SO_4} RCOOH + CO$$

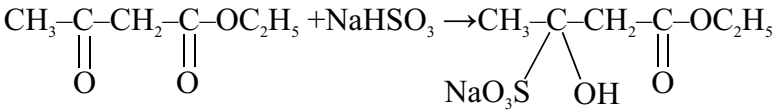
2. α-ýagdaýlarynda C–H ýa-da CH_2 toparlary saklaýan β-ketonkislotalarynyň ähli efirleri tautomer birleşmelerdir. Mysal üçin, asetuksus efiri 2 tautomer görnüşde (keton we ýenol) bolup bilýär we dürli reaksiýalara gatnaşýar.

Keton görnüşiniň reaksiýalary:

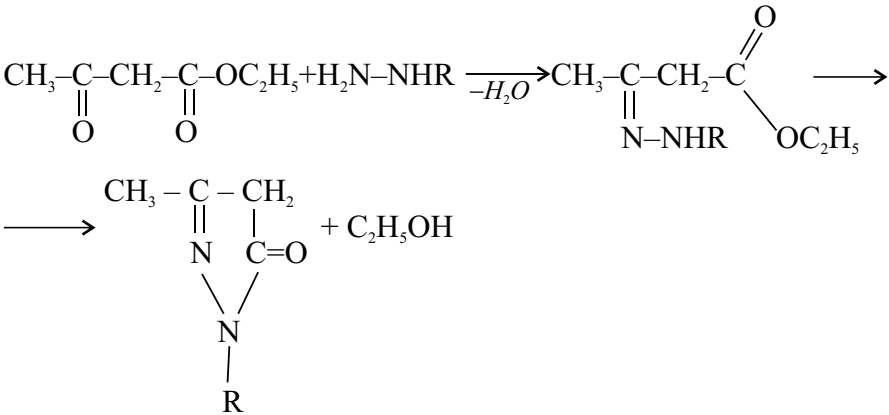
Sinil kislotasynyň asetouksus efirine birleşmegi:



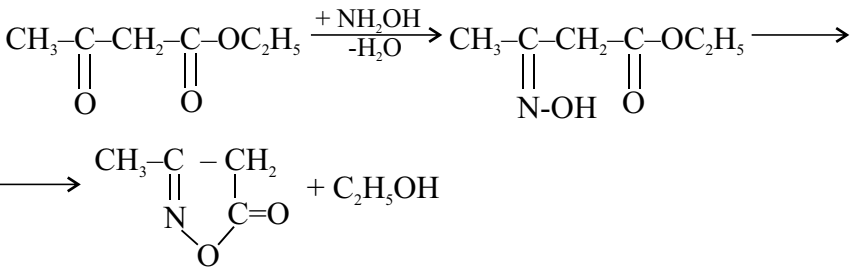
Natriý bisulfitiniň birleşmegi:



Gidrazinleriň we gidroksilaminiň birleşmegi:

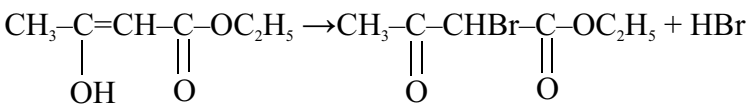


N-metilpirazolon

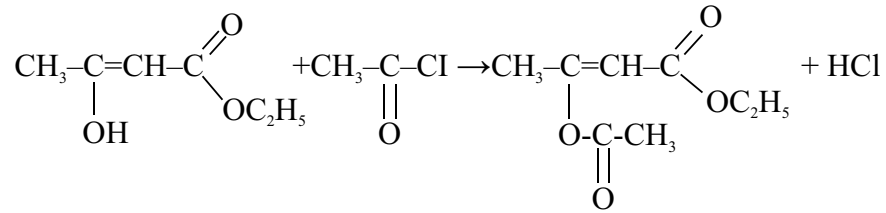


Ýenol görnüşdäki reaksiýalary:

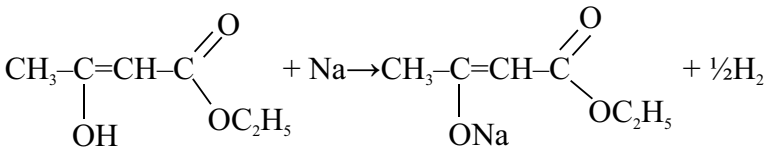
Bromyň birleşmegi:



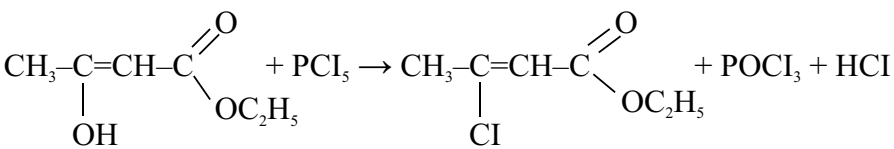
Piridin ergininde karbon kislotalarynyň hlorangidridleri bilen asilirlenmegi:



Natriý metalynyň täsiri:

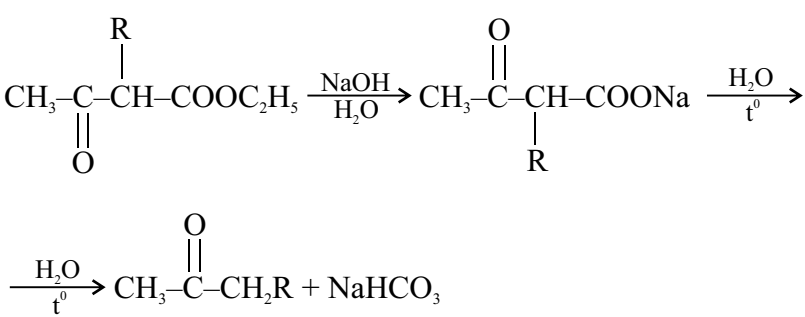


Bäş hlorly fosforyň (PCl_5) täsiri:

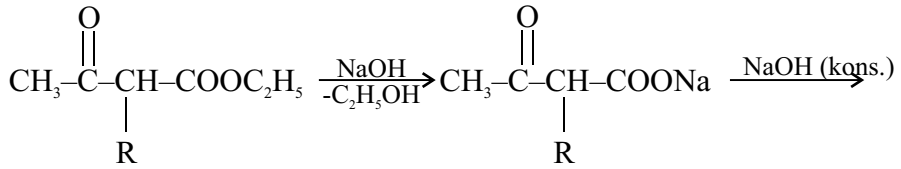


Asetouksus efiri we olaryň C – alkilönümleri adaty β-kislotalaryň häsiýetleri boýunça-da reaksiýalara gatnaşýarlar.

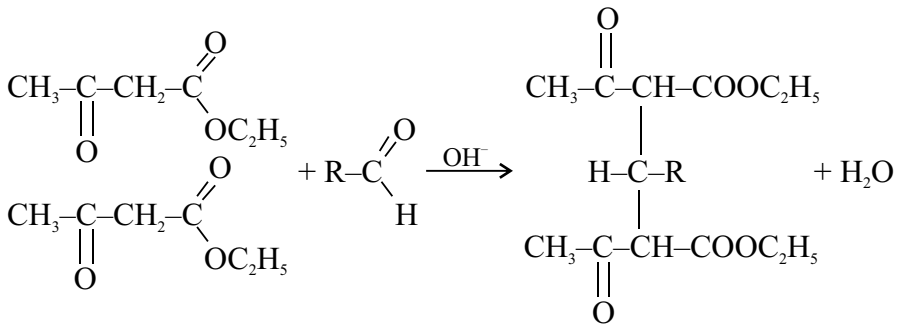
Suw ergininde oruntutujyly asetouksus efiri kislota ýa-da gowşadylan aşgar bilen gidroliz edilende dekarboksilirlenip keton emele gelýär. Asetouksus efiriniň bu reaksiýasyna keton dargamasy diýilýär:



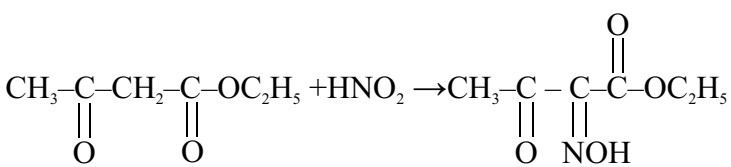
Güýçli aşgarlaryň (pH~5) täsirinde asetouksus efiriniň karbonil we merkezi metilen toparynyň arasyndaky baglanyşyklarda dargama bolup geçýär we karbon kislotalarynyň duzlary emele gelýär:



Şeýle görnüşli dargama kislota dargamasydyr. β –oksokislotalarynyň metilen (-CH_2-) toparynyň hereketjeň wodorod atomlarynda hem reaksiýa geçýär. Meselem, β-oksokislotalarynyň efirleri aldegidler bilen kondensasiýa reaksiýasyna girýärler:

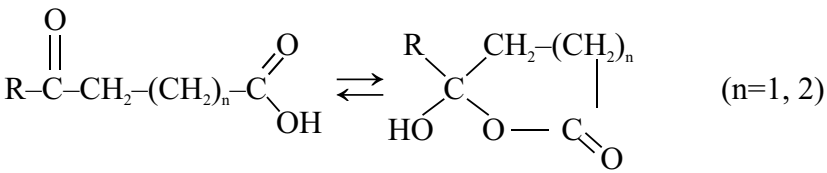


Azotly kislota bilen täsirleşýärler:



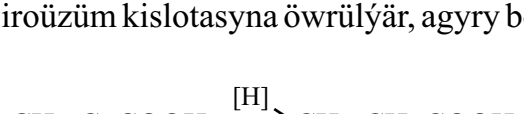
3. γ we δ-oksikislotalarda karbonil we karboksil toparlaryň arasy daş bolanlygy sebäpli, olara karbon kislotalarynyň we kar-

bonil birleşmeleriniň ähli häsiýetleri mahsusdyr. Bir wagtyň özünde karboksil we karbonil toparlaryň birleşmeginden içkimolekulýar halkalaşma bolmagy mümkindir:



(n=1, 2)

Ulanylyşy. Glioksil kislotasy organiki sintezde ulanylýar. Ähmiýetli oksokislotalaryň biri piroüzüm kislotasydyr. Ol bedeniň ähli öýjüklerinde saklanýar. Onuň uly biohimiki ähmiýeti bardyr. Adam bedeni güýçli fiziki zähmete sezewar bolanda (uzak aralyga pyýada ýöremek ýa-da birden ylgamak we ş.m.) myşsalarda agyry döreýär. Kislorod ýetmezçiliginde piroüzüm kislotasy gaýtarylýar we süýt kislotasy emele gelýär, ol bolsa agyry döredýär. Belli bir wagtdan soň süýt kislotasy ýene okislenýär we piroüzüm kislotasyna öwrülýär, agyry bolsa ýitýär:

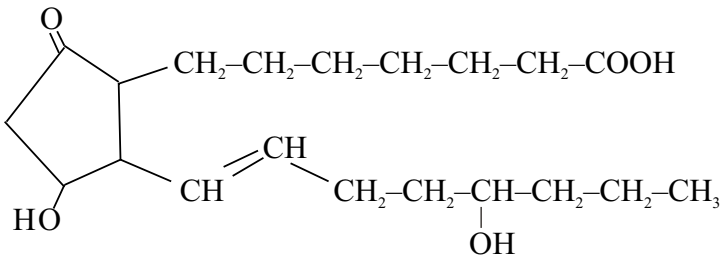


piroüzüm kislotasy süýt kislotasy

Asetouksus efiri (asetouksus kislotasynyň etil efiri) senagat önümidir. Ony organiki sintezde derman serişdelerini (pirazolonlary, akrinin), boýaglary we piridiniň önümlerini almakda ulanýarlar.

Oksokislotalaryň ýokary biologiki işjeň tebigy birleşmeleriniň hataryna *prostaglandinler* girýär.

Prostaglandinleriň düzümine halkalypentan halkasy girýän 20 uglerod atomly doýmadyk gidroksiketokislotalar ýa-da gidroksikislotalardyr. Mysal üçin, prostaglandin E_1 :



Prostaglandiniň gurluşy 1962-nji ýylda kesgitlenildi, onuň ilkinji sintezi 1968-nji ýylda amala aşyryldy.

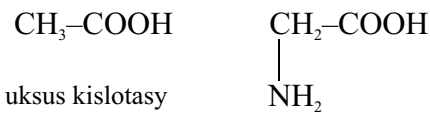
Bioregulýator (biosazlaýjy) hökmünde bedeniň ähli gerek ýerinde yzygiderlikli sintezlenýär. Olar iň gerekli işjeň biogen maddalardyr.

XIX BÖLÜM

AMINOKISLOTALAR

Molekulalarynda amino (-NH_2) we karboksil (-COOH) toparlaryny saklaýan azotly organiki birleşmelere aminokislotalar diýilýär.

Aminokislotalara karbon kislotalarynyň düzümindäki uglewodorod radikalyndaky bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregine aminotopar saklaýan önüm hökmünde-de seredip bolýar. Meselem,



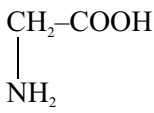
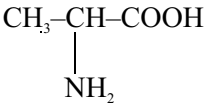
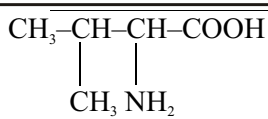
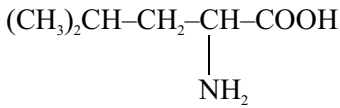
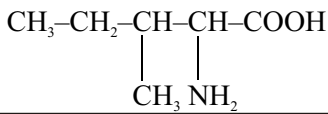
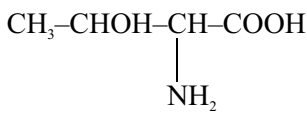
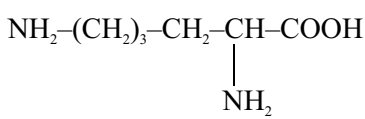
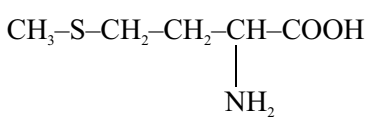
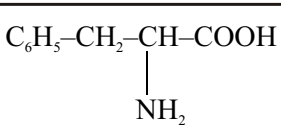
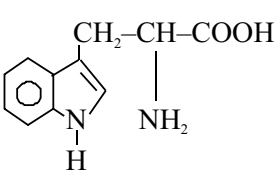
uksus kislotasy — aminouksus kislotasy

Aminokislotalary atlandyrmak üçin degişli kislotalaryň atlarynyň öňüne **amino** sözi goşulýar. Ýöne beloklaryň düzümine girýän aminokislotalaryň taryhy atlary hem ulanylýar. Meselem, aminouksus kislotasyna **glikol** ýa-da glisin, aminopropion kislotasyna **alanin** diýilýär.

Aminotoparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişi boýunça aminokislotalary α, β, γ-we ş.m. toparlara bölýärler. Meselem,

α-aminopropion kislotasy — β-aminopropion kislotasy we ş.m.

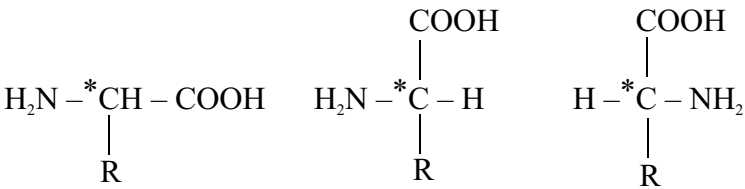
Möhüm α-aminokislotalar hökmünde aşakdakylary görkezmek bolar:

Gurluşy	Ady
	**Glisin** (aminouksus kislotasy)
	**Alanin** (α-aminopropion kislotasy)
	**Walin** (α-aminoizowalerian kislotasy)
	**Leýsin** (α-aminoizokapron kislotasy)
	**Izoleýsin** (β-metil-α-aminowalerian kislotasy)
	**Treonin** (β-oksi-α-aminoýag kislotasy)
	**Lizin** (α, ε-diaminokapron kislotasy)
	**Metionin** (γ-metiltio-α-aminoýag kislotasy
	**Fenilalanin** (β-fenil-α-aminopropion kislotasy)
	**Triptofan** [β-(3-indolil)-α-aminopropion kislotasy]

Fiziki häsiýetleri we molekulalarynyň gurluşy

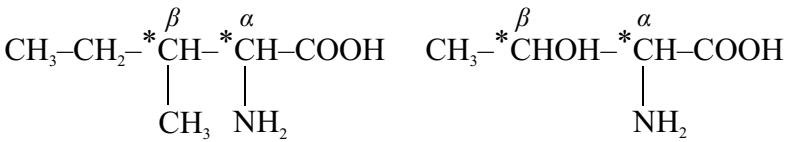
Aminokislotalar organiki eredijilerde kynlyk bilen, emma suwda bolsa aňsat ereýän reňksiz kristal maddalardyr. Olaryň süýji tagamlary we ýokary eremek temperaturalary bardyr.

Aminouksus kislotadan beýlekileriniň ähli asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar, şonuň üçin hem olaryň molekulalary hiraldyr. Olar iki sany optiki işjeň enantiomer we bir optiki işjeň däl rasemat görnüşinde bolup bilýärler:

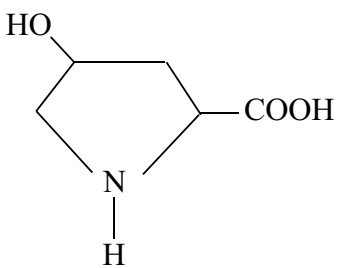


α-aminokislota L- α - aminokislota D- α – aminokislota

Izoleýsin, treonin, 4-gidroksiprolin ýaly α-aminokislotalar iki sany asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar:



izoleýsin treonin

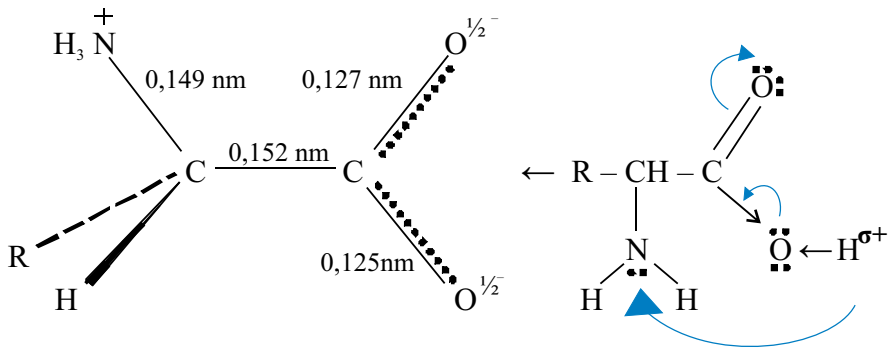


4-gidroksiprolin

Bu aminokislotalaryň hersi dört sany diastereoizomer görnüşinde bolup bilerler, olar iki jübüt enantiomer bolmak bilen, ola-

ryň hersi hem rasemat emele getirýärler. Adam bedeniniň belogyny gurmak üçin ol dört sany stereoizomeriň diňe biri ulanylýar.

α-aminokislotalaryň kristallary rentgen derňewi edilende karboksil toparyň ionlaşan ýagdaýdadygy anyklanyldy, ol bolsa olaryň içki duzlary – betainleri emele getirýändigini görkezýär:



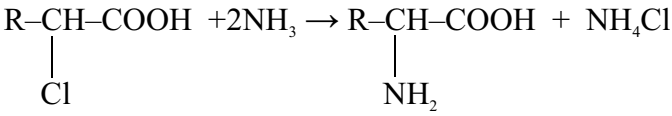
Diaminokarbon we aminodikarbon kislotalar hem içki duz bolan betainleri emele getirýärler. Olarda ikinji amino- ýa-da karboksil toparyň bolmagy, degişlilikde esas we turşy häsiýetleri ýüze çykarýar. Diaminokislotalaryň esaslyk häsiýeti ammiagyňky bilen deňdir, aminokarbon kislotalaryň turşulyk häsiýeti bolsa uksus kislotasynyňkydan ýokarydyr.

Alnyş usullary

1. Aminokislotalary tebigy birleşmelerden we sintetiki ýol bilen alýarlar. Kislotalaryň gatnaşmagynda, beloklar gidroliz edilende α - aminokislotalaryň garyndysy emele gelýär. Şol garyndylardan her bir α - aminokislotany dürli usullar bilen bölüp alýarlar.

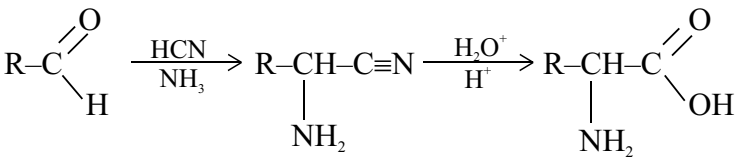
Aminokislotalary almagyň sintetiki ýollary dürli-dürlüdir. Olary almagyň umumy we aýratyn usullary bardyr.

2. Aminokislotalary almagyň sintetiki ýollarynyň biri olaryň α- galogenkarbon kislotalarynyň ammiak bilen reaksiýasydyr. α-galogenkarbon kislotalary aňsat täsirleşýärler:

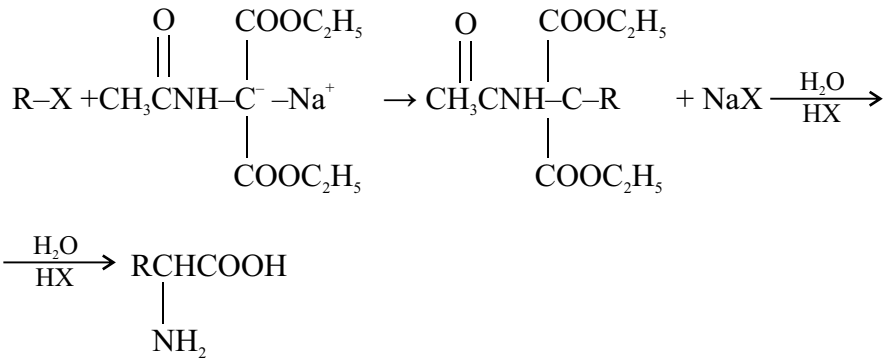


hloruksus kislotasy — α-aminouksus kislotasy

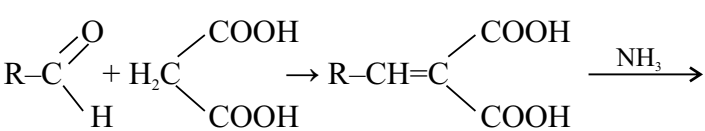
3. Aminokislotalary aldegidlere ammiak bilen sianlywodorod täsir etdirip, emele gelýän önümi bolsa gidroliz edip hem alýarlar (Ştrekker-Zelinskiniň usuly, 1 906).

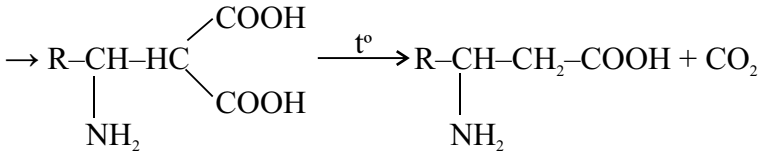


4. Asetilaminomalon efirini galogenuglewodorodlar bilen alkilirleýärler. Netijede emele gelen önümi gidroliz edýärler we dekarboksilirleýärler:

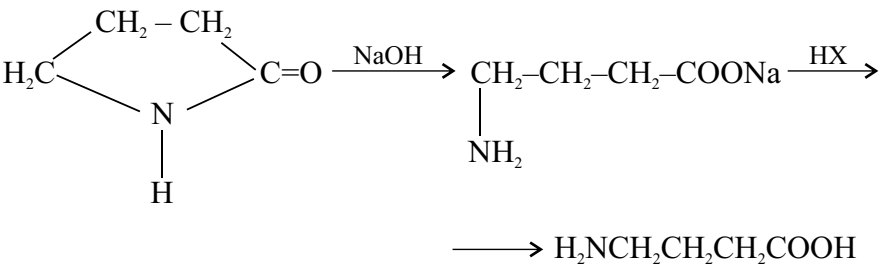


5. *β*-Aminokislotalaryň alnyşy. *α, β*-doýmadyk kislotalara ammiagy birleşdirip, *β*-aminokislotalary alyp bolýar (W.M. Rodionow 1926):

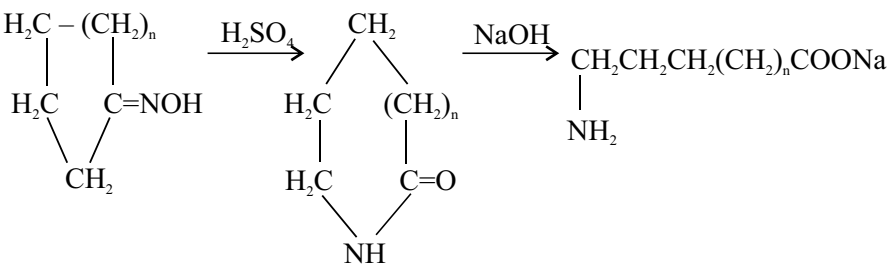




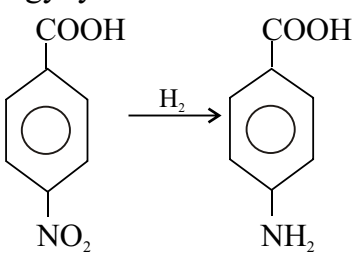
6. *γ* -Aminokislotalaryň alnyşy. *γ* –Butirolaktamlar turşy ýa-da aşgar gurşawda gidroliz edilende *γ* –aminokislotalar emele gelýär:



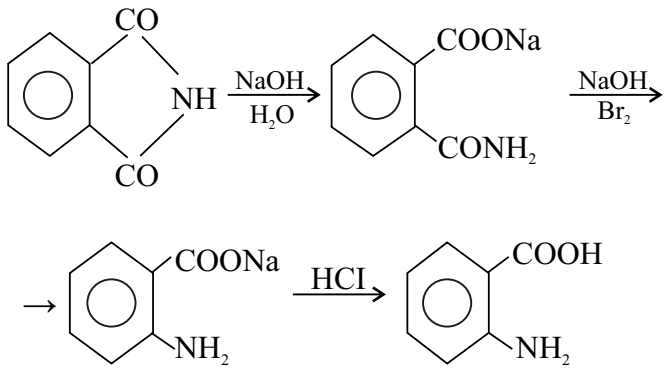
7. *δ, ε*-Aminokislotalaryň alnyşy. Oksimleriň molekulalarynyň täzeden toparlanmasy (Bekman toparlanmasy) netijesinde amidler emele gelýär, olar hem gidroliz edilende *δ, ε*-aminokislotalary almak bolar:



8. Aminoarenkarbon kislotalarynyň alnyşy. Aminokarbon kislotalarynyň adaty alnyş usuly nitroarenkarbon kislotalarynyň gaýtarylmagydyr:



o-Aminobenzoý kislotalaryny almak üçin *o*-dikarbon kislotalaryň imidleriniň bölünmesini (Gofmanyň usuly) ulanýarlar:



o-aminobenzoý kislotasy

Himiki häsiýetleri. Aminokislotalar – bular organiki amfoter birleşmelerdir. Olar molekulalarynda iki sany biri-birine garşy bolan funksional topary, ýagny esas häsiýetini ýüze çykarýan amino– we kislota häsiýetini ýüze çykarýan karboksil topary saklaýarlar.

1. Aminokislotalar esaslar hem-de kislotalar bilen täsirleşýärler:

$$H_2N–CH_2–COOH + HCl \rightarrow [CH_2(NH_3^+) – COOH]Cl^-$$

glisin

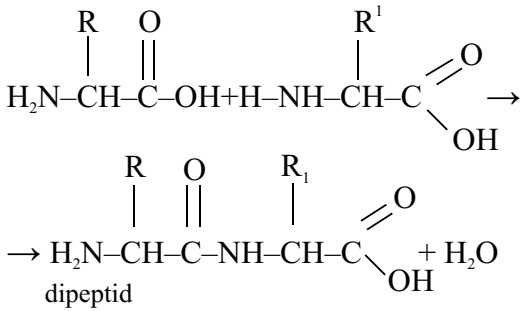
$$H_2N–CH_2–COOH + NaOH \rightarrow H_2N–CH_2–COONa + H_2O$$

2. Aminokislotalar suwda eredilende, olardaky karboksil toparyň wodorod iony aýrylýar. Ol wodorod ion amino topara birleşip, *içki duz* emele getirýär. Ol duzuň molekulasy bipolýar ion görnüşindedir:

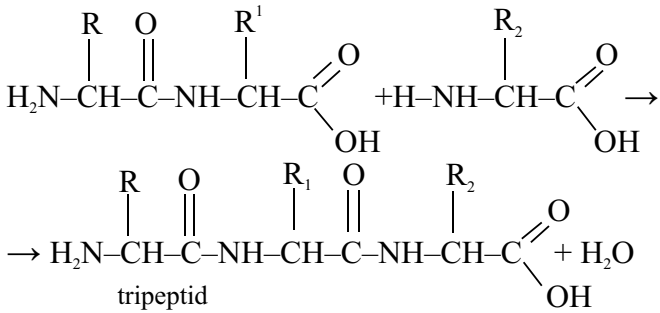
$$H_2N–CH_2COOH \rightarrow H_3N^+ –CH_2COO^-$$

3. Karboksil we aminotoparlaryň bilelikdäki reaksiýalary

a) Aminokislotalaryň özara täsirleşmegi netijesinde, suwuň molekulasy bölünip aýrylýar, netijede peptid baglanyşygy (–CO–NH–) bilen birleşen önümler –*peptidler* emele gelýär:

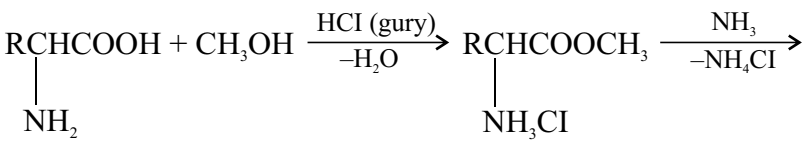


Emele gelen dipeptid aminokislotanyň ýene bir molekulasy bilen birleşip bilýär:

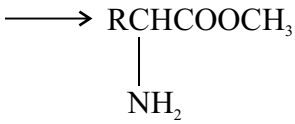


Peptid zynjyrynyň ösmegi dowam edip bilýär, netijede ýokary molekulýar massaly beloklar emele gelýär.

b) **Efirleriň emele gelmegi.** *α*-Aminokislotalar turşy katalizatorlaryň gatnaşmagynda spirtler bilen eterifikasiýa reaksiýasyna girmäge ukyplydyrlar. Netijede gidrohlorid görnüşinde çylşyrymly efirler emele gelýär. Arassa efiri almak üçin bolsa garyndyny gaz görnüşindäki ammiak bilen (ähli maddalar suwsuz bolmalydyr, sebäbi gidroliz geçmegi mümkin) işleýärler:

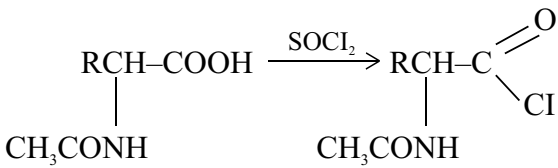


23* – sargyt 146

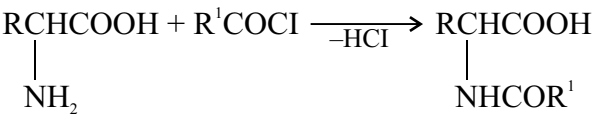


α-aminokislotanyň metil efiri

ç) **Galogenangidridleriň emele gelmegi.** Aminotopary goralan α-Aminokislotalara kükürdiň oksiddihloridi (tionilhlorid $SOCl_2$), ýa-da fosforyň oksidtrihloridi bilen täsir etdirilende, α-aminokislotalaryň hlorangidridleri emele gelýär:

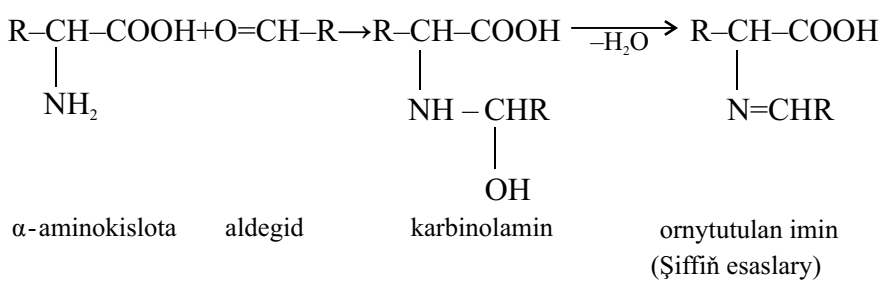


d) **N-asilönümleriň emele gelşi.** Aminokislotalar galogenangidridler ýa-da angidridler bilen asilirlenende N-asilönümler emele gelýär:



N-asilönümler aňsat gidrolizlenýärler, netijede başky aminokislotalar emele gelýär. Şonuň üçin asilirleme reaksiýasy aminotopary goramak üçin giňden ulanylýar.

e) **Şiffiň esaslarynyň emele gelmegi**. α-Aminokislotalaryň aldegidler bilen özara täsirinde karbinolaminleriň emele gelmeginiň üsti bilen ornytutulan iminler (Şiffiň esaslary) emele gelýär:



α-aminokislota aldegid karbinolamin ornytutulan imin (Şiffiň esaslary)

α-Aminokislotalaryň formaldegid bilen özara täsiri netijesinde α-aminokislotalary mukdar taýdan kesgitlemek bolýar, oňa formal titrlemek usuly diýilýär (Serenseniň usuly).

Tebigatdaky ähmiýeti we ulanylyşy

Uzak wagtlap polipeptidleri we beloklary şol bir zat diýip hasaplapdyrlar, ýöne munuň beýle däldigi soňky ylmy açyşlaryň netijesinde subut edildi. Polipeptidlerde aminokislota galyndysy 100-den geçmeýär (olar hem iki topara, ýagny n=1-den 10 çenli pes molekulýar, 10-dan 100 çenli bolsa ýokary molekulýar polipeptidlere bölünýär). Beloklarda aminokislota galyndysy 100-den ýokarydyr.

Aminokislotalaryň ähmiýeti has uludyr, onuň düýp sebäbi hem, olaryň polipeptidleriň we beloklaryň düzümine girmegidir.

Jandarlaryň bedenlerinde geçýän biologiki hadysalarda polipeptidleriň has uly ähmiýeti bardyr. Peptid birleşiginiň beýniň işlemeginde has uly ähmiýetiniň bardygyny alymlar subut etdiler.

Gormon-wazopressin we oksitosin aminokislota galyndysyndan ybaratdyr. Wazopressin gan basyşy ýokarlandyrýar, oksitosin bolsa süýt mäzleri bilen süýt çykarmagy artdyrýar.

Janly bedenlerdäki beloklaryň sintezi üçin esasan α-aminokislotalar gerek. Ony bolsa adam we haýwan dürli beloklary saklaýan iýmitden alýar. Iýmitiň düzümindäki beloklar bedeniň iýmit siňdirilýän böleginde aýry-aýry aminokislotalara dargaýar.

Soňra ol aminokislotalar gana sorulýar we ol ýerde şol beden üçin gerek bolan belok täzeden sintezlenýär. Şeýle maksatlar üçin emeli ýol bilen bölünip alnan ýa-da sintezlenen aminokislotalar hem soňky döwürde giňden ulanylýar. Köpdürli aminokislotalar haýwanlar üçin goşmaça iýmit hökmünde ulanylýar. Aminokislotalaryň önümleri sintetiki-poliamid süýümleri, meselem, kapron süýümini almak üçin ulanylýar.

XX BÖLÜM

BELOKLAR

Beloklar – bular, özaralarynda amid (peptid) baglanyşygy (–CO–NH–) arkaly birleşen aminokislotalaryň galyndylaryndan ybarat bolan, tebigy polimerlerdir. Aminokislotalaryň galyndylaryndan duran, uzyn polimer zynjyrdan başga-da, beloklaryň makromolekulalarynyň düzümine beýleki organiki birleşmeleriň molekulalary hem girip biler.

Beloklar adam we haýwan iýmitiniň esasy düzüm bölegidir. Adama bir günüň dowamynda ortaça 70 g belok gerek bolýar. Iýmit belogynyň esasy çeşmesi oba hojalyk önümleridir. Olara et, süýt, bugdaý, mekgejöwen, tüwi, soýa, nohut, noýba, dürli gök önümler we miweler degişlidir. Beloklaryň köp mukdary balyklarda we deňiz önümlerinde saklanýar.

Beloklaryň köp bölegi 53% ugleroddan, 7% wodoroddan, 23% kisloroddan, 16% azotdan we 1% kükürtden durýar. Käbir beloklar 0,8% golaý fosfor we köp bolmadyk mukdarda demir, mis ýa-da marganes saklaýarlar. Iýmit beloklarynda 16% golaý azot saklanýar, şonuň üçin iýmitde belogyň saklanyşyny kesgitlemek üçin, azody kesgitlemek, alnan netijäni bolsa 6,25 (100/16) köpeltmek ýeterlikdir.

Beloklaryň görnüşleri

Nuklein kislotalary bilen bir hatarda, beloklaryň janly tebigatda uly ähmiýeti bardyr. Beloklar düzümleri boýunça sada beloklara ýa-da proteinlere we çylşyrymly beloklara ýa-da proteidlere bölünýärler. Proteinler turşy gurşawda gidroliz edilende diňe α-aminokislotalar emele gelýär. Proteidleriň gidrolizinde bolsa α-aminokislotalardan başga-da organiki däl we organiki maddalar emele gelýär. Albuminler, globulinler, glutelinler, skleropro-

teinler – bular möhüm proteinlere degişlidir. Proteidler öz gezeginde proteinlerden düzülendirler. Olaryň iň möhümlerine fosfoproteidler, glikoproteidler, hromoproteidler we nukleoproteidler degişlidir.

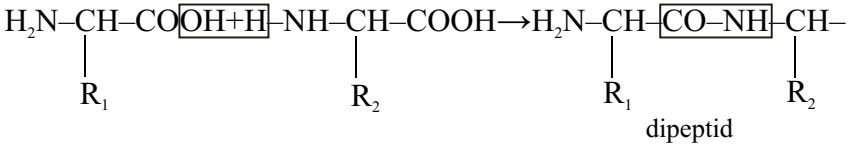
Beloklaryň ýene-de iki görnüşe bölünişi bar, olaryň biri *fibrilýar*, beýlekisi *globulýar* (ýa-da korpuskulýar) beloklardyr. Fibrilýar beloklar suwda eremeýärler, olaryň molekulalary sapak ýaly süýündirilendir, meselem, ýüpegiň fibroini, saçyň keratini. Olar organizmiň dürli dokumalarynda gurluşyk materialy hökmünde hereket edýärler. Globulýar beloklaryň molekulalary ýumak görnüşinde bolýar. Globulýar beloklar suwda ereýärler. Olara ýumurtga belogynyň albumini, plazmanyň beloklary, kazein degişlidir.

Beloklaryň düzümi we häsiýetleri

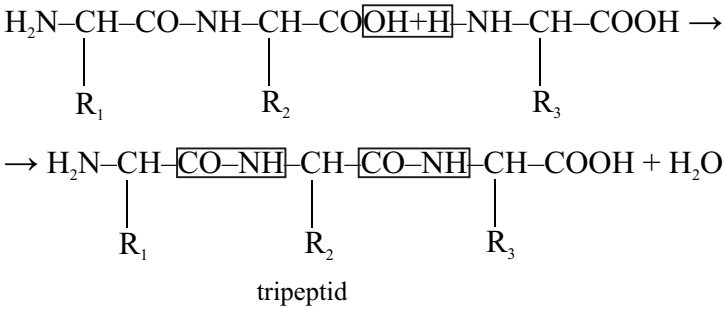
Beloklar α-aminokislotalaryň galyndylaryndan ybarat bolan birleşmelerdir. Olar molekulalarynda 100 gowrak aminokislota galyndylaryny saklaýarlar. Beloklaryň molekulýar massalary 5-10 müňden 1 milliona çenli we ondan hem ýokary ýetýär. Olaryň käbirleriniň molekulýar massalary uly däldir, meselem, insulin gormonynyň molekulýar massasy 6500 deň, gripp wirusynyň belogynyňky – 320 000 000, ýumurtga belogy bolan albumiňki – 45 800, gemoglobiniňki – 63 000, myşsadaky mioglobiniňki – 17 200, kazein belogynyňky – 375 000 deňdir.

Beloklaryň aminokislota düzümini kesgitlemek üçin, olary turşy gurşawda gidrolize sezewar edýärler. Gidroliz netijesinde α-aminokislotalaryň garyndysy emele gelýär, ondan hem aminokislotalar y özbaşdak bölüp almak bolar. Aminokislota garyndysy derňelende, häzirki wagtda esasan hromatografiýa usullaryndan peýdalanýarlar ýa-da ýörite abzallary ulanýarlar.

Peptid ýa-da belok molekulasyny, peptid (amid) baglanyşygyny emele getirmek bilen geçýän, α-aminokislotalaryň polikondensasiýasynyň önümi hökmünde şeýle şekillendirip bolar:

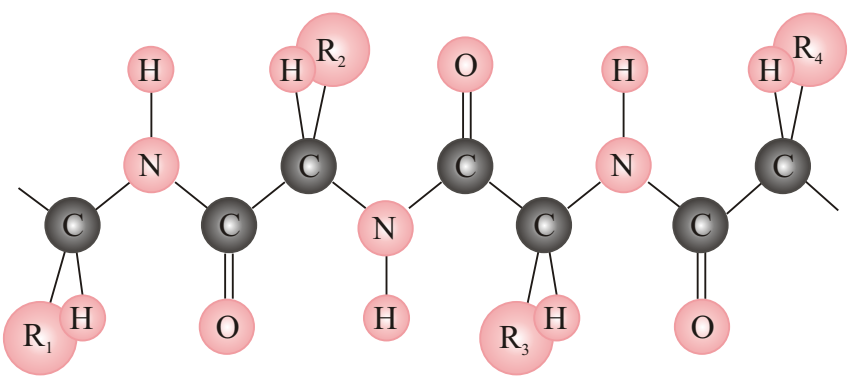


Emele gelen dipeptid aminokislotanyň ýene bir molekulasy bilen täsirleşmä girip bilýär:



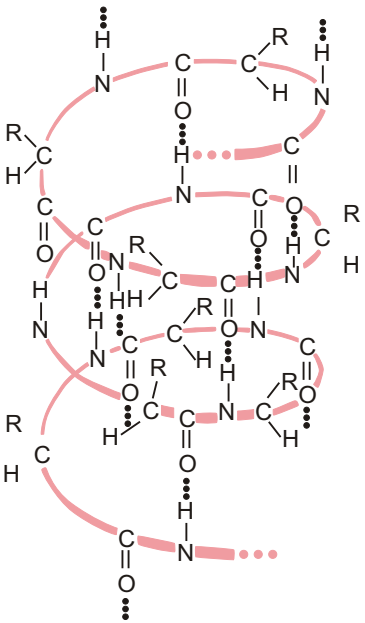
Beloklarda polipeptid zynjyry dört gurluşy emele getirýär.

Takyk yzygiderlilikde aminokislotalaryň polipeptid zynjyryny emele getirmeginden beloklaryň birlenji gurluşy emele gelýär *(18-nji surat)*:

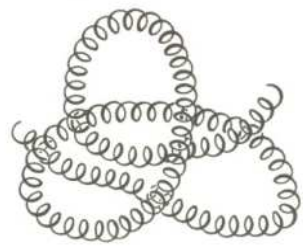


18-nji surat. Belok molekulasynyň birlenji gurluşyna mysal.

NH we CO toparlaryň arasynda wodorod baglanyşygy emele gelýär. Netijede giňişlikde zynjyryň aýlanmagy bolup geçýär we beloklaryň ikilenji gurluşy emele gelýär *(19-njy surat)*:



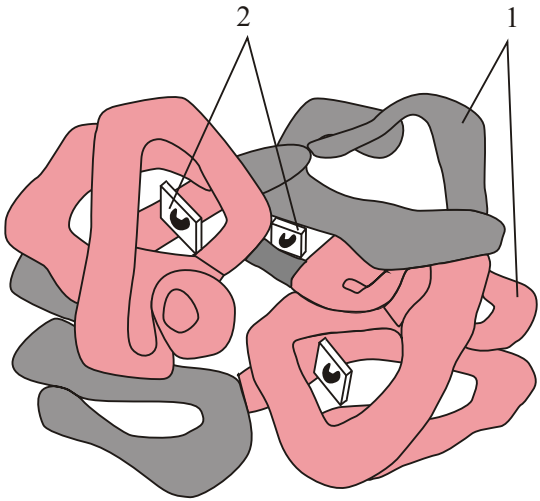
19-njy surat. Belok molekulasynyň ikilenji gurluşyna mysal.



20-nji surat. Belok molekulasynyň üçülenji gurluşyna mysal.

Polipeptid zynjyr giňişlikde aýlawly spiral görnüşinde beloklaryň **üçülenji** gurluşyny emele getirýär *(20-nji surat)*. Aminokislotalarda birnäçe funksional toparlar (– OH, – COOH, – NH_2, – SH) bar. Ol funksional toparlar **üçülenji** gurluşy emele getirmäge mümkinçilik döredýärler. Meselem, kükürt atomlarynyň arasynda disulfid köprüjigi (– S– S–), karboksil we gidroksil toparlaryň arasynda – COOR çylşyrymly efir köprüjigi, karboksil we amino toparlaryň arasynda duz köprüjigi emele gelýär. Bu gurluş üçin wodorod baglanyşygy hem häsiýetlidir. Üçülenji gurluş beloklaryň giňişlikde emele gelşiniň iň ýokary görnüşidir.

Şeýle-de käbir beloklaryň (meselem, gemoglobiniň) **dördülenji** gurluşy bardyr *(21-nji surat)*.



21-nji surat. Belok (gemoglobin) molekulasynyň dördülenji gurluşyna mysal. 1-polipeptid zynjyrlar; 2- gemiň toparlary (ganyň porfirini).

Gemoglobin dört sany belokdan emele gelen makromolekuladyr. Edil, gemoglobiniň şeýle gurluşy netijesinde, ol kislorody özüne birleşdirip, ony bedeniň ähli künjegine gatnadýar.

Himiki häsiýetleri

1. Beloklar kislotalaryň, esaslaryň, etanolyň, asetonyň, moçewinanyň täsirlerinde, gyzdyrylanda, silkelenende, ýokary basyşda, rentgen ýa-da ultramelewşe şöhleler arkaly şöhlelendirilende öz häsiýetlerini üýtgedýärler (denaturasiýa). Denaturasiýa netijesinde belogyň düzümindäki molekulalaryň umumy sany saklanýar, ýöne molekulanyň içindäki baglanyşyklar üzülýär, ol bolsa peptid baglanyşyklarynyň ýerleşýän ýerleriniň üýtgemegine getirýär, netijede belogyň häsiýeti hem üýtgeýär, meselem ýumurtga bişirilende we ş.m.

2. Beloklaryň gyzdyrylmagy, olaryň koagulýasiýasyna ýagny, ilki bilen olaryň denaturasiýa sezewar bolmagyna, soň bolsa olaryň çökmegine alyp barýar. Koagulýasiýa erginiň pH ululygyna we erginde bar bolan duzlaryň konsentrasiýasyna baglylykda 60^0C temperaturada amala aşýar.

3. Beloklar dürli görnüşde bolan himiki birleşmeler – bitarap duzlar, agyr metallaryň duzlary, alkaloidler, käbir reňkler, mineral kislotalar arkaly çökdürilýär.

4. Beloklar üçin birnäçe reňkli reaksiýalar mälimdir.

a) **Biuret reaksiýasy.** Peptid baglanyşygyny saklaýan ähli birleşmeler aşgar erginlerinde misiň (II) duzy bilen melewşe reňk berýärler. Şeýle reaksiýa **biuret reaksiýasy** diýilýär. Biuret reaksiýasyny moçewina we oksamid hem berýär.

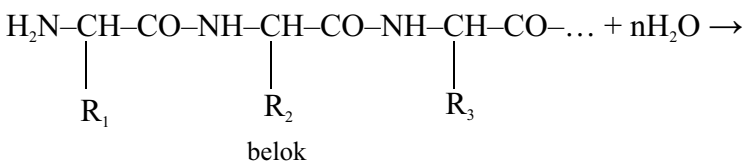
b) **Ksantoprotein reaksiýasy.** Beloklardaky aromatiki aminokislotalary – tirozini, triptofany, fenilalanini, tirozini we ş.m. açmaklyga mümkinçilik berýär. Aromatiki aminokislota galyndysyny saklaýan beloklar konsentrirlenen azot kilotasy bilen sary reňk berýärler, eger-de ammiak gatnaşdyrsaň doýgun sary reňke öwrülýär. Bu reaksiýa fenilalan· iniň we tiroziniň galyndylarynyň nitrolanmagy bilen baglydyr.

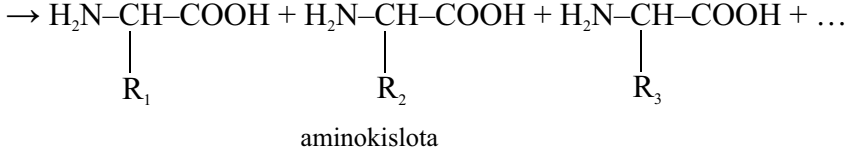
ç) **Millonyň reaksiýasy.** Beloklara $Hg(NO_3)_2 + HNO_2 + HNO_3$ täsir etdirilende sary-goňur reňk emele gelýär. Ol tirozinde fenol toparynyň bardygyna şaýatlyk edýär.

d) Beloklar gurşunyň duzlarynyň gatnaşmagynda, aşgar bilen gyzdyrylanda gara çökündini (PbS) emele getirýär. Ol bolsa belogyň düzüminde kükürt saklaýan aminokislotalaryň bardygyna şaýatlyk edýär.

e) Sistein galyndysyny saklaýan beloklar ammiak ergininde natriniň nitroprussidi bilen täsirleşip gyzyl reňkli önüm emele getirýärler.

5. Beloklaryň gidrolizi. Beloklar turşy ýa-da aşgar erginlerde gyzdyrlanda aminokislotalary emele getirýärler. Gidroliz önümlerini derňew edip, beloklaryň mukdar düzümini kesgitläp bolýar. Beloklaryň gidroliz reaksiýasyny umumy görnüşde şeýle görkezmek bolýar:





aminokislota

Beloklaryň bedendäki öwrülişigi. Beloklaryň ägirt uly biologiki ähmiýeti bardyr. Janly bedenlerde beloklaryň ýerine ýetirýän esasy ähmiýetine seredip geçeliň.

1. Jandarlaryň bedenlerindäki geçýän ähli himiki reaksiýalar biokatalizator bolan fermentleriň gatnaşmagynda amala aşýar. Ähli belli bolan fermentler belok molekulalarydyr. Beloklar örän güýçli katalizatorlardyr. Olar reaksiýalary millionlarça esse çaltlandyrýarlar. Her bir reaksiýanyň ýeke täk fermenti bardyr.

2. Käbir beloklar ulag bolup hyzmat edýärler. Meselem, ganyň düzüminde bolan gemoglobin öýjüklere kislorod gatnadýar, gemoglobin bolsa beden etinde kislorod ýygnaýar.

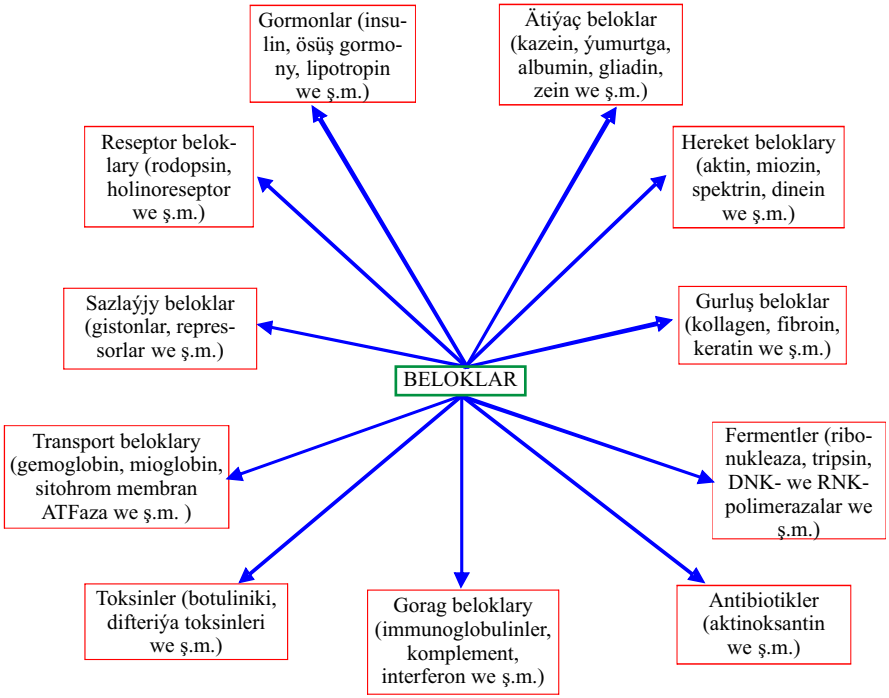
3. Beloklar öýjükleriň gurluşyk enjamydyr. Olardan birnäçe öýjükler gurlandyr.

4. Bedeniň immun (goranyş) ulgamynda beloklaryň roly has uludyr. Wiruslary, bakteriýalary, daşardan düşen keseki öýjükleri tanaýan we özüne birleşdirip ýok edýän ýörite beloklar (antitelalar) bardyr. Sanap geçen beloklarymyzyň ýerine ýetirýän işlerinden görnüşi ýaly, her bir beden üçin olaryň bolmagy hökmanydyr. Şonuň üçin beloklar iýmitimiziň esasy düzüm bölegi bolup galýar.

Beloklaryň biologik funksiýalaryny aşakdaky 6-njy çyzgyda görkezmek bolar.

Beloklar aşgazanda aminokislotalara dargaýarlar, emele gelen aminokislotalar gana goşulup, şol ýerde her bir beden üçin gerek bolan beloklar täzeden sintezlenýär. Käbir aminokislotalary beden sintezlemeýär we olar iýmit bilen taýýar görnüşinde bedene düşýär. Şeýle aminokislotalara ***çalşyp bolmaýan aminokislotalar*** diýilýär. Olar jemi sekiz sanydyr, ýöne bedene baglylykda olaryň sany köpelip, hem azalyp bilýär. Çalşyp bolmaýan sekiz sany aminokislotalar şu aşakdakylardyr: *triptofan, leýsin, izoleýsin, walin, treonin, lizin, metionin we fenilalanin*. Bu

6-njy çyzgy. Beloklaryň biologiki funksiýalary.



aminokislotalaryň ýetmezçiligi ösüşiň kesilmegine, janly bedenleriň heläk bolmagyna getirýär.

Iýmit önümleri, şol sanda belok saklaýanlar uzak wagtlap gyzdyrylyp zyýansyzlandyrylýarlar.Şunlukda köpsanly bakteriýalar ölýärler, beloklar bolsa, koagulirlenýärler ýa-da denatrirlenýärler. Denaturirlenen beloklar ýeňil özleşdirilýär.

Ag^{+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} we Pb^{2+} ionlary saklaýan duzlar adam üçin örän zäherlidir. Olara garşy göreşýän belok bolsa albumindir, ol bu duzlary çökdürýär. Albumin pikrin, fosforwolfram we üçhloruksus kislotalaryny hem çökdürýär.

Pikrin kislotasy we tannin ýanyklar üçin ulanylýan erginleriň we melhemleriň düzümine girýärler. Olar plazma belogyny çökdürýärler we ýanygyň üst gatlagynda gorag örtügini emele getirýärler. Käbir beloklar reňkler arkaly çökdürilýär we olar bilen reňkli kompleksleri emele getirýärler. Bu reaksiýalar gistologiki

we bakteriologiki barlaglarynda ulanylýar. Reňkler, meselem gensian melewşe netijeli bakterisid serişdesi hökmünde ulanylýar. Olar dokumalara zyýan bermezden bakteriýalaryň beloklaryny çökdürýärler. Formaldegid hem bakterisid we beloklary çökdüriji häsiýetleri bilen dokumalaryň dargamagynyň öňüni almakda ulanylýar.

Immun reaksiýalar, ýagny antigenler bilen antitelalaryň aralaryndaky reaksiýalar, ol ýa-da beýleki keseliň döremegine haýsy mikroorganizmleriň sebäp bolýändygyny kesgitlemek üçin ulanylýar.

Beloklary sintezlemek meselesi. Insulin belogynyň alnyşy we ulanylyşy.

Emeli ýol bilen belok almak meselesi XIX asyrda, haçanda olaryň peptid baglanyşygy arkaly α-aminokislotalardan durandygy mälim bolandan soň ýüze çykdy. 1903-1907-nji ýyllarda nemes himigi E. Fişer glisin bilen leýsinden oligopeptidleri almagy başardy. **Birlenji** gurluşy subut edilen **ilkinji** belok insulin gormonydyr (1955ý). Ol ýönekeý belok bolup, iki sany polipeptid zynjyryndan ybaratdyr. Bir zynjyr 21 aminokislota galyndysyny, beýlekisi bolsa 30 galyndyny saklaýar. Şu zynjyrlaryň biriniň sintezi üçin 89 reaksiýa, beýlekisi üçin bolsa, 138 reaksiýa gerek bolupdyr. Jandarlaryň bedeninde bu reaksiýalar gaty çalt geçýär.

XXI BÖLÜM

GETEROHALKALY BIRLEŞMELER

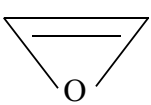
Uglerod atomlary bilen bir hatarda beýleki elementleriň atomlaryny saklaýan halkaly birleşmelere geterohalkaly birleşmeler diýilýär.

Geterohalkaly birleşmeleriň molekulalarynda has köp duş gelýän elementlere azot, kislorod we kükürt atomlary degişlidir. Bu birleşmeler tebigatda giňden ýaýrandyr. Olar witaminleriň, alkaloidleriň (nikotin, kofein, morfin, kokain we ş.m.), pigmentleriň (gemoglobin, hlorofill), antibiotikleriň hem-de nuklein kislotalaryň düzümine girýärler. Şonuň üçin hem geterohalkaly birleşmeleriň biologiýada, lukmançylykda, oba hojalygynda ähmiýeti uludyr.

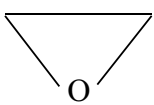
Geterohalkaly birleşmeler, halkanyň düzümine girýän geteroatomyň tebigatyna (azot-, kükürt ýa-da kislorod saklaýan geterohalkaly birleşmeler), halkadaky geteroatomlaryň sanyna, halkanyň sanyna (monohalkaly, bihalkaly we ş.m.) we halkadaky atomlaryň sanyna görä birnäçe toparlara bölünýärler.

Olaryň käbirlerine mysallar getireliň:

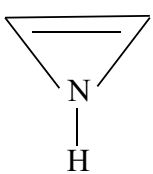
a) Üç ülüşli (doýan we doýmadyk) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



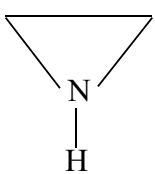
oksiren,
oksahalkalypropen



oksiran,
etilenoksid

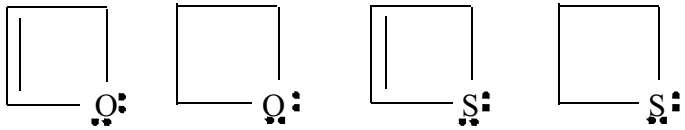


azirin,
azahalkalypropen



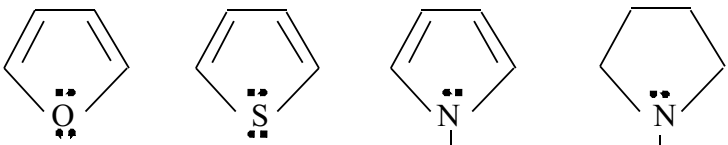
aziridin,
etilenimin

b) Dört ülüşli (doýan, doýmadyk) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



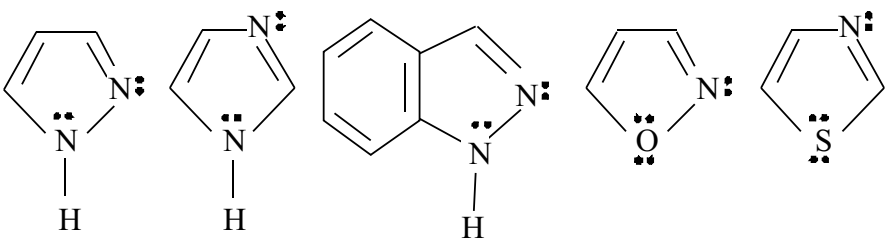
oksetin oksetan tietin tietan

ç) Bäş ülüşli (doýan, doýmadyk, aromatiki) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



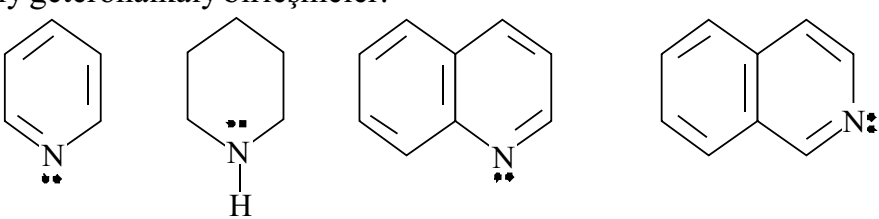
furan tiofen pirrol pirrolidin

d) Bäş ülüşli (doýan, doýmadyk, aromatiki) iki geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



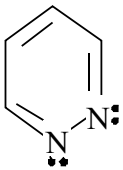
pirazol imidazol indazol 1,2-oksazol, 1,3-tiazol,
1,2-diazol 1,3-diazol izoksazol tiazol

e) Alty ülüşli (doýan, doýmadyk, aromatiki) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:

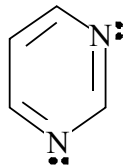


piridin piperidin hinolin izohinolin

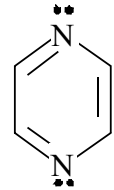
ä) Alty ülüşli (doýan, doýmadyk, aromatiki) iki geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



piridazin,
1,2-diazin



pirimidin,
1,3-diazin



pirazin,
1,4-diazin

21.1. Bäş ülüşli bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler

Fiziki häsiýetleri we gurluşlary. Pirrol, furan, tiofen we olaryň ýönekeý önümleri ýakymly ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Pirrolyň gaýnamak temperaturasy 131ºC, ol suwda düýbünden eremeýär, howada çalt garalýar. Furan gaýnamak temperaturasy 32ºC bolan reňksiz suwuklyk. Tiofeniň gaýnamak temperaturasy 84ºC deňdir.

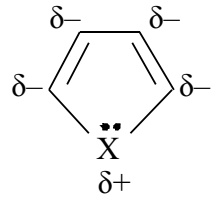
Olaryň molekulalaryndaky uglerod atomlary we azot atomy sp^2- gibrid ýagdaýyndadyr. Uglerod atomlaryndaky gibrid däl orbitallardaky 4 elektron we geteroatomdaky gibrid däl orbitallardaky 2 elektron aromatiki π -elektron sistemany emele getirýärler. Başgaça aýdanymyzda aromatiki uglewodorodlaryň häsiýetleri ýaly häsiýetleri ýüze çykarýarlar. Ýüze çykarýan aromatiki häsiýetleriniň ýokarlanyşy boýunça olary aşakdaky tertipde ýerleşdirmek bolar:

tiofen > pirrol > furan

Geteroatomyň bölünmedik jübüt elektrony bar, ol elektronodonor hökmünde hereket edýär, halkanyň uglerod atomlarynda π –elektron dykyzlyk ýokarlanýar.

Pirrol, furan we tiofen elektronodonor birleşmelerdir, olaryň ionlaşma energiýalary (degişlilikde 8, 2 eW, 8,9 eW, 9,0 eW) benzolyňka garanyňda (9,24 eW) az. Pirrolyň, furanyň we tiofeniň

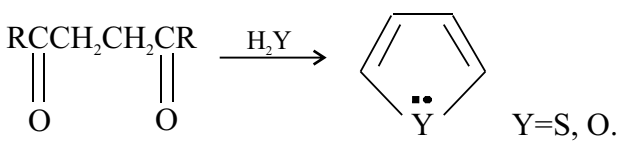
molekulalaryndaky baglanyşyklaryň uzynlyklary dartyşan (sopr-ýažen) ýagdaýyň emele gelendigine şaýatlyk edýärler. Sebäbi baglanyşygyň uzynlyklary adatydaky-dan gysga (C–C uzynlygy 0,154 nm, C–N 0,145-0,147 nm, C–O 0,140-0,142 nm, C–S 0,18 nm), ýöne ikili baglanyşygyňkydan (C=C 0,134 nm) uzyn.



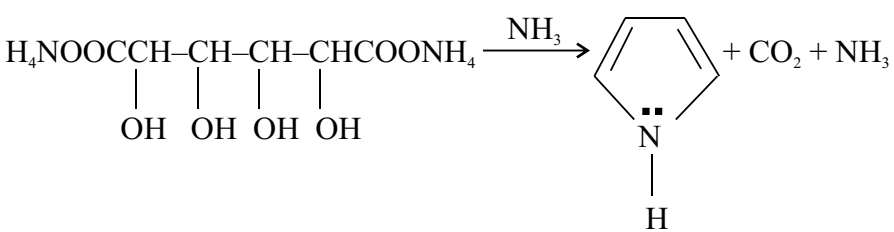
Alnyş usullary

Pirroly, furany we tiofeni käbir tebigy önümleri gaýtadan işläp alýarlar, meselem, olar daş kömürde saklanýarlar, pirroly käbir beloklary gury kowgy edip alýarlar we ş.m. Olaryň sintetiki alnyş usullary hem bar.

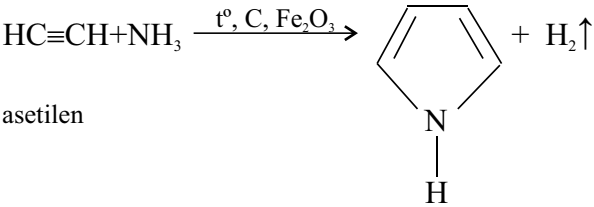
1. 1,4-dikarbonil birleşmelerden alnyşy. Dikarbonil birleşmeler nukleofil reagentler bilen özara täsirleşende bäş ülüşli geterohalkaly birleşmeleri alyp bolýar:



2. Aýratyn usullar arkaly alnyşy. Aldogeksozalar okislenende şekerli kislotalaryň ammoniý duzlary emele gelýär. Şol ammoniý duzlar hem gyzdyrylanda pirrol alynýar:



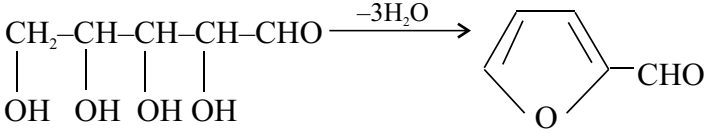
Pirroly ammiak bilen asetilenden hem alýarlar:



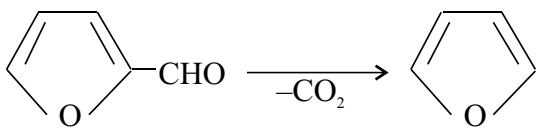
asetilen

pirrol

Aldopentozalar turşy gurşawda halkaly önüm bolan furfurol (furan aldegidini) emele getirýärler. Furfuroldan bolsa furany almak bolar:

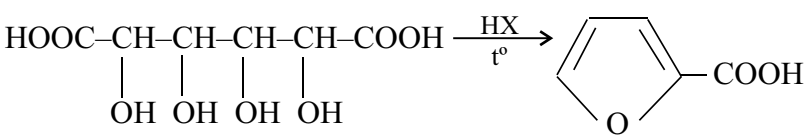


furfurol

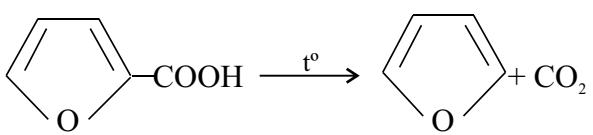


Şonuň üçin furfurol furany we onuň önümlerini almakda çig mal bolup durýar.

Furany almagyň ýene-de bir usuly, ol hem 2-furankarbon kislotanyň dekarboksilirlenmegidir. Ol kislota öz gezeginde şeker kislotalarynyň halkalaşmagyndan emele gelýär:

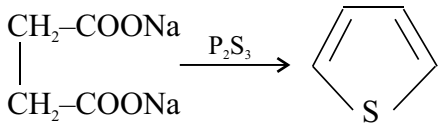


2-furankarbon kislota



24* – sargyt 146

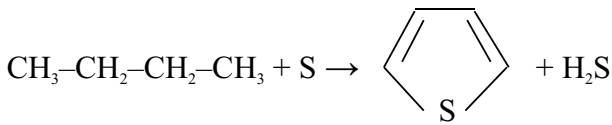
Ýantar kislotasynyň natriý duzuna üçkükürtli fosfory täsir etdirip tiofeni almak bolar:



tiofen

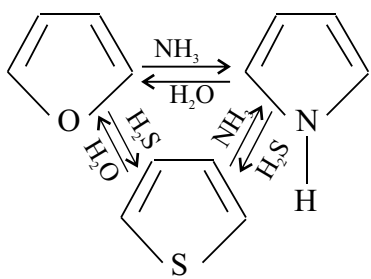
Tiofeni daş kömürden hem alýarlar.

Tiofeni almagyň senagat usullarynyň biri butany kükürdiň buglary bilen täsir etdirmeklikdir:



3. Özara öwrülişik reaksiýasy (Ý.K.Ýuryýewiň reaksiýasy, 1936 ý.).

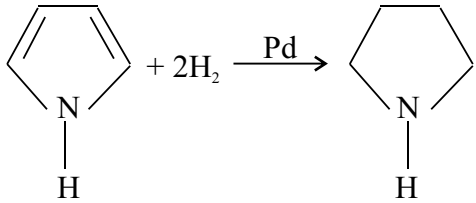
Al_2O_3-niň katalizator bolup gatnaşmagynda, 400-500ºC temperaturada furan ammiak bilen täsirleşip pirroly, pirrol kükürtwodorod bilen tiofeni, tiofen hem suw bilen täsirleşip furany emele getirýär. Bu öwrülişmeler başgaça hem bolup biler:



Himiki häsiýetleri we ulanylyşy

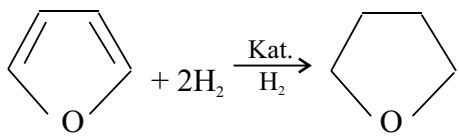
1. Pirrola, furana we tiofene degişli bolan umumy reaksiýalar.

a) Gidrirleme reaksiýasy. Gidrirleme reaksiýasy adaty katalizatorlaryň (Pt, Ni, Pd) gatnaşmagynda, gyzdyrylanda we basyşda amala aşyrylýar. Pirrol gidrirlenende tetragidroönüm bolan pirrolidin alynýar:

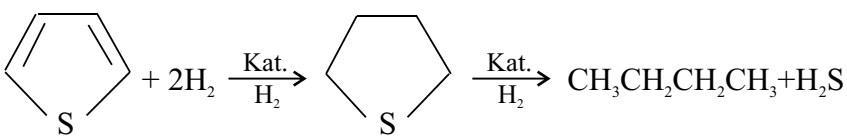


pirrol pirrolidin

Furan gidrirlenende tetragidrofurany, tiofen bolsa tetragidrotiofeni emele getirýär. Käýagdaýlarda tiofeniň halkasynyň açylmagy hem bolup geçýär, netijede uglewodorod bilen kükürtwodorod emele gelýär:



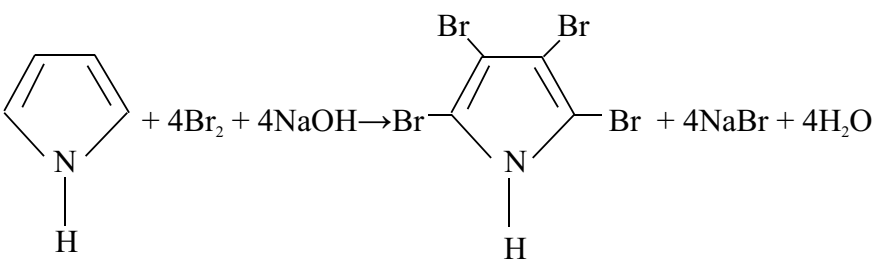
furan tetragidrofuran



tiofen tetragidrotiofen

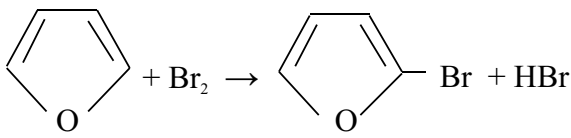
2. Dürli elektrofil reagentler bilen täsiri

a) Galogenleme. Pirrolyň galogenlemegi (bromlamak we ýodlamak) aşgar gurşawda amala aşyrylýar, netijede tetragalogenpirrol emele gelýär:



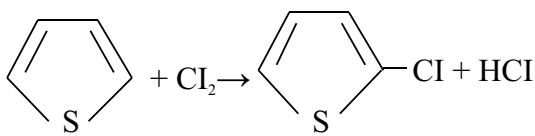
pirrol 2,3,4,5-tetrabrompirrol

Furanyň aromatiki häsiýeti pirrola we tiofene garanda gowşak ýüze çykýar. Ol kislorod atomynyň elektrootrisatellik häsiýetiniň ýokarylygy bilen düşündirilýär. Netijede halkada π-elektron dykyzlygyň deň paýlanylmagynyň derejesi peselýär. Ýöne furanda şol bir wagtyň özünde elektrofil oruntutma reaksiýasy aňsat geçýär. Oruntutujy ýokary elektron dykyzlygy bolan α-ýagdaýa barýar:



furan 2-bromfuran

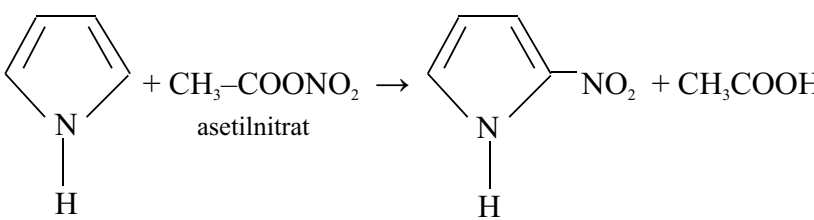
Tiofen hakyky aromatiki birleşme. Onuň aromatiki häsiýeti pirrola we furana garanda has ýokarydyr. Elektrofil oruntutma haýal geçýär:



tiofen 2-hlortiofen

b) Nitrirleme we sulfirleme.

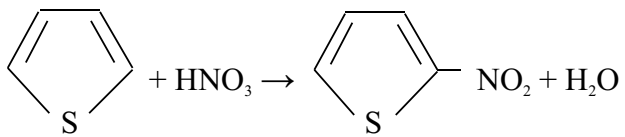
Pirrol mineral kislotalaryň täsirine duýgurdyr. Şonuň üçin nitrirlemek we sulfirlemek ýumşak şertlerde amala aşyrylýar:



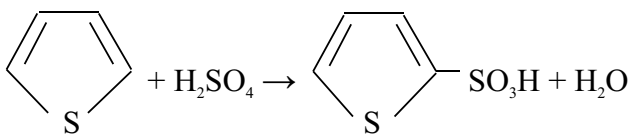
pirrol 2-nitropirrol

Furan halkasy mineral kislotalara durnuksyzlygy sebäpli ony azot we kükürt kislotalara garanda ýumşak reagentler bilen nitrirleýärler we sulfirleýärler. Meselem, piridinsulfotrioksid arkaly sulfirlemek gowy netije berýär. Nitrirleýji reagent hökmünde asetilnitraty ulanmak bolar (pirrolyň nitrirlenmek reaksiýasyna seret).

Tiofen mineral kislotalaryň täsirine durnuklydyr, şonuň üçin ol azot kislotasy bilen nitrirlenip, kükürt kislotasy bilen bolsa sulfirlenip bilner:

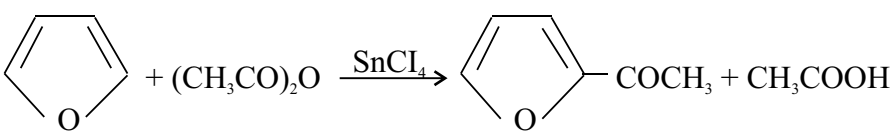


tiofen 2-nitrotiofen



tiofen 2-tiofensulfokislota

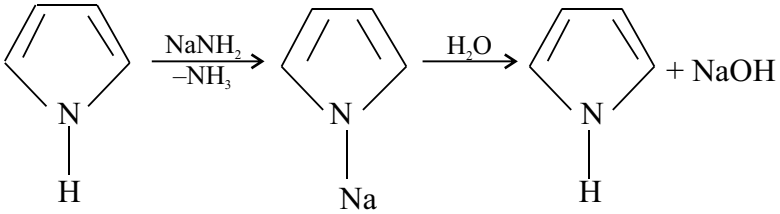
ç) Asilirlemek. Furan Lýuisiň kislotalarynyň gatnaşmagynda kislota angidridleri arkaly asilirlenýärler:



furan 2-asetilfuran

Tiofeniň asilirlenmegi hem aňsat geçýär.

3. Aýratyn himiki häsiýetleri. Pirrol N–H polýar baglanyşygy saklaýar we gowşak kislotadyr. Ol natriý, kaliý we natriý amidi bilen täsirleşende alynýan pirrolnatriý ýa-da pirrolkaliý duzlary suw bilen täsirleşenlerinde başky önümi emele getirmek bilen dargaýarlar:



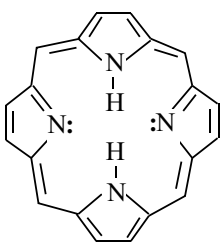
pirrol pirrolnatriý

Ulanylyşy

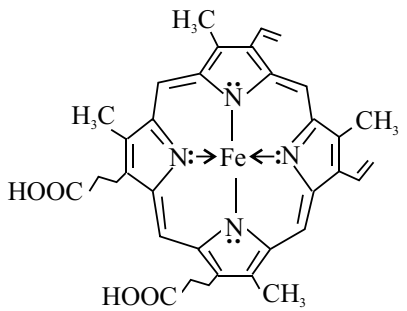
Pirrol organiki sintezde ulanylýar. Ol köpsanly biologiki möhüm tebigy maddalaryň düzümine girýär.

Pirrolyň gaýtarylmagynyň soňky önümi pirrolidin (halkaly ikilenji amin) güýçli esas häsiýetine eýedir. Onuň ýadrosy birnäçe tebigy birleşmeleriň, dermanlyk serişdeleriň, käbir alkaloidleriň, α-aminokislotalaryň düzümine girýär.

Azot saklaýan tebigy birleşmeleriň möhüm toparyna tetrapirrol birleşmeleri degişlidir. Olaryň molekulalarynyň düzümine dört sany pirrol halka girýändir. Olara mysal hökmünde porfini görkezmek bolar. *Porfin* – bu makrohalkaly soprýažen birleşmedir. Ol gara-gyzyl reňkli kristal madda bolup, örän durnukly aromatiki sistemadyr. Doly ýa-da kem-käsleýin ornytutulan porfinler *porfirinler* diýip atlandyrylýar. Porfirine mysal hökmünde ganyň gemoglobininiň düzümine girýän *protoporfirini* görkezmek bolar. Onuň molekulasyndaky pirrol ýadrolarynda oruntutujy hökmünde metil, winil we *β*–karboksietil toparlary saklanýar.



porfin



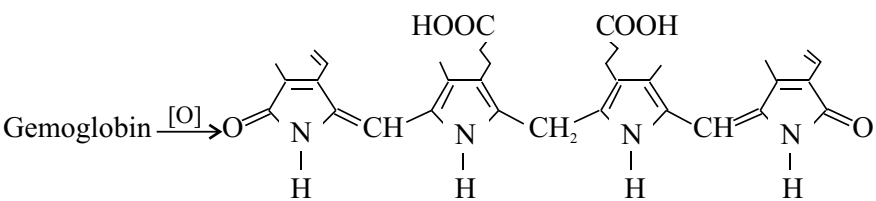
gem

Porfirinler tebigatda metallar bilen kompleks görnüşinde bolýarlar. Porfiriniň magniý bilen emele getiren kompleksi hlorofil molekulasynyň esasy bolup durýar. Ösümlikleriň ýaşyl pigmenti bolup durýan hlorofilleriň gurluşyny öwrenen alymlar R.Willştetter, M.Ştoll we G.Fişerdir. Hlorofiller fotosintez hadysasynda esasy roly ýerine ýetirýärler, ýagny ýagtylyk energiýasyny himiki energiýa öwürýärler.

Porfirinleriň demir Fe (II) bilen emele getiren kompleksi gemdir. Öýkenden bedeniň her bir öýjügine kislorody daşaýan, ganyň gyzyl maddasy bolan gemoglobin, hromoproteiddir. *Hromoproteid* globin belogyndan we gyzyl reňke boýalan gemden ybaratdyr. Gemiň gurluşy takyklandy we onuň düzüminde demir saklanýar. Gemiň okislenme önümi – *gemin* Fe (III) maddasyny saklaýar.

B_{12} *witamini*. Oňa başgaça siankobalamin hem diýilýär. Ol gara-gyzyl reňkli kristal madda, suwda ereýär. Onuň gurluşynda dört sany kem-käsleýin gidridlenen pirrol halkalary bardyr. Witaminde kobalt (III) iony pirrol halkalarynyň bir tekizlikde ýatan dört sany azot atomlary bilen baglanyşandyr.

Gemoglobin we beýleki gem saklaýan beloklar biologiki taýdan okislenende, göni görnüşde tetrapirrol sistemany saklaýan, *bilirubinoid* diýip atlandyrylýan reňkli maddalar emele gel-



bilirubin

Bilirubin we bilirubinoidler ödüň pigmentidir, olaryň bir bölegi peşew bilen bölünip çykýar we oňa sary öwüşgin berýär. Sary getirmede, ýagny gem saklaýan beloklaryň çendenaşa dargamagy netijesinde, ganda ýuwaş-ýuwaş öt pigmentleri ýygnanýar, ol bolsa deriniň saralmagyna getirýär.

Furan organiki sintezde ulanylýar. Ondan tetragidrofuran, pirrol, pirrolidin, malein we ýantar kislotalaryň dialdegidlerini alýarlar.

Furfurol sarymtyl reňkli, ýakymly ysly suwuklyk. Suwda ereýär. Furfuroly polisaharid saklaýan tebigy önümlerden alýarlar. Furfurol üçin benzaldegidiň we furan halkasynyň ähli reaksiýalary mahsusdyr. Şonuň üçin ol organiki sintezde örän gerekli çig maldyr. Furfurol asetilnitrat bilen nitrirlenende 5-nitrofurfuroldiasetat emele gelýär.

5-nitrofurfuroldiasetat 5-nitrofurfurolyň önümlerini almakda başky madda bolup durýar. Ol önümler lukmançylykda we mal lukmançylygynda güýçli bakterisid hökmünde giňden ulanylýar.

Şunuň ýaly görnüşdäki has giň ulanylýan dermanlyk serişdelere *furasilin* we *furazolidon* degişlidir. Olar iriň-sowuklama keselleriinde gowy netije berýärler.

Tiofen organiki sintezde ulanylmak bilen, onuň birleşmeleri sowuklama garşy, antiseptik we belli bir ýerdäki agyryny aýryjy serişde hökmünde ulanylýan ihtiol melheminiň düzümine girýärler.

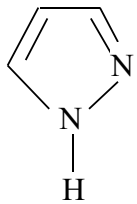
Tetragidrotiofeniň önümi hökmünde biotiniň (H witamin) iýmitde ýetmezçiligi netijesinde bedende belok we ýag çalşygy bozulýar, ol bolsa deri keselleriniň ýüze çykmagyna eltýär. Biotiniň molekulasynda walerian kislotasyny özüne birleşdiren tetragidrofuran halkasy moçewina bilen kondensirlenendir.

21.2. Bäş ülüşli iki geteroatomly geterohalkaly birleşmeler

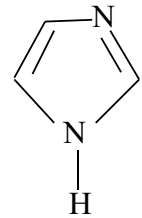
Fiziki häsiýetleri we gurluşy

Imidazol we pirazol hem-de olaryň önümleri reňksiz kristal maddalardyr. Eger-de olaryň molekulalarynda N–H baglanyşyk bar bolsa, onda berk molekulaara wodorod baglanyşygy emele gelýär. Imidazol we pirazol halkalary soprýažen sistemalardyr. Azot atomynyň bölünmedik jübüt elektrony elektronodonor hök-

münde hereket edýär. Olaryň molekulalarynyň dipol momentleri, esasan hem imidazolyňky ýokarydyr.



μ=7,3•10^{-30} Kl•m



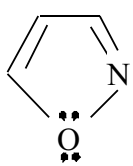
μ=13,3•10^{-30} Kl•m

Pirazola garanda bularyň molekulalary has durnuklydyr.

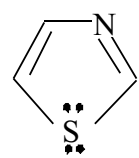
Imidazol, eremek temperaturasy 90ºC, gaýnamak temperaturasy 256ºC bolan gaty madda. Imidazolyň molekulasyndaky azot atomlarynyň biri pirrolyň molekulasyndaka meňzeş, ol az turşulyk häsiýet berýär, beýlekisi bolsa piridiniň molekulasyndaka meňzeş, ol hem gowşak esas häsiýet berýär. Şonuň üçin imidazol amfoter birleşmedir we güýçli kislotalar we aşgar metallary bilen duzlary emele getirýär.

Pirazol, eremek temperaturasy 69ºC, gaýnamak temperaturasy 187ºC bolan gaty madda. Ol imidazolyň izomeridir. Olaryň himiki häsiýetlerinde umumylyk köpdür. Imidazol ýaly pirazol hem amfoter häsiýetlidir.

Oksazola we *tiazola* imidazolyň analoglary hökmünde garamak bolar. Olaryň molekulalarynda imidazoldaky NH-toparyň ýerine kislorod we kükürt atomlary bardyr.



oksazol



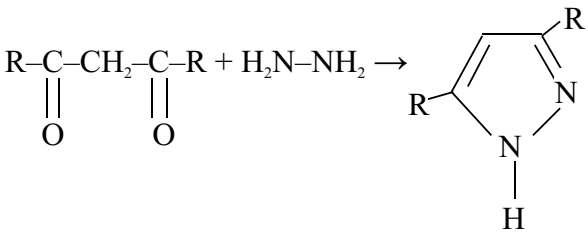
tiazol

Tiazol piridiniň ysyny berýän reňksiz suwuklyk, gaýnamak temperaturasy 117ºC. Oksazol we tiazol elektrofil oruntutma reak-

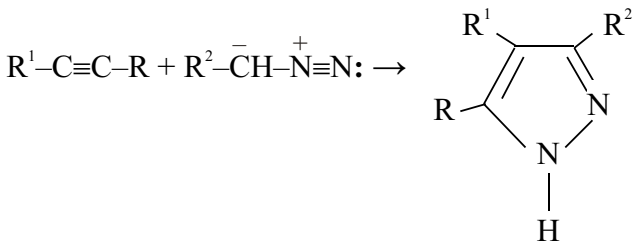
siýalaryna kynlyk bilen giryän gowşak esaslardyr. Alkilirleme bularda azot atomynda geçýär we N-alkiloksazol duzlary emele gelýär.

Alnyş usullary

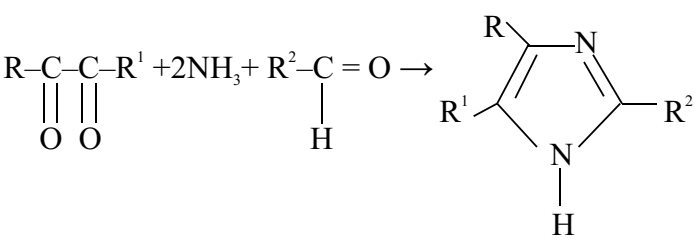
1. *β*-dikarbonil birleşmeler gidrazin ýa-da onuň önümleri bilen täsirleşip, pirazoly ýa-da onuň önümlerini emele getirýärler:



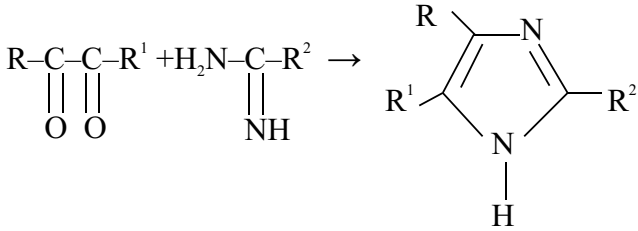
2. Asetilen we onuň önümleri diazoalkanlar bilen özara täsirleşip, pirazoly emele getirýärler:



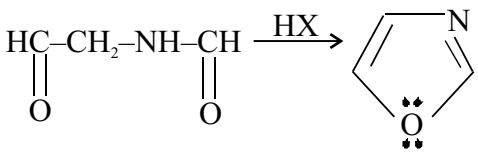
3. *α*-dikarbonil birleşmeler, ammiak we aldegidler özara täsirleşip imidazolyň önümini emele getirýärler:



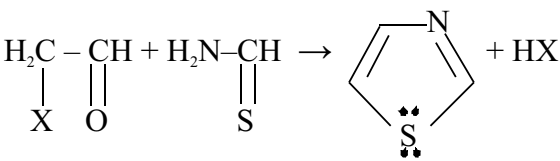
4. *α*-gidroksikarbonil birleşmeler amidinler bilen imidazolyň önümlerini emele getirýärler:



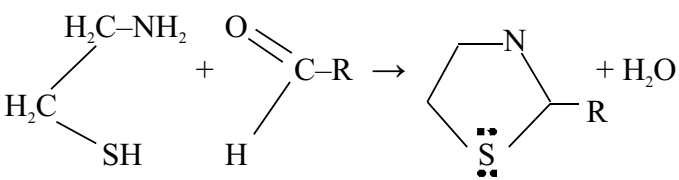
5. α-asilaminokarbonil birleşmeler kislotalaryň gatnaşmagynda halkalaşýarlar, netijede oksazol emele gelýär:



6. α-galogenkarbonil birleşmeler tioamidler bilen özara täsirleşip tiazoly emele getirýärler:

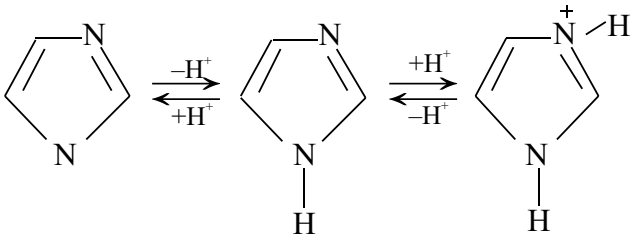


2-aminotiollar we aldegidler özara täsirleşende tiazolidinler alynýar:



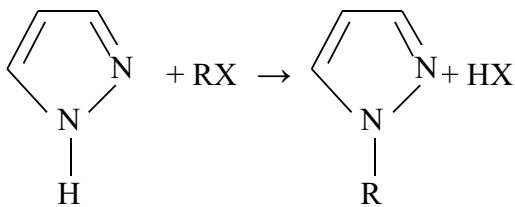
Himiki häsiýetleri.

1. Turşulyk we esaslyk häsiýetleri. Imidazol, pirazol we onuň önümleri amfoter birleşmelerdir. Olar gowşak NH-kislota we gowşak esas häsiýetini ýüze çykarýarlar. Imidazol deňeşdirilende güýçli esas bolup durýar.



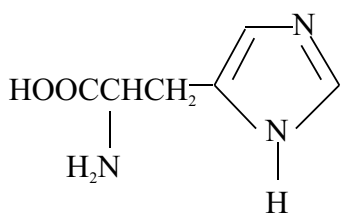
2. Elektrofil reagentler bilen täsiri. Elektrofil reagentler azot atomyna – pirazolda ikinji, imidazolda bolsa üçinji azot atomlaryna hüjüm edýärler. Netijede pirazol we imidazol kationlary emele gelýär. Emele gelen kationlar öz gezeginde güýçli elektrofilleriň täsirine sezewar bolup biler. Şular ýaly reaksiýanyň netijesinde nitrirlemäni, sulfirlemäni we galogenlemäni amala aşyryp bolar.

Asilirleme reaksiýasy netijesinde N-ornytutulan önümler emele gelýär:



Ulanylyşy

Imidazol organiki sintezde ulanylýar. Onuň birleşmelerinden has möhüm bolan α-aminokislota *gistidindir* (imidazolilalanin). Ol köpsanly beloklaryň, şol sanda globiniň hem düzümine girýär.



gistidin

Imidazol halkalary käbir alkaloidleriň düzüminde hem duş gelýär.

Pirazol organiki sintezde ulanylmak bilen, tebigatda onuň önümlerine duş gelnenok. Onuň esasy önümleriniň biri *pirazolon -5*-dir. Onuň esasynda birnäçe dermanlyk serişdeleri – antipirin (1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5), amidopirin (piramidon, 1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilaminopirazolon-5), analgin alynýar. Antipirin we amidopirin lukmançylykda gyzgyny gaçyryjy, agyryny aýryjy we köşeşdiriji serişde hökmünde ulanylýar. Analgin amidopiriniň sulfoönümi bolmak bilen, işjeňligi we çalt täsir edijiligi bilen amidopirinden we antipirinden öňe geçýär. Antipirin analitiki himiýada hem ulanylýar, ol käbir metallaryň ionlary bilen eremeýän kompleksleri emele getirýär.

Tiazol – organiki sintezde ulanylýar. Onuň käbir önümleriniň biologiki ähmiýeti (dermanlyk serişde, witaminler, antibiotikler) bardyr.

Norsulfazol – reňksiz gaty madda, ol ýokanç kesellerinde mikroblara garşy ulanylýan serişde.

B_1 *witamini* (tiamin) – suwda ereýän reňksiz kristal madda. Ol düzüminde iki sany getero halkany–pirimidin we tiazol halkalaryny saklaýar. Ol ösümliklerde we käbir mikroorganizmlerde sintezlenýär. Häzirki wagtda ol sintetiki ýol arkaly alynýar.

Penisillinler – bular dürli mikroorganizmlere netijeli täsir edýän antibiotiklerdir. Olaryň gurluşynyň esasynda tiazolidiniň we β-laktamyň kondensirlenen halkalary ýatyr.

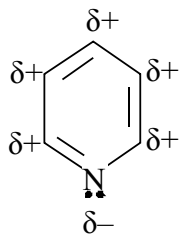
21.3. Alty ülüşli bir we köp geteroatomly geterohalkaly birleşmeler

Alty ülüşli bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeleri benzolyň molekulasynda bir uglerod atomynyň ýerini, geteroatomyň (N, O, S) tutmagy netijesinde emele gelýän önüm hökmünde garamak bolar. Iki geteroatomlylarda bolsa iki sany uglerod atomynyň ýeri tutulýar.

Fiziki häsiýetleri, gurluşy

Piridin reňksiz, ýakymsyz ysly suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy 115,5ºC, suwda ereýär, zäherli.

Piridiniň halkasy benzol ýaly, 6π-elektrondan duran sopryýažen sistema bolmak bilen, onuň molekulasynda uglerodyň bir atomy azot bilen çalşylandyr. Azot atomynyň jübüt elektrony sopryýažen sistema gatnaşmaýar, ol elektronoakseptor häsiýeti ýüze çykarýar, onuň netijesinde bolsa piridiniň molekulasy polýardyr, uglerod atomlary bolsa kem-käsleýin položitel zarýadlanandyr.



μ=7,3•10^{-30} Kl•m

Benzol bilen deňeşdirilende piridiniň elektronodonor häsiýeti pesdir. Elektronyň gopmagy diňe azot atomyndan bolup biler. Şonuň üçin hem elektrofil reagentler ilki bilen diňe azot atomyna hüjüm eder.

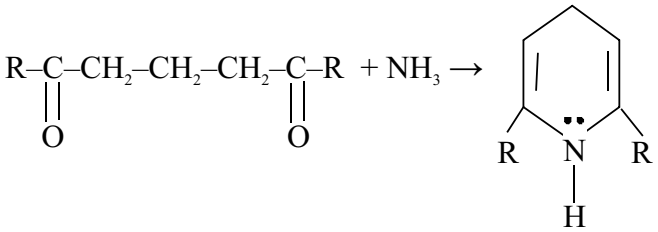
Piridiniň molekulasynda C–C baglanyşyklaryň uzynlygy benzolyňky bilen deňdir, şonuň ýaly hem piridiniň molekulasy durnuklydyr.

Pirimidin suwda ereýän reňksiz gaty madda, eremek temperaturasy 21ºC, suwda ereýär. Onuň molekulasynda iki sany azot atomynyň bardygy sebäpli, iki jübüt elektron hem bardyr. C–C baglanyşygyň uzynlygy piridiniňkä we benzolyňka golaýdyr.

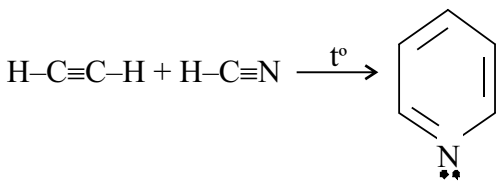
Alnyş usullary

1. Piridin we onuň alkilönümleri daş kömür gury kowgy edilende alynýar. Piridin süňküň gury kowgusynda alynýan önümlerde hem saklanýar. Onuň sistemasy köpsanly tebigy önümleriň, witaminleriň we alkaloidleriň düzümine girýär.

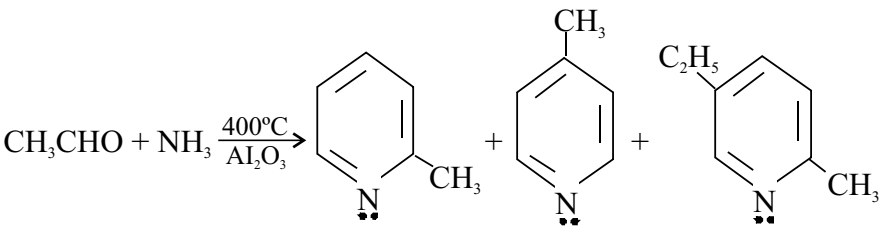
2. *δ*-Dikarbonil birleşmeler aňsatlyk bilen halka emele getirmäge ukyplydyrlar. Netijede 1,4-dialkilpiridin emele gelýär:



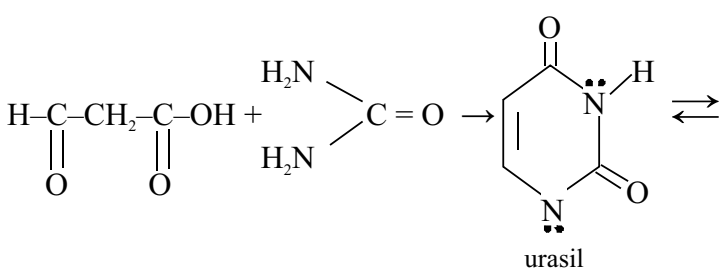
3. Asetilen bilen sianowodorodyň ýokary temperaturada özara täsirinde piridin alynýar:

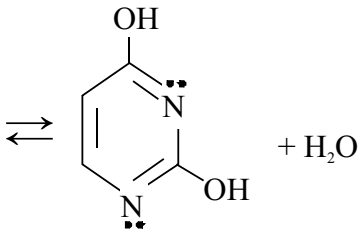


4. Aldegidler bilen ammiak katalizatoryň gatnaşmagynda gyzdyrylanda hem dürli alkilpiridinleriň garyndysy alynýar:



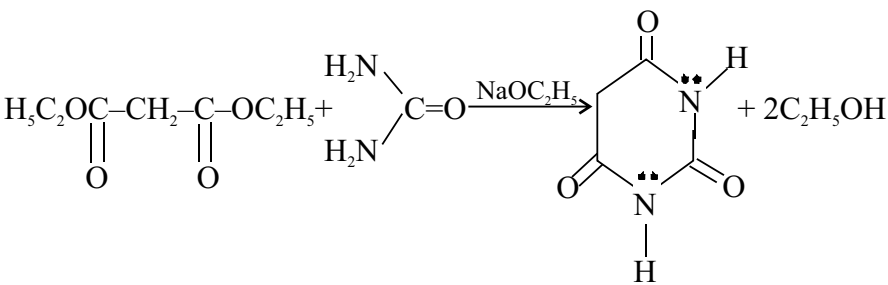
5. Moçewinanyň molekulasy *β*-dikarbonil birleşmeler bilen täsirleşende pirimidin ýa-da onuň önümleri alynýar. Meselem, formiluksus kislotasy bilen moçewinanyň özara täsirinden urasil emele gelýär:





2,4-digidroksipirimidin

Malon efiri we moçewina barbitur kislotasyny emele getirýärler:

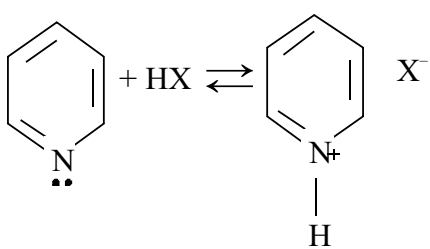


barbitur kislotasy

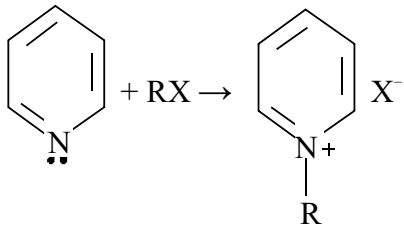
Himiki häsiýetleri

Piridin we onuň önümleri üçin elektron dykyzlyklaryň paýlanyşyna görä, elektrofil reagentler bilen diňe azot atomynda we 3-nji ýagdaýda, nukleofil reagentler bilen bolsa 2-nji we 4-nji ýagdaýlarda geçýän reaksiýalar häsiýetlidir.

1. Esaslyk häsiýeti. Piridin we onuň gomologlary esas bolmak bilen, kislotalar bilen täsirleşip, piridin duzuny emele getirýärler. Piridiniň esaslyk häsiýeti aniliniňki bilen deňeçerdir:

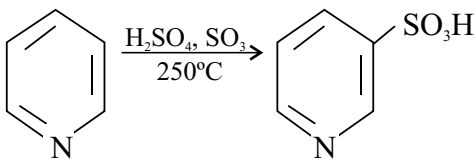


2. Elektrofil reagentler bilen täsiri. Elektrofil reagentler azot atomynyň jübüt elektronyna birleşýärler:



N-alkilpiridin duzy

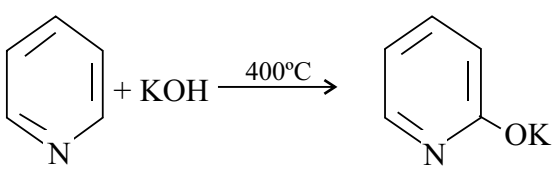
Halkadaky elektrofil oruntutma reaksiýasy kyn ýagdaýda (230-300ºC) geçýär. Oruntutujy diňe β-ýagdaýa barýar:



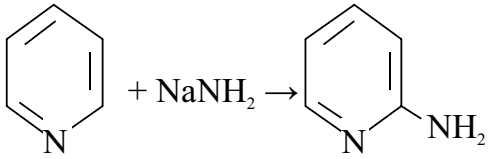
β -piridinsulfon kislotasy

Piridin halkada nitrirleme we bromlama hem geçýär, olaryň hemmesi *β*-ýagdaýa barýar. *α* we *γ* ýagdaýlara göni elektrofil oruntutma reaksiýasy amala aşmaýar. Ol diňe piridiniň N-oksidini ulanmak bilen geçýär.

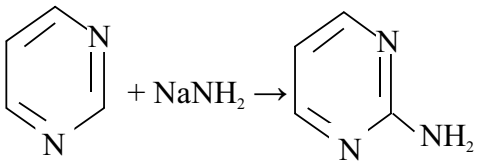
3. Nukleofil reagentler bilen täsiri. Piridin we onuň gomology diňe güýçli nukleofil reagentler bilen täsirleşýärler. Aşgarlar piridin bilen diňe 400ºC temperaturada täsirleşýärler. Netijede, α-piridon duzlary emele gelýär:



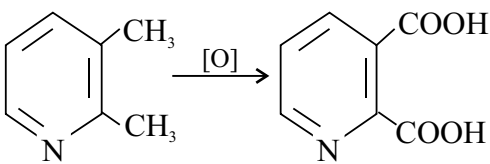
Natriý amidi piridin bilen 130ºC temperaturada täsirleşýär, netijede α-aminopiridin emele gelýär (A.E.Çiçibabin, 1914):



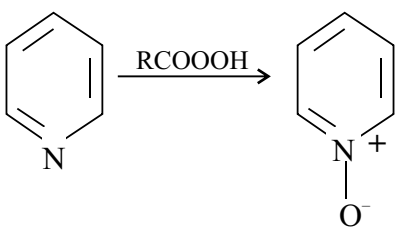
Pirimidin piridine garanda aňsat täsirleşýär:



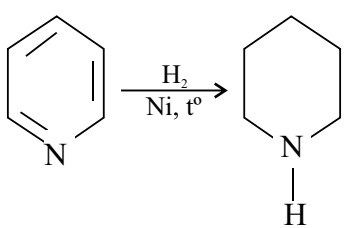
4. Okislenme reaksiýasy. Piridin halkasy okislendirijilere durnukly. Alkilpiridinler bolsa degişli kislotalara çenli okislenýärler:



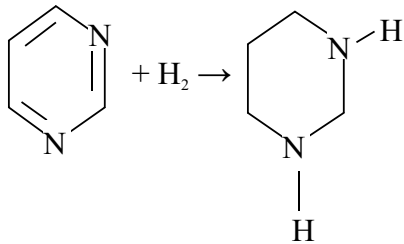
Peroksikislotalar bilen okislenme azot atomy boýunça geçýär, netijede piridiniň N-oksidi alynýar:



5. Gidrirleme. Piridin kynlyk bilen gidrirlenýär. Katalizatoryň gatnaşmagynda we basyşda gidrirlenende piperidin emele gelýär:

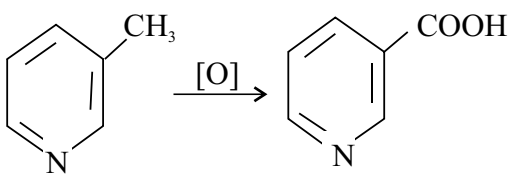


Pirimidin piridine garanda aňsat gidrirlenýär, netijede geksagidropirimidin emele gelýär:



Ulanylyşy. *Piridin* erediji hökmünde we organiki sintez üçin (piperidini, aminopiridini, dermanlyk serişdelerini we ş.m. almakda) başky madda hökmünde ulanylýar.

Pikolinler ýakymsyz ysly, reňksiz suwuk maddalardyr. Olar suwda gowy ereýärler. Organiki sintezde giňden ulanylýarlar. *β*-pikolin okislenende *β*-piridinkarbon, ýagny nikotin kislotasyna öwrülýär:



β-metilpiridin (β-pikolin)

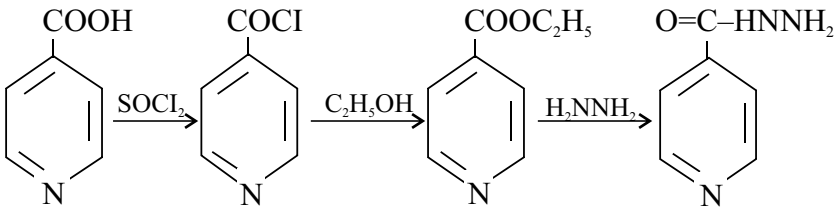
β-piridinkarbon (nikotin) kislota (PP witamin)

Nikotin kislotasy ilkinji gezek nikotin alkaloidi okislenende alyndy.

Nikotin kislotasy we nikotinamid. Bu birleşmeler PP witaminiň iki sany görnüşi hökmünde bellidir. Olar lukmançylykda deri keseli bolan pellagra keselini bejermekde ulanylýar. Nikotinamid bedendäki okislenme-gaýtarylma hadysalaryna jogap berýän fermentler sistemasynyň esasy düzüm bölegidir, nikotin kislotasynyň dietilamidi – *kordiamin* bolsa merkezi nerw sistemasyny sazlaýjy hökmünde gulluk edýär. Olar nikotin kislotasyndan adaty usullar arkaly alnyp bilner.

25*

Tubazid (izonikotin kislotasynyň gidrazidi) izonikotin kislotasy tionilhlorid, etanol we soňra gidrazin bilen yzygiderli işlenilende alynýar. Tubazid zäherli madda. Zäherliligini aýyrmak üçin ony aromatiki aldegid bolan wanilin (4-gidroksi-3-metoksibenzaldegid) bilen işleýärler, netijede gidrazon – ftiwazid emele gelýär.



izonikotin kislotasy

tubazid

Tubazid we onuň önümleri lukmançylykda inçekeseli bejermekde ulanylýar.

Piridoksin (B_6 witamini) reňksiz kristal madda. Ol tebigy önümlerde saklanýar. Adam bedeninde piridoksinden piridoksal-5-fosfat emele gelýär, ol käbir beloklar bilen, aminokislotalaryň öwrülişigini çaltlandyrýan piridoksal fermentlerini emele getirýär.

Pirimidin organiki sintezde ulanylýar.

Urasil (2,4-digidroksipirimidin) ýokary temperaturada ereýän kristal madda. Ol möhüm tebigy maddalaryň – nukleozidleriň we nukleotidleriň düzümine girýär. 5-Ftorurasiliň önümleri, meselem ftorafur rak kesellerine garşy ulanylýan serişdedir.

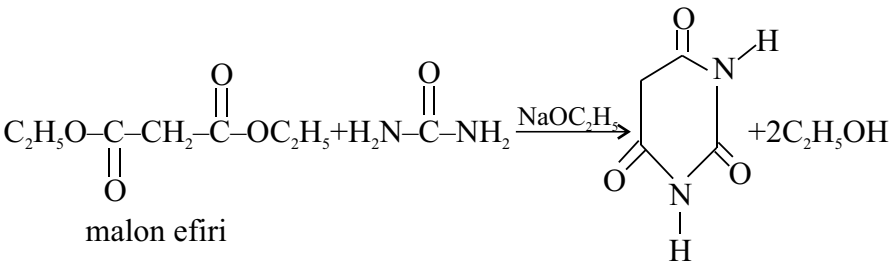
Timin (5-metilurasil) ýokary temperaturada ereýän kristal madda. Ol möhüm tebigy maddalaryň – nukleozidleriň we nukleotidleriň hem-de nuklein kislotalaryň düzümine girýär.

Sitozin (2-gidroksi-4-aminopirimidin) ýokary temperaturada ereýän kristal madda. Ol nuklein kislotalarynyň düzümine girýär.

Pirimidiniň gidroksi-, amino- we tioönümleriniň köpüsi dermanlyk serişde hökmünde ulanylýar. Meselem, urasil-6-karbon,

orot kislotalarynyň kaliý duzlary madda çalşygyny sazlaýjydyr, metiltiourasil bolsa galkan görnüşli mäziň işi bozulanda ýüze çykýan keselleri bejermekde ulanylýar.

Gidroksil toparlaryň bolmagy pirimidiniň önümlerine turşy häsiýeti berýär. Aýratyn hem turşy häsiýetli birleşme hökmünde 2,4,6 – trigidroksipirimidini – barbitur kislotany görkezmek bolar. Ol uksus kislotasyna garanda hem güýçlidir. Ol natriý epoksidiniň gatnaşmagynda malon efiriniň moçewina bilen özara täsirinde alnyp bilner:



malon efiri

barbitur kislotasy

Onuň 5,5-diornytutulan önümleri (barbituratlar) ukladyjy we tutgaýlyga garşy serişde hökmünde ulanylýar. Olara mysal edip weronaly, lýuminaly we geksenaly görkezmek bolar.

21.4. Nuklein kislotalary barada düşünje

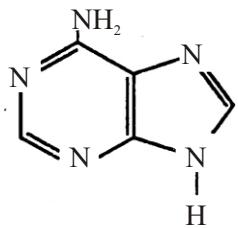
Nuklein kislotalary (polinukleotidler) – bular tebigy ýokary molekulýar birleşmelerdir. Nuklein kislotalaryň düzümine purin we pirimidin esaslary, uglewodlar (riboza we dezoksiriboza) we fosfor kislotasy girýärler. Olar ähli janly öýjükleriň esasy düzüm bölegi bolmak bilen, wiruslaryň düzümine hem girýärler, olaryň beloklaryň sintezinde hem goşandy bardyr. Nuklein kislotalaryň esasy ähmiýeti hem olaryň nesle geçijilik maglumatlary geçirmekleridir. Olaryň monomerleri nukleotidlerden ybaratdyr. Nuklein kislotalarynyň otnositel atom massalary 200 müňden birnäçe milliona ýetýär.

Nuklein kislotalary (latynçadan "nucleus" diýmek – ýadro) ilkinji gezek 1869-njy ýylda şweýsar himigi F. Mişer tarapyndan öýjük ýadrolaryndan tapyldy we bölünip alyndy.

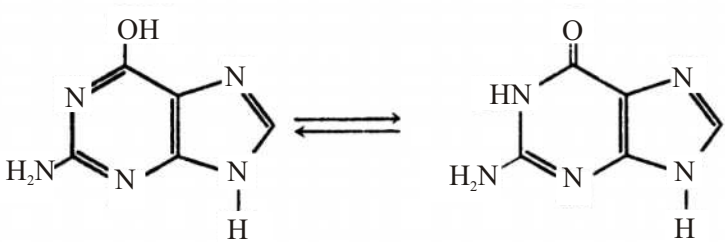
Nukleotidiň görnüşine baglylykda nuklein kislotalarynyň iki görnüşi – ribonuklein kislotalary (RNK) we dezoksiribonuklein kislotalary (DNK) mälimdir. Olaryň tapawudy, molekulasyndaky monosaharid galyndylarynyň gurluşyndadyr.

Şerte baglylykda RNK-nyň gidrolizi netijesinde düzüminde riboza we fosfor kislotasy bilen purin we pirimidin önümleriniň birleşmeleri, ýagny nukleotidler ýa-da düzüminde riboza saklaýan purin we pirimidin önümleriniň birleşmeleri – nukleozidler alynýar. Gidroliziň ahyrky önümi urasil, timin, sitozin, adenin, guanin, *D*-riboza we fosfor kislotasydyr. RNK-nyň molekulasy 3-5 müň nukleotid zynjyryny, DNK-nyň molekulasy bolsa 30 müň we ondan köp nukleotid zynjyryny saklaýar.

DNK-nyň gidrolizi netijesinde dezoksiribonukleotidler, dezoksiribonukleozidler we soňunda bolsa, timin, sitozin, adenin, guanin, *D*-dezoksiriboza we fosfor kislotasy alynýar. Purin esaslary – bular nuklein kislotalaryň düzümine girýän puriniň önümleridir: adenin we guanin:

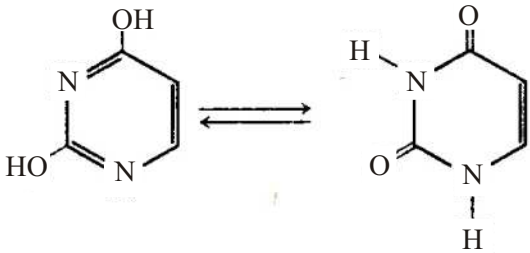


adenin
(6 - aminopurin)

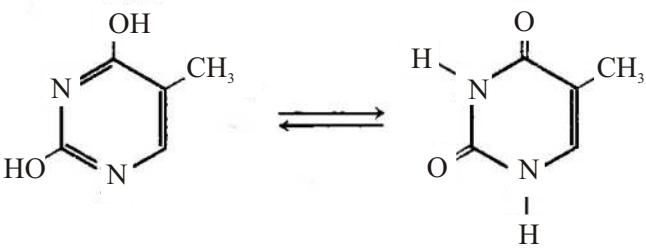


guanin
(2 - amino - 6 - gidroksipurin)

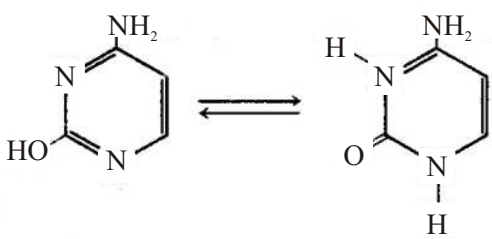
Pirimidin esaslary – bular nuklein kislotalaryň düzümine girýän pirimidiniň önümleridir: urasil, timin, sitozin:



urasil (2,4-digidroksipirimidin)

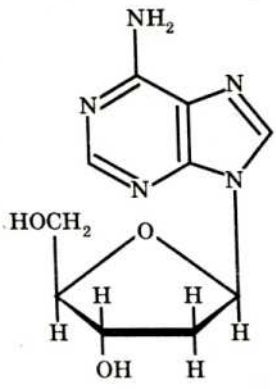


timin (2,4-digidroksi-5-metilpirimidin)

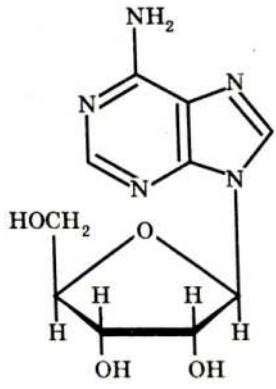


sitozin (4-amino-2-gidroksipirimidin)

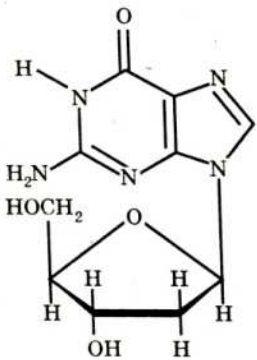
Nukleozidler – bular molekulalary riboza we dezoksiriboza galyndylary bilen baglanyşan, purin we pirimidin galyndylarynyň molekulalaryndan ybarat bolan tebigy birleşmelerdir. *Purin nukleozidleri*:



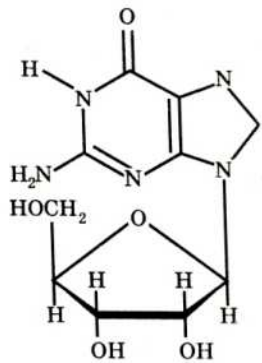
dezoksiadenozin



adenozin

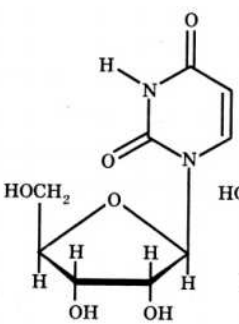


dezoksiguanozin

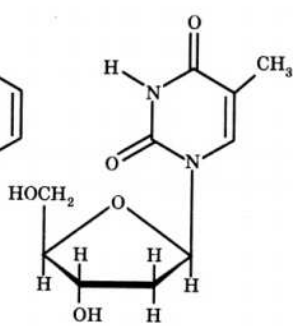


guanozin

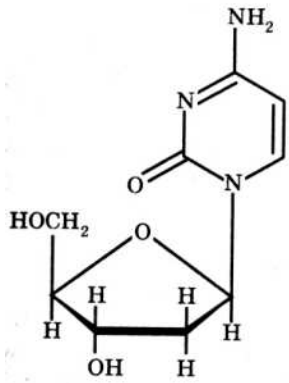
Pirimidin nukleozidleri:



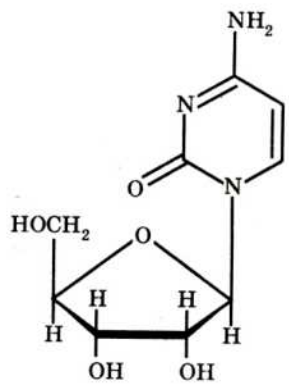
uridin



timidin

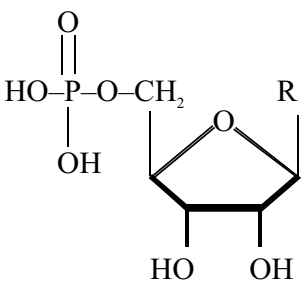


dezoksisitidin

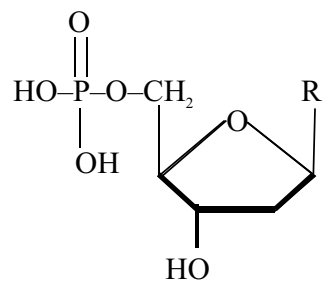


sitidin

Nukleotidler – bular nukleozidleriň fosforly efirleridir. Olaryň molekulalarynda fosfor kislotasynyň galyndysy monosaharidiň uglerod atomy (üçünji ýa-da bäşinji) bilen baglanyşandyr. Monosaharidiň görnüşine baglylykda olar ribonukleotidlere we dezoksiribonukleotidlere bölünýärler.



ribonukleotidler



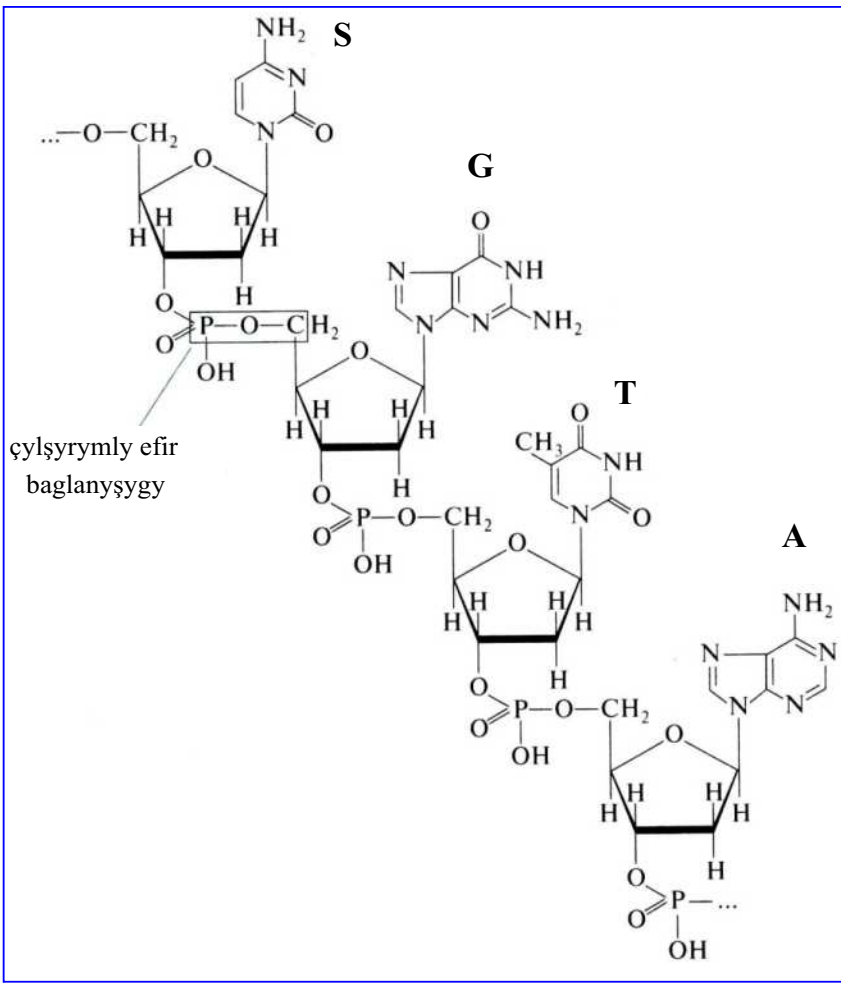
dezoksiribonukleotidler

Nukleozidiň düzümine girýän azotly esasyň görnüşine baglylykda, pirimidin we purin nukleotidleri bardyr. Nukleotidler nuklein kislotalaryň we käbir fermentleriň düzüm bölekleridir. Köpsanly nukleotidleriň fiziologiki işjeňlik häsiýeti bardyr.

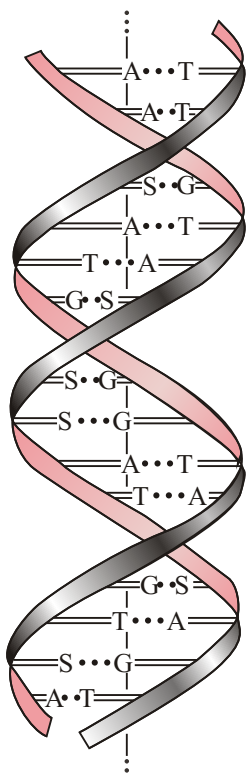
Nuklein kislotalaryň makromolekulalaryndaky nukleotidler, beloklaryň makromolekulalaryndaky aminokislotalar ýaly, özara

berk yzygiderlilikde baglanyşandyrlar. Nukleotidleriň şol yzygiderliligi nuklein kislotalaryň birlenji gurluşyny häsiýetlendirýär.

DNK-nyň we RNK-nyň makromolekulalary nukleotidleriň polikondensasiýasy netijesinde alnýar. Ol polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde fosfor kislotasynyň galyndysy bilen ribozanyň ýa-da dezoksiribozanyň üçünji we bäşinji uglerod atomlarynyň gidroksil toparlarynyň arasynda çylşyrymly efir baglanyşyklary emele gelär. Meselem, DNK-nyň makromolekulasynyň gurluşynyň bir bölegini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

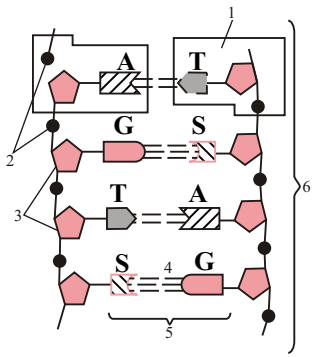


DNK-nyň makromolekulasy iki sany özara parallel polinukleotid zynjyrdan ybarat bolup, olar ikileýin spiral görnüşinde umumy okuň daşyna aýlanandyr. Purin we pirimidin esaslary spiralyň içinde, fosfor kislotasynyň galyndysy we dezoksiribozalar bolsa daşynda ýerleşendirler *(22-nji surat)*. Spiral zynjyryň ikisi hem özara wodorod baglanyşygy arkaly baglanyşandyrlar. Ol wodorod baglanyşygy bir zynjyryň geterolitiki esasynyň $–NH_2$ we >NH toparlarynyň wodorod atomlary hem-de beýleki zynjyryň kislorod we azot atomlarynyň aralarynda ýüze çykýar.



22-nji surat. DNK-nyň molekulasynyň ikilenji gurluşynyň mysaly (ikileýin spiral).

Özaralarynda wodorod baglanyşygy arkaly birleşip, jübüt emele getirýän esaslar *komplementar* diýip atlandyrylýar. Her jübütdäki esaslaryň biri purin, beýlekisi bolsa pirimidindir. Ondan hem başga, timin diňe adenin bilen, sitozin bolsa diňe guanin bilen wodorod baglanyşygyny emele getirýär. Esaslaryň şonuň ýaly täsirinde hem berk ikileýin spiral emele gelýär *(23-nji surat)*.



23-nji surat. DNK-nyň molekulasynyň polinukleotid zynjyrynyň açylan görnüşindäki şekili. 1-nukleotid; 2-orto-fosfor kislotasynyň galyndysy (ortofosfat); 3-pentoza (dezoksiriboza); 4-wodorod baglanyşygy; 5-komplementar organiki esaslaryň jübüti; 6-gantfosfatly esas.

DNK-nyň ikileýin spiral gurluşy 1953-nji ýylda Beýik Britaniýaly alym F.Krik we amerikaly Dž.Uotson tarapyndan kesgitlenilýär.

DNK-dan tapawutlylykda RNK-nyň molekulalary bir sany polinukleotid zynjyrdan durýar.

DNK-nyň diri öýjükde biologiýa taýdan ýerine ýetirýän işi belogyň sintezinde onuň düzümini sazlamakdan we nesil alamatlaryny geçirmekden ybaratdyr. DNK-nyň özi belogyň sintezine gatnaşmaýar. Ol oňa gerek bolan maglumatlary ähli diri öýjüklerde beloklaryň sintezine gatnaşýan RNK-nyň üsti bilen geçirýär.

XXII BÖLÜM

SINTETIKI ÝOKARY MOLEKULÝAR MADDALAR WE OLARYŇ ESASYNDA POLIMER MATERIALLARY

22.1. Ýokary molekulýar birleşmeler barada umumy düşünjeler

Makromolekulalary gaýtalanýan böleklerden ybarat bolan maddalar ýokary molekulýar birleşmelere (polimerlere) degişlidir.

Gelip çykyşy we düzümi boýunça polimerler iki topara bölünýär: organiki däl we organiki.

Organiki däl polimerler tebigatda giňden ýaýrandyrlar, olara grafit, almaz, kwars we beýleki silikatlar degişlidir.

Organiki polimerler öz gezeginde tebigy (krahmal, tebigy kauçuk, sellýuloza, beloklar) we sintetiki (polietilen, kapron, sintetiki kauçuk) toparlara bölünýärler.

Polimer materiallaryň önümçiligi häzirki wagtda esasy pudaklaryň birine degişlidir. Olar häzirki döwürde ornuny çalşyp bolmaýan materiallara öwrüldi. Olarsyz elektro- we radiotehnika, awiasiýa we raketa gurluşygy, gurluşyk tehnikasy, himiýa senagaty, oba hojalyk we ş.m. oňup bilmeýärler.

Polimer materiallaryň şunuň ýaly giňden ulanylmagy olaryň häsiýetleriniň dürli-dürlüligine baglydyr. Şonuň bilen birlikde himiki gurluşy we beýleki häsiýetleri boýunça tapawutlanýan polimerleriň umumy häsiýetleri hem mälimdir.

Makromolekulalaryň elementar gurluşlary öz aralarynda himiki baglanyşyk boýunça birleşýärler we göni ýa-da şahalanan zynjyr emele getirýärler. Polimerleriň makromolekulalarynyň esasy zynjyry esasan hem uglerod atomyndan durýar, ýöne ondan

başga kislorod, kükürt, azot we beýleki elementleri saklamagy hem mümkin. Şeýle polimerleriň biri, ýagny esasy zynjyry kremniden duryan – kremniorganiki polimerdir. Polimerleriň häsiýeti elementar zwenolaryň himiki gurluşyna, makromolekulalaryň gurluşyna, olardaky zwenolaryň mukdaryna baglydyr.

Sintetiki usulda alnan polimerler monomerleriň tebigatyna baglylykda we sinteziň şertine baglylykda gaty (plastiki) we elastiki bolup bilerler. Meselem, akril kislotasynyň esasynda organiki aýna we akril kauçugyny alyp bolýar. Köp polimerler, meselem kapron, lawsan, nitron we ş.m. süýümleri almakda ulanylýar.

Polimerleriň giňden ulanylmagy olaryň fiziki we himiki häsiýetleri bilen kesgitlenilýär. Polimerleriň gyzdyrylanda şepbeşik ýagdaýa geçmek häsiýeti olaryň gaýtadan işlenilmeginde ulanylýar. Köp polimerler himiki taýdan ýokary durnuklylyga eýedirler. Olaryň käbirleri – olefinler, ftoroplastlar, poliwinilhlorid, we ş.m. kislotalara we aşgarlara durnuklydyrlar, olar himiýa senagatynda ulanylýar. Polýar däl polimerler radiotehnikada konstruksiýa we goraýjy (izolýasiýa) material bolup hyzmat edýärler.

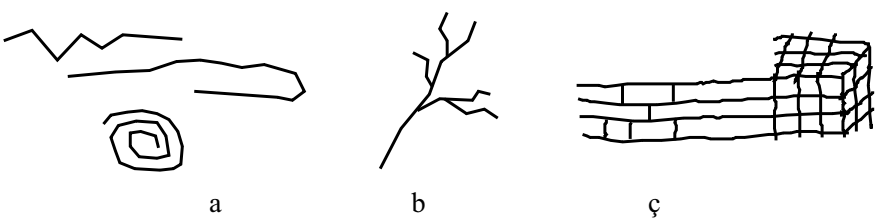
Polimerleriň ýylylygy geçirijiligi pes, şonuň üçin olar ýylylyk goraýjy hökmünde ulanylyp bilner. Birnäçe gowy häsiýetleri özünde jemlemek bilen, polimer materiallaryň ýetmezçilik häsiýetleri hem bar. Esasy ýetmezçiligi ýylylyga çydamlylygynyň pesligidir. Käbir aýratyn polimerler (kremniorganiki polimerlerden alnan materiallar, ftoroplastlar) 350^0C çenli çydamlydyr, olaryň esasy bölegi 70-200^0C aralykda ýylylyga çydamlydyr, ýenede bir ýetmezçiligi, ol hem wagtyň geçmegi bilen olaryň häsiýetleriniň üýtgetmegidir. Onuň sebäbini olaryň kislorod arkaly okislenmegi bilen düşündirmek bolar. Netijede makromolekulalaryň bölünmesi – okislenme destruksiýasy bolup geçýär. Okislenme destruksiýanyň tizligi UM şöhlesiniň täsirinde, ýokary temperaturada we beýleki kislorody işjeňleşdirýän täsirleriň netijesinde ýokarlanýar.

Degişli gurluşly polimerlere dürli birleşmeleri goşup, olaryň destruksiýa durnuklylygyny gazanmak bolýar.

Eger-de polimer gyzdyrylan ýagdaýynda ýumşap, görnüşini üýtgedip, sowanda bolsa şol berlen görnüşini saklaýan bolsa, onda oňa *termoplastik häsiýetli polimerler* diýilýär. Eger-de polimer termoplastik polimerden tapawutly ýokary temperaturada ýumşamaýan we eremeýän bolsa, onda olara *termoreaktiw polimerler* ýa-da *reaktoplastlar* diýilýär.

Mehaniki häsiýetleri boýunça polimerler elastomerlere we plastiklere bölünýärler. Elastomerler örän maýyşgakdyr. Oňa mysal edip sintetiki kauçugy görkezmek bolar. Plastikler, adaty temperaturada gaty halynda bolýar. Muňa mysal edip poliwinilhloridi ýa-da fenoplasty görkezmek bolar.

Polimerleriň makromolekulalary göni, şahalanan ýa-da giňişlik gurluşly bolup bilýärler *(24-nji surat)*. Göni polimerleriň makromolekulalarynda sada zwenolar özaralarynda yzygider birleşip uzyn zynjyry emele getirýärler. Zynjyrlar giňişlikde dürli ugurlar boýunça egrelip hem bilerler. Tebigy polimerlerden sellýulozanyň, amilozanyň, tebigy kauçugyň, sintetiki polimerlerden bolsa pes basyşly polietileniň, kapronyň we beýleki köpsanly polimerleriň göni gurluşlary bardyr. Şahalanan gurluşly polimerlere meselem, ýokary basyşly polietilen, amilopektin degişlidir.



24-nji surat. Makromolekulalaryň polimer zynjyrlarynyň gurluşlary: *a*- göni gurluşly; *b*-şahalanan; *ç*-giňişlik gurluşly.

Giňişlik gurluşly polimerleriň uzyn makromolekulalary özaralarynda aýratyn atomlar ýa-da atomlar topary arkaly tikilendirler. Şeýlelikde olar tor şekilli gurluşlary emele getirýärler. Olara ýüň, fenolformaldegid polimerleri, rezin we beýlekiler de-

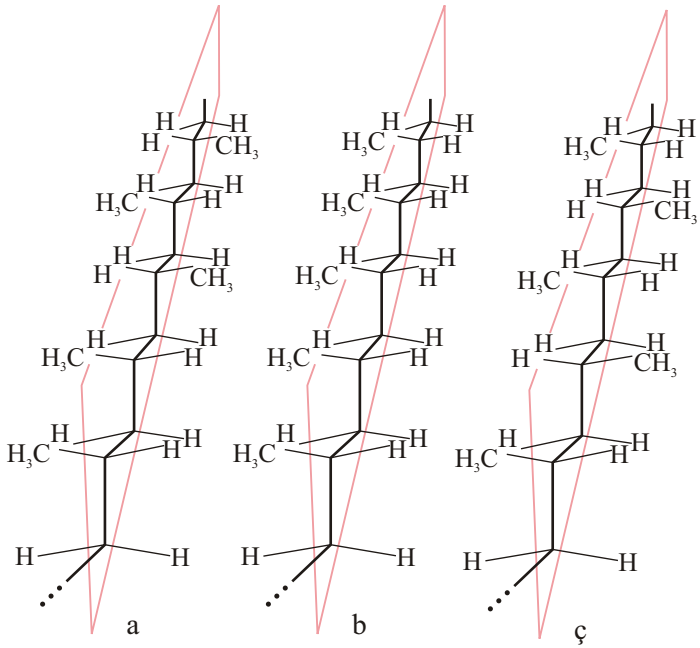
gişlidir. Rezinde makromolekulalar kükürt atomlary arkaly tikilendir. **Regulýar we regulýar däl gurluşly polimerler. Stereoregulýar gurluşly polimerler.** Polimerler regulýar we regulýar däl gurluşly bolýarlar. Ol makromolekulýar zynjyrdaky sada zwenolaryň ýerleşişine baglydyr. *Göni makromolekulalarda sada zwenolaryň ýerleşişi we gaýtalanmak tertibi deň-derejede amala aşýan bolsa, onda ol regulýar gurluşly bolýar*. Meselem, propilen polimerleşende sada zwenolaryň dürlüçe tertipde ýerleşmek ýagdaýyndaky makromolekulalaryň emele gelmegi mümkin:

a) …–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–…

b) …–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH(CH_3) …

ç) …–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–CH(CH_3)–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–…

Eger-de propileniň polimerleşmegi (a) we (b) boýunça geçse, onda regulýar gurluşy bolan polimer emele geler. Olarda metil toparlarynyň aralyklary deňdir. Birinji we ikinji ýagdaýda hem olaryň ýerleşişinde kesgitli tertibi görmek bolýar. Eger-de propileniň molekulalarynyň biri-birine birleşmekleri şol bir wagtda (a) we (b) ýagdaýlardaky ýaly iki ugur boýunça amala aşsa, onda regulýar däl gurluşly polimer (ç) emele gelýär. Ýöne gurluşyň regulýarlylygy gaýtalanýan atomlaryň ýa-da atomlar toparynyň giňişlikde dogry tertipde ýerleşmeklerine hem baglydyr. Propileniň molekulasyndaky metil toparlarynyň giňişlikde ýerleşen ýagdaýynda üç sany tertibi görmek bolýar *(25-nji surat)*.



25-nji surat. Metil toparlary giňişlikde dürli ýagdaýda ýerleşen propileniň makromolekulalarynyň şekili.

1. Metil toparlar uglerod zynjyrynyň tekizligine garanda tertipsiz ýerleşendirler (a). Şonuň ýaly gurluşly polimerler *ataktiki* (grekçe *atactikos* - tertipsiz) diýip atlandyrylýar.

2. Metil toparlar tekizligiň bir tarapynda ýerleşendirler (b). Şeýle gurluşly polimerler *izotaktiki* diýip atlandyrylýar.

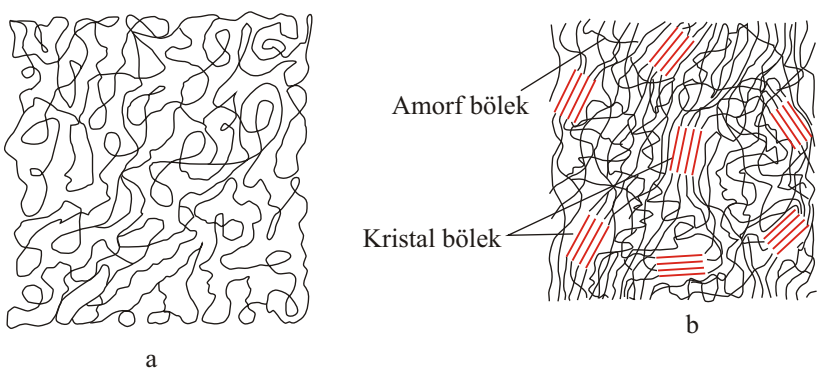
3.Metil toparlar yzygiderlilikde tekizligiň iki tarapynda hem ýerleşendirler (ç). Bu polimerler *sindiotaktiki* diýen ady aldylar.

Gapdal toparlarynyň giňişlikde tertipli ýerleşiş ýagdaýlary bolan izotaktiki we sindiotaktiki polimerlere *stereoregulýar* polimerler diýilýär. Olaryň makromolekulalary dykyz ýerleşmäge we biri-birlerine örän ýakyn golaýlaşmaga ukyplydyrlar. Bu polimerler kristallaşmaga hem ukyplydyrlar. Şeýlelikde, polimeriň stereoregulýarlylygy onuň fiziki we beýleki häsiýetlerini kesgitleýär. Meselem, stereoregulýar polipropilen berk mehaniki häsiýete we ýylylyga durnuklylyga eýedir. Tertipsiz gurluşly (ataktiki) polipropilen bolsa kauçugy ýada salýan ýumşak maddadyr.

Polimerleriň amorf we kristal gurluşlary. Polimerler amorf we kristal gurluşly bolup bilerler *(26-njy surat)*. Amorf gurluşlydaky polimerlerde makromolekulalar tertipsiz ýerleşendirler. Şunuň ýaly ýerleşme regulýar däl gurluşly makromolekulalara degişlidir. Amorf polimerler ýumşak, elastiki materiallardyr.

Kristal gurluş diňe stereoregulýar gurluşly polimerlerde bardyr. Ýöne adaty kristal gaty jisimlerden tapawutlylykda kristal polimerler birmeňzeş kristallardan durmaýarlar. Kristal polimerlerde makromolekulalaryň aýratyn bölekleriniň dykyz (gaplanan) ýerleşen ýerleri bardyr. Şonuň ýaly kristal ýerlere *kristallitler* diýilýär. Ol ýerler, polimer zynjyrlary biri-birine görä kesgitsiz tertipde ýerleşen, polimeriň esasy amorf massalary bilen goňşudyrlar. Şeýlelikde, polimeriň amorf we kristal bölekleri birmeňzeş makromolekulalardan ybarat bolup, amorf bölekde olar tertipsiz, kristal bölekde bolsa dykyz ýerleşendirler.

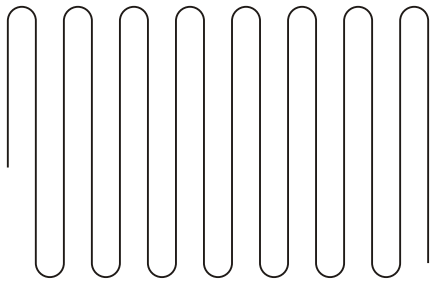
Polimeriň kristallaşmagynyň esasy şerti, makromolekulalaryň stereoregulýar bolmagydyr. Stereoregulýar ýagdaýyň azkem bozulmagy kristallaşma hadysasyna päsgelçilik döredýär. Şonuň üçin göni gurluşly polietilen, şahalanan zynjyrly polietilene garanda ýokary kristal ýagdaýa eýedir.



26-njy surat. Amorf (a) we kristal (b) polimerleriň gurluşlarynyň şekili.

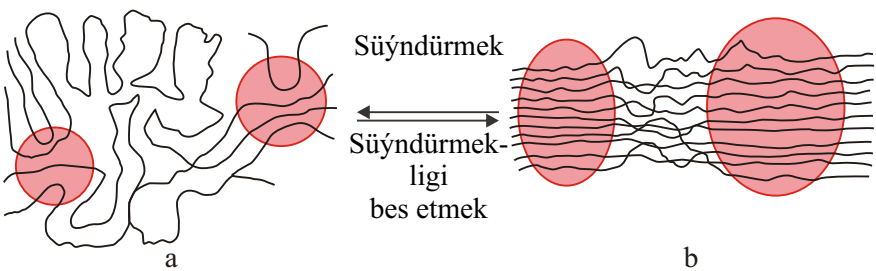
Sebäbi şahalanan zynjyrlar molekulanyň kristallaşmagyna päsgel berýärler, makromolekulalaryň arasyndaky tikinler hem

şonuň ýalydyr. Polimeriň makromolekulalary ýeterlik derejede maýyşgak, hereketjeň bolmalydyr, bu ýagdaý olaryň dykyz gurluşda ýerleşmegini aňsatlaşdyrýar *(27-nji surat)*



27-nji surat. Polietileniň makromolekulasynyň dykyz ýerleşmeginiň şekili (kristal bölekler).

Şol bir polimeriň kristallaşma derejesi üýtgäp biler. Meselem, elastomer süýndürilende onuň makromolekulalary biri-birine garanda parallel ýagdaýda ýerleşmeklige eýe bolýarlar. Şunlukda onuň kristallaşma ýagdaýy ýokarlanýar *(28-nji surat)*.



28-nji surat. Süýndürilende şol bir elastomeriň kristallaşma derejesiniň ýokarlanmagy. *a*- süýndürilmezden öň; *b*- süýndürilenden soň. Suratda süýndürilmezden öň elastomeriň amofdygy, süýndürilenden soň bolsa polimeriň ýokary kristallaşma eýe bolandygy görünýär.

Kristal polimerleriň amorflara garanda ýokary berkligi bolýar. Kristal gurluşy polietilen, stereoregulýar polipropilen, kapron we ş.m. emele getirip bilerler.

Polimerleriň sintezi. Ýokary molekulýar birleşmeleri iki usul bilen – *polimerleşme* we *polikondensasiýa* usullary arkaly

alýarlar. Bu reaksiýalarda başky madda (monomer) bolup, molekulalarynda gysga (ikili, üçli) baglanyşyk ýa-da funksional toparlary (–OH, –COOH, $–NH_2$ we ş.m.) saklaýan birleşmeler hyzmat edýär.

Polimerleşme reaksiýasy – bu başky monomerleriň molekulalarynyň gysga baglanyşyk boýunça ýa-da halkanyň açylmagy bilen biri-birlerine birleşip, ýokary molekulýar birleşmeleri emele geirmek reaksiýasydyr. Reaksiýanyň geçiş mehanizmine baglylykda radikal we ion polimerleşme reaksiýalaryny tapawutlandyrýarlar. Erkin radikallaryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalara radikal reaksiýalar, ionlaryň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýalara ion reaksiýalar diýilýär. Şeýlelikde, radikal we ion polimerleşme reaksiýalary makromolekulýar zynjyryň ösüşini başlaýan we dowam edýän işjeň merkeziň tebigaty bilen tapawutlanýar. Radikal we ion polimerleşme üç sany döwürden ybaratdyr: *inisiirleme* (zynjyryň emele gelmegi), *zynjyryň ösüşi* we *zynjyryň üzülmegi*. Radikal polimerleşme ýörite maddalaryň – inisiatorlaryň gatnaşmagynda geçýär. Bu maddalar gyzdyrylanda ýa-da şöhlelendirilende erkin radikallary emele getirmek bilen dargaýarlar. Ol radikallar monomere birleşýärler we täze, soňuna ýene-de birnäçe monomer birleşip biljek, ösüp barýan radikaly emele getirýärler. Polimerleşmäniň inisiatory hökmün-de adatça organiki peroksidler – R–O–O–R' hyzmat edýär, olar aňsatlyk bilen R–O· radikallara dargap bilýärler:

$$R–O\bullet + CH_2=CH_2 \rightarrow R–O–CH_2–\dot{C}H_2$$

zynjyryň inisiirlenmegi

$$R–O–CH_2–\dot{C}H_2 + CH_2=CH_2 \rightarrow R–O–CH_2–CH_2–CH_2–\dot{C}H_2$$

$$R–O–CH_2–CH_2–CH_2–\dot{C}H_2 + nCH_2=CH_2 \rightarrow R–O–(CH_2–CH_2)_n–CH_2$$

zynjyryň ösmegi

Iki sany polimer radikalyň birleşmegi netijesinde (rekombinasiýasynda) zynjyryň üzülmegi bolup geçýär.

Ion polimerleşmegiň radikal polimerleşmekden tapawudy, reaksiýa ion emele getirmäge ukyply bolan katalizatoryň goşul-

magydyr. Eger-de işjeň merkez kation bolsa, onda ol polimerleşmä kation polimerleşme, eger-de anion bolsa, onda anion polimerleşme diýilýär. Kation polimerleşmäni turşy gurşawda alýuminiý ýa-da bor hloridleriniň (Lýuisiň kislotalarynyň) katalizator bolup gatnaşmagynda geçirýärler. Bu hadysa protonyň monomeriň molekulasyna birleşip karbokationy emele getirmegi bilen başlanýar.

Anion polimerleşme katalizator hökmünde aşgar metallarynyň, metallaryň amidleriniň we metalorganiki birleşmeleriň gatnaşmagynda geçýär. Şonuň üçin ion polimerleşmäni *katalitiki polimerleşme* diýip hem atlandyrýarlar.

Anion polimerleşmesi Sigler-Nattyň katalizatorynyň (nemes himigi K.Sigleriň we italýan himigi J.Nattyň hatyrasyna) gatnaşmagynda hem geçip biler. Bu katalizator trietilalýumininiň we titan tetrahloridiniň garyndysyndan durýar. Bu katalizatoryň ulanylmagy polimerleri almaklygyň ýoluny aňsatlaşdyrdy. Meselem, şunuň ýaly katalizatoryň gatnaşmagynda polietilen alnanda ýokary basyşyň we temperaturanyň gerekligi hökman däl. Alnan polietileniň (pes basyşly polietilen) bolsa göni gurluşy, ýokary dykyzlygy we kristallaşmasy hem-de ýokary eremek temperaturasy bolýar. Sigler-Nattyň katalizatorynyň ulanylmagy stereoregulýar tertipli polimerleriň sintezlenmegine hem mümkinçilik döredýär.

Polikondensasiýa reaksiýasy – bu monomeriň molekulalarynyň funksional toparlarynyň özara täsirleşmegi netijesinde ýokary molekulýar birleşmeleriň alynmagydyr. Polikondensasiýa reaksiýasy käbir maddalaryň bölünip çykmagy (H_2O, HCI, NH_3, spirt we ş.m.) bilen amala aşýar.

Polikondensasiýa reaksiýasyna molekulalarynda iki ýa-da ondan köp funksional toparlaryny (–OH, –COOH, $–NH_2$ we ş.m.) saklaýan monomerler girip bilerler. Bu toparlaryň özara täsirleri netijesinde pes molekulýar maddanyň (meselem suwuň) bölünmegi we täze toparlaryň emele gelmegi bolup geçýär. Meselem:

$$HOOC–(CH_2)_4–CO\boxed{OH+H}NH–(CH_2)_6–NH_2\rightarrow$$

adipin kislotasy geksametilendiamin

$$\rightarrow HOOC–(CH_2)_4–CO–NH–(CH_2)–NH_2 + H_2O$$

Emele gelen dimeriň düzümi başky monomeriň düzüminden tapawutlanýar. Polikondensasiýa dowam edende dimere degişli monomerleriň birleşmegi dowam edýär. Karboksil topar tarapyndan geksametilendiamin, aminotopar tarapyndan bolsa adipin kislotasy birleşýär. Şeýlelikde ilki iki monomer özara birleşýär, soňra oňa üçünji, dördünji, bäşinji we ş.m. birleşýärler. Emele gelen dimer diňe monomerler bilen birleşmän, eýsem şonuň ýaly dimerler bilen birleşip, tetramerleri, geksamerleri we ş.m. emele getirip bilýärler. Netijede polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde polimer – *poliamid (naýlon*, ýa-da *anid*) emele gelýär:

$$n H_2N–(CH_2)_6–NH_2 + nHOOC–(CH_2)_4–COOH\rightarrow$$
$$\rightarrow[–NH–(CH_2)_6–NH–CO–(CH_2)_4–CO–]_n + nH_2O$$

poliamid

Polikondensasiýa reaksiýasyna monomerleriň meňzeş we dürli jynsly molekulalary gatnaşyp bilerler. Meselem, ε-aminokapron kislotalarynyň birmeňzeş molekulalary özara şeýle tertipde birleşip bilerler. Birinji basgançakda monomeriň iki molekulasy özara täsirleşýärler:

$$H_2N–(CH_2)_5–CO\boxed{OH + H}NH–(CH_2)_5–COOH\rightarrow$$

ε-aminokapron kislotasy

$$\rightarrow H_2N–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + H_2O$$

dimer

Soňra dimere ε-aminokapron kislotasynyň üçünji molekulasy birleşýär:

$$H_2N–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–CO\boxed{OH + H}NH–(CH_2)_5–COOH\rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–CO–NH–(CH_2)_5–COOH + H_2O$$

trimer

Monomeriň indiki birleşjek molekulasy *poliamid (kapron)* polimeriniň emele gelmegine getirýär:

$$\ldots\ NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}$$
$$-CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}\ldots$$

poliamid (kapron)

Käbir polimerleriň alnyşy we ulanylyşy

Polietilen – bu etileniň polimerleşmeginde alynýan polimerdir:

$$nCH_2 = CH_2 \rightarrow (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Etileniň radikal polimerleşmesini ýokary basyşda (120-150 MPa) we 300^0C temperaturada geçirýärler. Radikal reaksiýada inisiator hökmünde kislorody ulanýarlar. Şeýle usul bilen polimerleşme derejesi takmynan 50 000 bolan ýokary basyşly polietilen alýarlar. Alnan polimeriň şahalanan gurluşy we pes dykyzlygy bolýar.

Eger-de polimerleşme, etileniň $TiCI_4$ we $AI(C_2H_5)_3$ katalizatorlaryň suspenziýasyny saklaýan inert eredijiden goýberilmegi netijesinde amala aşyrylsa, onda hadysa 60^0C temperaturada we 500 kPa basyşda geçýär. Bu şertlerde polimerleşme derejesi 30 000 çenli bolan, göni gurluşly polietilen alynýar. Alnan polimer (pes basyşly polietilen) ýokary dykyzlyga, ýokary berklige eýedir we süýünmäge ukyplydyr.

Polietilen – himiki taýdan ýokary durnuklylyga eýe bolan material. Ol termoplastik, ýylylygy ýaramaz geçirýär, gowy izolirleýji bolup hyzmat edýär. Polietilenden dürli görnüşdäki gaplary, elektroizolirleýjileri, şlangalary taýýarlaýarlar.

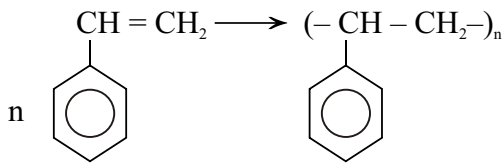
Polipropilen – bu propileniň polimerleşmeginden alynýan polimerdir:

$$nCH_2 = CH - CH_3 \rightarrow (-CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-)n$$

Yzygider tertipli bolan gurluşly polipropileni alýuminiýorganiki katalizatorlaryň gatnaşmagynda ion polimerleşmesi netijesinde alýarlar. Bu plastmassanyň ýumşamak temperaturasy örän ýokary 170ºC. Polipropilenden turbalar, himiki abzallar ýasalýar. Ol berk sintetiki süýümi almakda hem ulanylýar. Po-

lipropilen süýümleriniň berkligi sebäpli dürli ýerlerde (balykçylaryň torlary, kanatlar) ulanylýar.

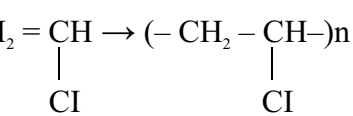
Polistirol – bu stirolyň (winilbenzolyň) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:



Eger-de stirolyň polimerleşmesini radikal mehanizmi boýunça geçirsek, onda kristallaşmaga ukyply bolmadyk, regulýar däl gurluşly polimer emele gelýär. Şonuň ýaly polistirol organiki eredijilerde ereýär, gyzdyrylanda ýumşaýar. Ýöne, fenil toparlary polimer zynjyryndan bir gapdalda ýatýan stereoregulýar gurluşly polistirolyň gymmat häsiýetleri bardyr. Polimerleriň giňişlik gurluşy olaryň häsiýetlerine uly täsir edýär, meselem regulýar däl gurluşly polimer 85ºC temperaturada, regulýar gurluşly polimer bolsa 230ºC temperaturada ýumşaýar.

Polistirol arzan polimerdir, ony gaýtadan işlemek ýeňil, şonuň üçin ol gap-gaçlary, oýunjaklary ýasamakda giňden peýdalanylýar. Polistiroldan organiki aýnalaryň birnäçe görnüşleri ýasalýar. Polistirolyň beýleki monomerler bilen emele getirýän sopolimerleriniň gymmatly häsiýetleri bardyr. Meselem, stirolyň butadien bilen polimerleşmeginde butadienstirol kauçugy alynýar.

Poliwinilhlorid. Winilhloridiň (hlorlyeteniň) radikal polimerleşme reaksiýasy netijesinde regulýar gurluşly poliwinilhlorid alynýar:



Öndürilişiniň mukdary boýunça bu polimer polietilenden soňda duryar. Poliwinilhloridiň (PWH) molekulýar massasy 300-400 müňe ýetýär. Adaty temperaturada PWH gaty we port bol-

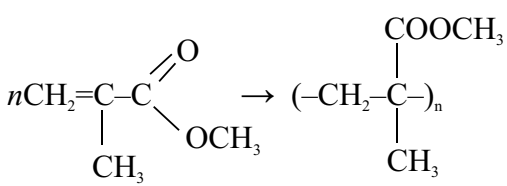
ýar. Ýöne, onuň düzümine plastifikatorlar (kynlyk bilen uçýan erediji) diýip atlandyrylýan ýörite maddalary goşup, ony ýumşadyp hem bolýar. PWH-dan elektroizolýasiýa materiallaryny, emeli derini alýarlar, basyş astynda dürli görnüşdäki önümleri belli bir görnüşe getirýärler. Düzümine gaty plastifikator goşulan PWH himiki abzallar, turbalar ýasalanda poladyň ornuny tutup bilýärler. PWH-dan berk matalar üçin süýümleri hem taýýarlamak bolýar, ol matalardan bolsa ýörite işler üçin niýetlenen eşikleri tikýärler.

Ftoroplastlar – bular ftor saklaýan polimerlerdir. Bularyň içinden iň esasylary hökmünde politetraftoretileni (ftoroplast, teflon) görkezmek bolar. Ol tetraftoretileniň radikal polimerleşmesi netijesinde alynýar:

$$n CF_2 = CF_2 \rightarrow (-CF_2-CF_2-)n$$

Ftoroplastlar ýokary temperatura durnuklydyrlar (teflon 327^{0}C temperaturada ýumşap başlaýar, 425^{0}C temperaturada hem dargap başlaýar). Olar himiki taýdan inertliligi bilen tapawutlanýarlar, olara okislendirijiler, aşgarlaryň suwly erginleri, güýçli kislotalar täsir etmeýär, olar adaty organiki eredijilerde eremeýärler. Olar ýokary izolirleýjilik häsiýete eýedirler. Üst gatlaklary ftoroplastdan edilen materiallaryň üst gatlaklary näçe sürtülse hem ýukalmaýar (pes adgeziýa häsiýetli). Teflon ýanmaýan elektroizolirleýji materiallary, iýiji himiki maddalar üçin niýetlenen himiki gaplary ýasamakda ulanylýar hem-de ol öý hojalygynda ulanylýan gyzdyryjy enjamlaryň daşky gatlaklaryny örtüji material hökmünde peýdalanylýar.

Polimetilmetakrilat – bu metakril kislotasynyň metil efiriniň radikal polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:



Polimetilmetakrilat – bu temperatura has durnukly we has gaty plastmassalaryň biridir, ony mehaniki taýdan gaýtadan işläp bolýar, onuň ýumşama temperaturasy 110^0C, 300^0C temperaturadan ýokarda bolsa dargap başlaýar. Bu plastmassanyň aňsatlyk bilen görnüşini üýtgedip bolýar. Ondan organiki aýna hem ýasaýarlar.

Poliakrilonitril – akrilonitriliň (akril kislotasynyň nitrili) polimerleşmegi netijesinde alynýan polimerdir:

$$n\mathrm{CH_2=CH-C\equiv N \rightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-)_n}$$

Bu polimerden ýagtylygyň täsirine durnukly örän berk sintetiki süýüm taýýarlanylýar. Ony ýelkenleri we tentleri ýasamakda ulanýarlar. Poliakrilonitrilden emeli ýüň bolan *nitron* süýümini öndürýärler.

Poliwinilasetat – uksus kislotasynyň winil efiriniň (winilasetatyň) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:

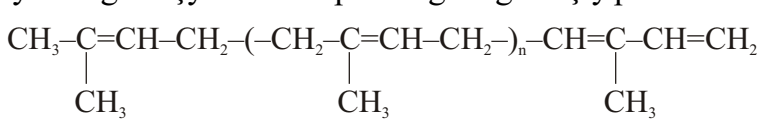
$$n\mathrm{CH_2=CH-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle O-C(=O)-CH_3}{\underset{|}{CH}}-)_n}$$

Bu polimeriň molekulýar massasy 0,5-den 1,6 mln. çenlidir, ol spirtde, çylşyrymly efirlerde ereýär, suwda we uglewodorodlarda eremeýär. Bu polimer senagatda we durmuşda giňden ulanylýan birnäçe sintetiki ýelimleriň esasyny düzýär. Poliwinilasetatyň gidrolizi netijesinde suwda ereýän ýelimleriň esasy düzüm bölegi bolan poliwinil spirtini alýarlar.

22.2. Sintetiki kauçuklar

Kauçuklar – bular çatrymlaýyn alkadienleriň we olaryň önümleriniň polimerleşme önümleridir. Kauçuklaryň aýratyn tapawudy olaryň maýyşgaklygy, ýagny dartylandan soň öz görnüşini dikeltmegidir.

Tebigy kauçugy käbir tropiki agaçlaryň (meselem, Braziliýadaky geweýa agajy) şiresinden alýarlar. Ol şire, *lateks* diýip atlandyrylýan, suwly emulsiýadyr. Tebigy kauçuk polimer zynjyrynyň *sis*-gurluşy bolan izopreniň göni gurluşly polimeridir.



Tebigy kauçugyň molekulýar massasy 100 müňden 3 mln. çenlidir. Onuň – berklik, akyjylyk, ýelmeşegen ýaly seýrek duş gelýän häsiýetleri bardyr. Ol gaz we suw geçirmeýär, sürtülmä durnukly. Tebigy kauçugyň ýetmezçiligi pes temperaturada onuň port bolmagy, ýokary temperaturada hem ýumşamagydyr. Ol ýetmezçilikleri diňe kauçugyň wulkanlaşdyrylmagy bilen aýyrmak bolýar.

Tebigatda *trans*-izopren zwenolaryndan düzülen kauçuk hem bardyr. Ol *guttaperça* diýip atlandyrylýar. Onuň maýyşgak häsiýeti ýokdur, ol otag temperaturasynda gataýar we port bolýar.

Kauçugyň wulkanlaşdyrylyşy. Kauçugyň kükürt bilen gyzdyrylmagy, onuň göni poliizopren makromolekulalarynyň disulfid köprüjikler arkaly özaralarynda berkidilmegine (tikilmegine) mümkinçilik döredýär. Makromolekulalaryň özara tikilmegi, gyzdyrylanda kauçugyň ýumşamagyna we sowadylanda kristallaşmagyna ýol bermeýär. Başga bir tarapdan, tikilen gurluş kauçuga maýyşgaklyk häsiýetini ýüze çykarmaga päsgel bermeýär. Wulkanlaşma netijesinde alynan material *rezin* diýip atlandyrylýar.

Wulkanlaşma wagtynda kauçuga köp mukdarda (30% çenli) kükürdiň goşulmagy netijesinde gaty material bolan *ebonit* alynýar. Ol izolirleýji material hökmünde ulanylýar.

Sintetiki kauçuklar – bular çatrymlaýyn alkadienleriň (esasan hem molekulalarynda dürli oruntutujylary bolan butadieniň önümleri) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimer materiallardyr. Häzirki wagtda tebigy kauçugyň öndürilmegi, oňa bolan islegi kanagatlandyrmaýar. Şonuň üçin elýeterli we arzan monomerlerden sintetiki kauçuklary almagyň senagat önümçiliginiň

usullary işlenip taýýarlanyldy. Soňky döwürlerde butadieniň stirol ýa-da akrilonitril bilen sopolimerleşmegi netijesinde alynýan kauçuklar has giňden ýaýrandyr. Sintetiki kauçuklar esasan hem dürli görnüşdäki awtomobilleriň tekerlerini öndürmekde hem-de rezin önümlerini öndürmekde ulanylýar.

Sintetiki butadien kauçugy – bu butadien-1,3-iň polimerleşmesi netijesinde alynýar. Häzirki wagtda alýuminiýorganiki katalizatorlarynyň gatnaşmagynda göni, stereoregulýar gurluşy bolan sintetiki butadien kauçugynyň alnyş usuly işlenip düzüldi.

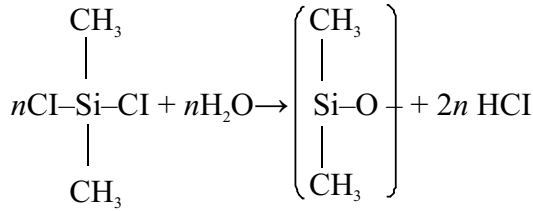
Sintetiki hloropren kauçugy – bu kauçuk hloropreniň (2-hlorbutadien-1,3-iň) polimerleşmegi netijesinde alynýan önümdir:

$$n\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2} \rightarrow (-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\underset{|}{C}}{=}\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}-)_n$$

Bu kauçugyň has gymmatly häsiýetleriniň biri, onuň ýaglara we nebit önümlerine durnuklylygydyr (adaty kauçuklar şular bilen galtaşanda çişýärler we berkligini ýitirýärler hat-da eremekleri hem mümkin). Olardan ýaglary we nebiti akdyrmak üçin niýetlenen şlangalary ýasaýarlar. Olardan hem başga bu kauçuk özüniň ýanmaýanlygy bilen tapawutlanýar, olardan korroziýa häsiýetini ýüze çykarýan maddalary saklamak üçin himiki gaplary hem ýasaýarlar. Onuň ýene-de bir giňden ulanylýan ýeri hem, ozonyň täsirine ýokary durnuklylyk gerek wagtydyr.

Sintetiki butadien-stirol kauçugy – bu butadieniň we stirolyň radikal sopolimerleşme reaksiýasy arkaly alynýan önümdir. Alynýan polimeriň häsiýeti onuň düzümine baglydyr. Adatça monomerleri 3:1 gatnaşykda alýarlar. Butadien-stirol kauçugyny wulkanlaşma sezewar edip iýilmeklige (könelmeklige) durnukly bolan rezini alýarlar.

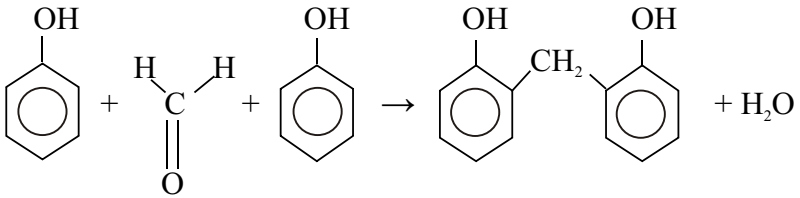
Silikon kauçuklary – bular kremniýorganiki polimerler bolmaklyk bilen, suwuň gatnaşmagynda dialkildihlorsilanlaryň polikondensasiýa reaksiýalary netijesinde alynýar:



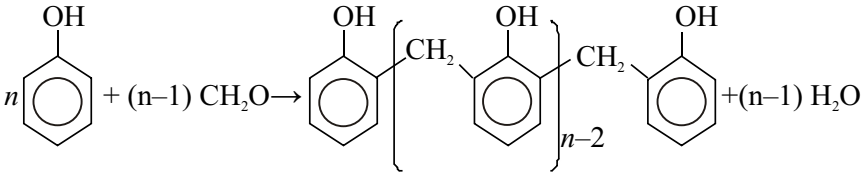
Şunuň ýaly polimerleriň göni gurluşly görnüşleri pes temperaturada doňmaýan hem-de ýokary temperaturalara çydamly şepbeşik suwuklyklardyr. Olary çalgy serişdeler hökmünde hem-de gidrawliki sistemalarda işçi suwuklyklar hökmünde ulanýarlar.

Eger-de polikondensasiýa reaksiýasy geçirilen wagty oňa üçhlorlyalkilsilan goşulsa, onda alynjak polimer üçölçegli torly gurluşa eýe bolar. Şonuň ýaly polimerleriň molekulýar massalary 0,5-den 3 mln. çenlidir. Bu kauçuklaryň temperatura durnukly, aýaza çydamly, gowy izolirleýji ýaly gaty gymmatly häsiýetleri bardyr. Olardan –60º-dan +200ºC-ä çenli temperaturada çydamly bolan materiallary ýasaýarlar. Olar käbir materiallaryň üstüne ýuka gatlakda örtülende suwy iterijilik häsiýetlerini ýüze çykarýarlar.

Fenolformaldegid smolasy – fenolyň formaldegid bilen polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde alynýan ýokary molekulýar birleşmedir.Reaksiýada formaldegidiň her bir molekulasy fenolyň iki molekulasyny özara birleşdirýär we bir molekula suwuň bölünmesi bolup geçýär:



Polikondensasiýa netijesinde formaldegid molekulalary *orto*-ýagdaýlara birleşen göni gurluşly polimer emele gelýär:



Polimeriň molekulýar massasy 1000 töwerege ýetende *rezol* diýip atlandyrylýan, gaty, ýantary ýada salýan, örän port polimer emele gelýär. Onuň organiki eredijilerdäki erginleri lak hökmünde ulanylýar. Eger-de rezoly 60-90ºC çenli gyzdyrsak onda polimerleşme dowam edýär we üçölçegli tor şekilli polimer emele gelýär. Onuň makromolekulalary fenolyň *para*-ýagdaý boýunça birleşendirler. Alnan material termoreaktiw polimerdir, ol hiç-hili eredijilerde we gyzdyrylanda eremeýär. Polimerleşmeden öň smola degişli goşundylary – aýna süýümini, grafit, asbest goşýarlar. Eger-de goşundy hökmünde kagyz ýa-da mata ulanylsa, onda gaty material bolan *getinaks* we *tekstolit* alynýar. Olar radio we elektrotehnikada ulanylýar.

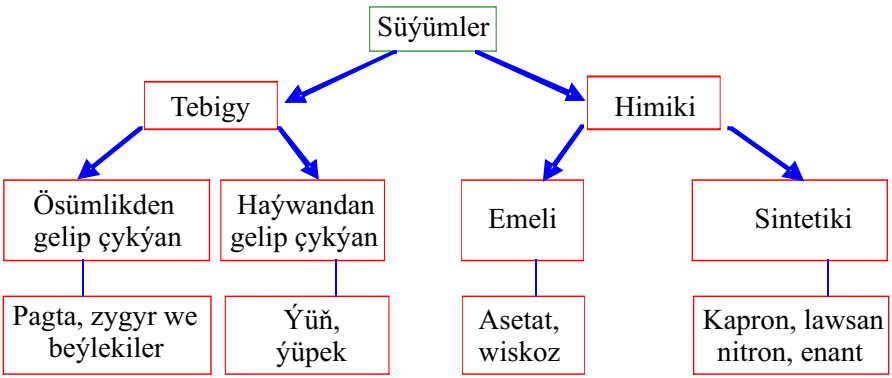
22.3. Sintetiki süýümler

Süýümler senagatda we durmuşda giňden ulanylýar. Olardan egin-eşikleri, öý hojalygyna gerek bolan predmetleri öndürýärler.

Süýümleri tebigy we himiki ýaly görnüşlere bölýärler *(7-nji çyzgy)*. Süýümlerde polimeriň makromolekulalary biri-birlerine parallel tertipde ugrukdurylandyr.

7-nji çyzgy

Süýümleriň görnüşleri



Tebigy süýümleriň ösümlik we haýwan gelip çykyşlary bardyr. Olardan pagta, zygyr, ýüpek we ýüň süýümlerini görkezmek bolar. Olaryň bir böleginiň ösümlikden gelip çykyşy bolup, olar sellýulozadan, beýlekileriniň haýwandan gelip çykyşy bolup, olar beloklardan ybaratdyrlar.

Häzirki wagtda süýümlere isleginň ýokarylygy sebäpli himiki süýümleri almagyň zerurlygy ýüze çykýar.

Himiki süýümler himiki usullar arkaly alynýar. Olary elýeterli bolan çig mallardan (agaçdan, oba hojalyk galyndylardan, nebit we tebigy gazdan) öndürýärler. Bir ýylda öndüriljek himiki süýümlere çykýan çykdajy, tebigy süýümleri almak üçin edilýän çykdajylara garanda azdyr.

Ulanylýan çig mala laýyklykda himiki süýümler *emeli* we *sintetiki* süýümlere bölünýärler.

Emeli süýümleri tebigy polimerlerden (adatça sellýulozadan), olary gaýtadan işläp alýarlar. Emeli süýümleriň arasynda agaç sellýulozasyndan alynýan asetat we wiskoz süýümleriniň uly ähmiýetleri bardyr.

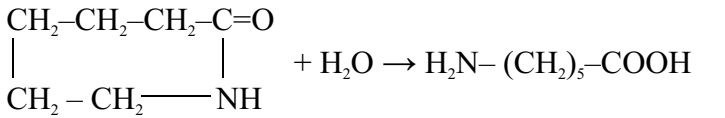
Asetat süýümi ýygyrt bolmaýar, oňa bakteriýalar, güýe täsir etmeýär, onuň ýakymly ýalpyldysy bardyr, şonuň üçin ony dokma senagatynda trikotaž önümlerini, matalary almak üçin ulanýarlar. Asetat süýüminiň ýetmezçiligi hem onuň sürtülmä durnuksyzlygydyr, ol pagta süýümine garanda çyglylygy ýaramaz siňdirýär. Suw bilen öllenen asetat süýüminiň berkligi gowşaýar.

Wiskoz süýümi himiki taýdan işlenen sellýulozadyr. Ondan emeli ýüpek alýarlar. Ol ince matalary we trikotaž önümlerini öndürmekde ulanylýar.

Emeli süýümler diňe uzyn ýüpek sapagy hökmünde ulanylman, eýsem ştapel görnüşinde hem ulanylýar. Ştapeli beýleki süýümler, meselem, ýüň bilen bilelikde egirmek üçin ulanýarlar. Şeýle ýol arkaly dürli görnüşdäki ştapel matalaryny alýarlar.

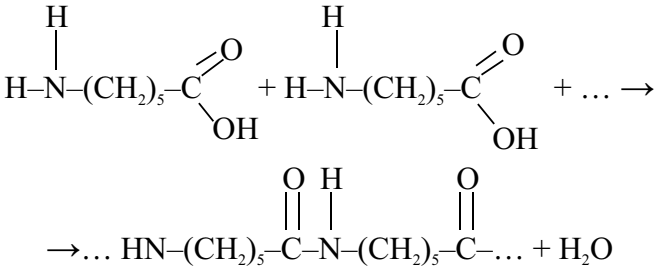
Sintetiki süýümleri sintetiki polimerlerden alýarlar. Sintetiki süýüm bolan kapronyň we lawsanyň ähmiýeti uludyr.

Kapron – bu ε –aminokapron kislotasyndan alynýan polimerdir. ε–aminokapron kislotany ε – kaprolaktamdan alýarlar:



ε – kaprolaktam ε – aminokapron kislotasy

Bu kislotanyň polikondensasiýasy netijesinde göni gurluşy bolan polimer emele gelýär:



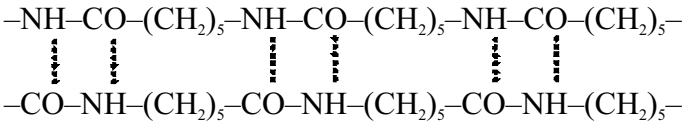
Polimeriň makromolekulasynyň gurluş bölegi bolup ε –aminokapron kislotasynyň molekulasynyň galyndysy hyzmat edýär:

$$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$$

kapron

Polimeriň makromolekulalary amid (peptid) toparlaryny saklaýar, şonuň üçin polimerden alynýan süýümler *poliamid* süýümleri diýip atlandyrylýar.

Polimer smola görnüşinde bolmak bilen, onda makromolekulalar tertipsiz hereket edýärler. Süýüm almak üçin ol smolany eredýärler we ony köpsanly inçe deşikli enjamdan geçirýärler, şeýlelikde molekulalaryň süýümiň okunyň ugruna görä ugrukmasy bolup geçýär. Ondan hem başga bir molekulanyň >NH toparynyň we beýleki molekulanyň karbonil >C=O toparynyň arasynda köpsanly wodorod baglanyşyklary emele gelýär, ol hem süýüme ýokary berkligi berýär:



Kaprondan agramy 1 g, uzynlygy bolsa 9 km deň bolan gaty inçe sapak almak bolýar.

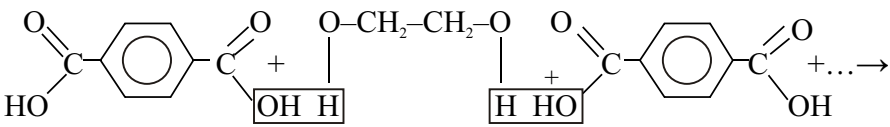
Kapron süýümini ulanmaga ýaramly edýän onuň möhüm häsiýetleri – onuň mehaniki berkligi, sürtülmä we köpsanly defor-

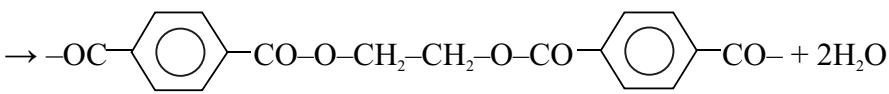
masiýalaryň täsirine durnuklylygy, ýokary maýyşgaklygy, uly bolmadyk dykyzlygydyr (1,14 g/sm^3). Süýüm özüne çyglylygy siňdirmeýär, şonuň üçin ol çygly ýagdaýda berkligini ýitirmeýär, ýuwlandan soň çalt guraýar we öňki ýagdaýyna eýe bolýar.

Ýöne, kapron süýümi kislotalaryň erginlerine durnuksyzdyr: olaryň täsirinde kapronyň makromolekulalary amid baglanyşyk boýunça gidrolize sezewar bolýarlar. Onuň temperatura durnuklylygy hem ýeterlik däldir (gyzdyrylanda onuň berkligi peselýär, 215ºC temperaturada bolsa ereýär), şonuň üçin kapron süýüminden edilen egin-eşikleri gyzgyn ütük bilen işlemek bolmaýar.

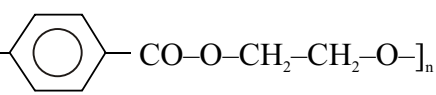
Kapron süýüminiň köp bölegi aýratyn berk bolan awtomobil we awiasiýa serişdeleriniň, kanatlaryň, konweýer lentalaryň we ş.m. önümçiligine harçlanýar. Bu süýüm matalary, halylary, emeli ýüňleri öndürmekde hem ulanylýar.

Lawsany iki atomly karbon kislota bolan tereftal (*p*-ftal) kislotasynyň we iki atomly spirt bolan etilenglikolyň polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde alýarlar:





Polimeriň (poliefiriň) göni gurluşly makromolekulasynyň gurluş bölegi kislotanyň we spirtiň molekulalarynyň galyndysyndan ybaratdyr:



Polimeriň erginindan kapron süýümine meňzeş *poliefir* süýümi bolan lawsany emele getirýärler. Ol könelmä durnukly, onuň ýokary berklige eýe bolan häsiýeti, ýygyrt-ýygyrt bolmazlyk, ýagtylyga we gyzgyna çydamlylyk, dielektrik häsiýetleri, orta

konsentrasiýaly kislotalara we aşgarlara durnukly bolan häsiýetleri bardyr, onuň eremek temperaturasy 255-265º C.

Lawsanyň esasynda dürli matalary we daşky eşikler üçin trikotažlary, halylary, daşlyk materiallary, týul we ş.m. öndürýärler. Lawsan gigroskopik däl, şonuň üçin matalaryň önümçiliginde ony beýleki süýümleriň garyndysy bilen ulanýarlar. Lawsan olara berklik, könelmä durnuklylyk häsiýetini, beýleki süýümler bolsa gigiena häsiýetini üpjün edýärler.

MAZMUNY

GIRIŞ 7

Organiki we organiki däl maddalar. Organiki himiýa dersi, onuň döreýşi 7
Organiki birleşmeleriň düzümi. Organiki himiýanyň ösüşi we ähmiýeti 8

I bölüm
ORGANIKI BIRLEŞMELERIŇ HIMIKI GURLUŞ NAZARYÝETI 11

1.1. Organiki birleşmeleriň himiki gurluş nazaryýetiniň ýüze çykmagynyň zerurlygy 11
1.2. Gurluş formulalary. Organiki birleşmeleriň gomologik hatary. Izomeriýa 15
1.3. Organiki birleşmeleriň toparlara bölünişi we atlandyrylyşy 18
1.4. Uglerod atomynyň elektron gurluşy we onuň aýratynlygy. Gibridleşme we gibrid orbitallary 21

II bölüm
ALKANLAR
(Doýan uglewodorodlar ýa-da parafinler) 26

2.1. Alkanlaryň gomologiki hatary, gurluşy, atlandyrylyşy 26
2.2. Alnyş usullary 32
2.3. Himiki häsiýetleri 34
2.4. Alkanlaryň ulanylyşy 39

III bölüm
DOÝMADYK UGLEWODORODLAR 41

3.1. Alkenler (etilen uglewodorodlary) Atlandyrylyşy we izomerleri 41
3.2. Fiziki häsiýetleri we molekulalarynyň gurluşy 43
3.3. Alnyş usullary 46
3.4. Himiki häsiýetleri we ulanylyşy 49

3.5. Alkadienler (dien uglewodorodlary) 56
3.6. Tebigy kauçuk 63
3.7. Alkinler (asetilen uglewodorodlary) 64

IV bölüm
HALKALY ALKANLAR 76

4.1. Gurluşy we fiziki häsiýetleri 76
4.2. Alnyş usullary 79
4.3. Himiki häsiýetleri we ulanylyşy 81

V bölüm
ARENLER ***(Aromatiki uglewodorodlar)*** 85

5.1. Benzol, onuň gurluşy. Aromatiklik nazaryýeti 86
5.2. Atlandyrylyşy, izomerleri we ugrukdyryjylyk düzgüni 88
5.3. Alnyş usullary 91
5.4. Himiki häsiýetleri 94
5.5. Izolirlenen polihalkaly arenler 103
5.6. Kondensirlenen polihalkaly arenler 106

VI bölüm
UGLEWODORODLARYŇ TEBIGY ÇEŞMELERI WE OLARYŇ GAÝTADAN IŞLENIŞI 113

6.1. Tebigy gaz 114
6.2. Nebitiň ugurdaş gazlary 115
6.3. Nebit 116
6.4. Koksohimiki önümçilik 121

VII bölüm
UGLEWODORODLARYŇ GALOGENLI ÖNÜMLERI 123

7.1. Galogenli alkanlar 123
7.2. Galogenli alkenler we galogenli arenler 135

VIII bölüm
ELEMENTORGANIKI BIRLEŞMELER 142

IX bölüm
UGLEWODORODLARYŇ GIDROKSI ÖNÜMLERI 156

9.1. Bir atomly doýan spirtler (alkanollar) 156
9.2. Köp atomly spirtler 167

9.3. Alkenollar we alkinollar 170
9.4. Halkaly alkanollar 171
9.5. Fenollar 172
9.6. Arendiollar we arentriollar 178

X bölüm
ÝÖNEKEÝ EFIRLER 180

10.1. Dialkil efirler 180
10.2. Halkaly, winil, alkilaril, diaril efirler 184

XI bölüm
KARBONIL BIRLEŞMELER 191

11.1. Aldegidler we ketonlar 191
11.2. Doýan monokarbonil birleşmeler 192
11.3. Doýmadyk monokarbonil birleşmeler 203
11.4. Arenkarbonil birleşmeler 206

XII bölüm
UGLEWODLAR 210

12.1. Monosaharidler 212
12.2. Disaharidler 221
12.3. Polisaharidler 225

XIII bölüm
NITROBIRLEŞMELER 233

13.1. Nitroalkanlar 234
13.2. Nitroalkenler we nitroarenler 239

XIV bölüm
AMINLER 244
14.1. Alifatiki aminler 245
14.2. Aromatiki aminler 255

XV bölüm
KARBON KISLOTALARY 264

15.1. Doýan monokarbon kislotalar 265
15.2. Doýmadyk we ýokary molekulýar karbon kislotalary 271
15.3. Arenmonokarbon kislotalar 273

XVI bölüm
KARBON KISLOTALARYNYŇ FUNKSIONAL ÖNÜMLERI 279

16.1. Karbon kislotalarynyň galogenangidridleri-asilgalogenidler . 283
16.2. Karbon kislotalarynyň angidridleri 286
16.3. Karbon kislotalarynyň ortoefirleri 289
16.4. Karbon kislotalarynyň amidleri 298
16.5. Karbon kislotalarynyň nitrilleri 302
16.6. Peroksikarbon kislotalary. Asilperoksidler 307
16.7. Çylşyrymly efirler 310
16.8. Ýaglar 319

XVII bölüm
GIDROKSI (OKSI) KISLOTALAR 327

XVIII bölüm
OKSOKISLOTALAR (ALDEGID WE KETOKISLOTALAR) 335

XIX bölüm
AMINOKISLOTALAR 346

XX bölüm
BELOKLAR 356

XXI bölüm
GETEROHALKALY BIRLEŞMELER 365

21.1. Bäş ülüşli bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler 367
21.2. Bäş ülüşli iki geteroatomly geterohalkaly birleşmeler 376
21.3. Alty ülüşli bir we köp geteroatomly geterohalkaly birleşmeler .381
21.4. Nuklein kislotalary barada düşünje 389

XXII bölüm
SINTETIKI ÝOKARY MOLEKULÝAR MADDALAR
WE OLARYŇ ESASYNDA POLIMER MATERIALLARY 397

22.1. Ýokary molekulýar birleşmeler barada umumy düşünjeler ... 397
22.2. Sintetiki kauçuklar 410
22.3. Sintetiki süýümler 414

Döwletgeldi Gurbanow, Ilmyrat Gurbanow,
Mämmetmyrat Geldinyýazow

ORGANIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin synag okuw kitaby

Redaktor	*E.Berdiýewa*
Surat redaktory	*G.Orazmyradow*
Teh. redaktory	*O.Nuryagdyýewa*
Suratçy	*M.Çaryýewa*
Neşir üçin jogapkär	*R.Nurow*