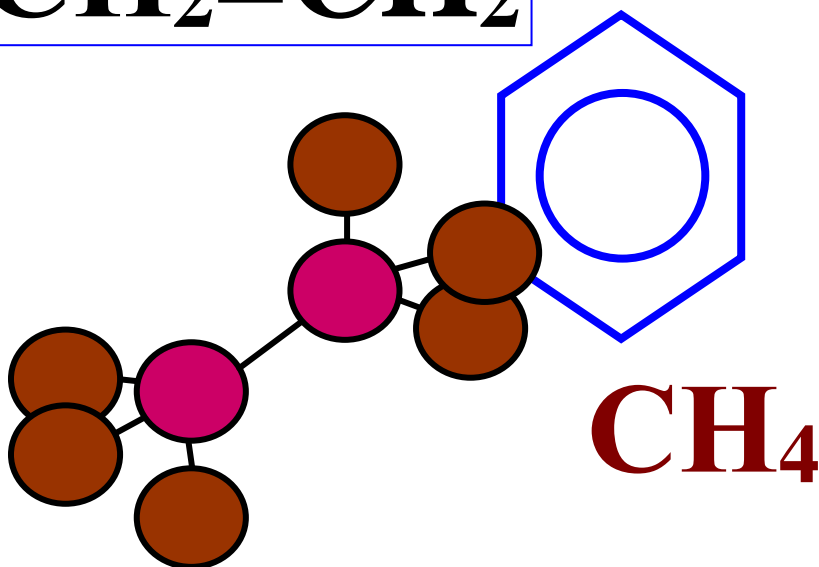
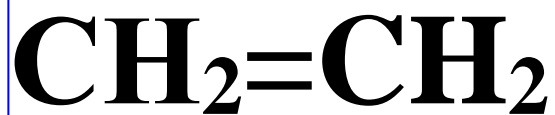


ORGANIKI HIMIÝA



Aşgabat – 2009 ý.

ORGANIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin okuw kitaby

Türkmenistanyň Bilim ministrligi tarapyndan hödürlenildi

UOK 373.167.1

B 14

D.Gurbanow, I.Gurbanow, M.Geldinyýazow. Organiki himiýa (ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin okuw kitaby). – A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2009 ý.

Kitapda organiki birleşmeleriniň gurluşlary, fiziki-himiki häsiýetleri we alnyş usullary, olaryň halk hojalygyndaky ähmiýetleri açylyp görkezilýär.

KBK 26.82 TÜR 7
TDKP №272

© **Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2009**



**GARAŞSYZ, BAKY BITARAP TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW**



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

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

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!

GİRİŞ

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. Ýmit 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 ylmyň 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 “Ýaşayş güýjüň (latynça-Vis vitalis)” täsiri netijesinde diňe organizmde emele gelýär. Şeýlelik-de, 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) kislotasyny, 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 düşüniپ başlapdyrlar. Şeýlelik-de organiki we organiki däl maddalaryň arasyndaky tapawut ýitip başlaýar.

ORGANIKI BIRLEŞMELERİN DÜZÜMÜ. ORGANIKI HIMİYANYŇ ÖSÜŞİ 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 orunlaryny 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 sintetik 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 önümize getirip bilmeýäris. Adamzat organiki maddalar bilen bütün 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 sintetik (kapron, lawsan, anid we ş.m.) süýümleri mysal getirmek bolar. Organiki sintez adamzat üçin möhüm birleşmeleri – käbir gormonlary, fermentleri, antibiotikleri we witaminleri almaklyga mümkinçilik dörettdi. 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 sintetik organiki maddalary, olaryň gurluşyny, häsiýetlerini, önümçilikde ulanylyş mümkinçiliklerini öwrenýär.

Ýangyç senagaty nebiti, gazy, kömri, torfy, agajy ulanýar, nebitimiýa senagaty bolsa nebitden, gazdan dürli himiki önümleri – awtomobil, awiasiýa we käbir raketa ýangyçlaryny, çalgy ýaglaryny, polimer materiallary almak üçin ulanylýan maddalary, köpsanly eredijileri, sintetik ýuwujy serişdeleri we ş.m. alýar. Lak-boýag senagaty laklary we olifleri, organiki sintetik boýaglary öndürýär, dokma we gön senagaty bolsa tebigy we sintetik 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, döwür-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 sintetik organiki himiýanyň önünde sintetik 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.

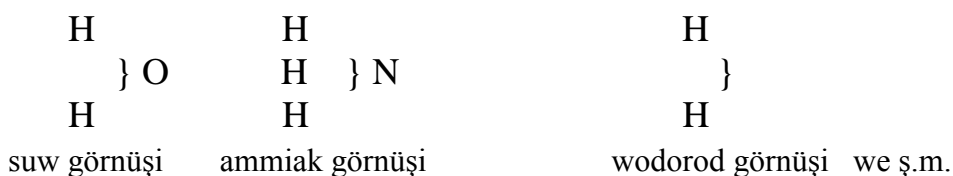
Biziň ýurdumyz sintetik organiki himiýany ösdürmek üçin gerek bolan çig mallara - nebite, tebigy gaza örän baýdyr.

I BÖLÜM

ORGANIKI BIRLEŞMELERİN HİMİKİ GURLUŞ NAZARYÝETI

1.1. ORGANIKI BIRLEŞMELERİN HİMİKİ GURLUŞ NAZARYÝETİNİN ÝÜZE ÇYKMAGYNYŇ ZERURLYGY

Organiki birleşmeleriň gurluşy baradaky düşüňjeler organiki himiýanyň nazary esaslarynyň biridir. Onuň taryhynda organiki birleşmeleriň gurluşyny düşündirmeklige köp himikler synansypdyrlar. Organiki himiýanyň taryhynda ilkinji bolup radikallar baradaky nazaryýet ýüze çykýar. Bu düşüňjäni döretmekde I.Berseliusyň himiki baglanyşyklaryň elektrohimiki nazaryýeti esasy uly ähmiýete eýedir. Onuň esasynda ähli birleşmeler elektrostatiki dartýşma güýjüniň netijesinde garşylykly zaryadlanan bölejiklerden emele gelýärler. Köp wagt geçmänkä organiki birleşmelerdäki wodorod atomlarynyň ýeňillik bilen orunlaryny hlor atomyna tutduryp bilýändigleri belli boldy (fransuz himigi J.Dýuma). Bu ýerden şeýle sorag ýüze çykýar: “ Nähili ýol bilen položitel zaryadlanan wodorod atomynyň ýerine otrisatel zaryadlanan 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 düşüňjäni XIX asyryň 50-nji ýyllarynda fransuz himikleri Ş.Žerar we O.Loran unitar nazaryýet bilen doldurýarlar. Onuň esasynda oruntutma ýagdaýy durýar. Meselem,

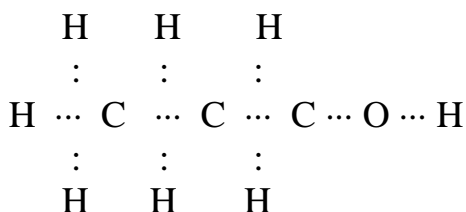


Organiki himiýanyň ösmegi bilen täze-täze birleşmeler sintezlendi, olary düşündirmeklige unitar nazaryýetiniň güýji ýetmän ugrady. Franklandyň işleriniň netijesinde elementleriň walentliligi diýen düşüňje, ýagny himiki elementleriň beýleki elementleriň atomlarynyň kesgitli sanyny birleşdirip bilýändigleri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

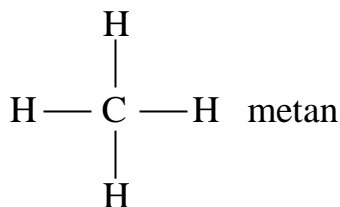
Organiki birleşmeleriň gurluşy we degişlilikde himiki gurluş nazaryýeti düşüňjeleri 1858-1861-nji ýyllarda ýüze çykdy. Munuň ýüze çykmagynda atlary himiýanyň taryhyna giren üç sany alymlaryň, ýagny şotland himigi A.Kuperiň, nemes himigi A.Kekuläniň we rus himigi A.M. Butlerowyň işleri uly ähmiýete eýe 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 durýardy. Şol asyryň ahyrlarynda birleşmeleriň formulalaryndaky molekulalaryň atomlaryny şekillendirmeklige synanşylypdyr. Ilkinji bolup, şeýle grafiki formulalary şotland himigi A.Kuper hödürleýdi. A. Kuperiň hödürleýän 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 düşüncesini öňe sürýär. Şeýlelik-de, himiki gurluş nazaryýeti döredi. Ol molekulalaryndaky atomlaryň yzygiderlikde ýerleşişlerini atomlaryň arasynda çyzyk goýmak bilen şekillendirmegi tekliptdi. Meselem,



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 bölekleriniň tebigaty, mukdary we himiki gurluşlary kesgitleýär.

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

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

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

A.M. Butlerow ol düşüňjani işläp düzüp we onuň dogrulygyny täze birleşmeleriň sintezi arkaly subut edip, ol pikiri absolýut we üýtgeşsiz hasap etmeýärdi. Ol, bu düşüňje 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, üýtgeşsiz 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 “giňişlik” diýmekdir) ady bilen geçen asyryň 80-nji ýyllarynda ylyma girdi. Ol bolsa öňki nazary düşüňjeleriň çäklerine girmeyän täze hakykatlary düşündirmäge we öňünden aýtmaga mümkinçilik berdi.

Ikinji ugur XX asyrdaky fizikada ösdürilen atomlaryň elektron gurluşy hakyndaky taglymaty organiki himiýada ulanmak bilen baglanyşyklydyr. 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 düşüňjeler hem reaksiýalaryň täze görnüşlerini we birleşmeleriň täze toparlaryny gözlemäge we açmaga ýardam berýär. Şunuň esasynda hem organiki himiýanyň nazaryýeti 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 düzülmek). 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 ý.) dünýä indi.

Häzirki döwürde sintetiki we nazary organiki himiýany tapawutlandyran 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, vitamin B₁₂ (R. Wudword), 30 aminokislotadan gowrak galyndyly polipeptidler, mysal üçin, insulin gormony (51 aminokislota galyndyly, P. Ziber) we ş.m.

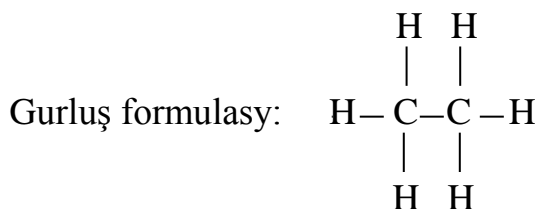
1.2. GURLUŞ FORMULALAR. ORGANIKI BIRLEŞMELERİN GOMOLOGIK HATARY. IZOMERIÝA

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.

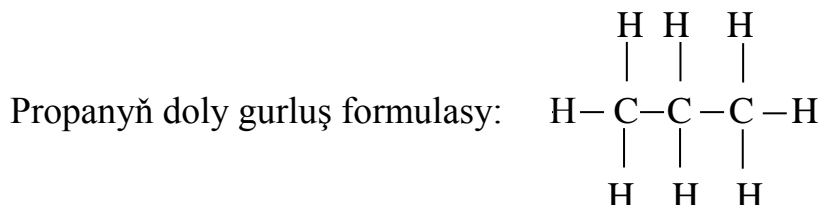
Molekulalarda atomlaryň birleşiş tertibini şekillendirýän himiki formulalara gurluş formulalary diýilýär.

Meselem, etan C₂H₆.

Molekulýar formulasy: C₂H₆.



Organiki maddalaryň gurluş formulalaryny köplenç gysgaldylan görnüşde şekillendirýärler. Meselem, propan C₃H₈:



Onuň gysgaldylan gurluş formulasy: CH₃ – CH₂ – CH₃

Köpdürli organiki birleşmeleriň arasynda himiki häsiýetleri boýunça meňzeş, ýöne biri-birinden **-CH₂ (metilen) topary** bilen tapawutlanýan birleşmeler kän. Birleşmeleriň şeýle toparyna **gomologlar** diýilýär. **Otnositel molekulýar massalarynyň artmagy bilen emele gelen gomologlara (meňzeş birleşmeler) gomologik hatar diýilýär. -CH₂ (metilen) topara bolsa, gomologik hataryň gomologik tapawudy diýilýär.** Mysal hökmünde alkanlary alyp bileris. Olaryň ilkinji wekili CH₄-metan. Metanyň gomologlaryna C₂H₆-etan, C₃H₈-propan, C₄H₁₀-butan we ş.m. degişlidir.

Gomologik 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. Gomologik hatary ähli organiki

birleşmeleriň toparlary emele getirip bilýärler.

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

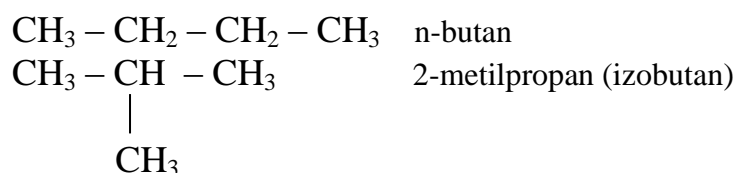
Molekulalarynyň düzümi birmeňzeş bolan (şol bir molekulýar düzümi bolan), ýöne gurluşy dürli bolan we şonuň üçin hem dürli häsiýetlere eýe bolan maddalara izomerler diýilýär.

Ähli izomerleri iki sany uly topara bölýärler:

1. Gurluş izomerleri.

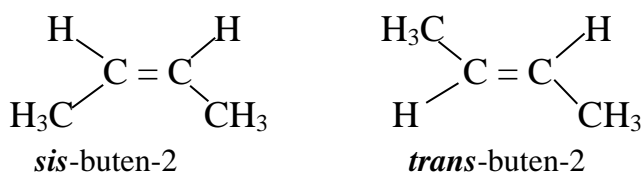
2. Giňişlik izomerleri.

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

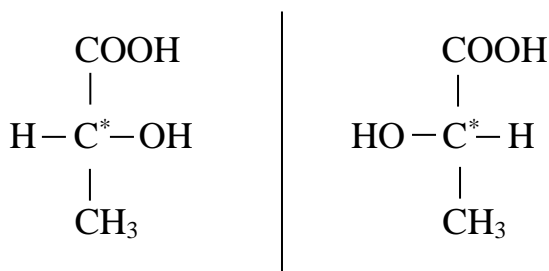


Giňişlik izomerlerinde her bir uglerod atomy meňzeş oruntutujylary saklaýarlar we şol oruntutujylaryň diňe giňişlikde ýerleşişleri üýtgeýär. Giňişlik izomerlerini öz gezeginde iki topara bölýärler.

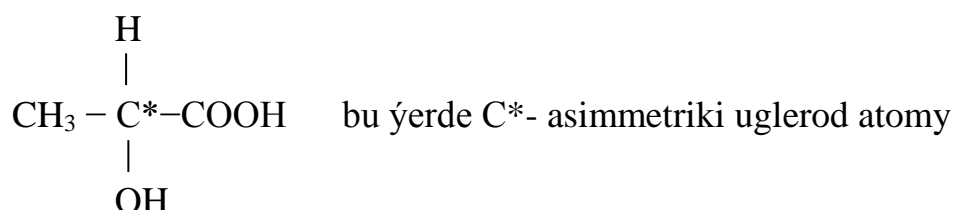
1. Geometriki izomerler. Oňa C_4H_8 -buten-2 mysal bolup biler:



2. Optiki işjeň izomerler (aýnadaky şekil ýaly). Oňa süýt kislotasy $CH_3 - CH(OH) - COOH$ mysal bolup biler:



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



1.3. ORGANIKI BIRLEŞMELERİN TOPARLARA BÖLÜNÜŞİ WE ATLANDYRYLYŞY

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

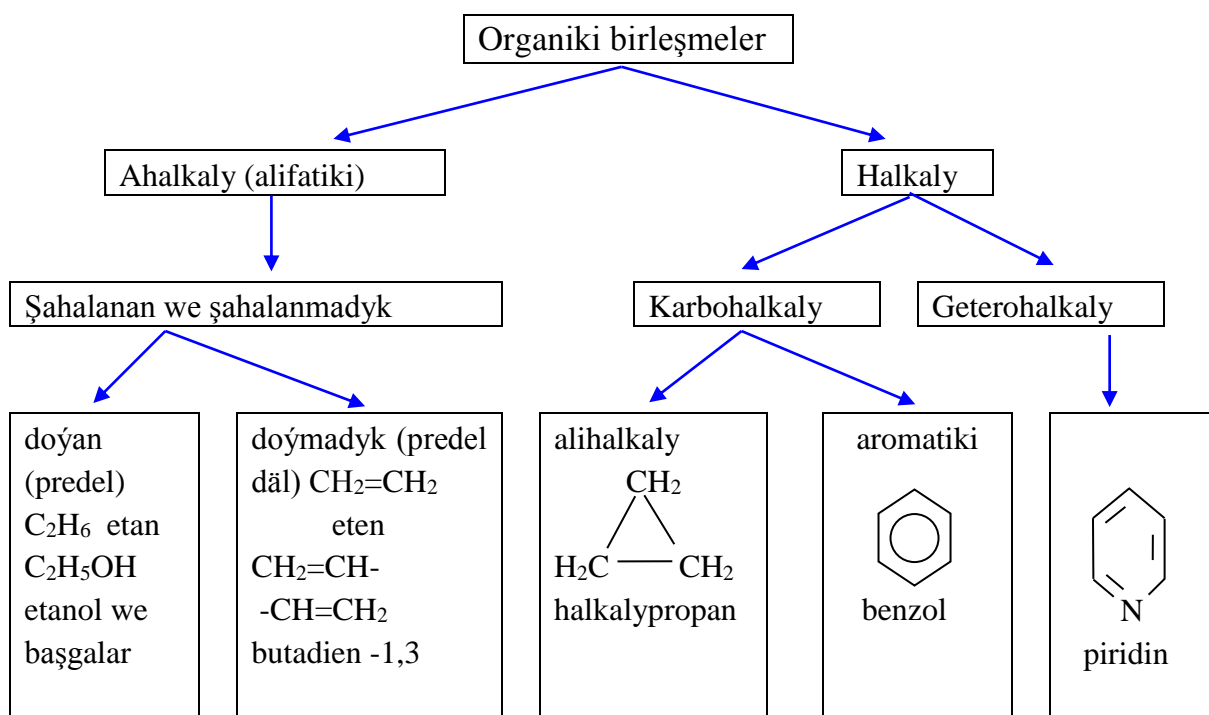
Uglerod skeletiniň gurluşyna baglylykda organiki birleşmeleri iki topara bolýärler: **ahalkaly we halkaly (asiklikli we siklikli)**.

Ahalkaly birleşmelerde skelet şahalanmadyk (meselem, n-pentan), şahalanan (meselem, 2, 3-dimetilbutan), doýan (meselem, 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 bölünüşini gysgaça şu aşakdaky 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.

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

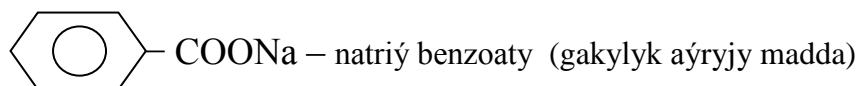
C₂H₅Cl – etilhlid (narkoz üçin ulanylýar)

C₂H₅OH – etil spirti (dezinfisirleýji serişde)

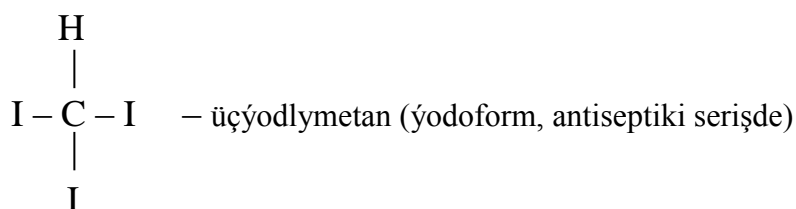
1-nji tablisa

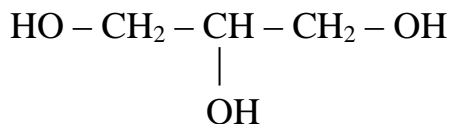
Değişli organiki birleşmeleriň görnüşleri we funksional toparlar

<i>Funksional toparlar</i>	<i>Organiki birleşmeleriň görnüşleriniň atlary</i>	<i>Organiki birleşmeleriň görnüşleriniň formulalary</i>
$-F, -Cl, -Br, -I$ (Hal) galogenler	Galogenli önümler	$R - Hal$
$-OH$ gidroksil	Spirtler, fenollar	$R - OH$
$-SH$ tiol	Tiollar (tiospirtler, merkaptanlar)	$R - SH$
$-OR$ alkoksil	Ýönekeý efirler	$R - OR$
$-SR$ alkiltiol	Tioefirler, sulfidler	$R - SR$
$-SO_3H$ sulfon	Sulfokislotalar	$R - SO_3H$
$-NH_2$, $\begin{array}{c} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{array}$, $-N \begin{array}{c} \\ \end{array}$ amino	Aminler	$R - NH_2$
$-NO_2$ nitro	Nitrobirleşmeler	$R - NO_2$
$-C \equiv N$ (sian (nitril))	Nitriller	$R - C \equiv N$
$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ karbonil (oksotopar)	Aldegidler, ketonlar	$R - C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O-R \end{array}$ $R - C \begin{array}{c} O \\ \end{array} - R$
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ OH \end{array}$ karboksil	Karbon kislotalary	$R - COOH$
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ OR \end{array}$ alkoksikarbonil	Çylşyrymly efirler	$R - C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O-R \end{array}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ NH_2 \end{array}$ karboksiamid	Amidler	$R - C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$



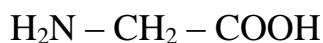
Düzüminde bir wagtyň özünde iki we ondan-da köp birmeňzeş funksional toparlaryny saklaýan organiki birleşmelere *polifunksional* birleşmeler diýilýär. Meselem,





propantriol – 1,2,3 (gliserin, lipidleriň düzümi bölegi)

Düzümünde bir wagtyň özünde dürli funksional toparlaryny saklaýan organiki birleşmelere *geterofunksional* birleşmeler diýilýär. Meselem,



aminouksus kislotasy (glisin, biologiki wajyp α - aminokislota)

Organiki himiýanyň ösüşiniň ilkinji döwürlerinde organiki birleşmeleriň toparlara bölünüşini ýokdy, birleşmeler alnysy, reňki, ysy, himiki häsiýetleri boýunça dürli atlandyrylýar. Meselem, limon, alma kislotalary we başg. Häzirki döwürde şeýle atlandyrylyşa triwial (taryhy) atlandyrylyş diýilýär. Köp birleşmeler häzir hem şol atlaryny saklaýarlar. Meselem, moçewina, toluol, ksilol, uksus kislotasy, ýag kislotasy, alanin we beýlekiler.

Unitar düşünjäniň esasynda birleşmeler görnüşini boýunça öz atlandyrylyşyny aldylyr. Meselem, metilamin, dimetilamin, metil spirti, etil spirti we beýlekiler. Şeýle atlandyrylyşa rasional atlandyrylyş diýilýär.

A.M. Butlerowyň himiki gurluş nazaryeti we molekulalardaky uglerod atomlarynyň ýerleşişini organiki birleşmeleri toparlara bölmekde we atlandyrmakda esasy rol oýnady. Ýöne, nomenklatura (atlandyrylyş) meseleleri häzir hem kyn mesele bolup durýar.

1892-nji ýylda Ženewa şäherinde geçen himikleriň halkara gurultaýynda organiki birleşmelerini atlandyrmagyň düzgünnamasy kabul edildi. Oňa Ženewa atlandyrylyşy diýilýär.

Organiki birleşmeleriň görnüşleriniň we sanynyň artmagy bilen olaryň atlandyrylyşy çylşyrymlaşyp başlady. 1930-njy ýylda Lýežde himikleriň gurultaýynda täze atlandyrylyşyň düzgünleri kabul edildi.

Häzirki döwürde organiki birleşmeleriň atlandyrylyşlaryny kämilleşdirmekde Halkara nazary we amaly himiýanyň birleşigi (International Union of pure and Applied Chemistry – IUPAK) tarapyndan uly iş alnyp barylýar. IYUPAK özüniň 1957, 1965-nji ýyllardaky gurultaýlarynda kabul eden atlandyrylyşyny soňky gezek hödürledi. Oňa häzir IYUPAK atlandyrylyşy diýilýär. IYUPAK birleşmeleri atlandyrmak üçin birnäçe esasy ýagdaýlary hödürleýär:

1. Oruntutma ýagdaýy. Onuň esasynda oruntutujyly atlandyrylyş işlenilip düzüldi.

2. Meňzeş häsiýetlendiriji toparlar we uglewodorod radikallaryna esaslanan ýagdaý. Onuň esasynda radikal-funksional atlandyrylyş işlenilip düzüldi.

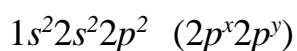
Organiki birleşmeleriň toparlary geçilende olaryň atlandyrylyşyna serederis.

1.4. UGLEROD ATOMYNYŇ ELEKTRON GURLUŞY WE ONUŇ AÝRATYNLYGY. GIBRIDLEŞME WE GIBRID ORBITALLARY

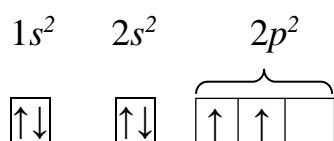
Uglerod atomy – ähli organiki birleşmeleriň esasy özeni bolup durýar, şonuň üçin organiki himiýa öwrenilende onuň elektron gurluşy gyzyklanma döredýär.

Uglerod – elementleriň periodiki sistemasynyň IV toparynyň birinji elementidir. Uglerod atomy položitel zaryadlanan ýadrodan (+6) we iki sany dürli energetiki gatlaklarda ýerleşen alty sany elektrondan durýar. Ýadro golaý bolan birinji derejede iki sany, jübütleşen $1s$ - elektron ýerleşýär. Ol elektronlar himiki 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:

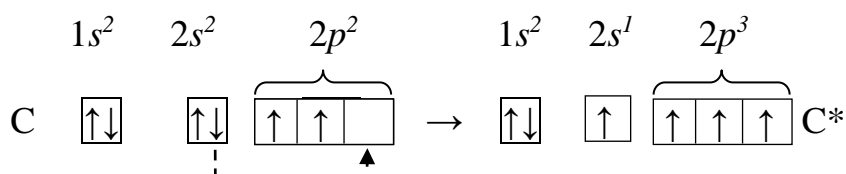


Ol elektronlaryň orbitallar boýunça paýlanmasyny aşakdaky görnüşde şekillendirýärler:



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

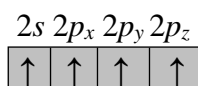


Şunuň ýaly geçiş daşky energetiki gatlakda dört sany tāk elektronynyň emele gelendigini görkezýär.

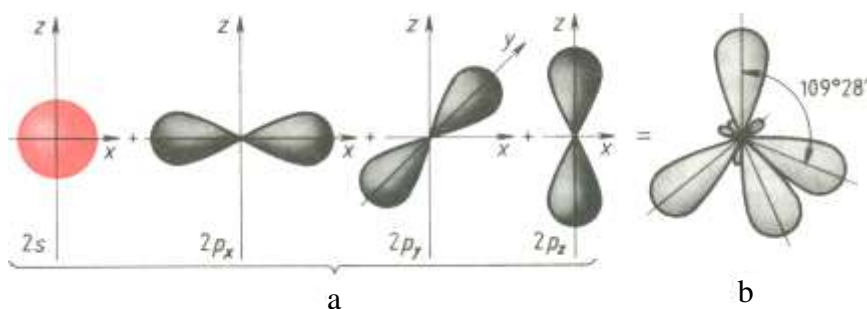
Dört sany tāk elektronlaryň ählisi hem ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), dört sany himiki baglanyşygy emele getirmäge ukyplydyr. Ýöne, bu ýerde elektronlaryň energetiki ýagdaýlarynyň ($2s^1$ we $2p^3$) tapawutlanýandygyny aýtmak bolar. Simmetrik gurluşdaky molekulalarda ($\text{CH}_4, \text{CCl}_4$) uglerod 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 süýndürilendir. Şonuň ýaly görnüş örän amatlydyr. Onuň süýndürilen 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:

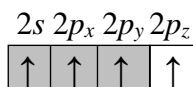


Olaryň hemmesi giňişlikde biri-birlerine görä $109^\circ 28'$ burç arkaly ýerleşendirler we tetraedri emele getirýärler (1-nji surat).



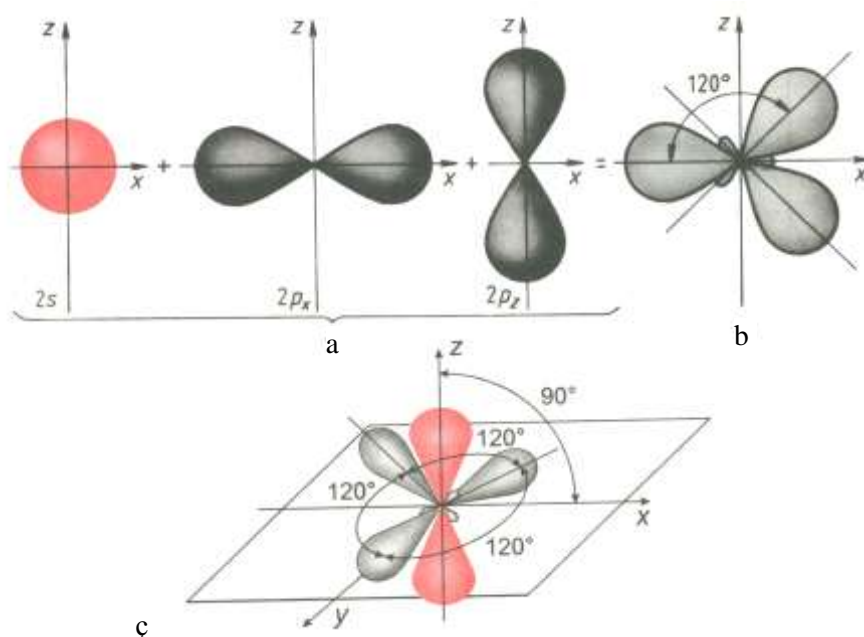
Surat 1. Dört sany birmeňzeş sp^3 -orbitallaryň emele gelmegi. a- uglerod atomynyň gibridleşmedik orbitallary; b- uglerod atomynyň biri-birlerine görä $109^\circ 28'$ burç arkaly ýerleşen orbitallary.

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



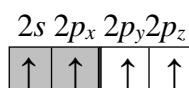
Olar bir tekizlikde biri-birlerine görä 120° burç arkaly ýerleşendirler (2-nji surat). Üçünji, gibridleşmä gatnaşmaýan $2p$ elektron, özüniň orbitalynyň öňki

şekilini saklamak bilen, ol gibritleşen orbitallaryň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde ýerleşendir.

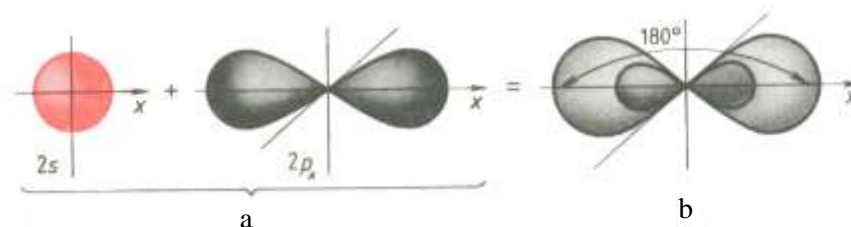


Surat 2. Üç sany birmeňzeş sp^2 -orbitallaryň emele gelmegi. a- uglerod atomynyň gibritleşmedik orbitallary; b- biri-birlerine görä 120° burç arkaly ýerleşen uglerod atomlarynyň sp^2 -gibritleşmedäki ýagdaýy; ç- $2p$ -elektronyň gibritleşmedik orbitalynyň gibritleşen sp^2 - orbitalynyň arasynda ýerleşşi.

sp -Gibritleşme. Bir sany $2s$ we bir sany $2p$ orbitallar goşulanda iki sany birmeňzeş sp -gibritleşen orbitallar (“es-pe”) emele gelýär:



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



Surat 3. Iki sany birmeňzeş sp -orbitallaryň emele gelmegi. a- uglerod atomynyň gibritleşmedik orbitallary; b- biri-birlerine görä 180° burç arkaly ýerleşen uglerod atomlarynyň sp -gibritleşmedäki ýagdaýy.

II BÖLÜM

ALKANLAR (DOÝAN UGLEWODORODLAR ÝA-DA PARAFINLER)

2.1. ALKANLARYŇ GOMOLOGIK 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:

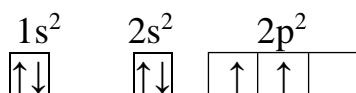
CH_4 - metan
 C_2H_6 - etan
 C_3H_8 - propan
 C_4H_{10} - butan
 C_5H_{12} - pentan
 C_6H_{14} - geksan we başg.

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

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.Mendeleyewiň periodik tablisasynda uglerod atomynyň tertip (atom) belgisii 6. Onda onuň ýadrosynyň zarýady +6. Ol ikinji periodda ýerleşýär, şoňa görä-de onuň ýadrosynyň iki energetiki gatlagy bar.

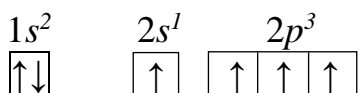
+6))
2 4

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

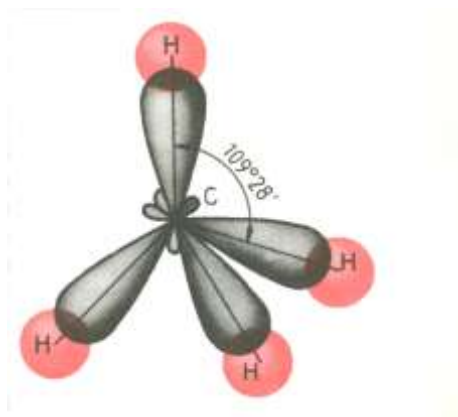


Şunuň ýaly ýagdaýda uglerod atomy oýandyrylmadyk ýagdaýyndadyr. Organiki birleşmelerde uglerod atomy oýandyrylan ýagdaýda, ýagny ikinji energetiki gatlagyň p -gatlagynda boş orbital bar, oňa $2s$ elektronlaryň biri

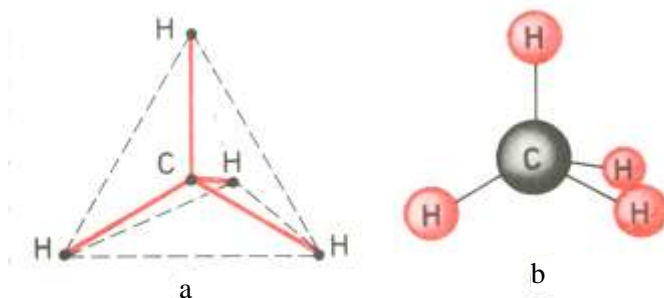
geçýär, netijede daşky elektron gatlakdaky ähli elektronlar jübütleşmedik-täk ýagdaýa geçýärler we uglerod dört walentlilige eýe bolýar.



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):

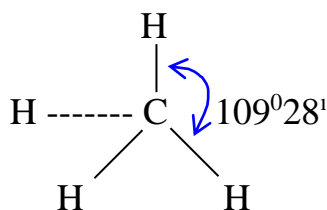


Surat 4. Metanyň molekulasyň elektron gurluşy. Uglerod atomlarynyň dört sany sp^3 -gibrid orbitallarynyň we wodorod atomynyň dört sany $1s$ -orbitallarynyň örtülişi.

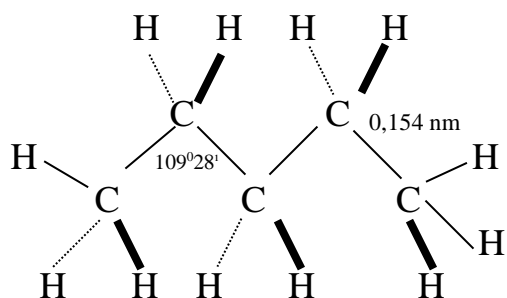


Surat 5. Metanyň molekulasyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli. a- tetraedriki; b- şarsterženli.

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 aňladylar:



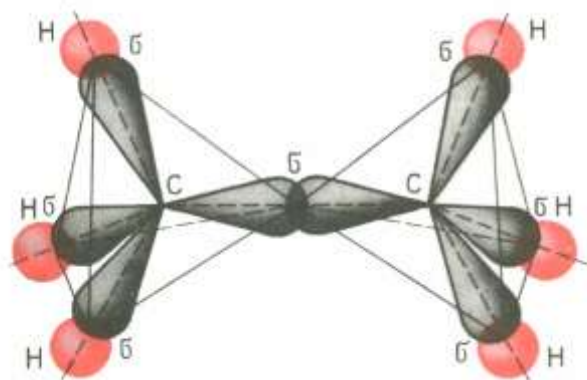
Baglanyşyklaryň arasyndaky degişli burçlar tetraedrikdir we $109^{\circ}28'$ deňdir. Köp sany uglerod atomlaryndan duran n-alkanlaryň molekulalarynyň şeýle gurluşy bar:



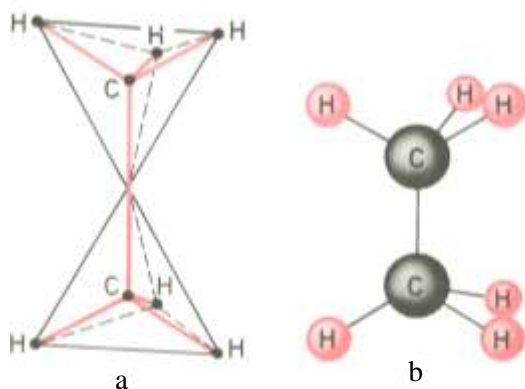
C–C -baglanyşyklaryň uzynlygy 0,154 nm ýa-da $1,54 \text{ \AA}$ deňdir.

Alkanlaryň molekulalarynda diňe σ - baglanyşyklar bar.

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



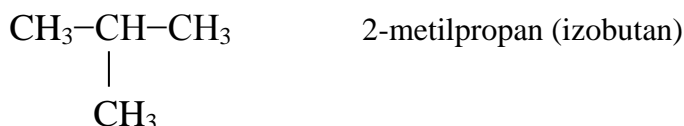
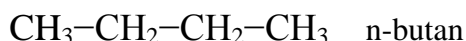
Surat 6. Etanyň molekulasyň elektron gurluşy. Ýedi sany σ -baglanyşygyň (bir sany sp^3-sp^3 /C–C/ we alty sany sp^3-s /C–H/) emele gelşi.



Surat 7. Etanyň molekulasyň 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:



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, eýkazan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ üçin - 366319, gektan $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ üçin $5,94 \times 10^{40}$ 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 radikalarynyň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

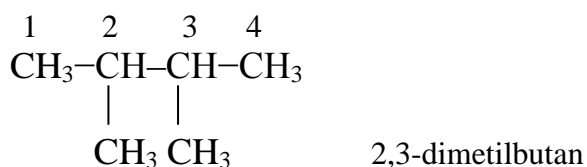
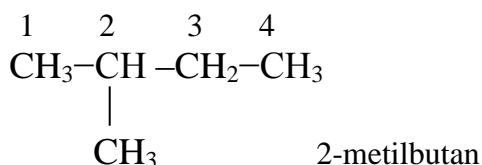
Alkil galyndylarda degişli alkanlaryň **-an** goşulmasy - **il** goşulmasy bilen çalşylýar. Meselem:

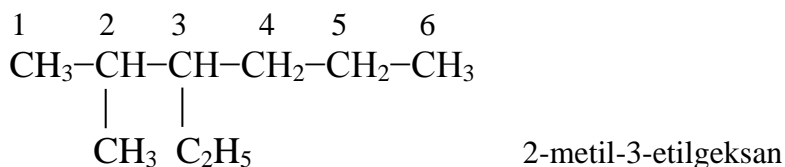
CH_3 -metil, C_2H_5 -etil, C_3H_7 -propil, C_4H_9 -butil, we başgalar.

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 esaslanýlar:

- 1) Şahalanmadyk uzyn zynjyr saýlanyp alynýar;
- 2) Şahalanmadyk zynjyrdaky şahalanan oruntutujylar (toparlar, radikallar) zynjyryň haýsy tarapyna ýakyn bolsa, şahalanmadyk - esasy zynjyr şol tarapdan başlap belgilenýär;
- 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:





FIZIKI HÄSIÝETLERI.

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 eredijilerde (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

<i>Alkanlaryň formulalary</i>	<i>Alkanlaryň atlary</i>	<i>Eremek temp., °C</i>	<i>Gaýnamak temp., °C</i>	<i>d₄²⁰</i>
CH_4	Metan	–182,5	–161,6	0,436 (170°C-da)
CH_3-CH_3	Etan	–183,3	–88,6	0,561 (100°C-da)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propan	–187,7	–42,1	0,501 (basyş. atm)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	n-butan	–138,4	–0,5	0,573 (25°C-da)
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	Izobutan	–159,6	–11,7	0,551 (25°C-da)
$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	n-geksan	–94,0	68,7	0,660
$\text{n-C}_8\text{H}_{18}$	n-oktan	–56,8	125,7	0,702
$\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$	n-dekan	–29,7	174,0	0,730

2.2. ALNYŞ USULLARY

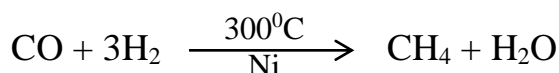
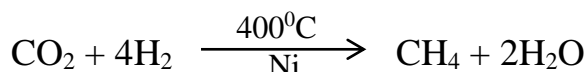
Alkanlaryň esasy tebigy çeşmesi nebit we tebigy gazdyr. Nebitiň dürli fraksiýalarynda C_5H_{12} -den $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ -ä çenli alkanlar saklanýar.

Tebigy gazyň düzümi metandan, etandan, propandan we butandan durýar (az mukdarda azot, kömürturşy gazy, käwagtlar bolsa geliý saklanýar). Görşümüz ýaly tebigy gaz bu gazlaryň garyndysy, özem çykýan ýerlerine baglylykda düzümi üýtgeýär. Tebigy gazyň esasy mukdary metandyr (CH_4). Çykýan ýerine baglylykda onuň mukdary 60%-deň 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.

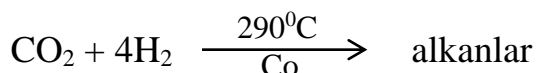
Senagatda nebiti gaýtadan işläp alkanlaryň garyndysyny alýarlar. Nebitiň düzümindäki benzini gaýnadyp gaýtadan kowgy edip aýratyn alkanlary alýarlar. Senagatda daş kömüri ýa-da goňur kömüri katalizatoryň (molibdeniň,

wolframyň, nikeliň oksidleriniň we sulfidleriniň) gatnaşmagynda we ýokary temperaturada (450-470°C) 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):



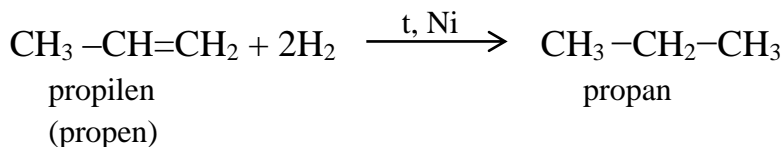
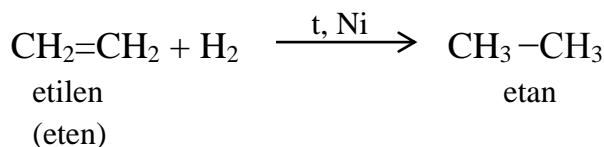
Temperatura we katalizatora baglylykda CO-nyň katalitiki gidrirlenmegi dürlüçe geçip bilýär. Mysal üçin, katalizator hökmünde demir ýa-da kobalt ulanylanda (180-300°C temperaturada) CO we H₂-niň özara täsirleşmesinden alkanlar emele gelýär. Esasan hem uly bolmadyk molekulýar agyrlykly we şahalanmadyk gurluşly alkanlar emele gelýär (F.Fişer, N. Tropş, 1913-1926):



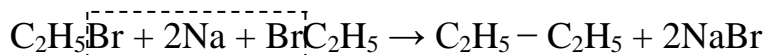
Häzirki döwürde Fişer – Tropşyň usulynyň esasynda motor ýangyçlar we käbir uglewodorodlaryň aýratyn wekilleri (alkanlar, halkaly alkanlar, arenler) alnyp bilner.

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:



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



brometan

butan

3. Karbon kislotalarynyň duzlaryndan alnyşy.

Aşgarlaryň gatnaşmagynda karbon kislotalarynyň duzlary gyzdyrylanda (250^0 - 300^0) dargaýar, netijede alkanlar bölünip çykýar:

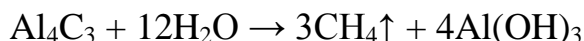


natriý asetaty

metan

4. Karbid usuly.

Tejribe şertlerinde metany köplenç alýuminiý karbidinden alýarlar:



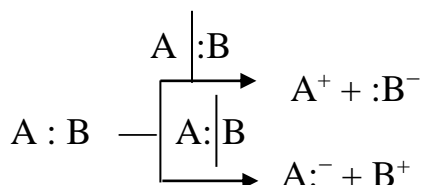
CaC_2 , SrC_2 we BaC_2 suw bilen asetileni (C_2H_2) emele getirýärler.

2.3. HIMIKI HÄSIÝETLERI

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

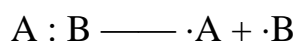
Meselem, konsentrlenen kükürt we azot kislotalary, konsentrlenen aşgarlar bilen täsirleşenoklar. Güýçli okislendirijiler (KMnO_4) we başgalar bilen okislenmeýärler. Alkanlaryň himiki durnuklylygy C–C we C–H baglanyşyklaryň aş berkligi bilen düşündirilýär. C–C we C–H baglanyşyklaryň polýar dälligi üçin ion üzülişige sezewar bolmaýar, ýöne işjeň erkin radikallaryň täsiri neitijesinde 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:*



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

2. *Gomolitiki (birmeňzeş) üzülişik:*



Netijede, tak 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 galogenirlenmegi.

Alkanlar fluor 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 girmeyär, sebäbi ýoduň reaksiýa ukyplylygy pes.

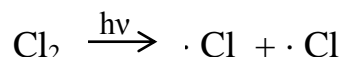
Alkanlar (metan, etan, propan we beýlekiler) adaty temperaturada we garaňkylykda hlor bilen täsirleşmeyärler. Tersine, gün şöhläniň ýa-da ultramelewşe şöhläniň täsirinde güýçli täsirleşýärler.

Umumy görnüşde bu reaksiýany metanyň mysalynda şeýle görkezip bolar:

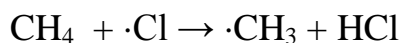


Hlormetanyň emele gelşi radikal zynjyrlý mehanizm boýunça amala aşýar we şu aşakdaky basgançaklary öz içine alýar:

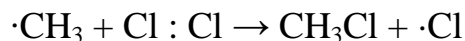
a) Zynjyryň inisiirlenmegi:



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

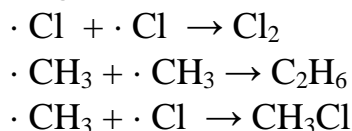


Netijede, alkil (metanyň mysalynda metil) radikal emele gelip, hloryň her molekulasyndan hlor atomyny goparýar:



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

ç) Zynjyryň üzülmegi:

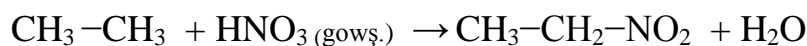


Emele gelen erkin radikal reaksiýasynyň nazary düşündirilişini ösdürmeklikde rus alymy, Nobel baýragynyň eýesi N.N. Semýonowyň uly goşandy bardyr.

1.2. Nitrirleme.

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

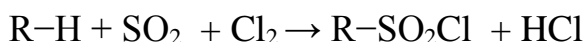
Meselem,



etan

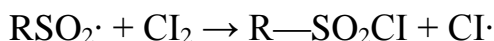
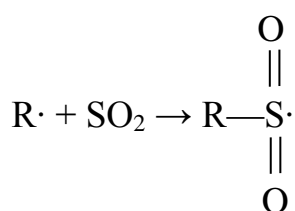
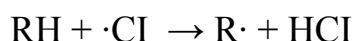
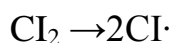
nitroetan

1.3. Alkanlaryň sulfohlora reaksiýalary. Alkanlar (RH) ultramelewşe şöhläniň täsirinde SO₂ we Cl₂ bilen täsirleşip, alkansulfon kislotalarynyň hlorangidridlerini emele getirýärler:



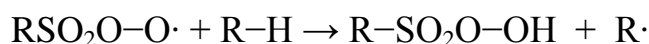
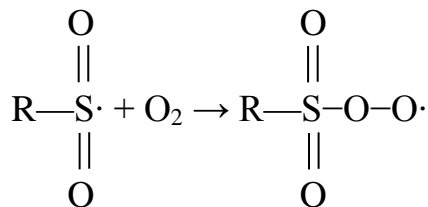
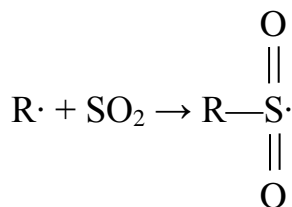
alkansulfon
kislotalasy

Ultramelewşe (UM) şöhläniň täsirinde hlor atomy we erkin radikal emele gelýär. Emele gelen alkil radikal soňra SO₂ bilen täsirleşýär:



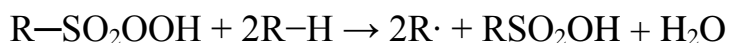
Alkansulfon kislotalarynyň hlorangidridleri senagatda ýuwujy serişdelerini almak üçin ulanylýar.

1.4. Alkanlaryň sulfookislenmegi. Alkanlar RH ultramelewşe şöhläniň täsirinde, kislotalaryň gatnaşmagynda kükürdiň (IV) oksidi bilen täsirleşip, alkansulfonkislotalaryny (RSO₃H) 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:



alkanperoksisulfon
kislotalary

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

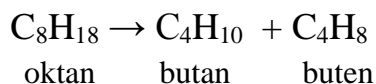


Reaksiýanyň ahyrky önümi alkansulfon kislotalarydyr.

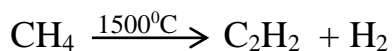
2. Alkanlaryň krekingi.

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

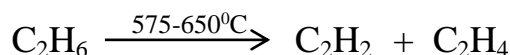
Ýokary molekulýar massaly alkanlar kreking edilende alkenleri we pes molekulýar massaly alkanlary emele getirýärler. Meselem:



Metandan we etandan kreking edilende esasan asetilen emele gelýär:



metan asetilen



etan asetilen

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.

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 deňşlilikde 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 düzümi bölegidir.

Doýan uglewodorodlaryň parafin we wazelin ýaly görnüşleri hem giňden ulanylýar. *Parafin* – gaty uglewodorodlaryň garyndysy bolmak bilen ol, gaty ak reňkli (eremek temp., 50-54 °C) 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 (50-54 °C) bolan uglewodorodlaryň garyndysy tebigatda ozokerit mineraly (dag mummy) 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

Ýönekeý 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**.

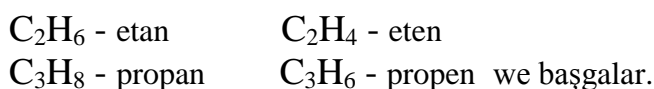
Biz şu bölümde doýmadyk uglewodorodlaryň üç toparyna - alkenlere, alkadienlere we alkinlere serederis.

3.1. ALKENLER (etilen uglewodorodlary). ATLANDYRYLYŞY WE IZOMERLERI

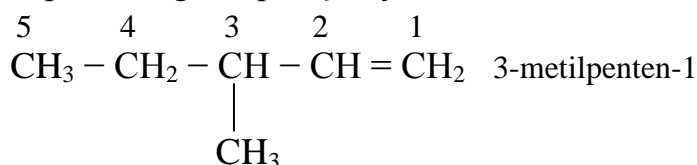
Düzümünde bir sany ikili baglanyşyk saklaýan doýmadyk uglewodorodlara alkenler diýilýär.

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 uglewodorodlar** 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.

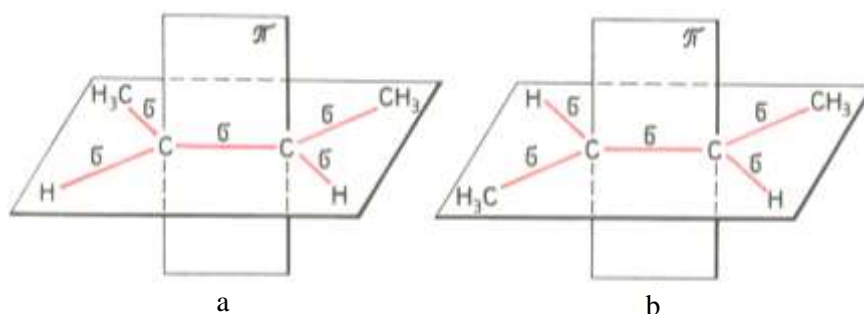
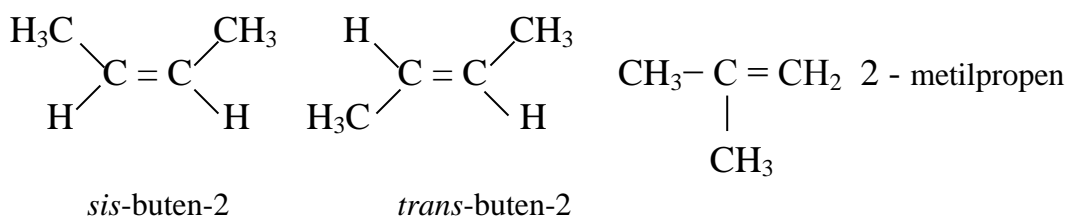
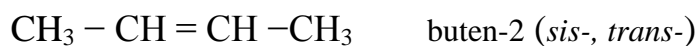
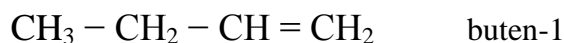
ATLANDYRYLYŞY. IÝUPAK atlandyrylyşynyň esasynda bir sany ikili baglanyşyk saklaýan C_nH_{2n} uglewodorodlara **alkenler** diýilýär. Alkenleriň atlary degişli alkanlaryň atlarynyň -an goşulmasy -en goşulmasy bilen çalşyrylyp alynýar. Meselem,



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,

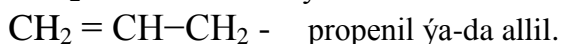
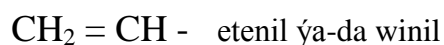


3-nji tablisada käbir alkenleriň fiziki hemişelikleri getirilendir. Alkenlerde gurluş izomerleriň sany alkanlara garanynda köpdür, sebäbi zynjyryň şahalanmagy bilen bir hatarda ikili baglanyşygyň ýeri hem üýtgäp bilýär. Ondan başga-da alkenleriň giňişlik (geometrik) izomerleri hem bar. Meselem, butanyň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



Surat 8. Buten-2-niň molekulasyňyň *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:



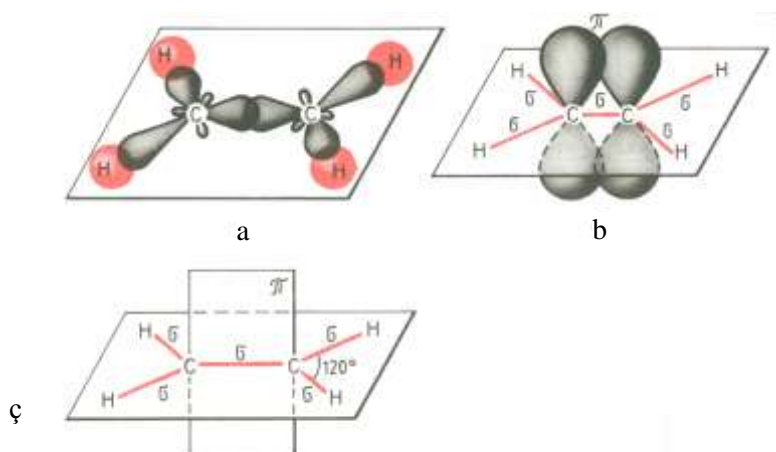
3.2. FIZIKI HÄSIÝETLERI WE MOLEKULALARYNYŇ GURLUŞY

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).

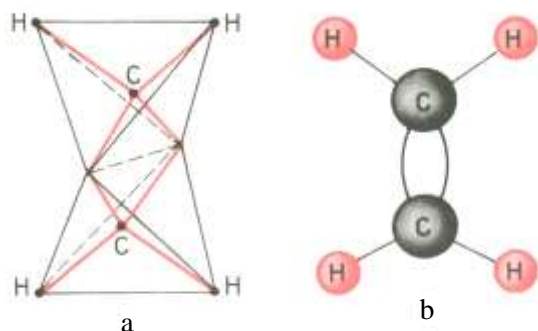
Käbir alkenleriň fiziki hemişelikleri

<i>Alkenleriň formulalary</i>	<i>Alkenleriň atlary</i>	<i>Eremek temp., °C</i>	<i>Gaýnamak temp., °C</i>	<i>d₄²⁰</i>
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
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropen (izobutilen)	-140	-6,9	0,594

Alkenlerde uglerod atomy sp^2 gibrid ýagdaýyndadyr. Oňa etileniň molekulasyňyň 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 $2p$ -orbitalyň özara örtüşmegi netijesinde, σ -baglanyşygyň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde emele gelendir. Şeýlelikde, täze π -baglanyşyk emele gelyär. Bu baglanyşygy emele getirýän elektronlar π -elektronlar diýip atlandyrylýar. π -baglanyşyk σ -baglanyşyga garanda gowşakdyr. Sebäbi, ol baglanyşyk emele gelende gibridleşmedik $2p$ -elektron bulutlar elektron dykzlyklary köp bolan “maňlaýlary” bilen däl-de “gapdallary” bilen örtüşýärler (9-10-njy suratlar):

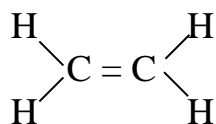


Surat 9. Etileniň molekulasyňyň elektron gurluşy. a -baş sany σ -baglanyşygyň (bir sany sp^2-sp^2 /C-C/ we dört sany sp^2-s /C-H/) emele geliş; b - $2p$ -elektronlaryň gibridleşmedik orbitallarynyň özara örtüşmeginiň hasabyna π -baglanyşyň (her uglerod atomyndan biri) emele geliş; ç – σ we π -baglanyşyklaryň özara ýerleşşi (π -baglanyşyk σ – baglanyşygyň tekizligine perpendikulýar bolan tekizlikde ýerleşendir).

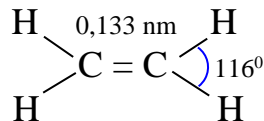


Surat 10. Etileniň molekulasynyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli. a- tetraedriki; b- şarsterženli.

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

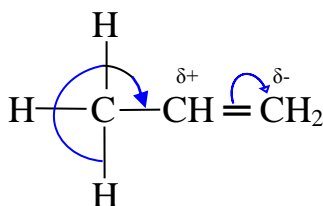


Etileniň molekulasy tekiz, baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar 120° ýakyn, $\text{C} = \text{C}$ baglanyşyk $\text{C} - \text{C}$ baglanyşykdan ($0,154 \text{ nm}$) gysga we $0,133 \text{ nm}$ deňdir.



Ikili baglanyşygyň bolmagy sebäpli alkenlerde $\text{C} = \text{C}$ baglanyşygyň öwrülişi kyn, sebäbi öwrülişi amala aşyrmak bolsaň π - baglanyşyk üzülýär. Ikili baglanyşygyň termohimiki energiýasy $E_{\text{C}=\text{C}}=615 \text{ kJ/mol}$ (147 kkal/mol), ol bolsa alkanlardaky $\text{C} - \text{C}$ birli baglanyşykdan uludyr ($E_{\text{C}-\text{C}}=344 \text{ kJ/mol}$ ýa-da 82 kkal/mol), eger-de ikili baglanyşygyň güýji birli baglanyşygyňky bilen deň boljak bolsa, onda $E_{\text{C}=\text{C}}= 344 \times 2=688 \text{ kJ/mol}$ ýa-da $82 \times 2=164 \text{ kkal/mol}$ 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:

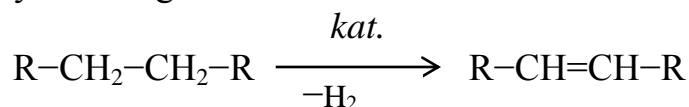


CH_3 – topar +I induktiv effekti ýüze çykarýar. *Induktiv effekt bu elektron bulutlarynyň sigma (σ) baglanyşyk boýunça akymdyr.*

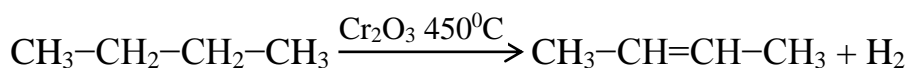
3.3. ALNYŞ USULLARY

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:



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



butan

buten-2



geptan

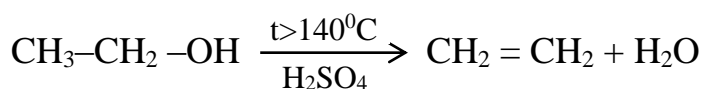
butan

propilen

Temperatura 600°C ýetirilende degidrirleme dowam edýär we butadien-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ emele gelýär. Has ýokary temperaturada C–C baglanyşyklar üzülip, başky alkanyň molekulýar agyrlygyndan az molekulýar agyrlykly alkenleriň we alkanlaryň garyndysy emele gelýär (kreking).

2. **Spiritlerden 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:

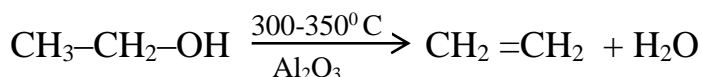


etil spirti
(etanol)

etilen

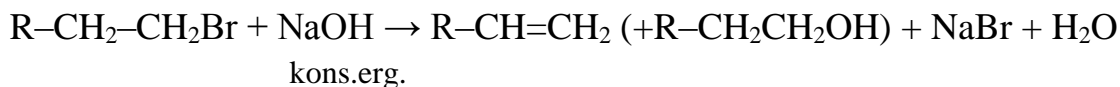
Bu usul bilen adatça etilen tejribe otagynda alynýar.

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

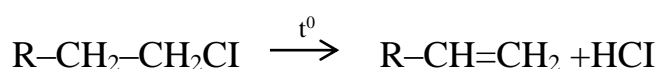


3. Galogenalkanlardan galogeniň we galogenwodorodyň aýrylmagy.

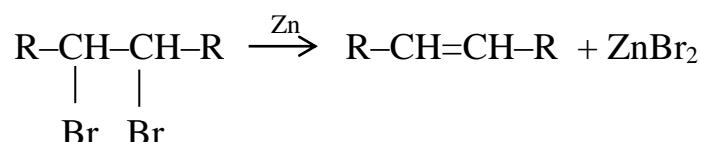
a) Galogenalkanlara aşgarlaryň konsentirlenen erginleri täsir etdirilende alkenler emele gelýär. Goşmaça önüm hökmünde spirtler emele gelýär. Eger aşgaryň konsentrasiýasy has gowşadylan bolsa, onda esasy önüm spirt bolýar:



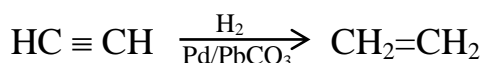
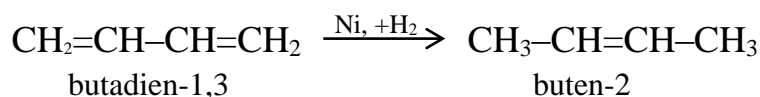
Galogenalkanlardan galogenwodorodlary termiki ýol bilen hem aýryp alkenleri alyp bolýar:



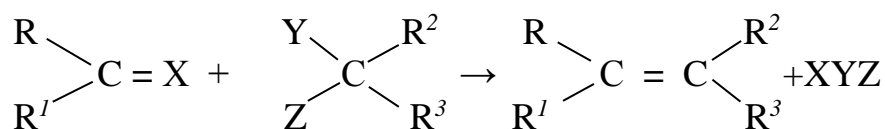
b) Digalogenalkanlara sink täsir etdirilip alkenler alynýar.



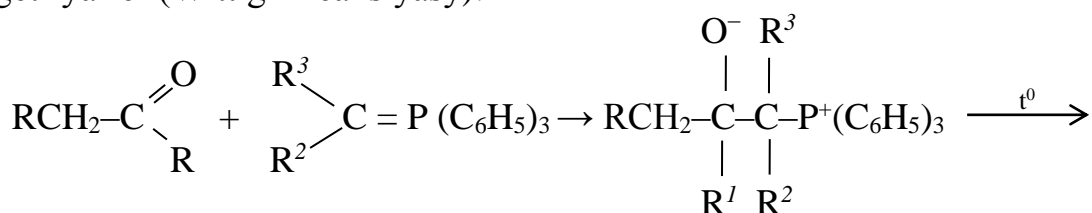
4.Dien uglewodorodlaryň we alkinleriň gidrirlenmegi (wodorody birleşdirmegi):

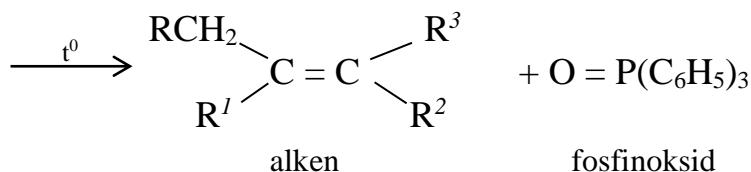


5.Kondensasiýa reaksiýalary. Alkenleri we olaryň önümlerini işjeň toparly iki sany birleşmeleriň täsirinden hem alyp bolýar:



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



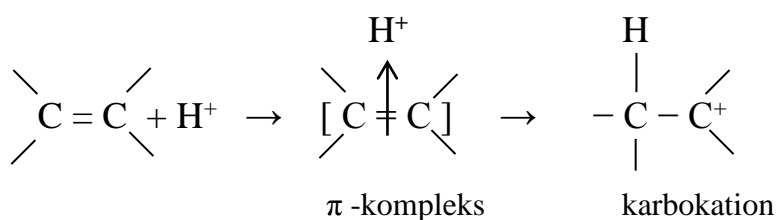


3.4. HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞY

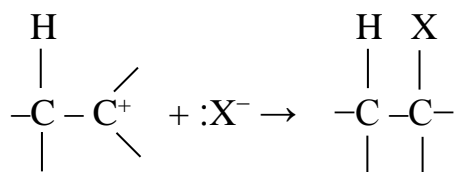
Alkenler doýmadyk uglewodorodlar. Olaryň molekulalarynda ikili baglanyşyk bar. Şonuň üçin olara birleşme reaksiýasy mahsusdyr. π -baglanyşygyň elektron dykzlygy ýeterlik derejede hereketjeň we ýeňillik bilen elektrofil bölejikler bilen täsirleşmäge girýärler. Şol sebäpli alkenleriň köp reaksiýalary elektrofil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

Elektrofil birleşme bu ion reaksiýalardyr we birnäçe basgançakda geçýär.

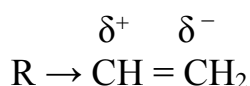
Birinji basgançakda elektrofil bölejik (köplenç H^+ protony) ikili baglanyşygyň π -elektronlary bilen täsirleşýär we soňra ol kompleks elektrofil bölejik bilen uglerod atomlarynyň biriniň arasynda kowalent baglanyşygyny emele getirip karbokationa öwürülýär:



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



Elektrofil birleşme reaksiýalarynda ikili baglanyşykly uglerod atomlarynyň haýsysynda otrisatel zaryad köp bolsa, şonada wodorod iony birleşýär. Zaryadlaryň paýlanylyşy oruntutujylaryň täsiri netijesinde π -elektron dykzlygynyň süýşmegi bilen kesgitlenilýär:



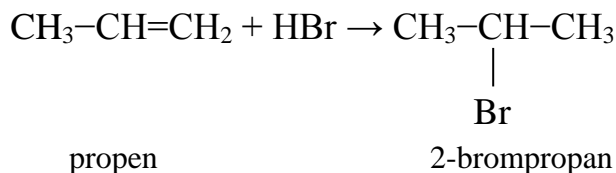
+I- effekt ýüze çykanda elektrodonor oruntutujylar π -elektron

dykzlygyny gidrogenizirlenen (wodorody köp bolan) uglerod atomyna tarap süýşürýär we onda kem-käsleýin otrisatel zarýad döredýär. Şonuň bilen hem Markownikowyň düzgüni düşündirilýär:

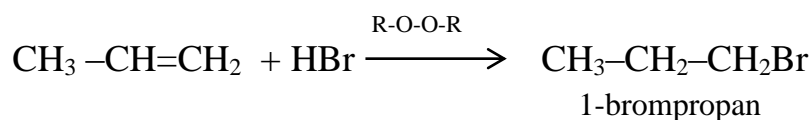
Simmetrik däl (iki tarapy deň däl) alkenlere HX (X=Hal, OH, CN we ş.m.) görnüşli polýar molekulalar ikili baglanyşykda wodorody köp bolan uglerod atomyna birleşýärler.

Birleşme reaksiýalarynyň mysallaryna seredeliň:

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

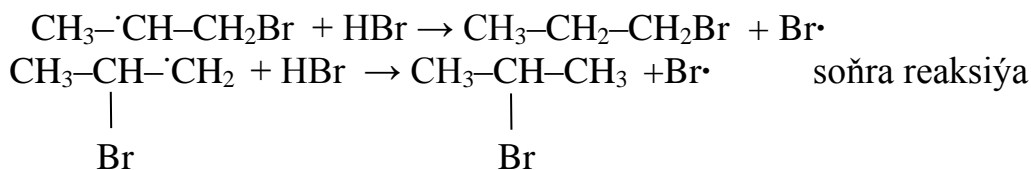
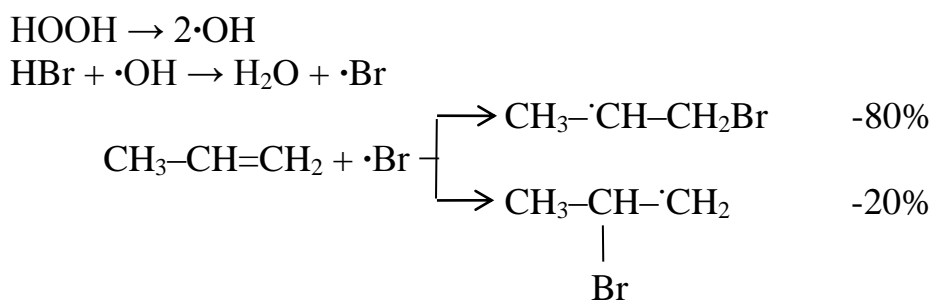


Reaksiýanyň önümleri Markownikowyň düzgüni bilen kesgitlenýär. Ýöne, şu ýerde bir zady bellemeli, ýagny reaksiýa haýsy hem bolsa bir organiki peroksidiň gatnaşmagynda geçse, onda HX-iň polýar molekulalary alkenler bilen Markownikowyň düzgüniniň tersine birleşýärler:



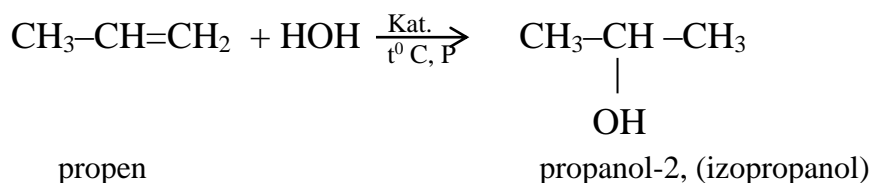
Sebäbi peroksidiň reaksiýa gatnaşmagynda onuň mehanizmi üýtgeýär. Ýagny ion mehanizmli reaksiýa (Markownikowyň düzgüni) radikal mehanizmli reaksiýa öwrülýär.

Geliň, wodorodyň peroksidiniň gatnaşmagynda galogenowodorodyň propene birleşmesiniň mehanizmine seredeliň:

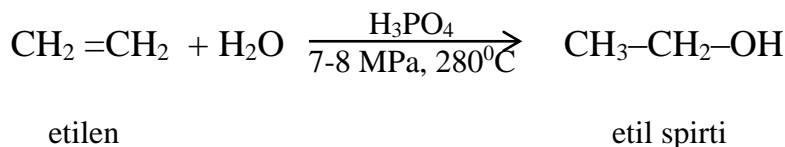


dowam edýär.

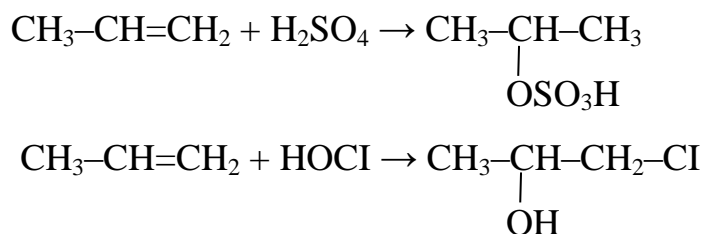
2. Suwuň birleşmesi (gidratasiýa). Alkenler mineral kislotalaryň (kükürt, fosfor kislotalarynyň) gatnaşmagynda suw bilen täsirleşip, spirtleri emele getirýärler. Suw hem Markownikowyň düzgüni boýunça birleşýär:



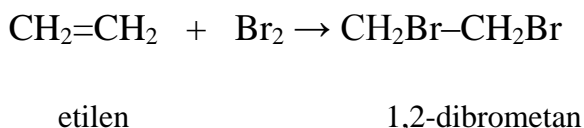
Şu reaksiýanyň kömegi bilen senagatda propanol-2 we etanol (etil spirti) alynýar.



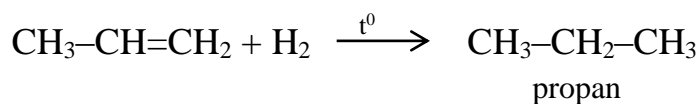
3.Kislotalaryň birleşmegi. Kislotalar alkenlere Markownikowyň düzgüni boýunça birleşýär:



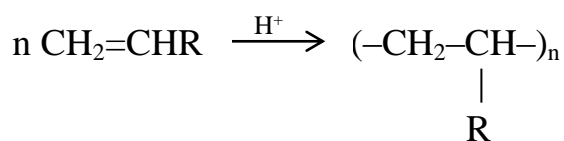
4. Galogenleriň birleşmegi. Etilen we onuň gomologlary galogenleri birleşdirip, uglewodorodlaryň galogenli önümlerini emele getirýärler. Meselem, olar brom suwuny reňksizlendirýärler:



5. Gidrirleme. Alkenler metal katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody birleşdirýärler:



6.Polimerleşme. Alkenler katalizatoryň gatnaşmagynda polimerleşýärler:

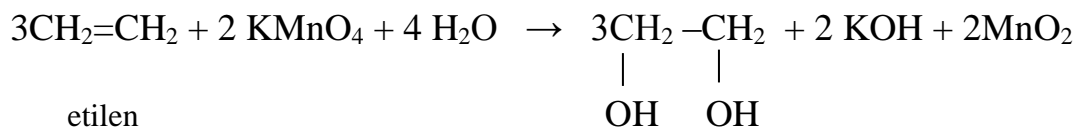


R=H, CH₃, Cl, C₆H₅– we ş.m. CH₂=CH–R molekulasy monomer, emele gelen önüm polimer, *n*- polimerleşme derejesi.

Birnäçe birmeňzeş molekulalaryň özara birleşip, ägirt uly birleşmäniň emele gelmek hadysasyna *polimerleşme* diýilýär. Etileniň, propileniň

polimerleşmesinden *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):

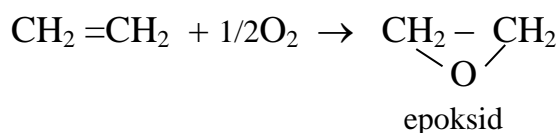


etilen

OH OH

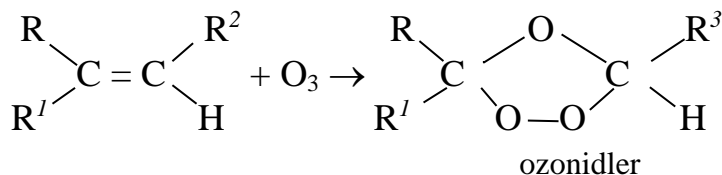
etilenglikol, (etandiol-1,2)

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



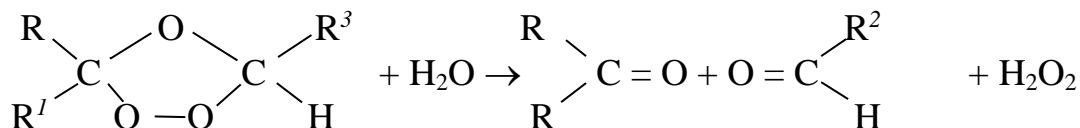
epoksid

8. Ozonirleme. Olefinleriň gurluşlaryny kesgitlemekde gerekli reaksiýalaryň biri alkenleriň ozonirlenmegidir (Garries):

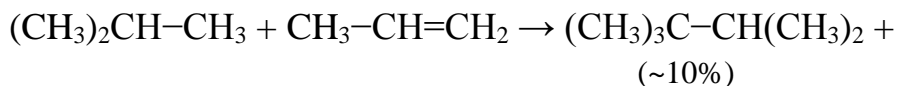


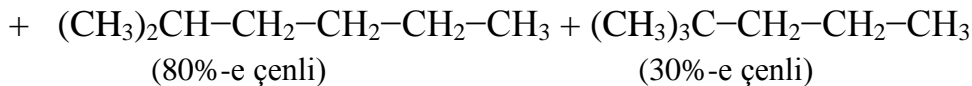
ozonidler

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

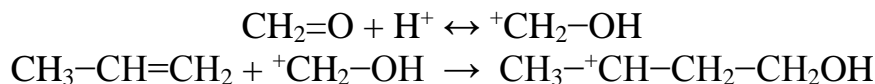


9. Alkanlaryň alkenler bilen alkilirlenmegi. Alkanlaryň alkenler bilen alkilirlenmeginiň içinden ýanýan dwigateller üçin ýokary hilli ýangyçlary almakda uly senagat ähmiýeti bardyr. Alkilirlenme ýokary bolmadyk gyzgynlykda, AlCl_3 , BF_3 , konsentrlenen kükürt kislotasy ýaly katalizatorlaryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Etilen bu reaksiýa girenok. Metan we etan alkilirlenmeýär:

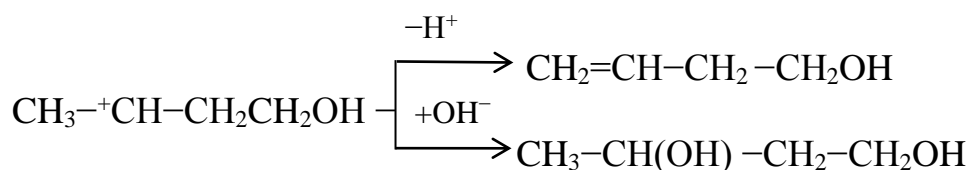




10.Prinsiň reaksiýasy. Senagat ähmiýetli reaksiýalaryň biri turşy gurşawda formaldegidiň olefinlere birleşmegidir (Prinsiň reaksiýasy):

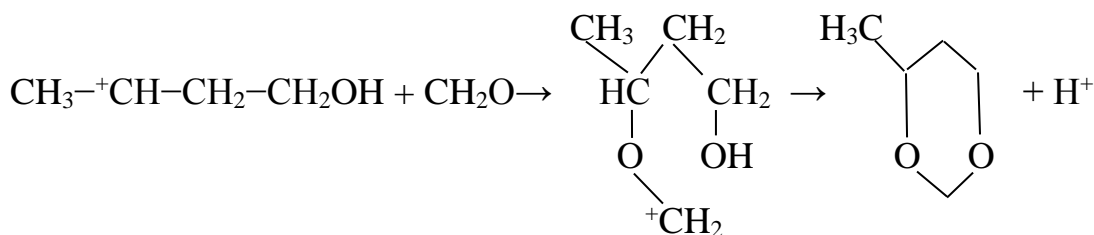


Emele gelen karboniýkation aniony alyp ýa-da protony aýryp durnuklaşýar:



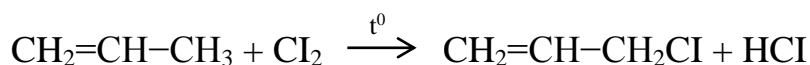
Soñra iki önüm hem diene öwrülýär.

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



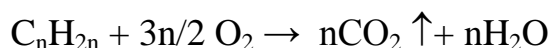
6-metil-1,3-dioksan

11. Allil ýagdaýda galogenirlenme. Ýokary gyzygynlykda ($>500^{\circ}$) propilen allil ýagdaýa hlordanýar. Bu reaksiýada ikili baglanyşyga degilmeýär. Reaksiýanyň netijesinde hlörly allil emele gelýär (Lwowyň reaksiýasy):



Bu usul gliserin önümçiliginde ulanylýar.

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



ULANYLYŞY. Pes molekulýar agyrykly 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.)

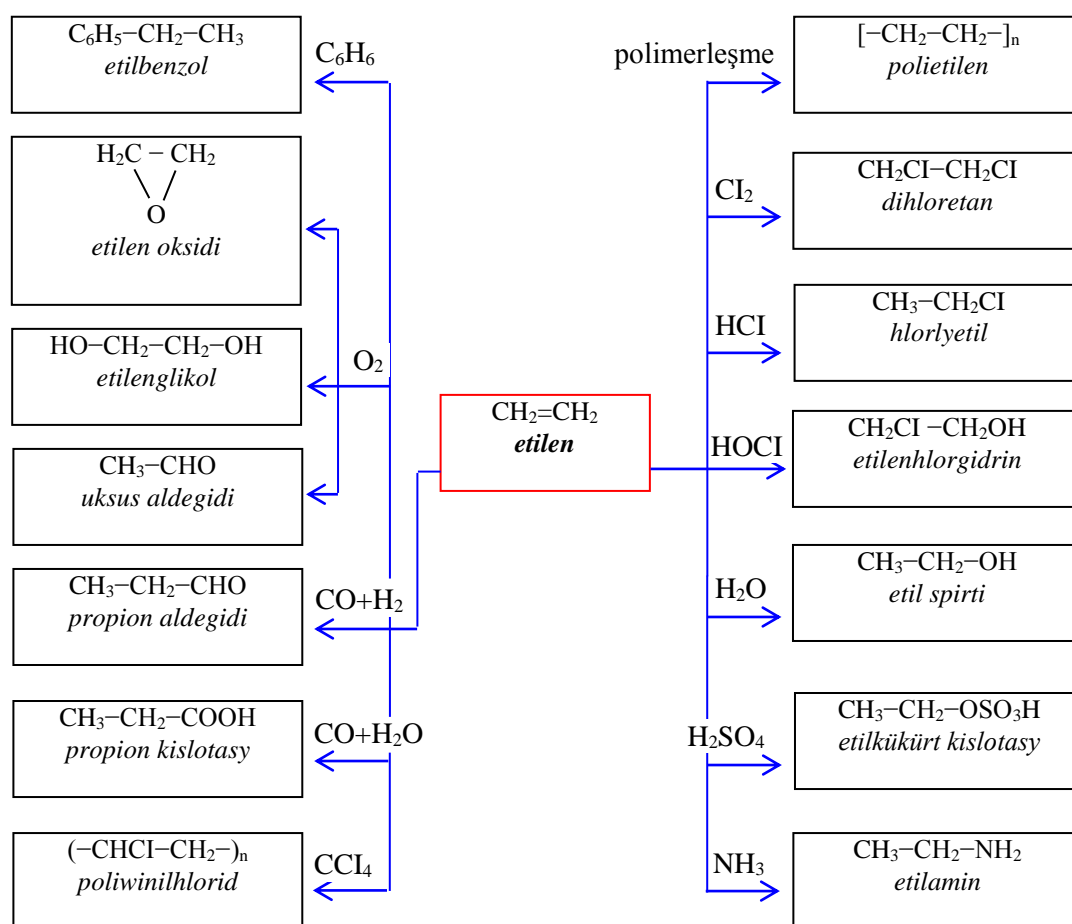
almakda giňden ulanylýar. Etilen ilkinji gezek 1669-njy ýylda nemes himigi I.Beher tarapyndan alyndy.

Propilen (propen) asetoný, 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.

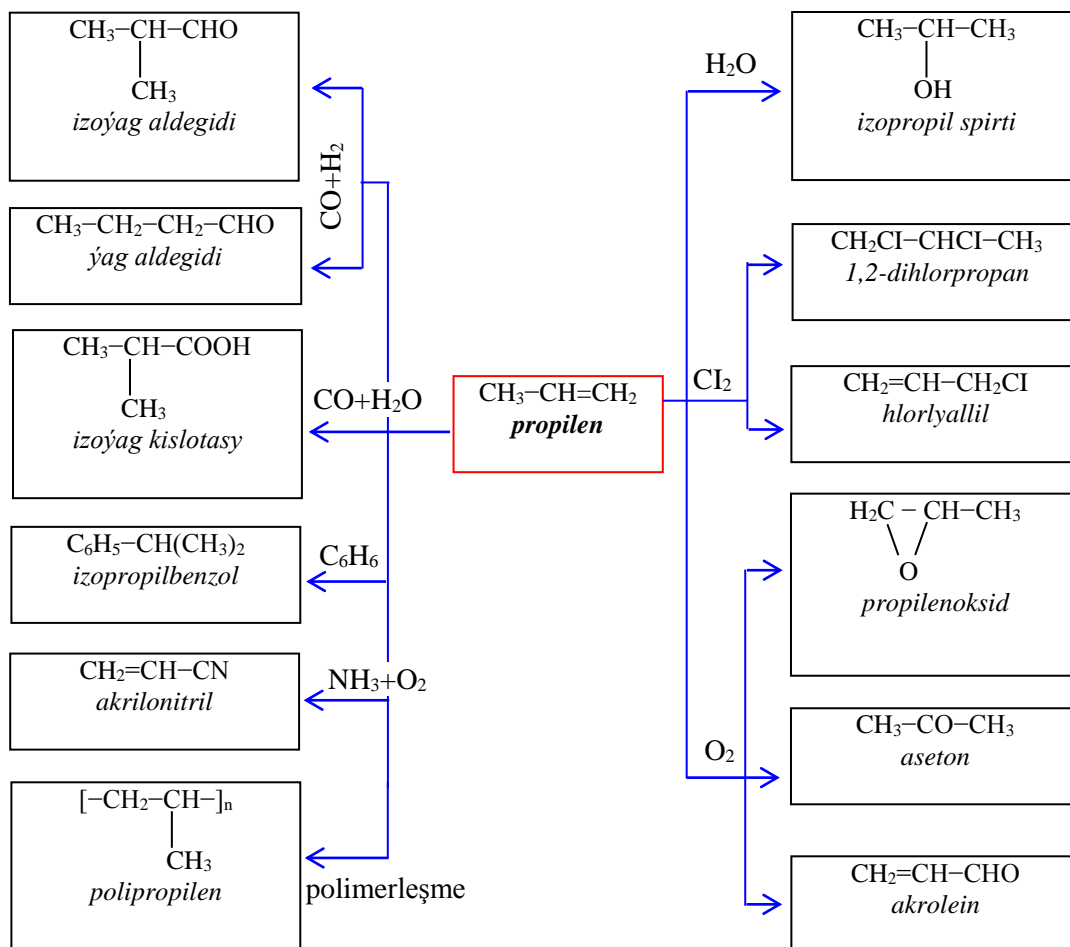
Butilenler (buten-1 we buten-2), izobutilen (3-metilpropen-1). Buten-1 diwinili we izooktany almakda, buten-2 bolsa diwiniliň polimerleşme reaksiýasynda gurşaw hökmünde ulanylýar. Izobutilenden izooktan, izopren we poliizobutilen alýarlar.

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

Çyzgy 1. Etileniň ulanylýan ýerleri.



Çyzgy 2. Propileniň ulanylýan ýerleri.



3.5. ALKADIENLER (DIEN UGLEWODORODLAR)

Düzümde iki sany ikili baglanyşyk saklaýan, açyk zynjyrlý doýmadyk uglewodorodlara **alkadienler** ýa-da **dien** uglewodorodlar diýilýär.

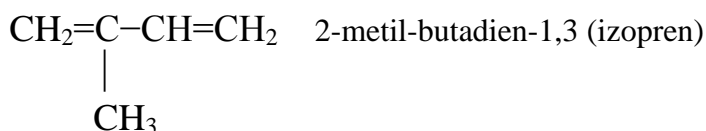
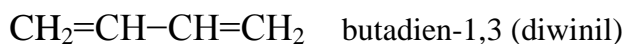
Alkadienleriň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

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) Kumulirlenen (jemlenen) dienler. Şeýle dienlerde ikili baglanyşyklar yzygiderli ýerleşýärler. Ýönekeý wekili $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ -propadien-1,2 ýa-da allen, şonuň üçin şeýle görnüşli dienlere allenler hem diýilýär.

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



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



Üç toparyň arasynda senagat taýdan ähmiýetlisi sopryäzen dienlerdir. Sebäbi olardan senagatda sintetik kauçuk 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.

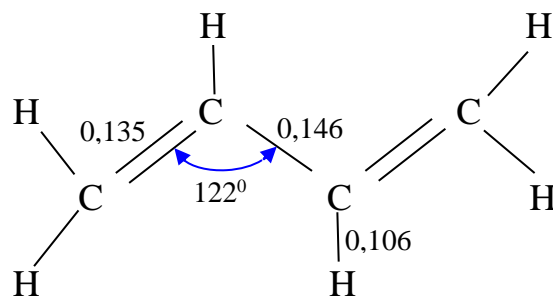
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. 1,3-Dienler reňksiz birleşmeler. Gomologiki hataryň ilkinji wekilleri gaz ýa-da pes gaýnamak temperaturaly suwuklyklardyr.

4-nji tablisa

Käbir 1,3-alkadienleriň fiziki hemişelikleri

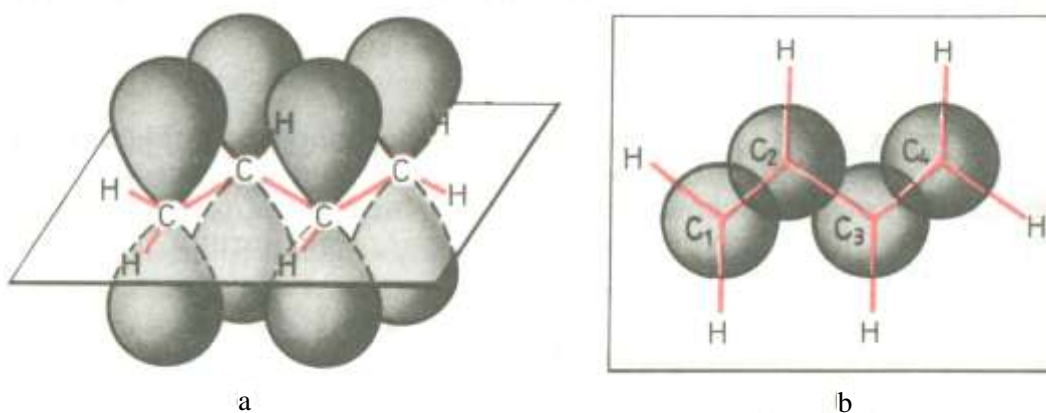
Gurluş formulasy	Birleşmäniň ady	Eremek temp. °C	Gaýnamak temp. °C	d_4^{20}	Döwülme görkezijisi n_4^{20}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Butadien-1,3	- 108,4	- 4,5	0,6206	1,4292 (25 °C)
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH ₃	2-metilbuta- dien-1,3	- 136	34,1	0,681	1,4219
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ H ₃ C CH ₃	2,3-dimetil- butadien-1,3	- 76	68,6	0,7262	1,4391
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl	Hloropren		59,4	0,9585	1,4583

Sopryäzen ýagdaý emele gelende sopryäzen ýagdaý emele gelmeýänden köp energiýa bölünip çykýar. Sopryäzen ýagdaý has durnukly. Bu energiýa sopryäzen 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).



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

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

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Bu formulada C^2-C^3 baglanyşygyň kem-käsleýin π -häsiýete eýe bolýanlygy görülenok.

$\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2$ Bu formulada baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň deň dældigi görmenok.

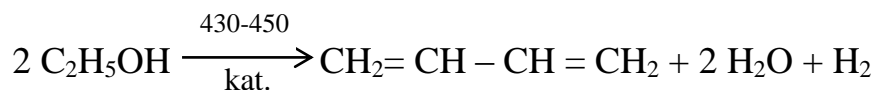
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Bu formulada π -baglanyşyklaryň özara täsiri görkezilipdir.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Soprýažen baglanyşyklar boýunça elektron dykzlyklarynyň süýşüşi görkezilen (daşky polýarlaşdyryjylaryň täsirinden).

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

ALNYŞ USULLARY.

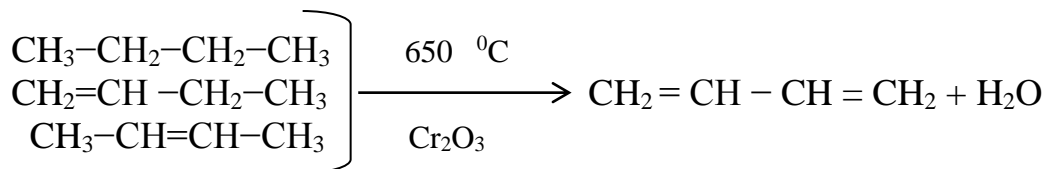
1. Butadien-1,3-iň ilkinji senagat alnyş usulyny 1927-nji ýylda rus himigi S.W.Lebedew ýola goýdy. Ol etil spirtinden katalizatoryň gatnaşmagynda butadien -1,3 aldy:



butadien -1,3

Şu reaksiýanyň esasynda öňki Sowet Soýuzynda 1932-nji ýylda sintetik kauçugyň alnyşy ýola goýuldy.

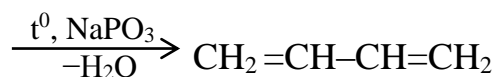
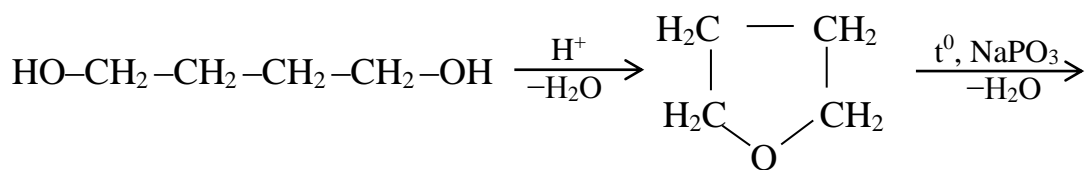
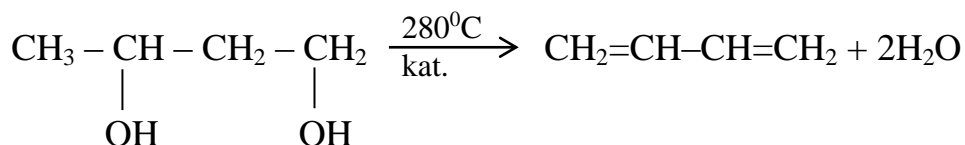
2. Butadien-1,3 almak üçin häzirki döwürde nebitiň butan-buten fraksiýasy ulanylýar:



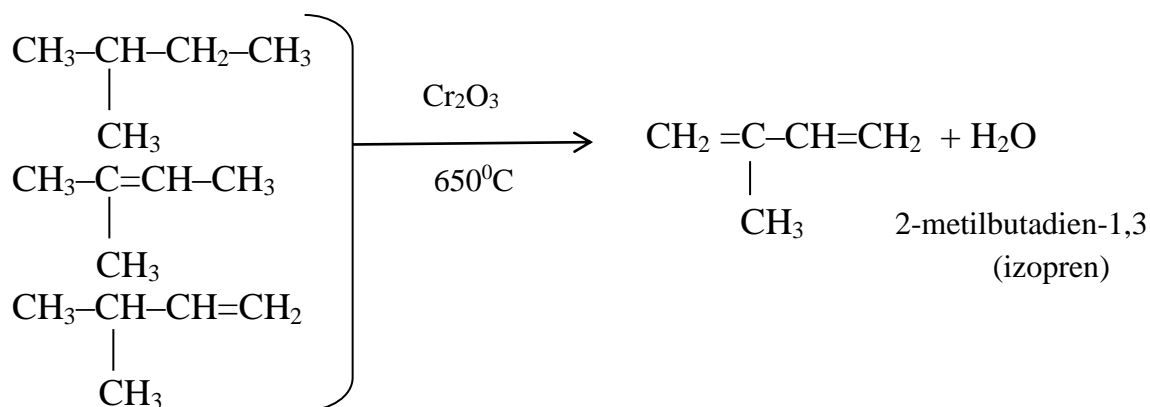
butadien-1,3

(*sis*- we *trans*)

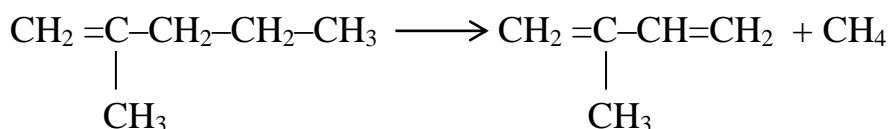
3. Butadien 1,3-i iki atomly spirtlerden (glikollardan) hem alyp bolýar. Meselem, butandiol – 1,3 we butandiol – 1,4 –den (W.Reppäniň usuly):



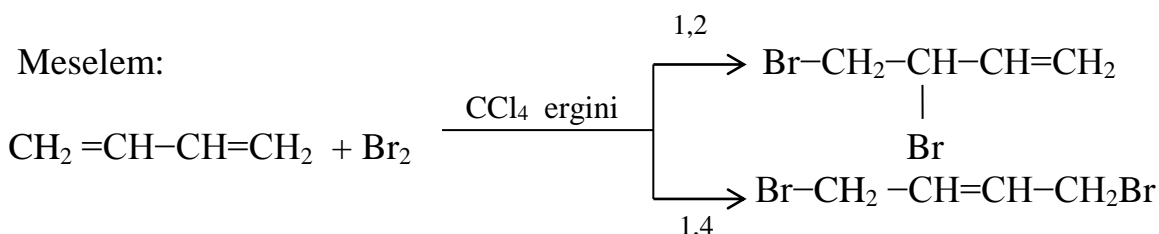
4. Izopren (2-metilbutadien-1,3) nebitiň izopentan-izopenten fraksiýasyndan alynýar:



5. Izopren 2-metilpentenden hem alynýar.



HIMI KI 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:

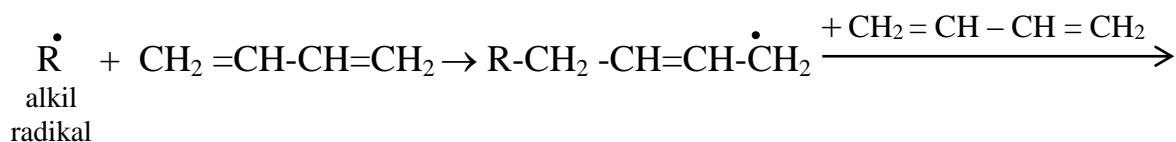


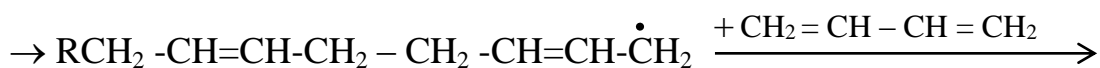
Reaksiýanyň önümleriniň gatnaşygy temperatura bilen kesgitlenýär.

Meselem:

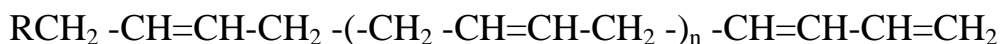
	1,2 önüm	1,4 önüm
40 °C	20%	80%
-80 °C	80%	20%

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



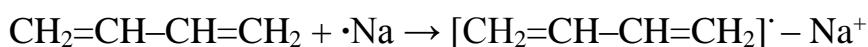


Polimer zynjyr şeýle şekillendirilip bilner:



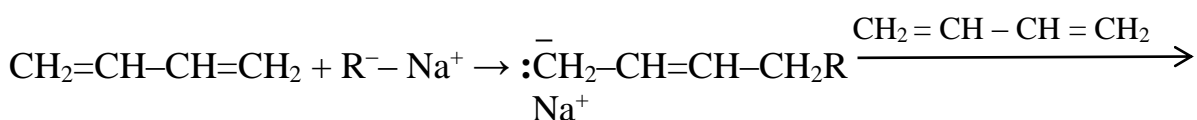
Netijede sintetik kauçuk alynýar. Olar barada soňky bölümlerde doly serederis.

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



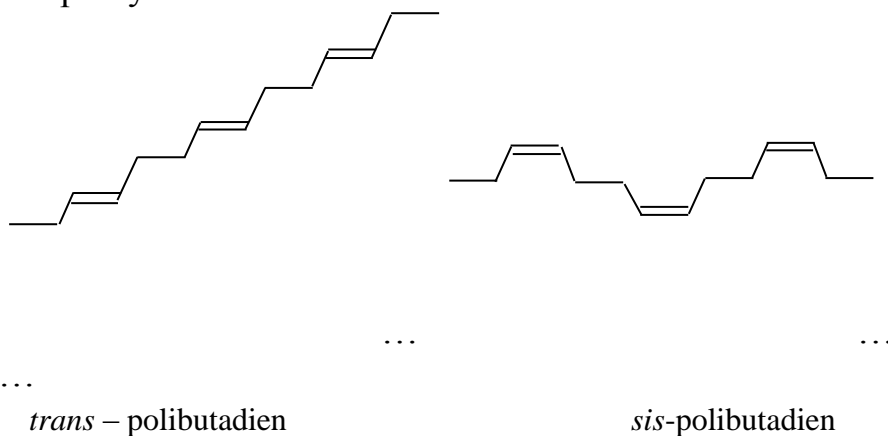
Emele gelen anion-radikal butadieniň beýleki molekulasy bilen täsirleşýär we polimerleşme geçip başlaýar. Polimerleşme metalyň üstünde amala aşýar, özi hem 1,2 – polimer az bolmadyk mukdarda emele gelýär.

Metallorganiki birleşmeler bilen hem polimerleşmäni inisiirleýärler. Polimerleşme karbanion mehanizm boýunça amala aşýar:



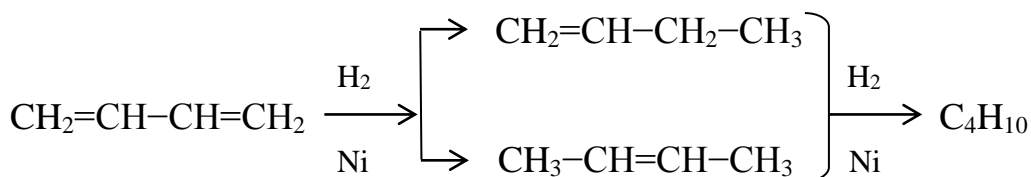
Alkadien-1,3-ler Sigler–Nattyň katalizatorlary (alýuminiý we titanorganiki birleşmeler) bilen örän ýeňil polimerleşýärler we reaksiýanyň netijesinde esasan stereoregulýar polimerler emele gelýär.

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

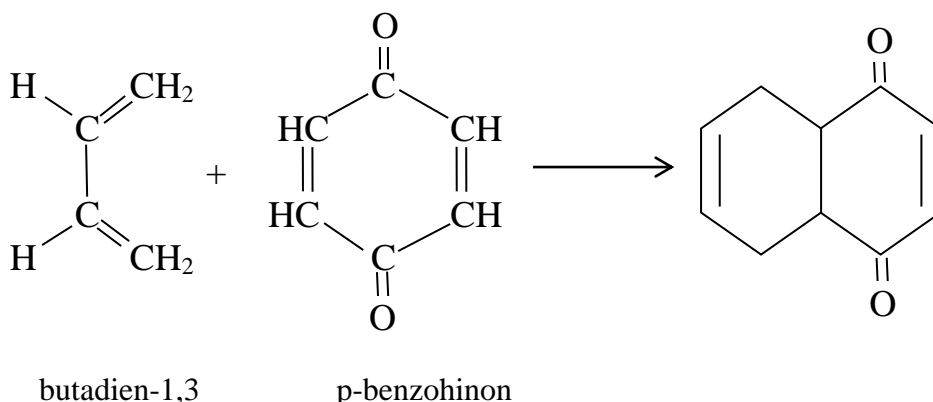


Sigler–Nattyň katalizatorlarynyň gatnaşmagynda esasan *sis* – polialkadienler emele gelýär.

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:



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 inlis himigi K.Uilýams tarapyndan açylýar.

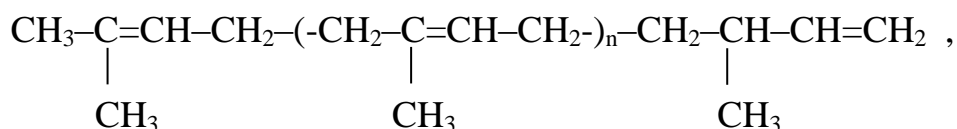
Hloropren (2-hlorbutadien-1,3) – reňksiz zäherli suwuklyk. Ol sintetiki kauçuk bolan *nairiti* öndürmekde ulanylýar.

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 durýandygyny kesgitlepdir.

1860-njy ýylda G. Wilýams kauçugy gury kowup (peregunka) izopren alypdyr. Kauçugyň gurluşyny nemes himigi G. Ştaudinger 1924-nji ýylda kesgitlepdir. Netije-de, kauçugyň izopreniň polimeridigi anyklanypdyr:



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

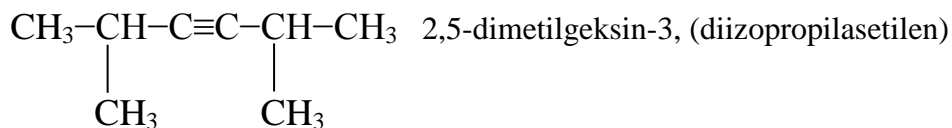
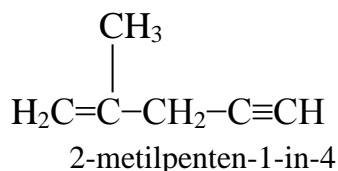
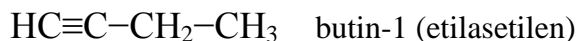
Soňraky ýyllarda tebigy kauçugyň *sis*-poliizoprenden durýandygy kesgitlenilipdir. Tebigatda onuň ýene *trans*-poliizopren gurluşlysynyň bardygy hem kesgitlenildi. Oňa guttaperç diýilýär.

1916-njy ýylda Germaniýada ilkinji gezek 2,3-dimetilbutadien sintetik 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 sintetik kauçugyň senagatda alnyşy Germaniýada we ABŞ-da has ösdi. Häzirki döwürde sintetik kauçugyň alnyş mukdary dünýä ýüzünde ýylda 5 mln. tonna barabardyr.

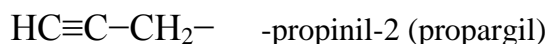
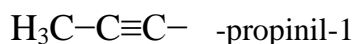
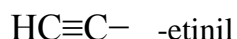
3.7. ALKINLER (asetilen uglewodorodlary)

Düzüminde bir sany üçli baglanyşyk saklaýan has doýmadyk uglewodorodlara alkinler ýa-da asetilen uglewodorodlary diýilýär. Alkinleriň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. 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:

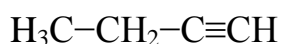




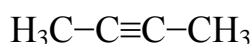
Käbir alkin radikallaryň triwial atlary bardyr:



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

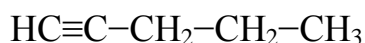


butin-1

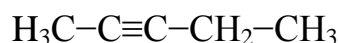


butin-2

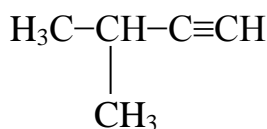
C_5H_8 uglewodorodlara bolsa üç izomer deňişlidir:



pentin-1 (propilasetilen)



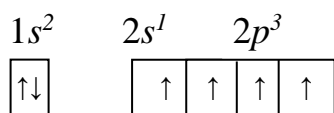
pentin-2 (metiletilasetilen)



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 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) mysalynda seredeliň.

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

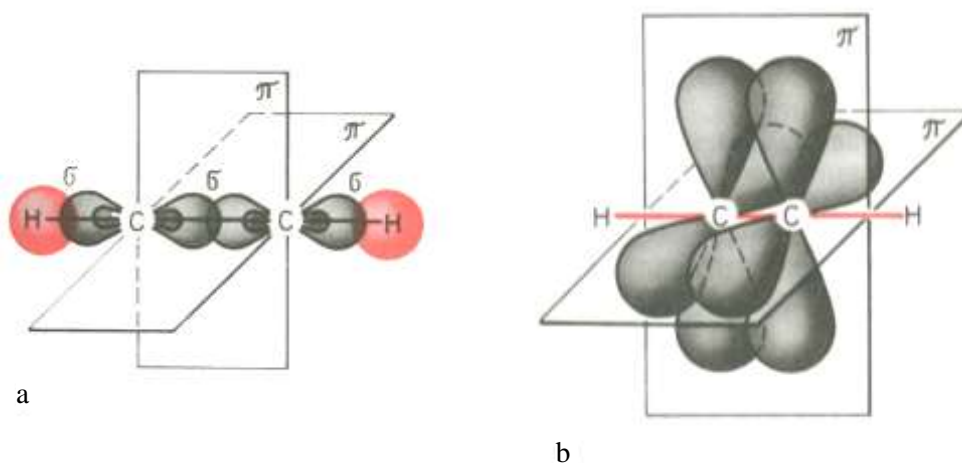


Ikinji energetik gatlakdaky ták $2s$ -elektron buludy bilen $2p$ elektron bulutlarynyň biri gibridleşip, her uglerod atomy üçin gibridleşen iki sany gibrid orbitaly emele gelýär.

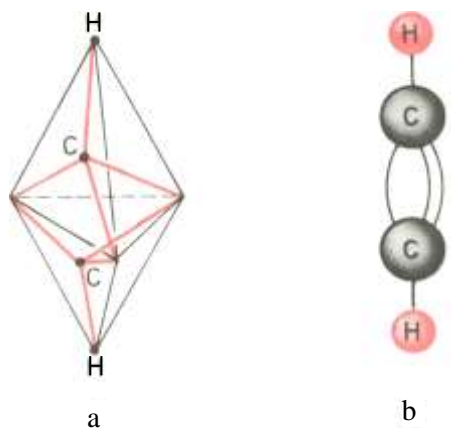
Asetileniň molekulasynda iki sany uglerod atomy bolany üçin ikinji uglerod atomy hem ýokarda görkezilişi ýaly gibridleşýär, netijede her uglerod atomyndan iki sany p -elektron bulutlar gibridleşmän galýar. Her uglerod atomyndan iki sany gibridleşen elektron bulutlar öz aralarynda örtüşýärler.

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

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

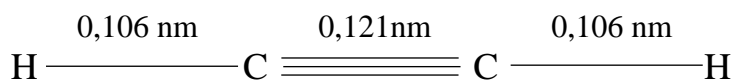


Surat 12. Asetileniň molekulasyňyň elektron gurluşy. a – üç sany σ -baglanyşygyň (bir sany $sp-sp$ /C–C/ we iki sany $sp-s$ /C–H/) emele gelşi; iki sany π -baglanyşyk ýerleşen iki özara perpendikulýar tekizlikler görkezilen; b – gibridleşmedik $2p$ -elektronlaryň dört sany orbitalynyň özara örtüşmeleri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



Surat. 13. Asetileniň molekulasyň giňişlikdäki gurluşynyň modeli. a- tetraedriki; b- şarsterženli.

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:



FIZIKI HÄSIÝETLERI. Alkinler reňksiz gaz ýa-da suwuklykdyrlar. C₁₇ -den başlap kristal maddalardyr.

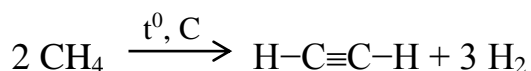
5-nji tablisa

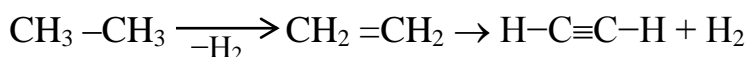
Käbir alkinleriň fiziki hemişelikleri

<i>Alkinleriň formulalary</i>	<i>Alkinleriň atlary</i>	<i>Eremek temp. °C</i>	<i>Gaýnamak temp. °C</i>	<i>d₄²⁰</i>
HC≡CH	Asetilen, etin	-81,8	-83,6 (bugarýar)	0,6200 (-84 °C)
CH ₃ -C≡CH	Propin	-104,7	-23,3	0,6785 (-27 °C)
C ₂ H ₅ -C≡CH	Butin-1	-130,0	-8,6	0,6680 (0 °C)
CH ₃ -C≡C-CH ₃	Butin-2	-32,3	27,2	0,6880 (25 °C)
C ₃ H ₇ -C≡CH	Pentin-1	-95	40,0	0,6882 (25 °C)
CH ₃ -C≡C-C ₂ H ₅	Pentin-2	-101	56,0	0,7127 (17,2 °C)

ALKINLERIŇ ALNYŞY.

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



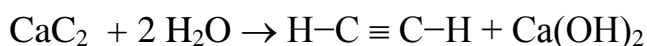


Ýokarky usulda emele gelen asetileni çaltlyk bilen sowatmasaň, ol ugleroda we wodoroda dargaýar:



Şonuň üçin senagatda piroliz önümini çaltlyk bilen sowadýarlar.

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



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

Öz gezeginde kalsiniň karbidi, sönmedik hek bilen koksuaň garyndysyndan elektrik pejinde 250⁰ C gyzygynlykda gyzdyrylyp alynýar.

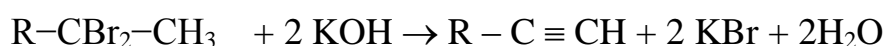
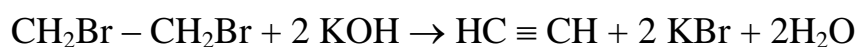
Emma senagatda CaC₂ -ni almak üçin köp elektrik energiýasy talap edilýär, şonuň üçin ol usul az peýdalanylýar. Tejribe otaglarynda asetileni ýokarda görkezilen karbid usuly bilen alýarlar.

3. Asetileni elementlerden göni sintez edip hem alyp bolýar:

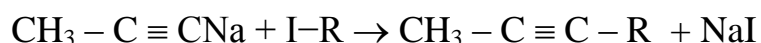


Bu reaksiýada deňagramlylyk ýokary temperaturada saga süýşürilendir. Bu reaksiýa diňe ylmy nukdaý nazaryndan ähmiýetlidir.

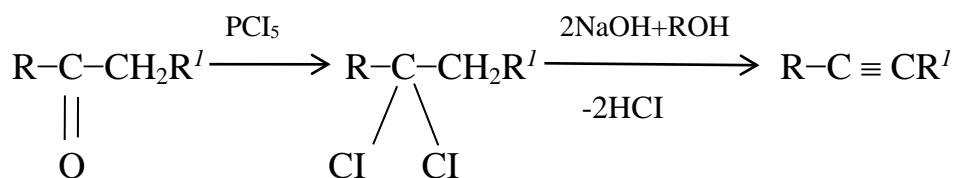
4. Alkinleriň umumy alnyş usuly aşgaryň spirtli garyndysynyň gatnaşmagynda digalogenalkanlardan galogenwodorodyn iki molekulasyynyň bölünip aýrylmak reaksiýasydyr.



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



6. Ketonlardan alnyşy. Bu usulda 150-170 °C-de başhlorly fosfory ketonlara täsir etdirip, ketonlardaky kislorod atomynyň deregine iki sany hlory oturdýarlar. Soňra natriniň gidroksidiniň spirtli ergini bilen HCl-yn iki molekulasyyny aýryp alkinleri alýarlar (A.Ý.Faworskiý):



HIMIKI HÄSIÝETLERI.

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 elektrotrisetel häsiýetini ýüze çykarýar. Şonuň üçin hem alkinleriň alkenlerden we alkanlardan tapawudy asetilenidleri emele getirýärler:



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

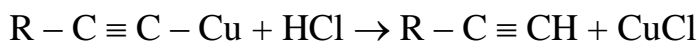


ak çökündi



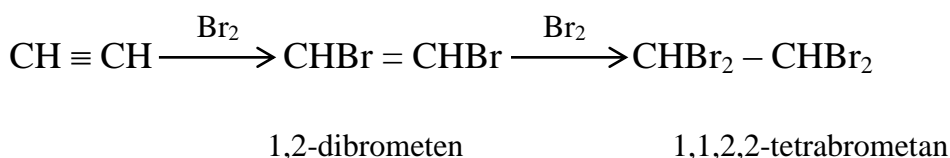
gyzyl çökündi

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

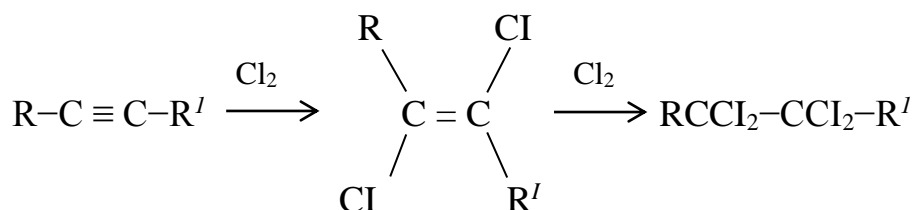


Şeýlelikde, asetilenidleriň emele gelme we dargama reaksiýalaryny ulanyp alkinleri başga uglewodorodlaryň garyndylaryndan bölüp almak bolar.

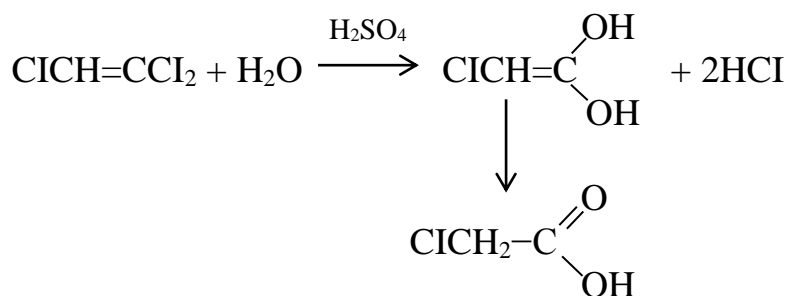
2.Galogenleriň birleşmesi. Galogenler alkinlere üçli baglanyşyk arkaly birleşýärler. Meselem, bromyň asetilene birleşmesi dibrometeniň emele gelmegine getirýär. Ol hem öz gezeginde bromuň köp mukdary bilen birleşip tetrabrometany emele getirýär:



Hlor hem brom ýaly alkinlere iki basgançakda birleşýär:



Tehnikada tetrahloreitandan aşgarlar bilen HCl-y aýryp, ähmiýetli erediji bolan trihloretilen $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ alýarlar. Trihloretileni gidroliz edip (kükürt kislotasynyň täsirinde) monohloruksus kislotasyny taýýarlaýarlar:



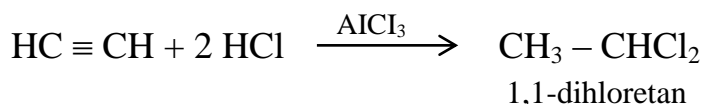
Alkinler hem alkenler ýaly brom suwuny reňksizlendirýärler.

3. Galogenowodorodlaryň birleşmesi. Alkenlere galogenowodorodyň birleşiş 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 (hloreitan) alynýar:

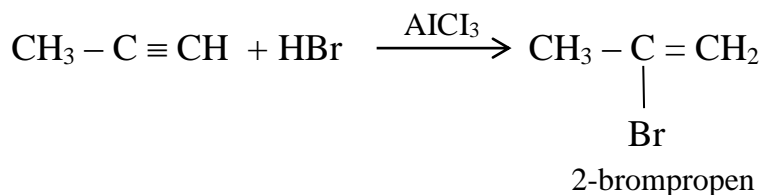


Senagatda hlorlywinil polihlorlywinil almak üçin ulanylýar.

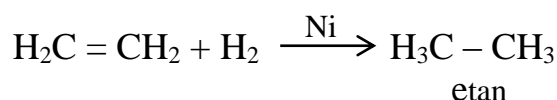
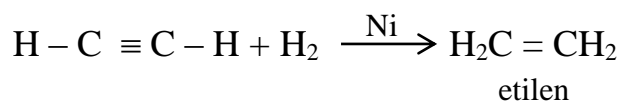
Eger galogenowodorodlar artyk alynsa, onda alkinleriň doly gidrogalogenirlenmegi bolup geçýär:



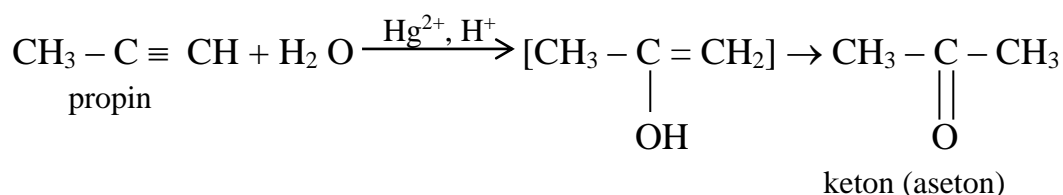
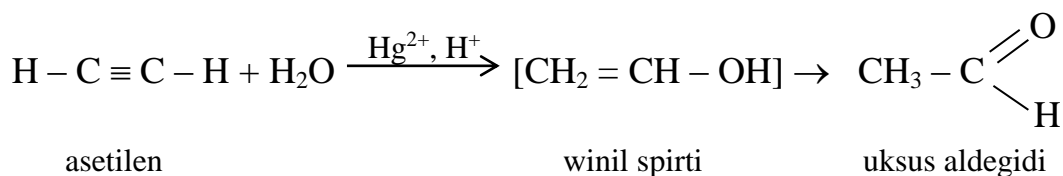
Simmetrik däl (gysga baglanyşygyň iki tarapy deň däl) alkinler üçin galogenowodorodlaryň birleşmesi alkenlerdäki ýaly Markownikowyň düzgüni boýunça amala aşýar:



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

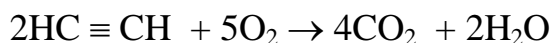


5.Suwuň birleşmegi (Kuçerowyň reaksiýasy). Suwuň alkinlere birleşmegi iki walentli simap duzlarynyň (Hg^{2+}) gatnaşmagynda geçýär. Reaksiýanyň birinji basgançagynda doýmadyk durnuksyz spirt emele gelýär. Emele gelen wagty ol aldegid ýa-da ketona öwürülýär (Eltekow-Erlenmeýeriň düzgüni). Meselem,



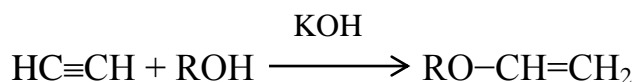
Ýokarda görkezilen iki reaksiýa hem senagat sintezidir. Senagatda şu reaksiýalaryň kömegi bilen uksus aldegid we aseton alynýar.

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



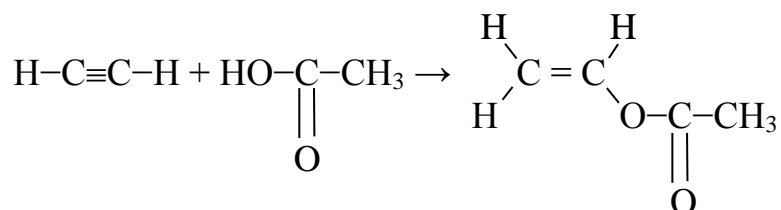
6.Asetilen we $\text{RC} \equiv \text{CH}$ görnüşli asetilenler birnäçe atmosfera basyşda, kaliniň gidroksidiniň (KOH) gatnaşmagynda, spirtler bilen täsirleşip, alkilwinil

efirleri emele getirýärler (A.Ý.Faworskiý, M.F.Şostokowskiý, Reppe):



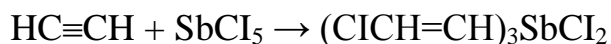
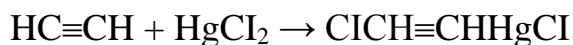
Bu reaksiýa senagat möçberinde ulanylýar.

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



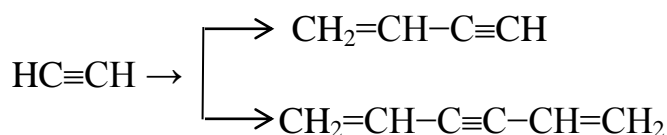
Winilasetat senagat ähmiýetli önümleriň biri. Ol polimerleşme reaksiýasyna girip, poliwinilasetaty emele getirýär.

8. Asetilen käbir metallaryň hloridlerini birleşdirýär:

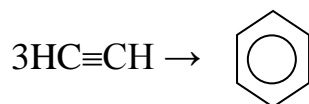


Asetileniň gomologlary üçin bu reaksiýa öwrenilenok.

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

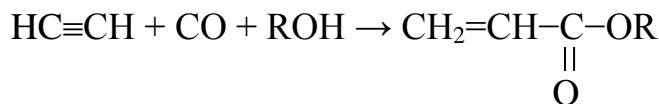


10. 400-500 °C-de uzak wagtlap gyzdyrylanda asetilen az çykym bilen benzoly emele getirýär. Bu täsirleşme öňden mälimdir (Bertlo, 1866):



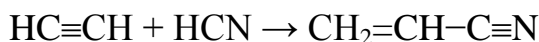
N.D. Zelinskiý we B.A. Kazanskiý bu reaksiýa üýtgeşme girizip, benzolyň çykymyny köpeltidiler. Olar asetileni ~600 °C gyzgynlykda işjeňleşdirilen kömrüň üstünden goýberdiler, şonda oňat çykym bilen benzol we beýleki aromatiki uglewodorodlar, esasan hem naftalin aldylar.

11. Nikeliň karboniliniň ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) 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):



Bu reaksiýa senagat ähmiýetlidir.

12. Katalizator ($\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$)-iň täsirinde asetilen sinil kislotasyny birleşdirip, akrilonitrili emele getirýär:

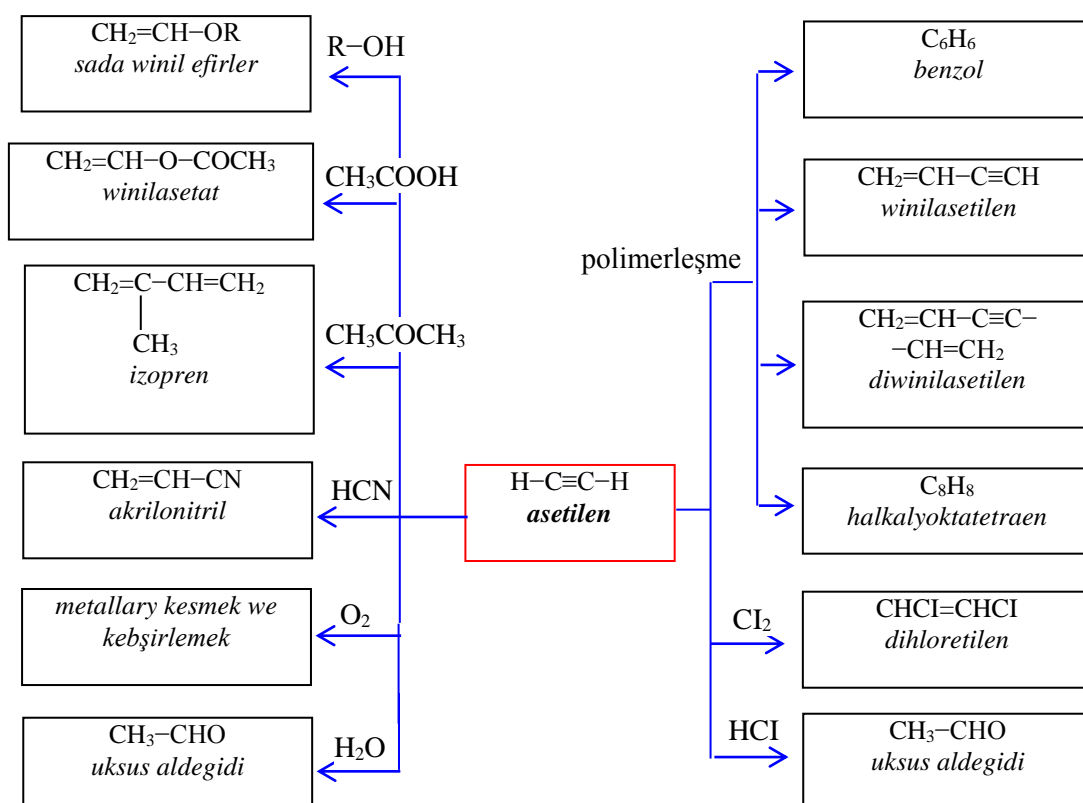


Akrilonitril senagat ähmiýetli önümleriň biridir. Onuň bu alnyş usuly bolsa, mälum bolan üç senagat alnyş usullarynyň biridir.

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 başga-da birnäçe senagatda gerekli maddalar alynýar.

Asetilen metallary kebşirlemekde we kesmekde (asetilen-kislorod kebşirlemesi) ulanylýar. Asetilen-kislorod ýalňy 2800°C-ä çenli gyzygynlyk berýär we arkaýyn polady eredýär. Asetileniň endotermikligi (-55 kkal/mol) üçin gysylanda partlaýar. Ýokary bolmadyk basyşda (15 kgs/sm²) asetilen asetonda oňat ereýär (1 göwrüm suwuklykda 300 göwrüm gaz). Şeýle ýagdaýda ol howply däl. Karbiden alynýan asetileniň düzüminde garyndynyň barlygy sebäpli onuň ýakymсыз ysy bar. Arassa asetileniň adaty doýmadyk uglewodorodlara mahsus ysy we narkotiki täsiri bar. Şonuň üçin ol hirurgiýada (*narsilen* ady bilen) ulanylýar.

Çyzgy 3. Asetileniň ulanylýan ýerleri.



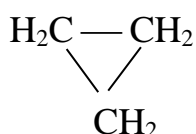
IV BÖLÜM

HALKALY ALKANLAR

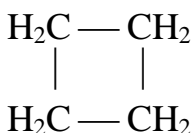
Uglewodorodlarda uglerod atomy diňe göni ýa-da şahalanan zynjyr emele getirmän, ýapyk zynjyry hem emele getirýär. Ýapyk zynjyrly uglewodorodlaryň iň ýönekeý toparlary halkalyalkanlardyr. Halkalyalkanlar, bu ýapyk zynjyrly doýan uglewodorodlardyr. Olaryň umumy formulasy alkenleriň umumy formulasyna gabat 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 halkalyalkanlar, halkalyalkadienler we ş.m. diýilýär. Biz siz bilen diňe ýapyk zynjyrly doýan halkalyalkanlara serederis.

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

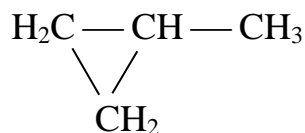
Monohalkaly halkalyalkanlar atlandyrylanda alkanlaryň atlarynyň önünden halka- sözi goýulýar. Meselem,



halkalypropan



halkalybutan



metilhalkalypropan we ş.m.

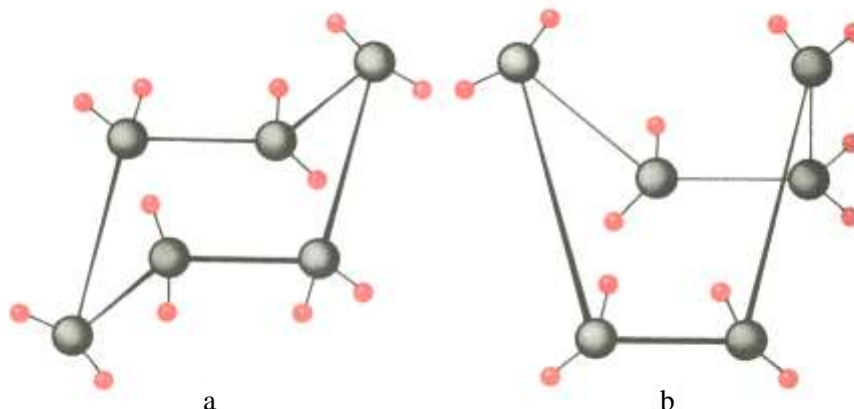
4.1.GURLUŞY WE FIZIKI HÄSIÝETLERI

Halkalyalkanlarda her bir uglerod atomy sp^3 gibril ýagdaýyndadyr. Ýönekeý C_3 we C_4 halkalarda C—C baglanyşygyň uzynlygy tetraedr burçdan ($109^{\circ}28'$) güýçli tapawutlanýar. Ol bolsa molekulada dartylma (naprýaženiye) döredýär we olaryň ýokary reaksiýa ukyplylygyny üpjün edýär.

Ilki-ilkiler halkadaky atomlaryň bir tekizlikde ýerleşýändigini aýdylýar (Baýýer). 1885-nji ýylda Baýýer şeýle pikiri öňe sürýär, ýagny halkadaky walent burçlaryň (3-ülüşli halkada- 60° , 4-ülüşlide- 90° , 5-ülüşlide- 108° , 6-ülüşlide- 120° we ş.m.) tetraedr burçdan ($109^{\circ}28'$) tapawudy näçe uly bolsa, şonça-da naprýaženiye (dartyşma) uly we halkanyň durnuklylygy pes bolýar.

Baýýeriň dartyşmasyndan ululyklara daýansaň iň berk halka halkalypentan (burçlaryň tapawudy az) we iň gowşak halka bolsa halkalypropan (tapawut ýokary) bolýar. Hakykatdan-da, halkalypropana galogenowodorodlar we brom täsir etdirilende halka açylýar, wodorod bilen bolsa katalitiki ýeňil gidrirlenýär. Halkalypentan bu reaksiýalara gatly durnukly. Baýýeriň dartyşma nazaryýeti şu meselede köp ýagdaýda dogry gelýär, ýöne halkadaky atomlaryň bir tekizlikde ýerleşýändigini baradaky pikirleriň nädogrydygyny 1919-njy

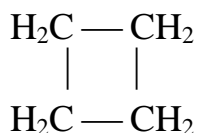
ýylda Mor halkalygeksanyň mysalynda subut edýär. Moruň aýdyşyna görä halkalygeksan giňişlikde iki, ýagny “kürsi” we “kersen” görnüşde bolup bilýär (14-nji surat):



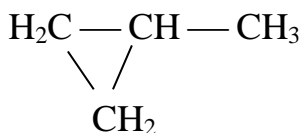
Surat 14. Halkalygeksanyň iki sany giňişlik görnüşi. a- “kürsi” görnüşi; b- “kersen” görnüşi.

Şol wagta çenli köp maglumatlar toplanyldy we Baýýeriň ilkinji nazaryýetini inkär edýän maglumatlar hem alyndy. Meselem, halkalypentan berkligi boýunça halkalygeksandan yzda duranok. Bir sany metilen bölek boýunça ýanmak ýylylygy hasaplanylýp, baş ülüşli halkadan başlap, ulaldygyça energiýalaryň takmynan deňräkdigi kesgitlenildi. Baýýeriň nazaryýeti boýunça bolsa, halka ulaldygyça energiýa hem artmaly.

Halkalyalkanlar üçin gurluş izomerleri mahsus. Meselem, C_4H_8 üçin iki hili halkalyalkan mahsus:

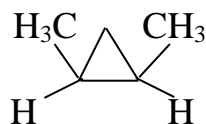


halkalybutan

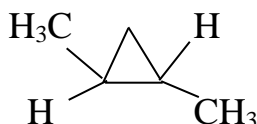


metilhalkalypropan

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









sis-izomer



trans-izomer

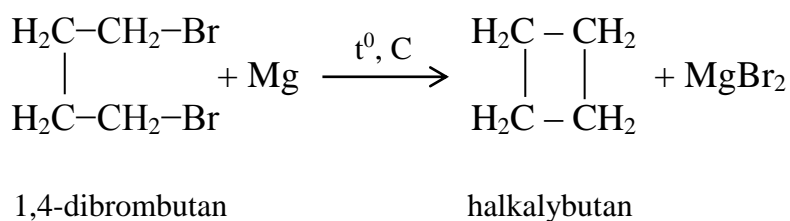
Adaty şertlerde halkalyalkan hatarynyň ilkinji iki wekili (C_3 - C_4)-gazlar, (C_5 - C_{16}) -suwuklyklar. C_{17} -den başlap gaty maddalardyr. Halkalyalkanlaryň gaýnamak we eremek temperaturalary degişli alkanlaryňkydan ýokarydyr.

Käbir halkaly uglewodorodlaryň fiziki häsiýetleri

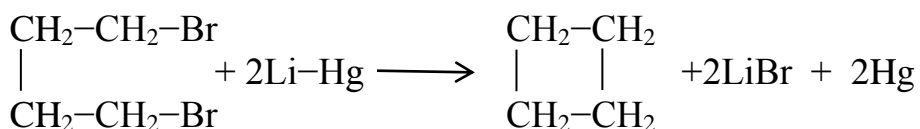
Formulasý	Ady	Gaýn. temp. °C	Erem. temp. °C	Dykyzlygy, d_4^{20}
	halkalypropan	-34,4	-126,6	0,720 (-79 °C-da)
	halkalybutan	+13,0	-50	0,703 (d_4^0)
	halkalypentan	49,5	-93,3	0,7510
	halkalygeksan	81,4	6,5	0,7751
	halkalygeptan	118,1	-12	0,8099
	halkalyoktan	148 (749 mm. sim. süt.)	14,3	0,8350

4.2. ALNYŞ USULLARY

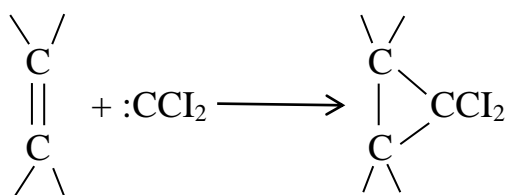
1. Halkalyalkanlaryň esasy alnyş usuly digalogenalkanlardan iki galogen atomlarynyň aýrylmagydyr. Meselem,



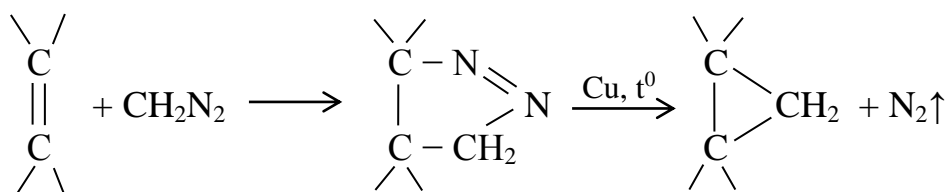
1967-nji ýylda Konnor we Uilson dioksanda ýa-da tetragidrofuranda 1,4-dibrombutanyň litiniň amalgamy bilen oňat çykymly halkalybutany emele getirýändigini görüpdirler:



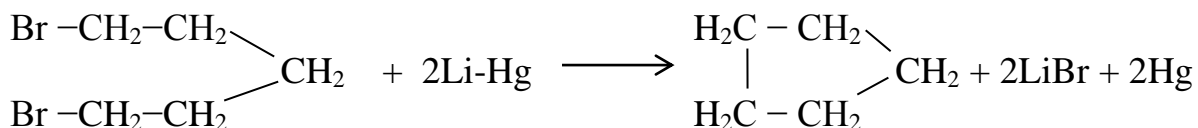
2.Üç ülüşli halkaly alkanlary almagyň esasy usullarynyň biri karbenleriň doýmadyk uglewodorodlara birleşmegidir:



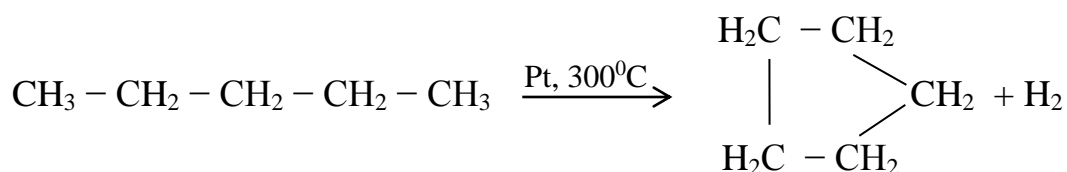
Şu maksat üçin diazobirleşmeler ulanylanda ilki bilen geterohalkaly birleşmeler emele gelýär. Emele gelen önüm misiň gatnaşmagynda gyzdýrylanda azot bölünip çykýar we halkalypropanyň önümleri emele gelýär (Buhner we Kursius):



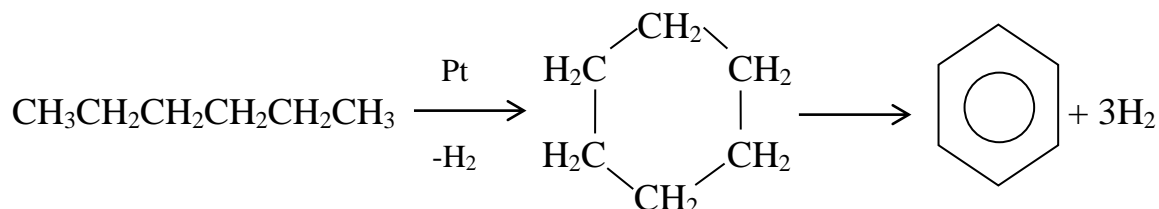
3.Konnor we Uilson edil 1,4-dibrombutandaky ýaly 1,5-dibrompentanyň dioksandaky erginine hem litiniň amalgamyny täsir etdirip, 75% çykymly halkalypentan aldylar:



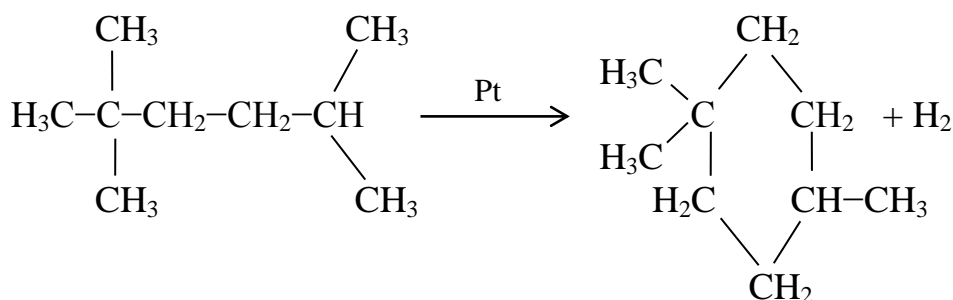
4.Uglerodyň atomlarynyň sany başden köp bolmadyk uglewodorodlar platina katalizatorynyň gatnaşmagynda, 300⁰C temperaturada degidrohalkalaşma sezewar bolup, halkalypentan uglewodorodlary emele getirýärler (B.A.Kazanskiý, A.L. Liberman):



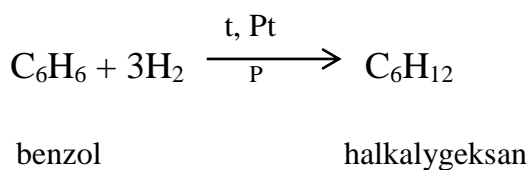
Eger uglerod atomlarynyň sany başden köp bolanda altyüleşli halka emele gelýär, ýöne dördülenji uglerod atomy bolmasa, emele gelen önümden wodorod aýrylyp benzola ýa-da onuň gomologlaryna öwrülýär:



Dördülenji uglerod atomy aromatiki uglewodorodlara öwrülmäge kynçylyk döredýär:



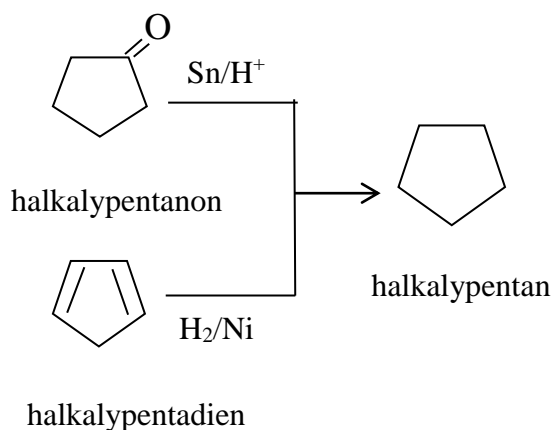
5. Aromatiki uglewodorodlary katalitiki gidrirläp, halkalygeksan we onuň gomologlaryny alýarlar:



6. Halkalypentan, halkalygeksan 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.

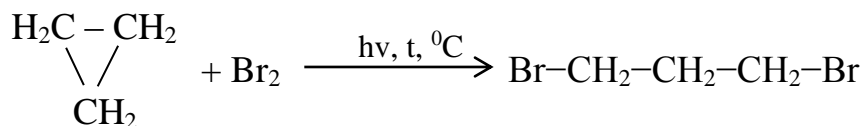
Sintetiki ýol bilen halkalypentany we halkalygeksany olaryň kislorodly birleşmelerinden we doýmadyk analoglaryndan alýarlar. Meselem,



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.

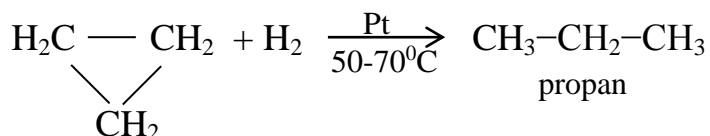
1.Halkalypropan we halkalybutan halkanyň açylmagy bilen bromy birleşdirýärler. Meselem,



1,3-dibrompropan

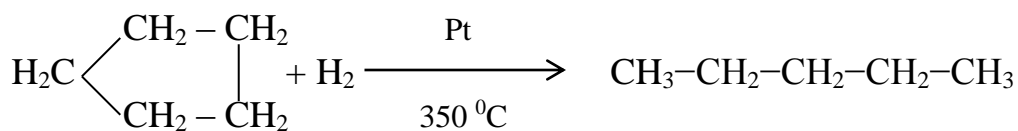
halkalypropan

2.Halkalypropan, halkalybutan, halkalypentan wodorody birleşdirip, deňişli alkanlary emele getirýärler. Halkalypentan wodorody kynlyk bilen birleşdirýär (Pt-katalizator, 350 °C -temperatura):



propan

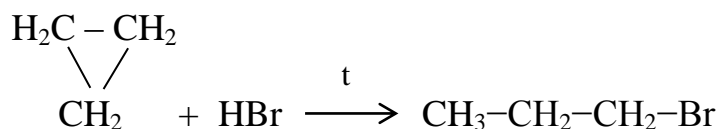
halkalypropan



pentan

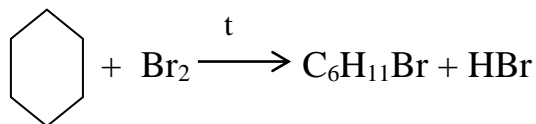
halkalypentan

3.Galogenowodorodlar bilen hem kiçi halkalar birleşme reaksiýalaryna girýärler:



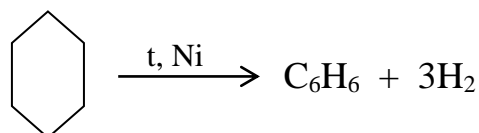
1-brompropan

4.Adaty halkalar (C₆ we ýokary) durnukly, şonuň üçin hem olar alkanlar ýaly oruntutma reaksiýasyna girýärler:



halkalygeksan monobromhalkalygeksan

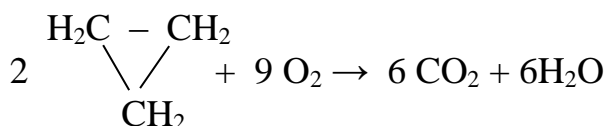
5. Halkalygeksan nikel katalizatorynyň gatnaşmagynda degidrirlenip (wodorod aýrylyp), benzoly emele getirýär:



benzol

halkalygeksan

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



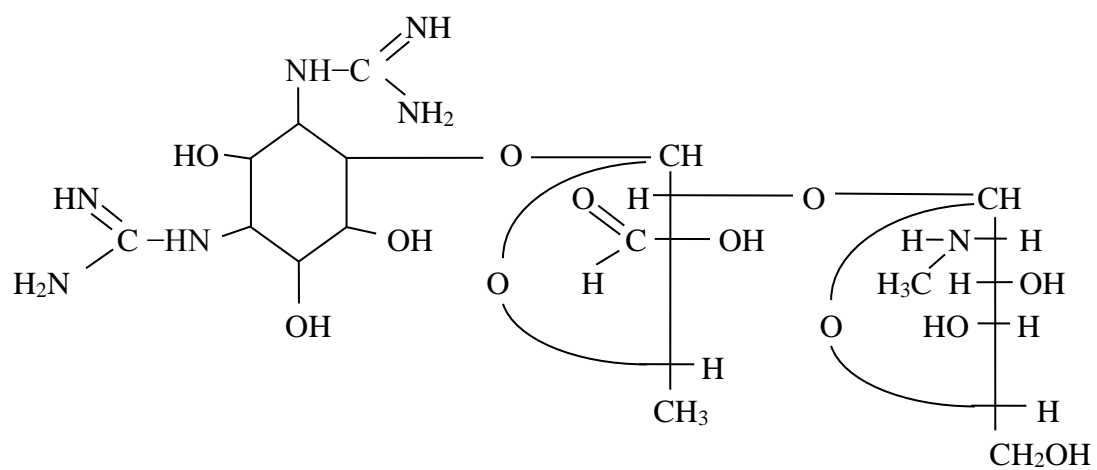
ULANYLYŞY. Halkalygeksan, metilhalkalygeksan we ş.m. nebitden aromatik uglewodorodlar alnanda benzola, toluola we ş.m. öwrülýärler. Halkalygeksan oňat erediji. Halkalypropan lukmançylykda huşdan gideriji (narkoz) hökmünde ulanylýar.

Halkalyalkanlaryň birnäçe önümleri mälimdir. Meselem, halkalypentan, halkalygeksankarbon kislotalary, halkalygeksanol, halkalygeksandiollar, kwersit, (molekulasynda baş sany gidroksil topar bar), halkalygeksanon we ş.m.

Halkalypentan we halkalygeksankarbon 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 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$) kaprolaktam we adipin kislotalarynyň önümçiliginde (olardan hem kapron we naýlon süýümleri alynýar) ulanylýar.

Waksman 1944-nji ýylda *Streptomyces griseus* griboklaryndan uly ähmiýete eýe bolan streptomisin antibiotigini aldy. Ol derman inçekesele hem-de streptokoklar we stafilokoklar tarapyndan döreýän kesellere garşy ulanylýar. Turşy gurşawda gidrolizlenende onuň molekulasy $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_{12}$ iki bölege, ýagny halkalygeksan halkany saklaýan $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$ -e, gidrolizleşip bolsa iki monosaharide dargaýan disaharid streptobiozamine $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_9$ dargaýar. Molekulanyň halkalygeksan 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

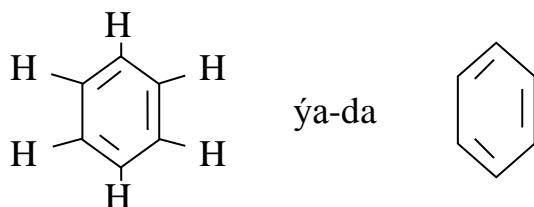
ARENLER (AROMATIKI UGLEWODORODLAR)

Molekulalarynda bir ýa-da birnäçe benzol halkalaryny saklaýan uglewodorod birleşmelerine arenler ýa-da aromاتيكي uglewodorodlar diýilýär. “Benzol halka” diýen düşünje nämekä? Oňa düşünmek üçin benzol we onuň molekulasyň gurluşyna gysgaça seredeliň. 1825-nji ýylda M.Faradeý daşkömürden alynýan ýagtylyk gazynyň kondensirlenen galyndylaryny öwrenende uglerod bilen wodorodyň gatnaşygy 1:1 deň we 80 °C 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 tutdyrmak reaksiýalaryna gatnaşypdyr. Şonuň üçin bolsa benzoly we onuň önümlerini ýörite aýratyn topara bölüpdirler we **aromاتيكي uglewodorodlar** diýip at goýupdyrlar. Onuň birleşmeleri bolsa **aromاتيكي 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

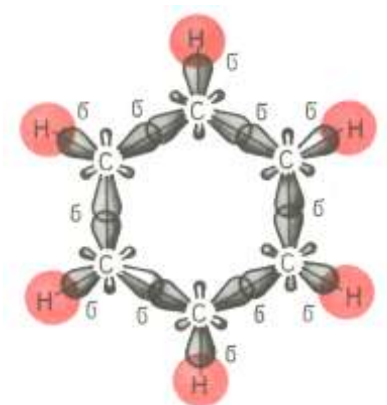
Benzolyň molekulýar formulasy C_6H_6 . Onuň gurluş formulasyny 1865-nji ýylda nemes himigi A.Kekule hödürläpdir:



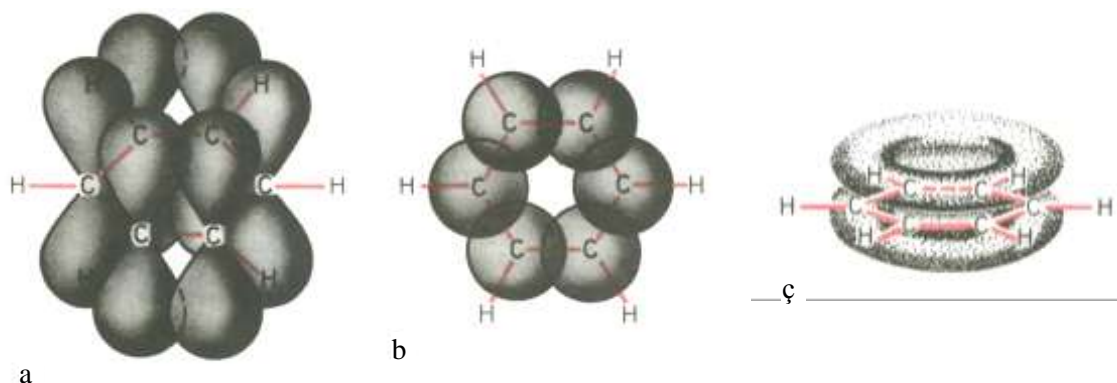
A.Kekuläniň formulasy alty uglerod atomlarynyň deňdigini dogry görkezýär, ýöne ol benzolyň käbir esasy häsiýetlerini düşündirip bilmeýär. Meselem, doýmadygyna garamazdan benzol birleşme reaksiýalaryna gatnaşmaga ymtylýar. Brom suwuny we kaliý permanganatynyň erginini reňksizlendirmeýär, başgaça aýdanymyzda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

alymlaryň ünsüni özüne çekdi.

Benzolyň gurluşynyň we häsiýetleriniň aýratynlygyny diňe himiki baglanyşyklaryň häzirki zaman kwantomehaniki nazaryýetleriniň kömegi bilen doly düşündirmek başardy. 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 120° -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. Şeýlelik-de, benzolyň molekulasynda aýlawly soprýaženiýe (dartyлма) döreýär. π -elektron dykzlygynyň köp ýeri σ -skeletiň aşagynda we üstünde ýerleşýär (15-16-njy suratlar):



Surat 15. Benzolyň molekulasynda σ -baglanyşyklaryň emele gelşi.



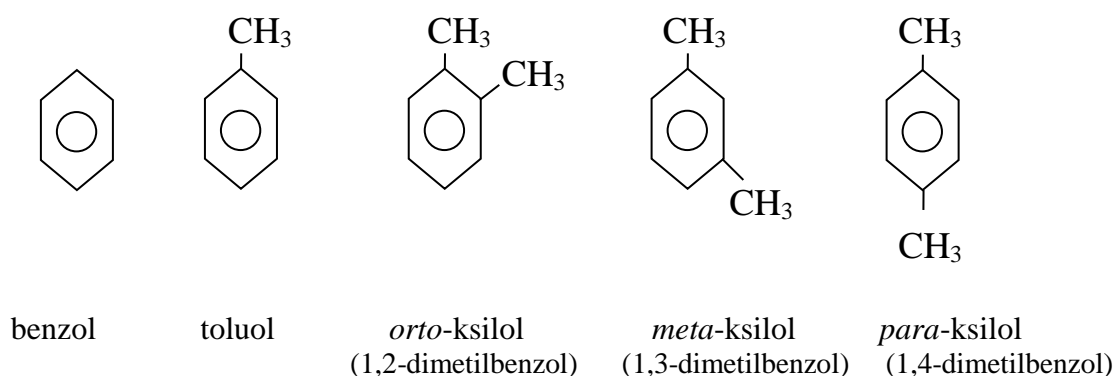
Surat 16. Benzolyň molekulasynda gibridleşmedik $2p$ -orbitallaryň özara örtülişleri. a- gapdaldan; b- ýokardan; ç- π -elektron dykzlyklaryň deň-derejede paýlanylyşy.

Netijede benzol molekulasyndaky uglerod atomlarynyň arasynda ähli baglanyşyklar deňleşýär we 0,139 nm 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 sopryžaňiýe ýagdaýyny bozýar. Bu reaksiýalary diňe agyr şertde amala aşyryp bolýar.

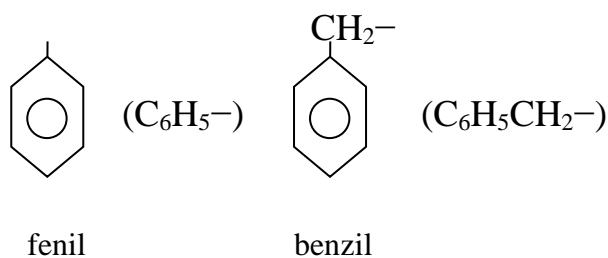
Benzolyň häsiýetleriniň jemine aromatiki häsiýetiň **ýüze çykmagy** ýa-da **aromatiklik** diýilýär. Umumy görnüşde aromatiklik hadysasyny 1931-nji ýylda nemes fizigi E.Hýukkel kesgitleýär we oňa Hýukkeliň düzgüni diýilýär. Şu düzgüne görä aromatiki molekulalar–tekiz halkaly σ -skelet we $4n+2$ deň bolan 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,

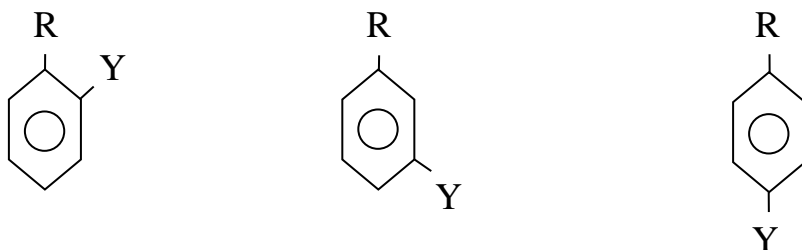


Eger-de aromatiki uglewodorodlaryň molekulasyndan bir wodorod aýrylsa aril-radikallar emele gelýär:



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):

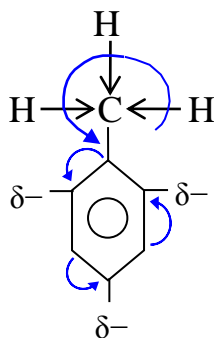


Arenler üçin elektrofil oruntutma reaksiýasy mahsus, ýagny benzol halkadaky wodorod atomlarynyň orny tutulýar. Halkada oturan oruntutujy topar indiki topary diňe üç - *orta*, *meta*, *para* ýagdaýlara ugradyp bilýär. Ugrukduryjylyk (oriýentirleýjilik) ukyby boýunça benzol halkada oturan topar (ugrukduýjylar)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

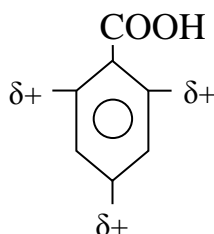
1. *orto*-, *para*- ugrukduýjylar (orientantlar). Olara elektronodonor toparlar degişli. Meselem, alkil toparlar (metil, etil, propil we ş.m.), $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}\text{R}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, galogenler ($\ddot{\text{Cl}}:-$, $\ddot{\text{Br}}:-$, $\ddot{\text{I}}:-$), olara birinji derejeli oruntutujy toparlar hem diýilýär.

2. *meta* - ugrukduýjylar (orientantlar). Olara elektronoakseptor toparlar degişli. Meselem, $-\text{COOH}$ (karboksil), $-\text{COR}$ (karbonil), $-\text{NO}_2$ (nitro) we ş.m. Ol ugrukduýjylara ikinji derejeli oruntutujy toparlar diýilýär.

Indi näme üçin şeýle bolýandygyna seredeliň. Meselem, toluolda $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$



Orto -, *para*- ýagdaýlarda elektron dykzlyk agdyklyk edýär. Benzoý kislotasynda



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


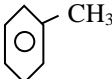
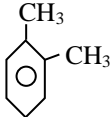
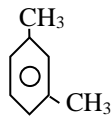

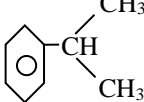

FIZIKI HÄSIÝETLERI. Benzolyň gomologiki hatarynyň ilkinji wekilleri özboluşly ysly reňksiz suwuklyklardyr. Olar suwdan ýeňil we onda eremeýärler. Organiki eredijilerde oňat ereýärler we özlери hem köp organiki maddalar üçin oňat eredijilerdirler. Benzolyň özüniň ýakymly ysy bolsa-da adam bedenine güýçli 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 tablica

Käbir arenlerin fiziki hemişelikleri

<i>Gurluş formulalary</i>	<i>Arenleriň atlary</i>	<i>Erem. temp., °C</i>	<i>Gaýn. temp., °C</i>	<i>d₄²⁰</i>
	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
	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).

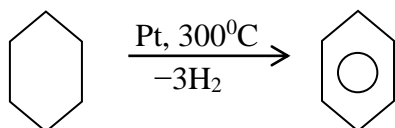
1. Arenleriň taryhy alnyş usullarynyň biri daş kömri gury kowgy (peregonka) etmekdir. Onuň üçin daş kömri ýeterlik howa berilmezden 900-1000 °C temperaturada gyzdyrýarlar. Şonda gury galyndy (koks), gazlar we daş kömür şepbigini alýarlar. Gaz böleginiň 1m³-y 30g benzol we 10g toluol saklaýar. Şepbikde 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.

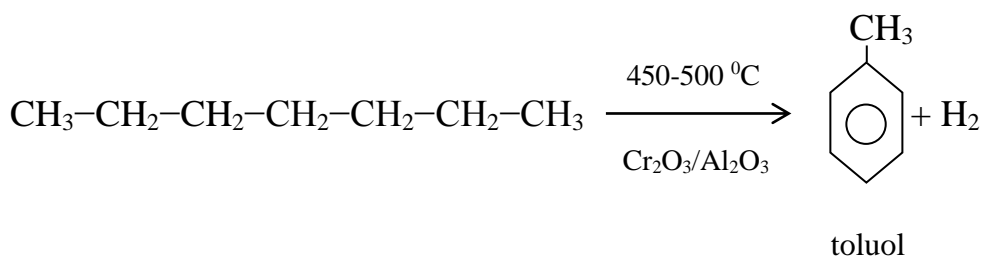
Arenleriň esasy sintetik alnyş usullary alkanlary we halkalyalkanlary degidrirlemektir.

Halkalygeksan ýeňillik 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.Platt aýdy. n-geksan, n-geptan we beýleki parafinler platina katalizatorynyň gatnaşmagynda ~300 °C temperaturada gyzdyrylanda degişlilikde benzola, toluola ýa-da olaryň gomologlaryna öwrülýärler.

Edil şeýle netijäni Cr₂O₃/Al₂O₃ katalizatoryň gatnaşmagynda 400°C temperaturadan gowrak gyzdyrylanda hem alyp bolýar (B.H.Moldawskiý):

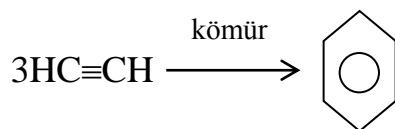


Şeýle ýagdaýa alkanlaryň **degidrohalkalaşmagy** ýa-da nebitiň **aromatlaşmagy** diýilýär.

3. Halkalytrimerleşme.

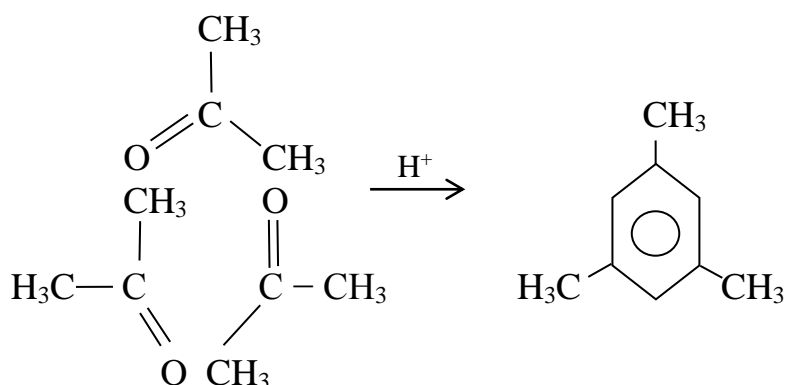
a) Asetileniň içinden elektrik uçgunyny goýberip, Bertlo az mukdarda benzol aldy. 1922-nji ýylda N.D.Zelinskiý we B.A.Kazanskiý işjeňleşdirilen agaç kömrüniň üstünden 450-500 °C gyzygynlykda asetileni goýberip, oňat çykym bilen içinde benzol saklaýan aromatiki uglewodorodlaryň garyndysyny

aldylar:



Bu reaksiýany nikeliň tetrakarbonilinden we trifenilfosfininden alynýan nikeliň dikarbonilditrifenilfosfininiň $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ täsiri netijesinde amala aşyryp bolýar (B.Reppe, 1948 ý.). Reppäniň açyşyndan soňra asetilen uglewodorodlarynyň arenlere öwürilmeginde birnäçe kompleks katalizatorlaryň (metalorganiki birleşmeleriň) katalizator täsirleriniň bardygy anyklanyldy.

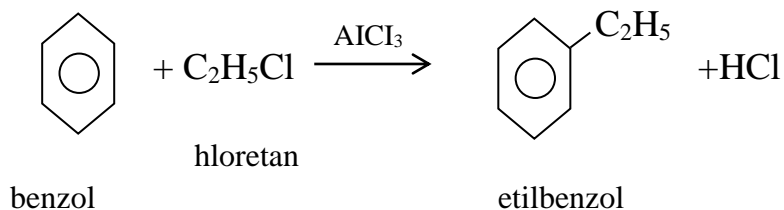
b) Kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda aseton trimerleşip, 1,3,5-trimetilbenzoly (mezitileni) emele getirýär:



Şeýle reaksiýa $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ gurluşly ähli ketonlar girýärler. Mysal üçin,

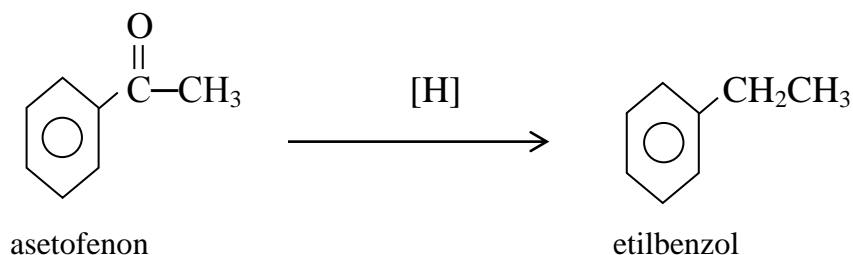
asetofenondan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) 1,3,5-trifenilbenzoly alyp bolýar.

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

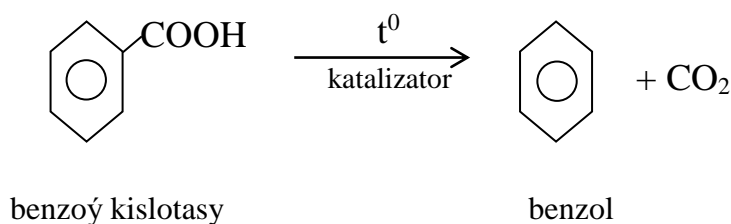


5. Arenleriň kislorodly önümlerden alnyşy.

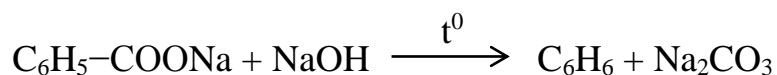
a) Aromatiki ketonlary gaýtaryp benzolyň gomologlaryny alyp bolýar:



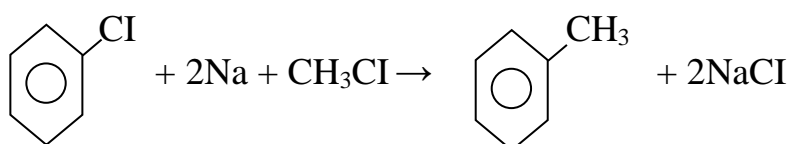
b) Arenkarbon kislotalary gyzdyrylanda, has gowusy katalizatorlaryň gatnaşmagynda dekarboksilirlenýärler we arenleri emele getirýärler:



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



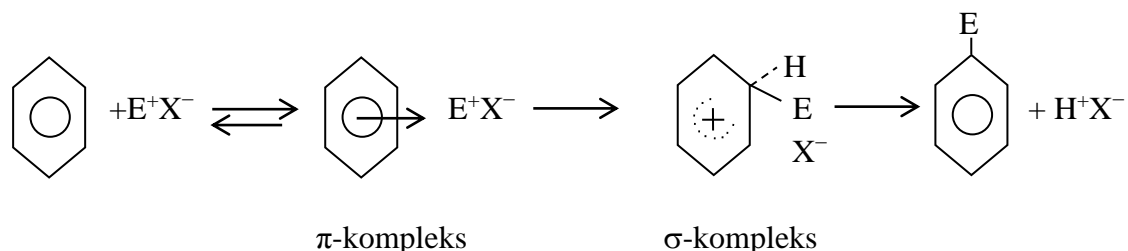
Wýursyň reaksiýasy arkaly benzolyň gomologlaryny almak bolar:



5.4. HIMIKI HÄSIÝETLERI

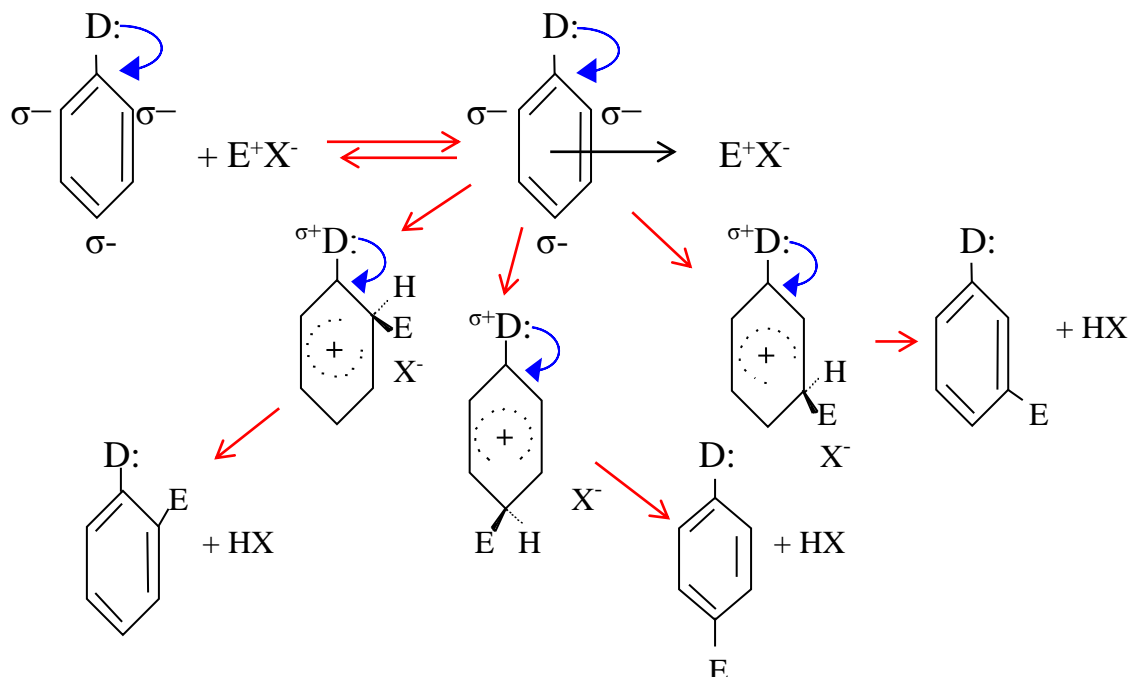
Arenler üçin häsiýetli reaksiýa elektrofil oruntutma reaksiýasydyr. Ol S_E diýlip belgilenýär.

S_E reaksiýasynyň mehanizmini umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



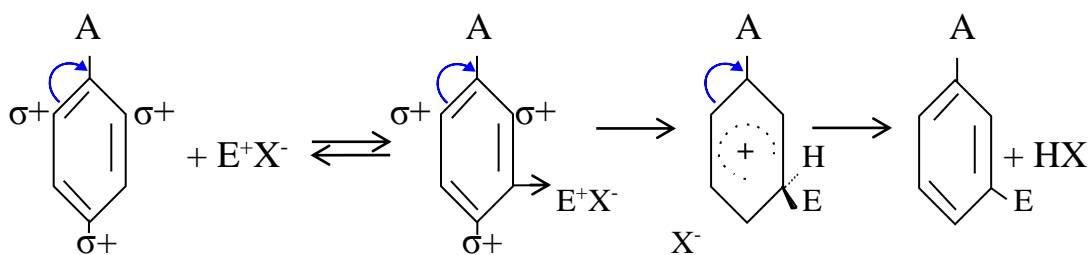
Ilki bilen elektrofil bölejik E^+ π -elektron buludyna tarap çekilýär we onuň bilen π -kompleks emele getirýär. Soňra halkadaky alty π -elektronlaryň ikisi E^+ bilen uglerod atomlarynyň biriniň arasynda σ -baglanyşyk emele gelýär. Şonda aromatiki düzgün bozulýar, sebäbi halkada baş uglerod atomlarynyň 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.



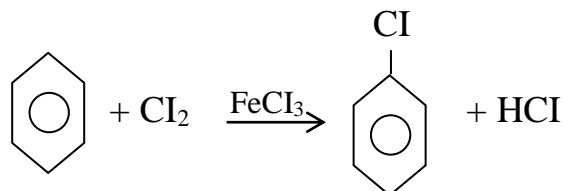
Benzol halkadaky oruntutujylar π we σ -kompleksleriň emele gelşine agramly täsir edýärler we gelyän topary *o*, *p* ýa-da *m*-ýagdaýlara ugrukdyrýarlar. Oruntutujylar elektrofil oruntutma reaksiýasyny aňsatlaşdyryp ýa-da kynlaşdyryp bilýärler. Elektronodonor oruntutujylar ($-D$) π -kompleksiň emele gelmegini ýeňilleşdirýärler we σ -kompleksi durnuklaşdyrýarlar. Elektroakseptor oruntutujylar ($-A$) π -kompleksiň emele gelmegini has kynlaşdyrýarlar we σ -kompleks az mukdarda durnuklaşýar.

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

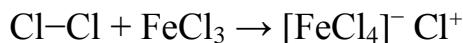


Bu ýagdaýda reaksiýa haýal geçýär, gaty berk şert talap edilýär. Esasy önüm *m*-izomerdir.

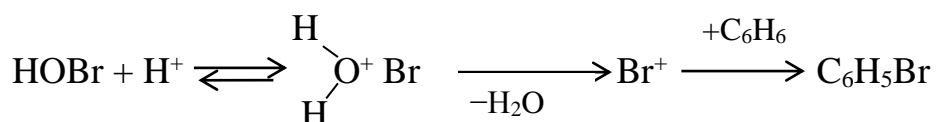
1. Galogenirleme. Benzol we onuň gomologlary hlordanýar, bromlanýar we ýodlanýar. Reaksiýanyň oňat geçmegine galogeniň molekulasyň polýarlaşdyryp bilýän katalizatorlar (meselem, demriň, alýuminiň galogenidleri we Lýusiň beýleki kislotalary) kömek edýär. Käwagtlar reaksiýa geçýän garynda demriň owuntgylaryny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



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

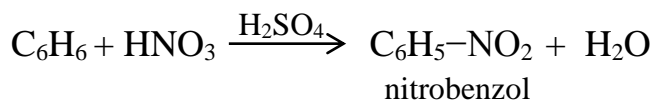


Elektrofil oruntutmada gipogalogen kislotalarynyň reaksiýa ukyplylyklary pes, ýöne protonly kislotalaryň gatnaşmagynda ýokary tizlik bilen arenleri bromlap, hlorlap bolýar, meselem:

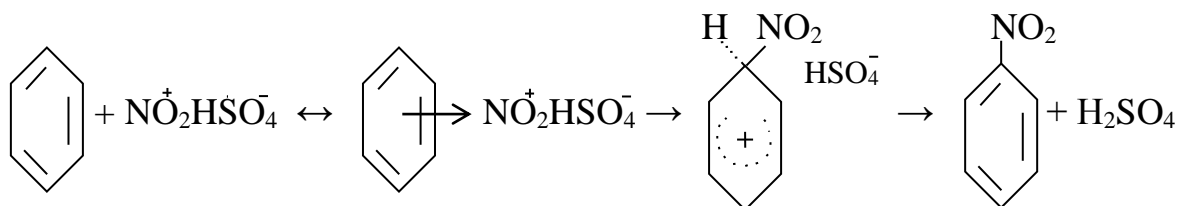
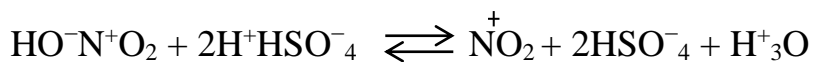


Molekulýar ýoduň elektrofilligi az, şonuň üçin ýodlamany diňe ýeterlik derejede güýçli bolan okislendirijiler (HNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) bilen amala aşyryp bolýar. Okislendirijiler ýody I^+ -na çenli okislendirýärler.

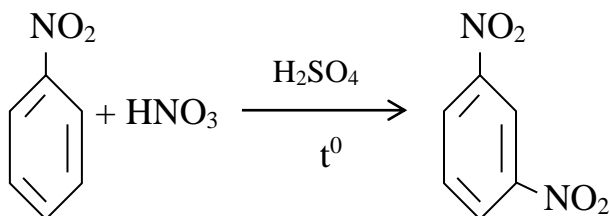
2. Nitirleme. Benzol konsentirlenen azot kislotaşy bilen güýçli gyzdyrylanda-da örän haýal täsirleşýär. Ýöne, nitirleýji garyndysy (konsentirlenen azot we kükürt kislotalarynyň garyndysy) täsir etdirilende nitirleme ýeňil geçýär:



Kükürt kislotaşynyň gatnaşmagynda elektrofil reagent emele gelýär:



Nitro ($-\text{NO}_2$) topar güýçli elektronoakseptor oruntutujy, şonuň üçin soňraky nitirleme kyn amala aşýar:

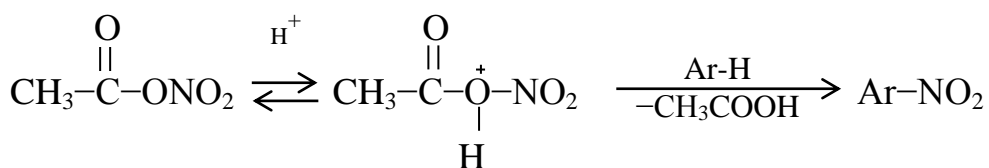


Benzolyň gomologlary (toluol, ksilollar) benzolyň özünden ýeňil nitrirlenýärler, sebäbi ozal belleýşimiz ýaly, alkil toparlar elektronodonor oruntutujylara deňşlidirler we benzol halkany elektrofil oruntutma reaksiýada işjeňleşdirýärler.

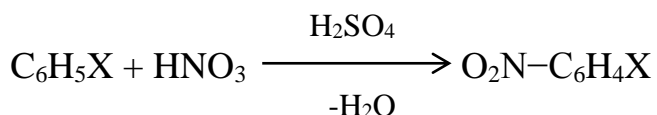
Nitroniý iony kükürt kislotasy bolmadyk ýagdaýynda-da, ýagny azot kislotasynyň awtoprotolizi netijesinde-de emele gelip bilýär:



Soňky ýyllarda durnukly nitroniý duzlary ($\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$) alyndy. Şolaryň kömegi bilen täsirleşme ukyby pes bolan aromatiki uglewodorodlarynda nitrirläp bolýar. Nitirleýji reagent hökmünde asetilnitrat ulanylsa hem bolýar:



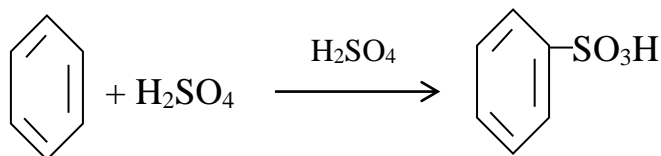
Oruntutujy toparlaryň elektrofil oruntutma reaksiýasyna edýän täsirini $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ – görnüşli aromatiki uglewodorodlar nitrirlenende *orto*-, *meta*-, *para* önümleriň emele geliş mukdaryny (%) deňşdirmek arkaly görjek bolalyň:



Bu ýerde X:

X	<i>orto</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>
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 ₂ H 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 ₂ H 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 $[\text{HSO}_3]^+$ hyzmat edýär:

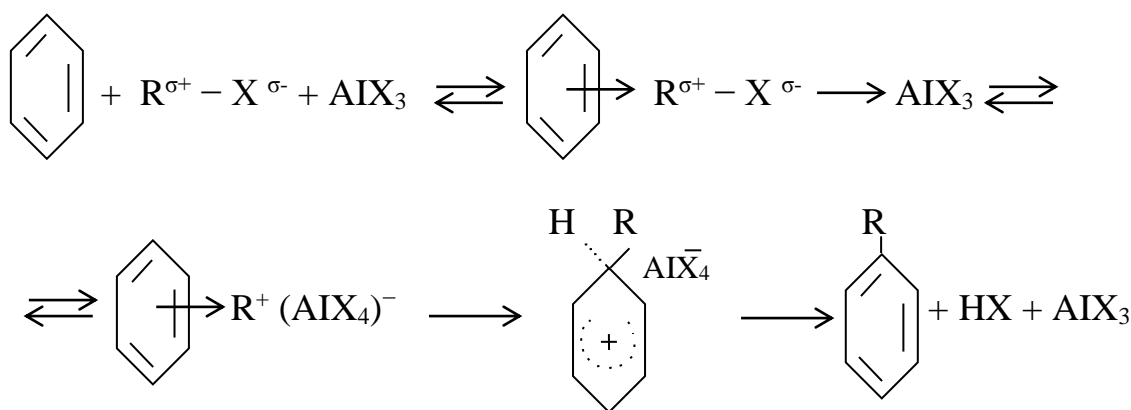


SO_3H^+ topar güýçli elektronoakseptordyr. Şonuň üçin arenlere birinji SO_3H^+ topary girizip bolýar, ikinjisi kynlyk bilen girýär, ýöne üçünjisini girizmek amaly taýdan mümkin däl.

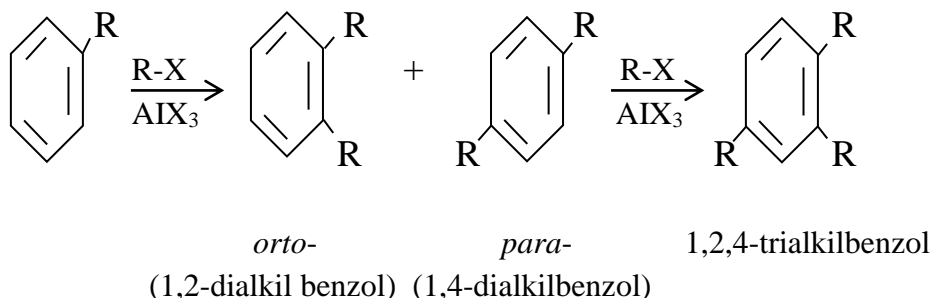
4. Alkilirleme we asilirleme (Fridel-Kraftsyň reaksiýasy).

a) Alkilirleme.

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

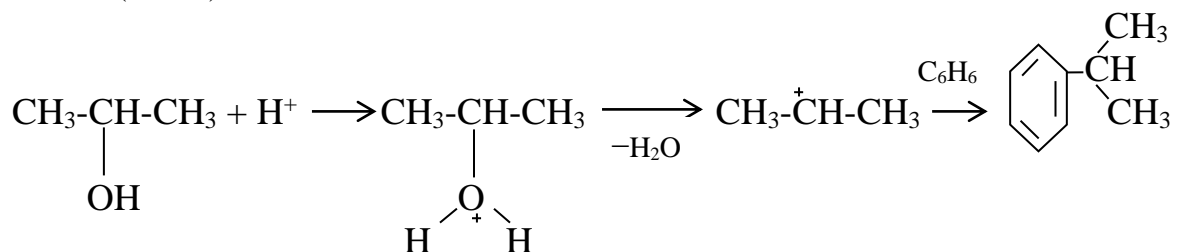
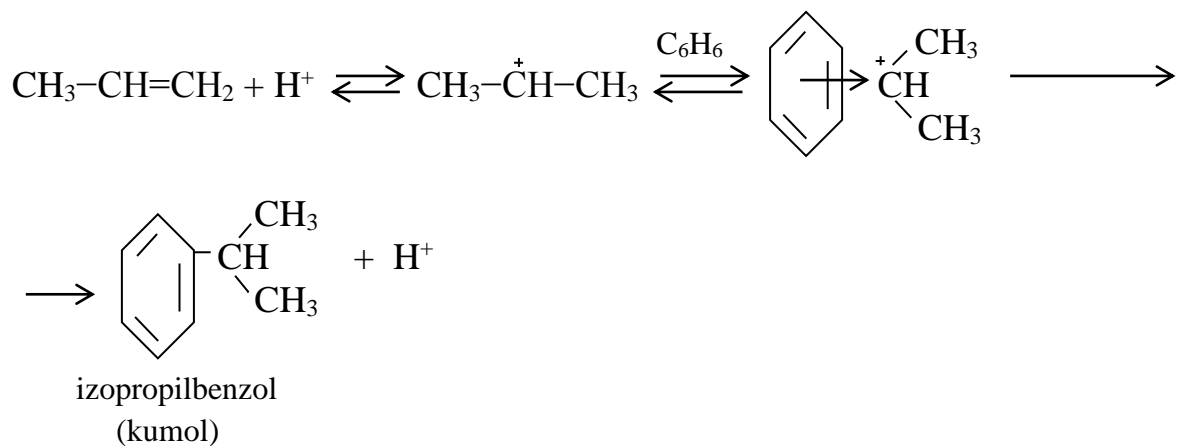


Toluol we ksilollar benzolyň özünden ýeňil alkilirlenýärler. Alkilirlemede hemişe di- we trialkilönümler hem emele gelýär:



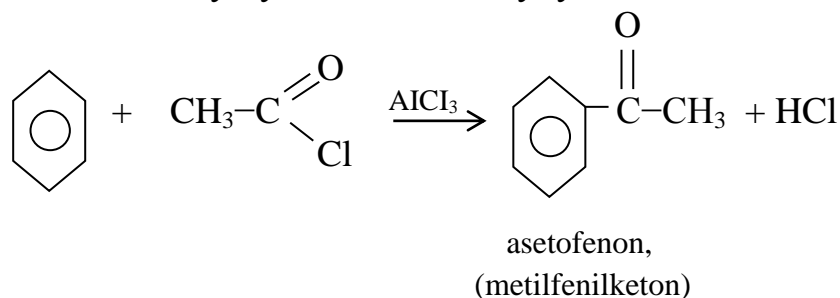
Bu reaksiýada Lýuisiň beýleki kislotalaryny katalizator hökmünde ulansaň hem bolýar. Meselem, FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 we ş.m.

Alkilirlemede alkilirléýji reagent hökmünde diňe galogenalkanlar däl-de kislotalaryň gatnaşmagynda alkenler we spirtler hem ulanylýar:



b) **Asilirləmə.** Asil ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})$) toparyny organiki molekulanyň

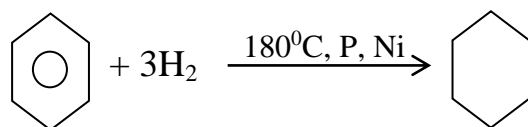
düzümine girizmek reaksiýasyna **asilirləmə** diýilýär:



Reaksiýanyň netijesinde aromatiği ketonlar emele gelýär.

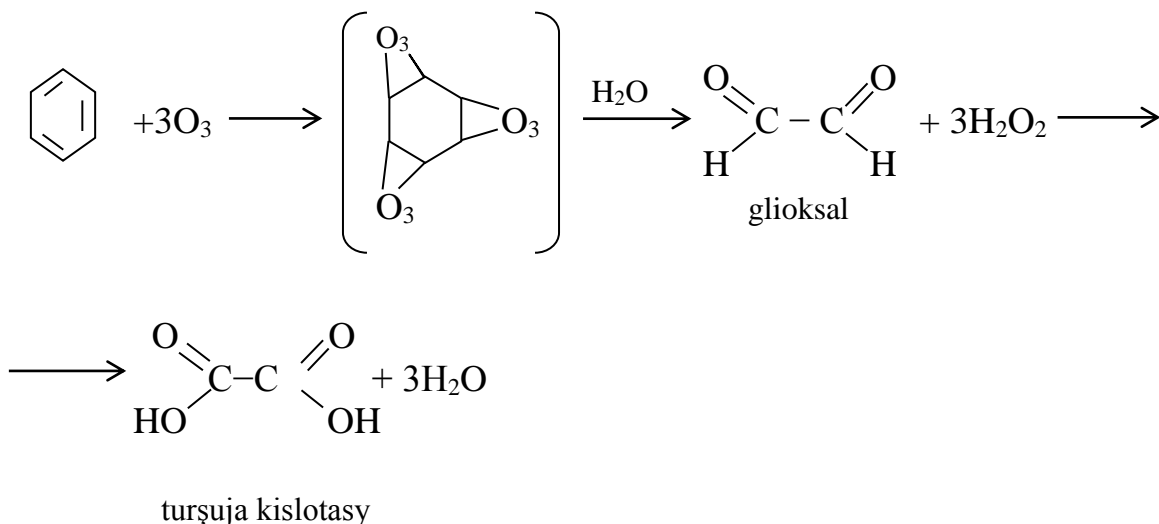
Oruntutma reaksiýasy bilen bir hatarda aromatiği uglewodorodlar birleşme reaksiýasyna hem gatnaşýarlar, ýöne bu reaksiýalarda aromatiği düzgün bozulýar. Reaksiýa üçin köp energiýa talap edilýär.

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

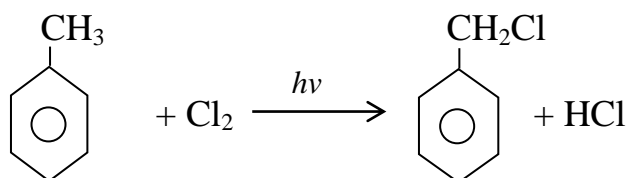


halkalygeksan

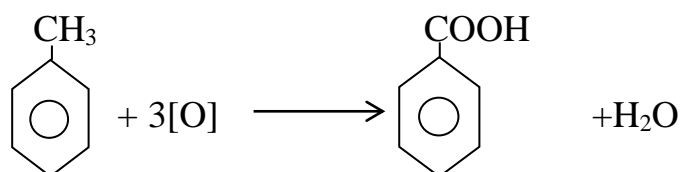
6.Ozonirləmə. Benzol we onuň gomologlary ozony birleşdirip, güýçli partlaýjy maddalar bolan triozonidleri emele getirýärler. Triozonidleri suw bilen gidrolizläp dikarbonil birleşmeleri (glioksal, ketoaldegid), olary okislendirip karbon kislotalaryny alýarlar:



7. Gapdal zynjyrda geçýän reaksiýalar. Himiki häsiýetleri babatda benzoldaky alkil radikallar alkanlar ýalydyr. Olardaky wodorod atomlary erkin radikal mehanizmi boýunça galogenlere orunlaryny tutdurýarlar. Reaksiýany gapdal zynjyrda geçirmek üçin katalizatory (AlCl_3 , FeCl_3 we beýlekiler) ulanmazdan gyzdurma ýa-da ultramelewşe şöhle ulanmaly:

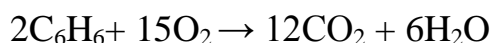


Benzolyň gomologlaryna kaliý permanganaty ýa-da beýleki güýçli okislendirijiler täsir etdirilende gapdal zynjyrlar okislenýärler. Toluol benzoý kislotasyny emele getirýär:



benzoý kislotasy

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



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.

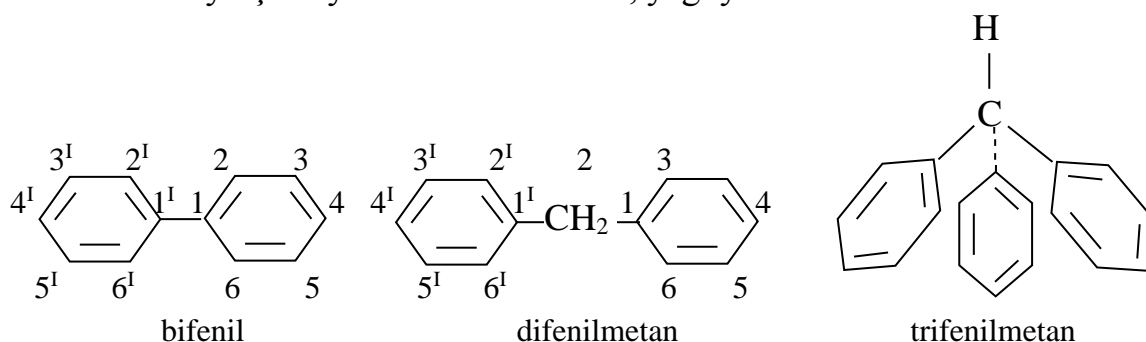
Etilbenzoldan stirolý (winilbenzoly) alýarlar. Ol oktan sanyny ýokarlandyrmak üçin motor ýangyçlaryna goşulyp bilner.

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

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

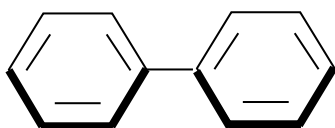
5.5. IZOLIRLENEN POLIHALKALY ARENLER

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Izolirlenen polihalkaly arenleriň esasy üç sany wekiline seredeliň, ýagny



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

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



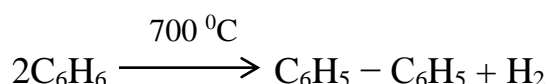
Bifeniliň molekulasy benzola garanda soprýažen ulgamy güýçli ýüze çykarýar, şonuň üçin onuň elektronodonor häsiýeti has aýdyňdyr. Şoňa görä hem elektrofil reagentler bilen täsirleşme ýeňil geçýär.

Difenilmetan we onuň gomologlary gowşak ýakymly ysly reňksiz birleşmelerdir. Difenilmetan $26-27^{\circ}\text{C}$ -de ereýär we $216-217^{\circ}\text{C}$ -de gaýnaýar. Difenilmetanda bifenile garanda benzol halkalar doly izolirlenendirler, olaryň arasynda soprýaženiýe (dartyşma) ýokdur.

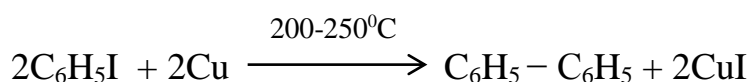
Triphenilmetanyň eremek temperaturasy $92,5^{\circ}\text{C}$, gaýnamak temperaturasy bolsa 360°C -ä deň bolan reňksiz kristal maddadyr.

ALNYŞ USULLARY.

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

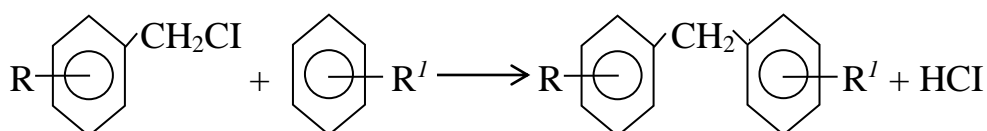


Galogenbenzollary, esasan hem ýodbenzoly mis ununyň gatnaşmagynda 200-250 °C-de gyzdyryp bifenili alýarlar (Ulmanyň reaksiýasy):

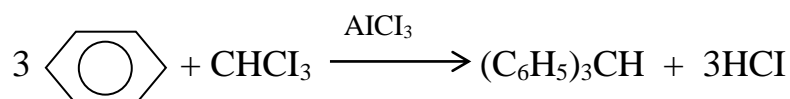


Bu reaksiýada aralyk önüm hökmünde mis organiki birleşmeler (meselem, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$) we erkin fenil radikallar $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ emele gelýär.

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

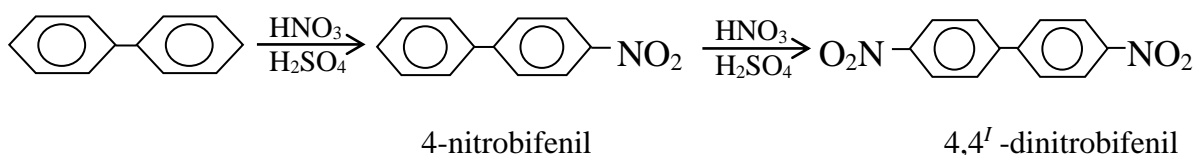


3.Trifenilmetan hloroform bilen benzoldan Fridel-Kraftsyň reaksiýasy arkaly alynýar:

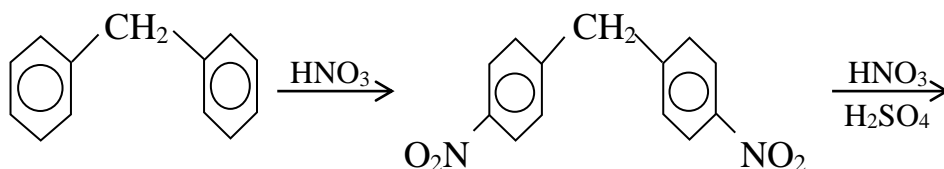


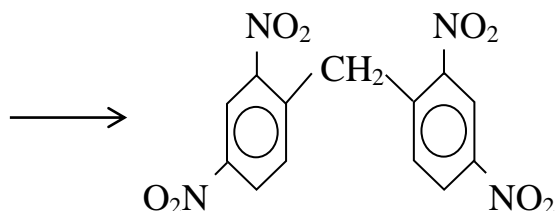
HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞLARY.

1.Bifenil ýeňillik bilen galogenirlenýär, nitrirlenýär we beýleki elektrofil oruntutma reaksiýalaryna girýär. Reaksiýa esasan 4 we 4^I ýagdaýda geçýär:

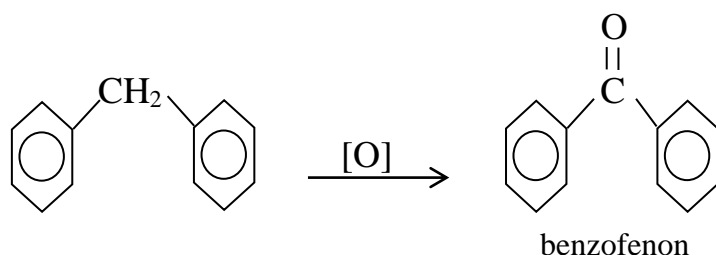


2.Difenilmetan özüniň himiki häsiýetleri boýunça toluola meňzeşdir. Ol elektrofil reagentler bilen ýeňil reaksiýa girýär we esasan 4,4^I-dioruntutujy we 2,4,2^I,4^I-tetraoruntutujyly difenilmetanlary emele getirýär:

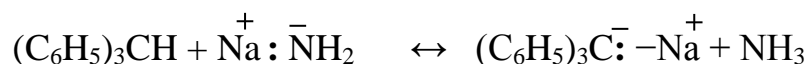




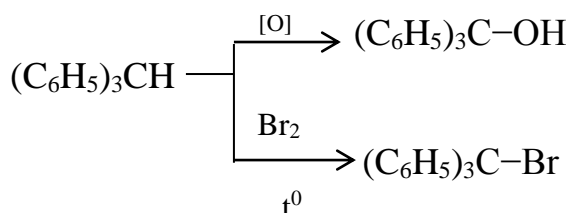
Difenilmetandaky metilen topar ýeňil okislenýär, netijede difenilketon (benzofenon) emele gelýär:



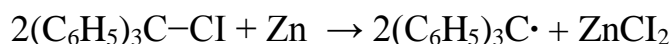
3.Trifenilmetanda hereketjeň wodorod atomyny saklaýan uglerod atomy bar. Trifenilmetan suwuk ammiak erginindäki natriý amidi bilen trifenilmetanid ion (gyzyl reňkli) emele getirýär, ýagny C-H baglanyşygy ionlaşýar:



Trifenilmetan ýeňil okislenip trifenilmetanoly, galogenirlenip bolsa trifenilgalogenmetanlary emele getirýär:



Durnukly radikallaryň biri trifenilmetil $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C})\cdot$ radikaldyr. Ony trifenilhlormetan bilen metallaryň (Zn, Na) täsirinden alyp bolýar:



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.

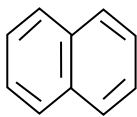
Difenilmetan lakboýag önümçiliginde eredijilere goşundy we sabynlara ys beriji hökmünde ulanylýar.

Trifenilmetandan alynýan boýaglar uly ähmiýete eýedirler.

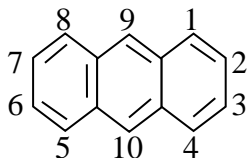
5.6. KONDENSIRLENEN POLIHALKALY ARENLER

Kondensirlenen polihalkaly arenler üç görnüşe bölünýärler:

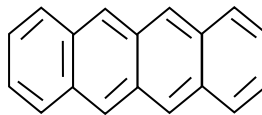
a)Göni gurluşly kondensirlenen halkalar:



naftalin

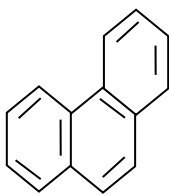


antrasen

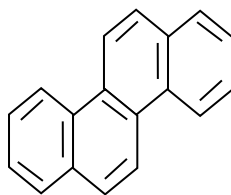


tetrasen

b)Angulýar kondensirlenen halkalar:

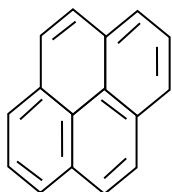


fenantren

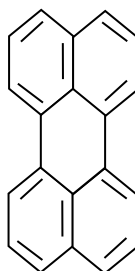


hrizen we ş.m.

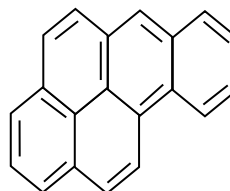
ç)Perikondensirlenen halkalar:



piren

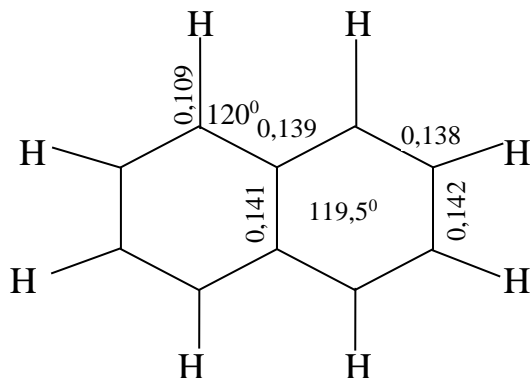


perilen



benzpiren

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Naftalini ilkinji gezek daş kömür gury kowgy edilende reňksiz kristal görnüşinde alypdyrlar. Naftaliniň gurluş formulasyny ilkinji bolup K.Grebe hödürlepdir (1866). Naftaliniň we onuň gomologlarynyň özboluşly ýakymly yslary bardyr. Naftaliniň eremek temperaturasy 80°C , gaýnamak temperaturasy bolsa 218°C -dir. Ol ýeňil 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 $216,6^{\circ}\text{C}$ -de ereýär, 351°C -de bolsa gaýnaýar.

Antrasen bilen naftaliniň molekulalaryndaky baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň tapawutlary gaty az, başgaça aýdanymyzda gaty ýakyn. Baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar $119\text{--}121^{\circ}$ –dyr.

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

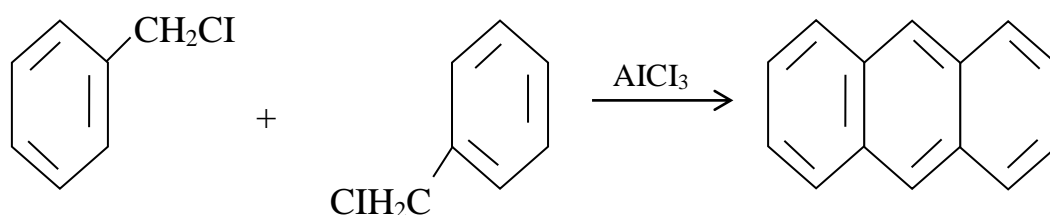
Tetrasen sary-mämişi reňkli kristaldyr. Eremek temperaturasy 357°C .

Piren reňksiz kristal maddadyr. Eremek temperaturasy 156°C .

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

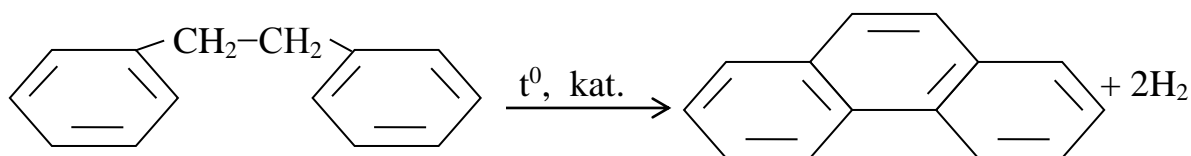
ALNYŞ USULLARY. Naftaliniň esasy çeşmesi daş kömür goýusydyr (smolasydyr).

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



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

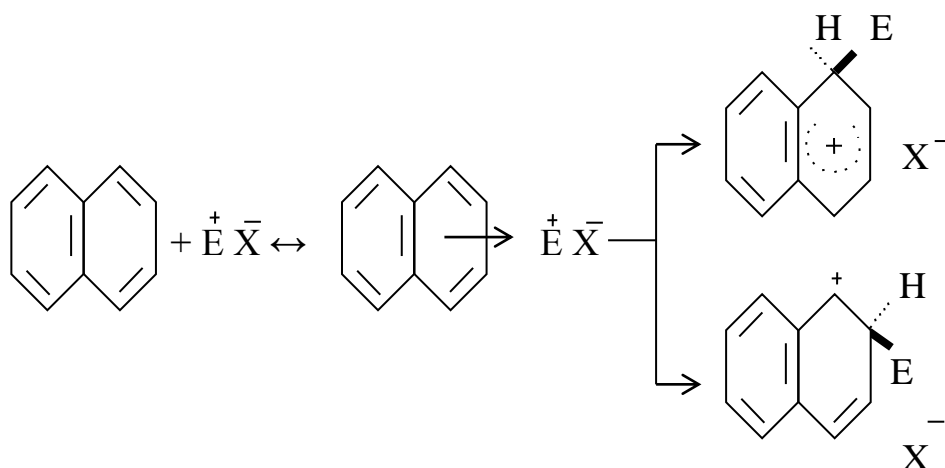
Antrasen ýaly fenantren hem daş kömür goýusynda bar. Ondan başga fenantren we onuň gomologlary sintetiki usul arkaly hem alynýar:



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

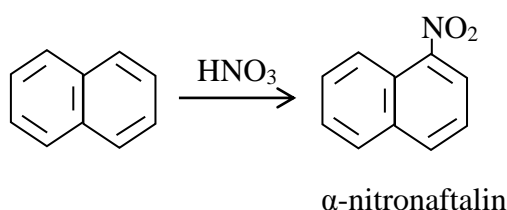
HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞLARY.

1. Naftalin üçin häsiýetli reaksiýalaryň biri elektrofil oruntutmadyr. Benzola we onuň gomologlaryna garanda naftalinde bu reaksiýa ýeňil 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:

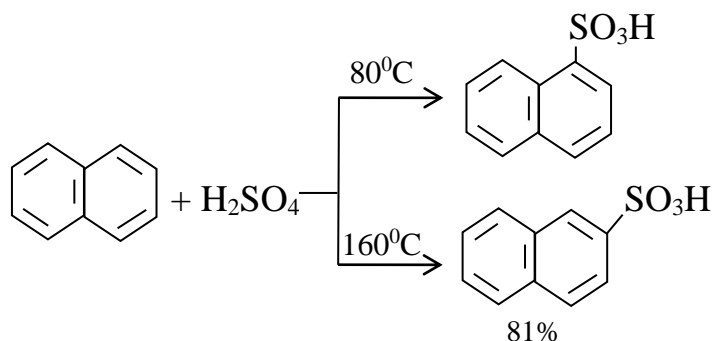


Şeýle sebäbe görä iki izomer – α , β - emele gelýär. Köplenç elektrofil oruntutma reaksiýada α -izomer emele gelýär. α -ýagdaýdaky π -kompleks durnuklyrak. Käbir ýagdaýlarda, eger reaksiýa gaýdymly bolsa, ýokary temperaturada β -izomer alynýar (sulfirleme). Bu reaksiýada käwagtlar eredijiniň hem ähmiýeti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

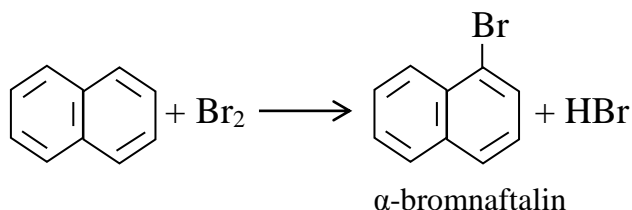
Naftalin azot kislotasy bilen ýeňil nitrirlenýär:



Naftalin konsentrirlenen kükürt kislotasynda eredilende sulfirleme geçýär:

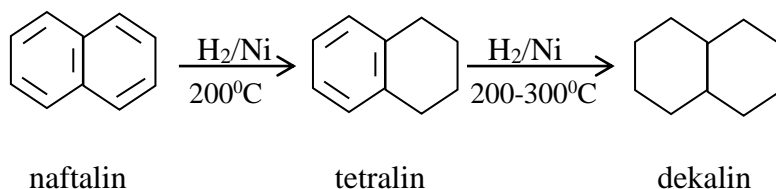


Galogenirleme has ýeňil geçýär:

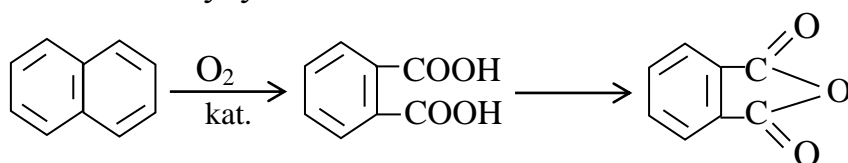


Benzola we toluola garanda naftalin ýeňil alkilirlenýär we asilirlenýär. Reaksiýalaryň netijesinde adaty α we β -izomerleriň garyndysy emele gelýär. Temperaturany we eredijini üýtgedip izomerleriň gatnaşygyny sazlap bolýar.

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

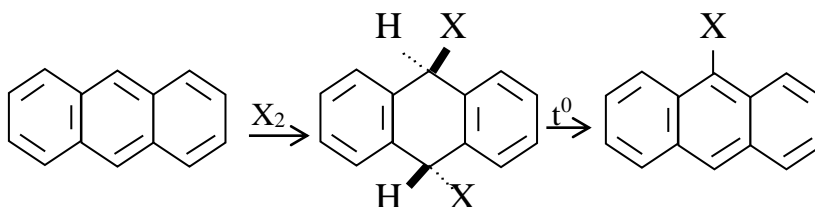


3. Dürli okislendirijiler bilen naftalin okislenýär. Okislenmäniň ahyrky önümi ftal kislotasydyr:

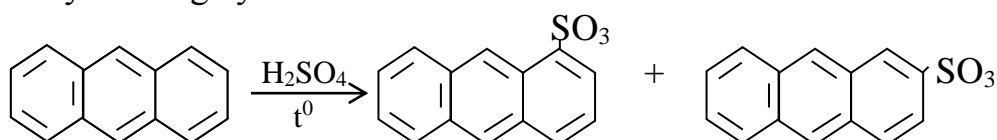


Okislenme senagat möçberinde (bug gurşawda, V_2O_5 -saklaýan oksid katalizatorlar, ýokary temperatura) amala aşyrylýar. Şunuň ýaly şertde ftal kislotasy ftal angidridine öwürülýär.

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

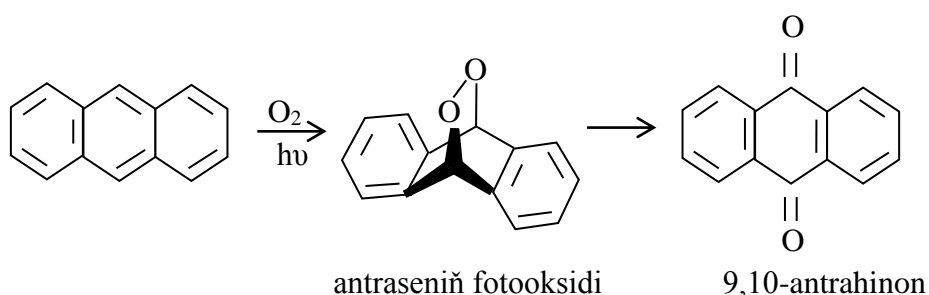


Ýokary temperaturada antrasen sulfirlenip 1- we 2-antrasensulfon kislotalary emele gelýär:

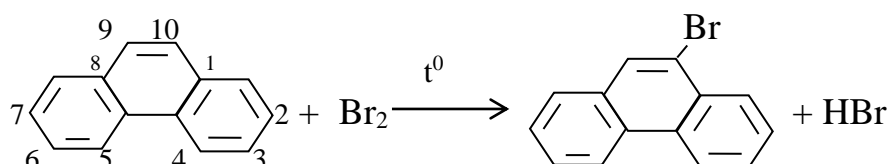


Antrasen katalizatorlaryň gatnaşmagynda ýeňil gidrirlenip 9,10-digidroantraseni emele getirýär.

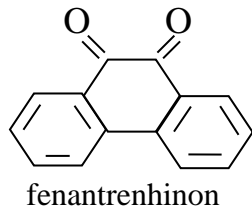
Antrasen örän ýeňil okislenýär. Ýagtylykda kislorod bilen okislenmäniň ilkinji önümi durnuksyz fotooksiddir, ahyrky önüm bolsa 9,10-antrahinondyr:



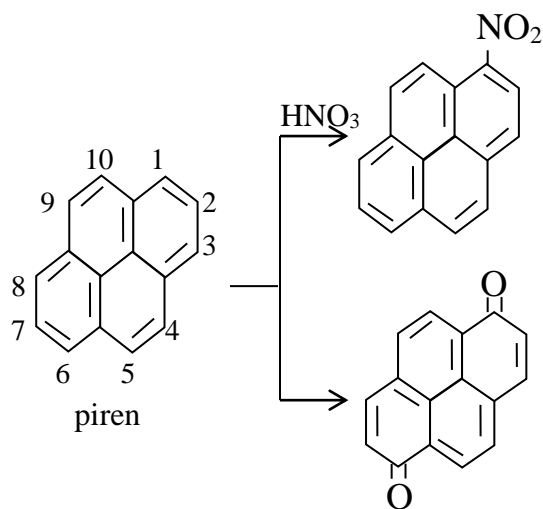
5.Elektrofil oruntutma reaksiýasynda fenantreniň täsirleşme ukyplylygy antraseniňkiden pesdir. Has işjeňlik görkezýän 9 we 10-njy ýagdaýlardyr:



Fenantren okislenende fenantrenhinon alynýar:



6.Piren ýeňillik bilen elektrofil reaksiýasyna gatnaşýar (nitrirlenme, sulfirlenme, galogenirlenme). 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 (koklaşma) edilende emele gelen önümler dürli organiki birleşmeleri almak üçin gymmatly çig mal bolup hyzmat edýärler.

XX asyrdan 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 Ýolótende 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 káni Türkmenistanyň günbatarynda Garabogaz kölden 60 kilometr çemesi gündogarda ýerleşýär. Bu ýerde Gapakly, Çayyrlý, Amanbulak, Solakbent, Üçtagan, Çagyl ýaly onlarça kömürli kánlar bar. Tüwergyryň kömri galyňlygy 0,3 metrden 2 metre çenli bolan birnäçe gatladan durýar. Geçirilen gözleg-barlag işleri netijesinde Gyzyлгаýa 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 CO₂-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 taýýarlanylady. 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 önünde tutýar.

Gazyň çykarylyşyny 2005-nji ýyla çenli 85 milliard kub metre ýetirmek, 2010-njy ýyla çenli 120 milliard kub metre ýetirmek göz önünde tutuldy. Şunlukda gazyň daşary ýurtlara çykarylyşy 2005-nji ýylda 70 milliard kub metr, 2010 -njy ýylda 100 milliard kub metr bolar.

“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 önünde tutulýar.

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

Ulanlyşy. 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, дәри-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 köpdür. Ondan başga-da olaryň düzüminde beýleki tebigy gazlarda duşýan şol bir garyndylar bardyr. Olar nebit bilen birleşmeýän, ýagny kükürtwodorod, azot, asyly gazlar, suwuň bugy, kömürturşy gaz galyndylardyr.

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 bölekleri bolýarlar (8-nji tablisa).

8-nji tablisa

Nebitiň ugurdaş gazlarynyň häsiýetnamasy

<i>Atlary</i>	<i>Düzümleri</i>	<i>Ulanylyşy</i>
Gaz – benzin	Pentan, geksan we beýleki uglewodorodlaryň garyndysy	Dwigatel çalt otlanar ýaly, benziniň düzümine goşulýar.
Propan-butan bölegi	Propan 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 hem günorta Ýolötendäki Osman ýatagyndan hem alynýar.

2010-njy ýyla çenli Türkmenistanda durmuş-ykdysady özgertmeleriň baş maksatnamasynda nebitiň gazylyp alnyşy we ony gaýtadan işlemeklik barada köp zatlar göz önünde tutulan. Onda şeýle diýilýär: “Gaz kondensatly nebitiň çykarylyşy 2005-nji ýyla çenli 28 million tonna ýeter. Olaryň 16 million tonnasy daşary ýurda çykarylýar. Nebitiň çykarylyşy 2010-njy ýyla çenli 48 million tonna çenli artar, şol sanda onuň daşary ýurda çykarylyşy 33 million tonna bolar”.

“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 önünde 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 dürlüdür. Meselem, goňşy döwletimiz Azerbeýjanyň nebiti halkalyparafintlere baý, ýöne doýan uglewodorodlar az. Emma Ferganadan (Özbekistan) çykýan nebitde doýan uglewodorodlar agdyklyk edýär. Permden (Russiýa) çykýan nebitde bolsa aromatiki uglewodorodlar köpdür. 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 işlemekligiň ilkinji basgançagy kowgudyr (peregunka). Ugurdaş gazlar aýrylandan soň, kowgyny nebiti gaýtadan işleýän zawodlarda amala aşyrýarlar. Nebit kowgy edilende arassa nebit önümleri alynýar:

- **benzin** (gaýnama temperaturasy 40°C -den $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ çenli) (uglewodorod düzümi C_5H_{12} -den $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ çenli);
- **ligroin** (gaýnama temperaturasy $120\text{--}240^{\circ}\text{C}$ çenli) (uglewodorod düzümi C_8H_{18} -den $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ çenli);
- **kerosin** (gaýnama temperaturasy $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ çenli) (uglewodorod düzümi $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -den $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ çenli);
- **gazoýl** - solýar ýaglary (gaýnama temperaturasy 300°C -den ýokary);

Benzin fraksiýasyndan *petroleýin* efirini (gaýn. temp. $40\text{--}70^{\circ}\text{C}$) 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.

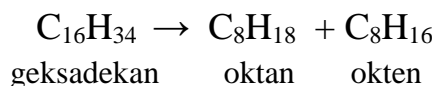
Nebitiň kowgusyňy turba görnüşindäki peçden, rektifikasion sütünden we sowadyjydan ybarat bolan desga arkaly amala aşyrýarlar.

Peçde ýylan şekilli geçiriji ýerleşýär. Şonuň bilen yzygiderli nebit goýberilýär, şol ýerde bolsa $320\text{--}350^{\circ}\text{C}$ temperaturada gyzdyrylýar, soň suwuklyk we bug garyndysy görnüşinde rektifikasion sütüne barýar (polat silindrik desga, beýikligi 40 m). Rektifikasion sütüniň içinde “jamjagazlar” ady bilen atlandyrylýan kese-kese içi deşik germewler bar.

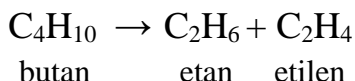
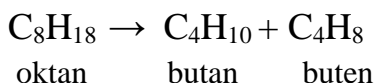
Nebitiň bugy sütüne berilýär we deşiklerden ýokary galýar, şonda olar haýal sowaýarlar we gysylýarlar. Az uçujy uglewodorodlar ilkinji jamjagazlara kondensirlenip, gazoýl fraksiýany emele getirýärler. Ýokarrakda kerosin, soňra ligroin ýygnaýar. Çalt uçýan uglewodorodlar bug görnüşinde sütünden çykýarlar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

Nebit önümleriniň krekingi. Nebitiň düzümindäki uzyn zynjyrlý 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,



Emele gelen önüm ýene-de dargap bilýär:



Kreking iki topara bolünýär:

1. Termiki kreking,
2. Katalitiki kreking.

Olar baradaky maglumatlar 9-njy tablisada berlendir.

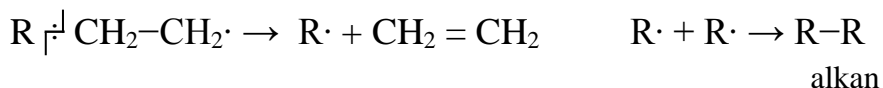
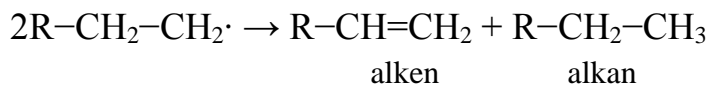
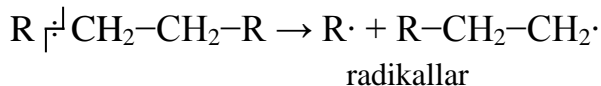
9-njy tablica

Termiki we katalitiki kreking

<i>Termiki kreking</i>	<i>Katalitiki kreking</i>
<p>Uglewodorodlaryň molekulalarynyň bölünmegi ýokary temperaturada (470-550 °C) 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 garanynda oňat ýanýarlar (detonirlenmegi durnukly).</p> <p>Termiki krekingden emele gelen benziniň düzümindäki doýmadyk uglewodorodlar ýeňil okislenýärler we polimerleşýärler. Şonuň üçin şeýle benzinleri köp saklamak kyn, sebäbi olar durnuksyz. Olaryň şeýle ýetmezçiligini aýyrmak üçin olaryň düzümine antioksidantlar goşulýar.</p>	<p>Uglewodorodlaryň molekulalarynyň bölünmegi pesrāk temperaturada (400-500°C) we katalizatoryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Termiki krekinge garanynda katalitiki kreking çalt geçýär, hem-de şol wagtda diňe uglewodorodlaryň molekulalary bölünmek bilen çäklenmän, olaryň izomerleşmegi, ýagny şahalanan uglewodorodlaryň emele gelmegi hem bolup geçýär.</p> <p>Katalitiki krekingden emele gelen benziniň detonirlenme 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.</p>

Termiki kreking 470-540°C 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 daýmadyk uglewodorodlar emele gelýär.

Meselem:



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

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

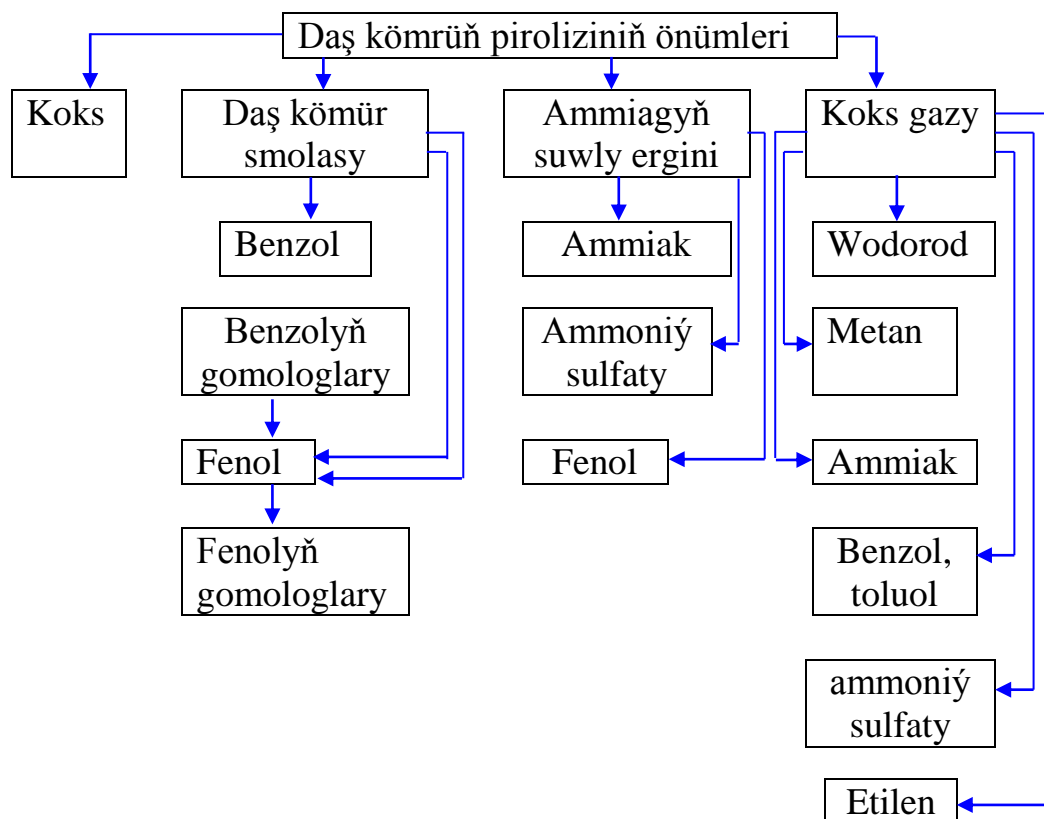
Uglewodorod çig malyny çykarmagyň möçberlerini ep-esli artdyrmak babatda göz önünde tutulýan çäreler nebiti gaýtadan işleýän pudagyň kärhanalaryny ösdürmegiň esasy ugurlaryny kesgitleýär. Munuň üçin köne önümçilik kuwwatlyklarynyň durkuny täzelemek bilen bir hatarda iň täze tehnologiýa enjamlar bilen üpjün edilen häzirkäki zaman önümçiliginiň gurluşygy göz önünde tutulýar. Munuň özi çig nebitiň gaýtadan işlenişini artdyrmaga, çykarylýan önümiň görnüşini giňeltmäge, onuň hilini dünýä ölçepleriniň 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 *reforming* enjamy işe girizildi. Katalitiki kreking we katalitiki *reforming* enjamlarynyň işe girizilmegi bilen Türkmenistan ýokary hilli benzin bilen doly üpjün bolar. Çaklanylýan döwürde nebitiň günbatar ýataklaryndan we Gök dumalak ýatagyndan nebitiň iberilmeginiň hasabyna Seýdi şäheriniň nebiti gaýtadan işleýän zawodyny doly kuwwatlylygynda işletmek göz önünde 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 ýaglar** - 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, sintetik süýümler, sintetik kauçuk, spirtler, kislotalar, ýuwujy serişdeler, partlaýjy maddalar, sintetik ýaglar we ş.m. alynýar. Nebitiň şeýle uly ähmiýetini göz önünde tutmak bilen oňa “Gara altyn” diýilýär.

6.4. KOKSOHIMIKI ÖNÜMÇİLİK

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 doldurýarlar we ýeterlik howa berilmezden 900-1000 °C temperaturada gyzdyrýarlar. Gyzdymaklyk 14 sagat töweregi dowam edýär. Düzümindäki organiki maddalar haýallyk bilen dargap, uçujy önümleri emele getirýärler, olar bolsa gaz ýygnaýja düşüp, daş kömür smolasyna öwrülýärler. Ondan bolsa benzolyň gomologlaryny, fenoly we beýleki önümleri alýarlar. Şol gaz fraksiýanyň 1m³-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 geçirýärler. Soňra kondensirlenmedik gazdan ammiagy we benzoly bölüp alýarlar. Ammiagy bölüp almak üçin gazy kükürt kislotasynyň ergininiň içinden geçirýärler we ammoniy 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.

VII BÖLÜM

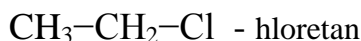
UGLEWODORODLARYŇ GALOGENLI ÖNÜMLERİ

7.1.GALOGENLI ALKANLAR

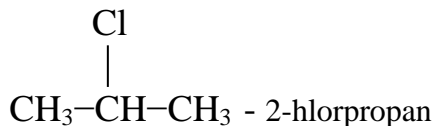
Häzire çenli biz ugleroddan we wodoroddan emele gelen organiki birleşmelere, ýagny uglewodorodlara seretdik. Indi bolsa şol uglewodorodlaryň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregini dürli hili atomlar toplumy tutan organiki birleşmelere seredeliň. Şeýle görnüşli birleşmeleriň hataryna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

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:

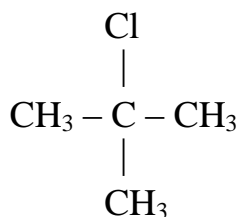
1. Birlenji galogenli önümler. Meselem,



2. Ikilenji galogenli önümler. Meselem,



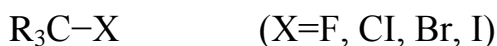
3. Üçülenji galogenli önümler:



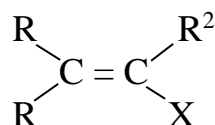
2-metil – 2-hloropropan

Uglewodorodlaryň tebigatyna görä galogenli önümler aşakdaky toparlara bölünýärler:

- Galogenli alkanlar (C (sp³) galogen):

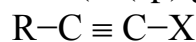


- Galogenli alkenler (C (sp²) galogen):



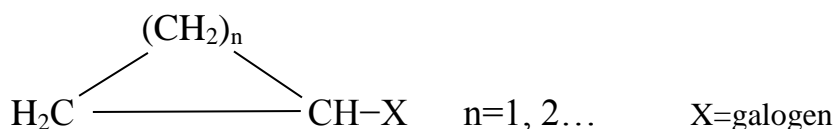
X=galogen

- Galogenli alkinler (C (sp) galogen):



X=galogen

- Galogenli halkalyalkanlar:



- Galogenli arenler:



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 $\text{C}_n\text{X}_{2n+2}$) 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).

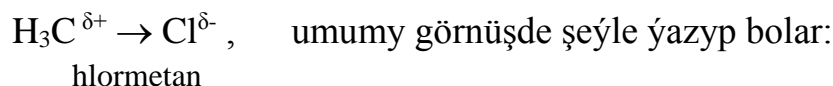
10-njy tablisa

Käbir galogenli önümler we olaryň eremek we gaýnamak temperatura derejeleri

Galogenli uglewodorodlar	Gaýnamak temperatura, °C	Eremek temperatura, °C	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)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$	12,2	-138,7	etilhlorigid (hloretan)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$	38,2	-119	etilbromid (brometan)
CH_2Cl_2	40,1	-96,7	metilenhlorigid (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 elektrotrissatelligi (EO) uglerod atomynyňkydan uly, şonuň üçin elektron dykzlyk galogen atomyna tarap süýşýär we atomlarda effektiw zaryadlar ýüze çykýar. Meselem,



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

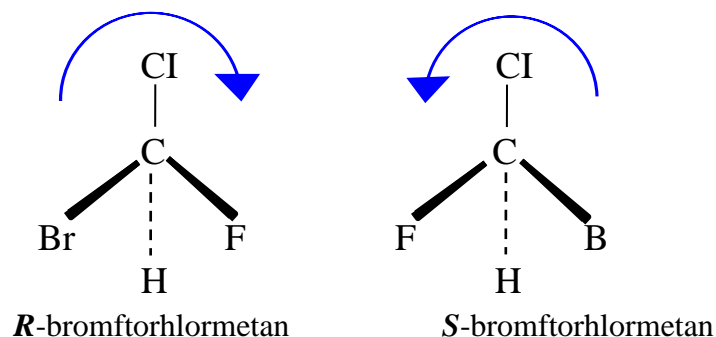
Monogalogenli önümlerdäki uglerod bilen galogeniň arasyndaky baglanyşygyň polýarlylygyny olaryň dipol momentleriniň ululygy subut edýär (11-nji tablisa).

11-nji tablisa

Galogenli alkanlardaky C–X baglanyşygyň käbir häsiýetleri.

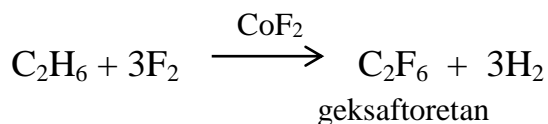
<i>Baglanyşyk</i>	<i>Baglanyşygyň energiýasy, Kj/mol</i>	<i>Dipol moment μ, CH₃–X</i>	<i>Baglanyşygyň uzynlygy, nm</i>
C–F	443	1,81	0,141
C–Cl	328	1,83	0,176
C–Br	279	1,79	0,191
C–I	240	1,60	0,210

Galogenli alkanlar molekullarynda asimmetriki uglerod atomyny saklap bilýär. Meselem,



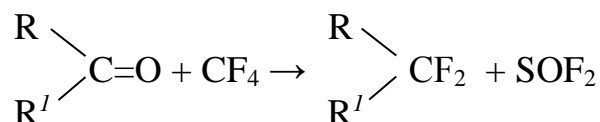
ALNYŞ USULLARY. Uglewodorodlaryň galogenli önümlerini dürli usullar arkaly alýarlar. Şolaryň arasyndaky esasy alnyş usul hem uglewodorodyň göni galogenirlenmegidir. Alkanlary göni ftorlamak amaly taýdan mümkin däl, reaksiýa netijesinde köp ýylylyk bölünip çykýar (C–F baglanyşygyň emele

gelmek energiýasy uly), netijede kăwagtlar 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 metallaryň ftoridleri ulanylýar (CoF_2 , AgF , MnF_2 , we başg.). Şeýle edilende perftoralkanlar, ýagny ähli wodorod atomlarynyň deregine ftor oturan ftorly alkanlar alynýar. Meselem,

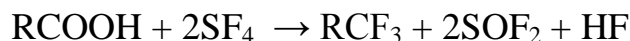


Monoflorly önümleri we uglewodorod zynjyrynyň bellenen ýerinde oturan ftorly önümleri çalyşma reaksiýanyň kömegi bilen degişli hlor-, brom- we ýodly önümlerden alýarlar. Monoflorly önümleri almak üçin, has amatlysy, ýodly önümlerini kümüşň ftoridine täsir etdirmeli.

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

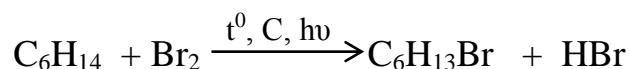


1,1,1-triflorly önümleri dörtftorly kükürdi karbon kislotalaryna täsir etdirip alýarlar:

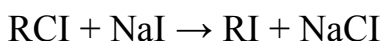


Hlorly önümleri almak üçin alkanlary ultramelewşe (UM) şöhläniň ýa-da temperaturanyň täsirinde hlorlaýarlar.

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, heptan we beýleki alkanlar UM şöhläniň täsirinde gaýnadylanda bromlanýarlar. Meselem,



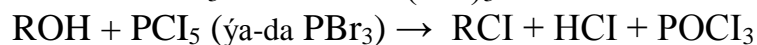
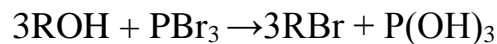
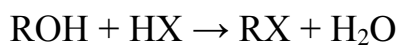
Alkanlary göni ýodlamak mümkin däl. Ýoduň bir atomyny saklaýan ýodly önümleri degişli hlorly önümlere natriý ýodidini (aseton ergininde) täsir etdirip alyp bolýar. Natriniň ýodidi asetonda ereýär, natriniň hloridi bolsa eremeýär (Finkelşteýn):



Beýleki alnyş usullary.

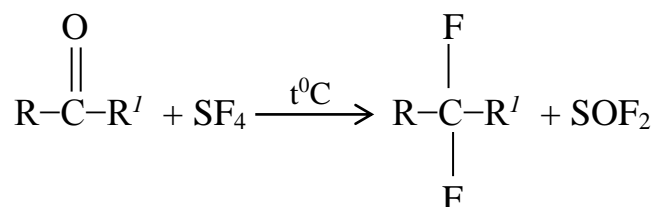
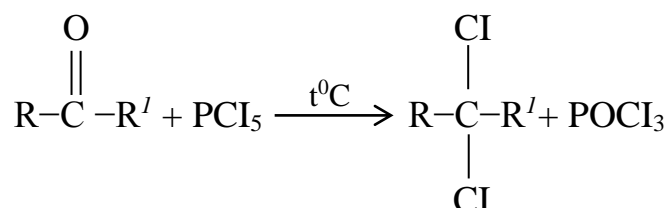
1.Spirtlerden alnyşy.

Spirtlerdäki gidroksil toparlary galogene çalşyryp uglewodorodlaryň galogenli önümleri alynýar:



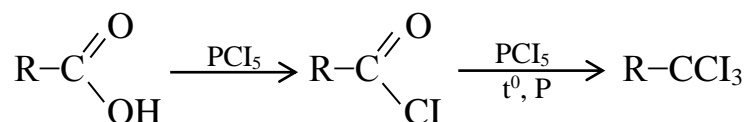
R-alkil radikal; X= Cl, Br, I.

2.Aldegidlerden we ketonlardan alnyşy. Bu reaksiýa PCl_5 , PBr_5 ýa-da SF_4 bilen aldegid we ketonlardan gyzydrylanda amala aşýar:

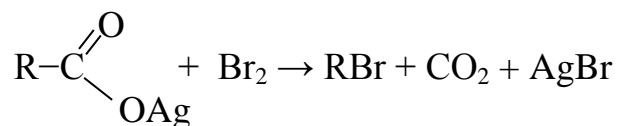


$\text{R}'=\text{H}$ ýa-da alkil, aril radikallar.

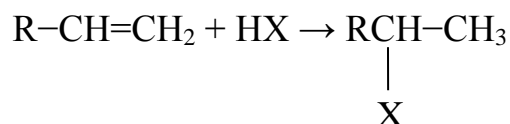
3.Karbon kislotalaryndan alnyşy. PCl_5 -iň täsir etmeginde karbon kislotalary hlorangidridlere öwürlýärler. Emele gelen hlorangidridler gyzydrylanda we basyşda trihlorly önümler alynýar:

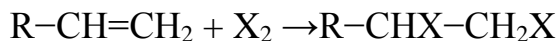
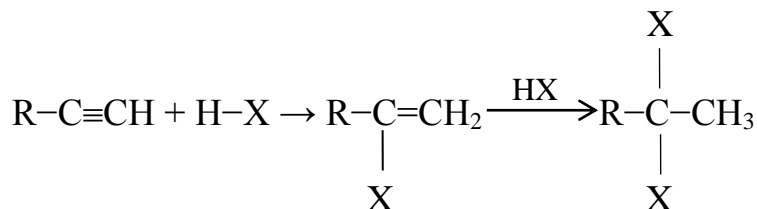


Karbon kislotalarynyň duzlaryny bromlap we hlorlap alyp bolýar:



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

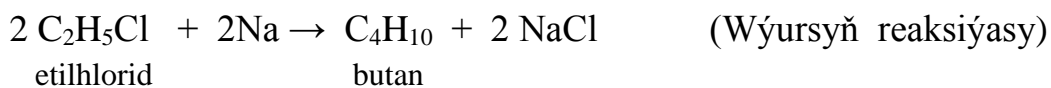




bu ýerde $\text{X}=\text{Hal}$

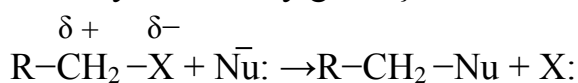
HIMI KI HÄSIÝETLERI. Uglewodorodlaryň galogenli önümleri üçin ýokary reaksiýa ukyplylyk mahsusdyr:

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:



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:

$\text{Nu}=\text{H}_2\text{O}$, ROH , H_2S , RSH , NH_3 , NR_3 , OH^- , OR^- , SH^- , SR^- , Hal^- , CN^- , NO_2 , RCOO^- we ş.m.

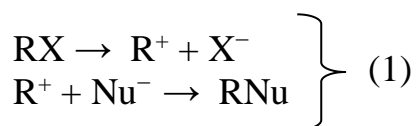
Ornytutulan X toparyň (“gidýän topar” diýilýär) adatça elektrootrisatelligi ýokary bolýar we anion hem-de zaryadlanmadyk molekula görnüşinde gidýär:

$\text{X}=\text{Hal}$, 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 zaryadlanan uglerod atomy bilen täsirleşmän, X-ýagdaýdaky wodorod atomy bilen hem täsirleşip, wodorody proton görnüşinde bölüp aýyrýar. Nukleofil bölünme E_N diýlip bellenilýär.

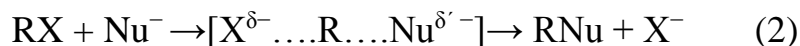
Nukleofil oruntutma we bölünme reaksiýalary iki hili mehanizm boýunça geçip bilýär:

1) Birinjide reaksiýa şeýle geçýär:



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:



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

(1) deňleme boýunça in haýal geçýän basgançak karbkationyň (R^+) emele gelmegidir. Şeýle ýagdaýda tizlik kesgitleýän 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 dälir:

$$g = k[\text{RX}]$$

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

(2) deňleme boýunça limitirleýji (tizlik kesgitleýän) basgançak aralyk kompleksiň ($[\text{X}^{\delta-} \dots \text{R} \dots \text{Nu}^{\delta-}]$) emele gelmegidir. Eger şeýle bolsa, onda tizlik kesgitleýän basgançakda $\text{S}_{\text{N}1}$ –den tapawutlylykda Nu reagent gatnaşýar. Bu ýagdaýda reaksiýa jemi ikinji tertipli (substrat boýunça birinji tertipli, nukleofil boýunça-da birinji tertipli) bolýar:

$$g = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$$

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

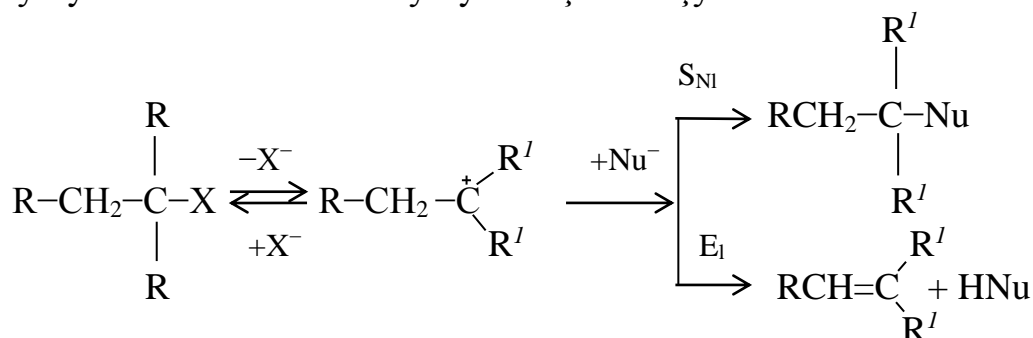
$$g = k[\text{Sol}][\text{RX}] = R^1[\text{RX}]$$

Şeýle reaksiýalarda tizlik nukleofiliň tebigatyna ýokary derejede baglydyr. Meselem, 25°C-de etil spirtinde $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{Nu}^- \rightarrow$ reaksiýada $\text{Nu}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ bolanlygyndan $\text{Nu}^- = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ -e geçilende tizlik 1300 gezek artýar.

Şeýle ýagdaýly nukleofil oruntutma reaksiýalar S_N2 diýlip belleniýär (S-oruntutma, N-nukleofil, 2-bimolekulýar). Başgaça aýdanymyzda bimolekulýar nukleofil oruntutma reaksiýasy diýilýär.

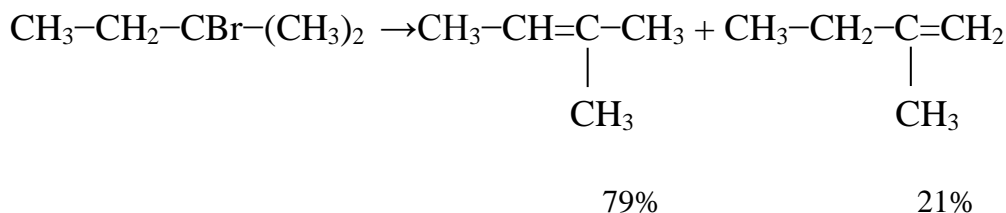
Birlenji gurluşly $R-CH_2-X$ birleşmelerde köplenç bimolekulýar nukleofil oruntutma (S_N2) täsirleşmesi, üçülenji gurluşly R_3C-X birleşmelerde bolsa, monomolekulýar nukleofil oruntutma (S_N1) reaksiýasy geçýär (galogenalkanlar $R-X$ -de hem şeýle ýagdaý).

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

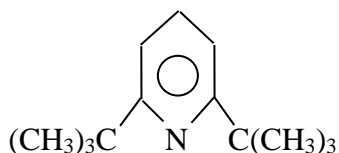


(*E-elimination* - bölünme).

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

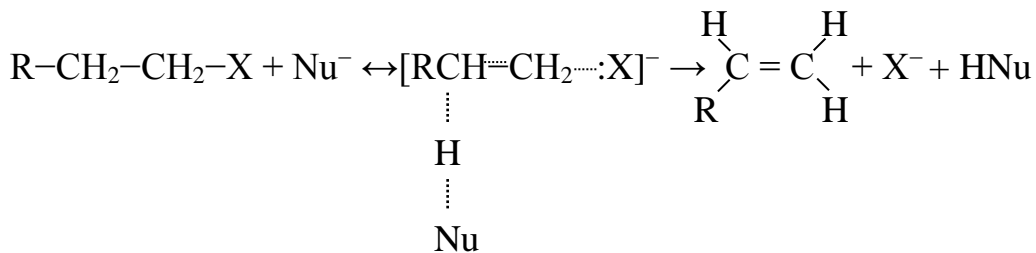


S_{N1} we E_1 reaksiýalaryň netijesinde emele geljek önümleriň gatnaşygyna köplenç meňzeş faktorlar täsir edýär, sebäbi ikisi üçin hem karbkation deň emele gelýär. Käbir ýagdaýlarda önümleriň gatnaşygy üýtgäp bilýär. Mysal üçin nukleofiliň göwrümi uly bolanda bölünme önüm köp bolýar. Eger nukleofil steriki sebäplere görä karbkationyň C-atomy bilen baglanyşyk emele getirip bilmese, meselem, $Nu=2,6$ -di-üçülenji-butilpiridin bolsa, onda



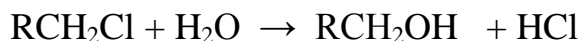
bölünme önüm ýeke-täk bolar.

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

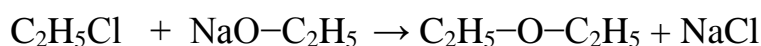


Birnäçelerine seredeliň:

a) Hidroliz:

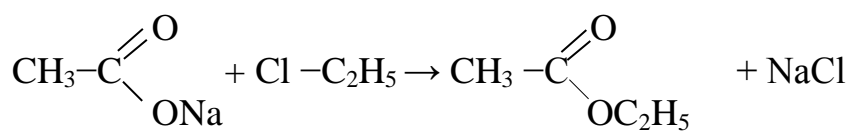


b) Ýönekeý efirleriň alnyşy:



dietilefir

ç) Çylşyrymly efirleriň alnyşy:



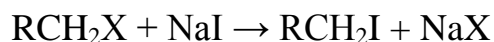
natriýasetaty

etilasetat

d) Sianidleriň alnyşy:

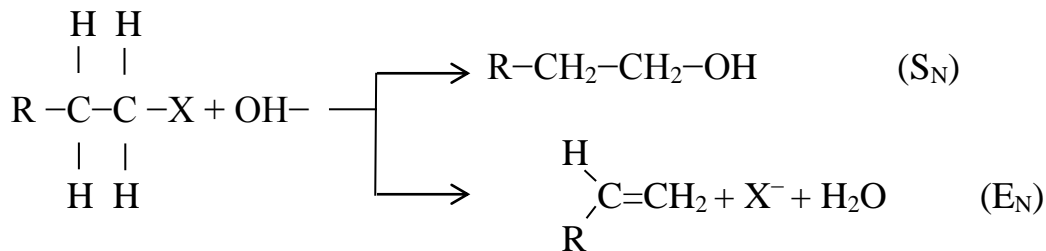


e) Ýodlyuglewodorodlaryň alnyşy:

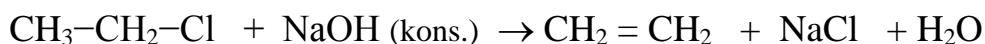


Beýleki nukleofil reagentleri ulanyp, nukleofil oruntutma reaksiýalarynyň sanyny ep-esli artdyryp bolar. Ähli S_N –reaksiýalar alkil topary organiki molekula girizmek bilen gutarýar. Şonuň üçin uglewodorodlaryň galogenli önümlerine *alkilirleýji reagentler* diýilýär.

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:



etilen

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

Hlormetan (CH_3Cl) bu gaz halyndaky madda bolup, sowadyjy enjamlarda ulanylýar (freon-40).

Hloretan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) ýeňil bugarýan suwuklyk bolmak bilen, tetraetilgurşuny almakda hem-de lukmançylykda ulanylýar.

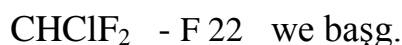
Hloroform (CHCl_3) oňat erediji. Ol ýaglary, kauçugy, smolalary eretmek üçin hem-de freonlary almakda giňden ulanylýar.

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

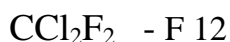
Freonlar (hladonlar) - bular ftorhlorly alkanlar bolup, sowadyjy maşynlara (kondisionerlere, holodilniklere) guýulýar. Freonlaryň birnäçe görnüşleri bardyr. Meselem,



trihlorftormetan



hlordiftormetan



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).

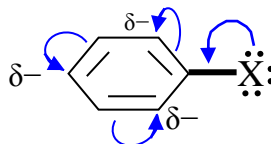
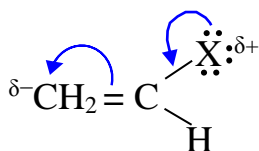
Käbir galogenli alkenleriň we galogenli arenleriň
fiziki hemişelikleri

Galogenli uglewodorod	Erem. temp., °C	Gaýn. temp., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₂ =CH-Cl	-153,8	-13,8	0,973	—
CH ₂ =CH-Br	-137,8	15,8	(-15°C)	—
CCl ₂ =CH-Cl	-86,4	87,2	1,5286	1,477
CH ₂ =C-CH=CH ₂ Cl	—	59,4	(11°C) 1,4650	1,458
C ₆ H ₅ Cl	-45,6	131,7	0,9585	1,5248
C ₆ H ₅ Br	-30,6	156	1,1063	1,5572
C ₆ H ₅ I	-31,3	188,4	1,495 1,832	1,6214

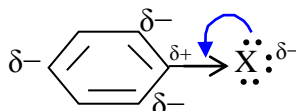
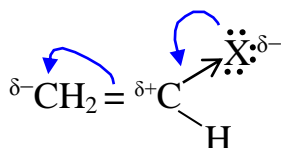
Galogenli alkenleriň we galogenli arenleriň dipol momentleri galogenli alkanlaryňkydan kiçidir. Ol bolsa C(sp²)-X baglanyşyklaryň polýarlylygynyň pesligini görkezýär:

	$\mu \cdot 10^{30}$, K1·m	μ , D
CH ₃ -CH ₂ -Cl	6,68	2,0
CH ₂ =CH-Cl	4,81	1,44
C ₆ H ₅ Cl	5,28	1,58

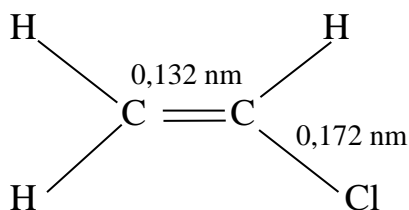
Baglanyşygyň polýarlylygynyň peselmegi uglerod atomynyň sp³ gibridleşmeden sp² gibridleşmä geçmegindedir, sebäbi ol uglerod atomynyň elektrotrissatelliginiň artmagyna we galogen atomyndaky bölünmedik jübüt elektronlaryň arenlerdäki ýa-da alkenlerdäki π-baglanyşyga täsir etmegine getirýär. Galogeniň atomy +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:

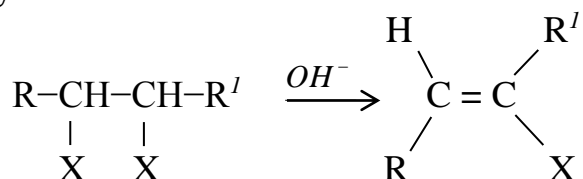


C (sp^2)-X baglanyşyklaryň uzynlygy C (sp^3)-X-den gysgadyr.



ALNYŞ USULLARY.

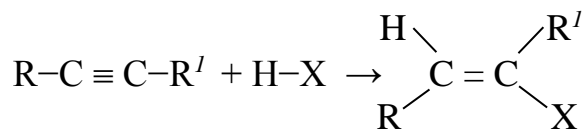
1. Galogenli alkenleri 1,2-digalogenli alkanlardan galogenowodorodlary aýryp alyp bolýar:



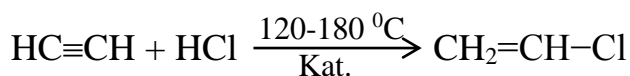
OH^- = aşgar, X=galogen (F, Cl, Br, I).

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

2. Alkinlere galogenowodorodlar täsir etdirilende galogenli alkenler emele gelýär:

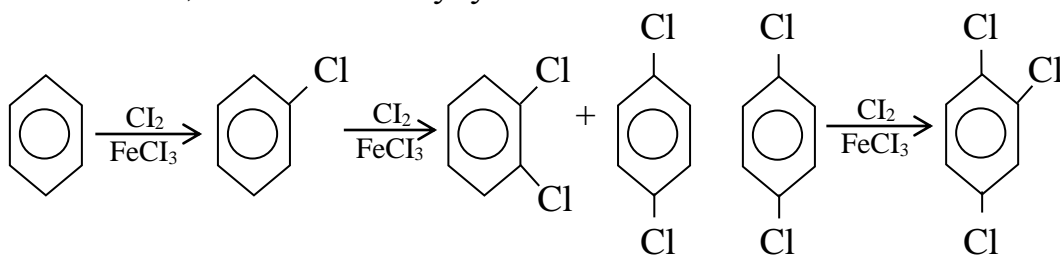


Şu usul boýunça senagat möçberinde köp mukdarda winilhlorid alynýar. Meselem, senagatda asetilene hlorowodorod birleşdirip (gaz fazada, katalizator hökmünde işjeňleşdirilen kömür bilen HgCl_2 ulanylýar) winilhloridi alýarlar:

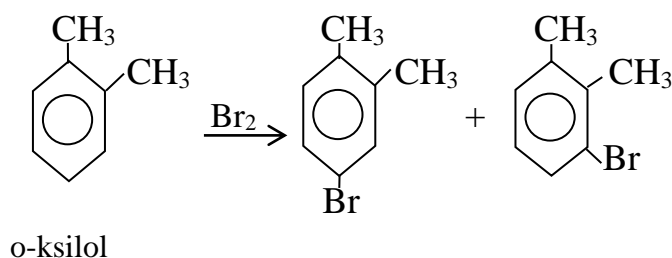


3. Galogenli arenleriň esasy alnyş usuly arenleri göni galogenirlemekdir (ftorarenleri şeýle ýol bilen alyp bolmaýar).

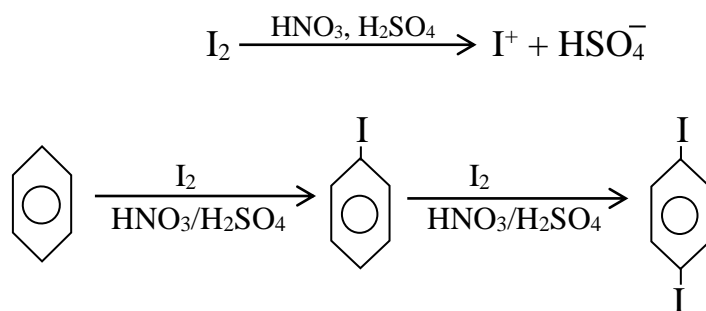
Arenleri göni hlorlama örän ýeňil geçýär. Benzol hlorlananda hlorbenzol, dihlorbenzol, trihlorbenzol alynýar:



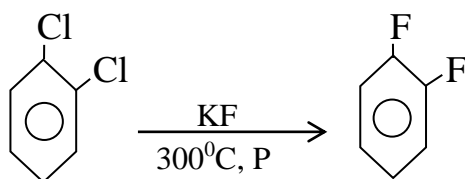
Senagat möçberinde-de hlorbenzoly ady agzalan usul boýunça, ýagny benzoly demir owuntgysynyň gatnaşmagynda, 75-85 °C-de hlorlap alýarlar. Toluol, ksilollar, bifenil, naftalin ýeňil hlorlanýar. Arenleri bromlamaklyk hlorlamakdan kyndyr (katalizator Fe, FeBr₃, I₂):



Ýoduň täsirleşmä girmek ukyplylygy beýleki galogenleriňkiden pes. Şonuň üçin arenleri göni ýodlamak üçin ýörite şertler gerek. Okislendirijileriň (HIO₃, HNO₃ + H₂SO₄, H₂O₂ 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:



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

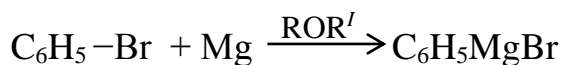
1.Oruntutma reaksiýasy. Galogen atomynyň deregine wodorod oturtmaklyk kyn amala aşýar. Ni, Pd katalizatorlarynyň gatnaşmagynda galogenli alkenlerde ilki bilen ikili baglanyşyk wodorod bilen doýurylýar, soňra galogen atomy çalşyrylýar. Galogenli arenlerde (ýodarenler degişli däl) bu reaksiýa kyn amala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

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

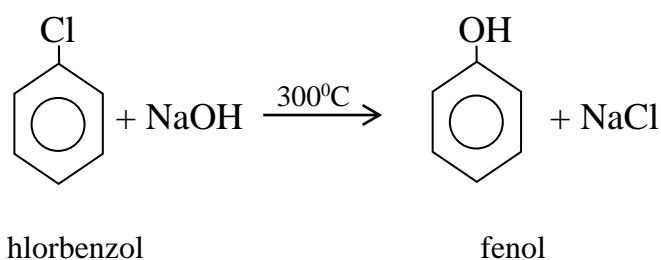
alkenler bilen täsirleşýärler:



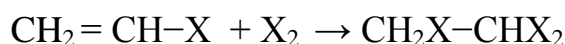
Galogenli arenler hem magniý bilen täsirleşýärler:



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

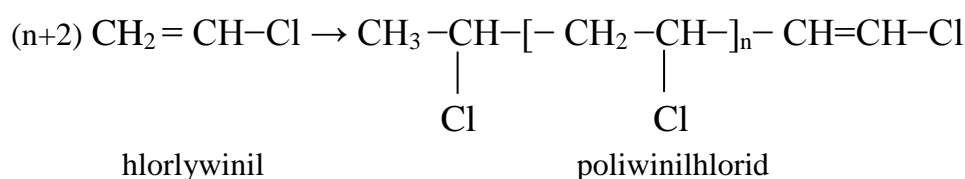


2.Uglewodorod galyndysynda geçýän reaksiýalar. Galogenli alkenler galogenleri, galogenowodorodlary we beýleki elektrofil reagentleri birleşdirýärler:

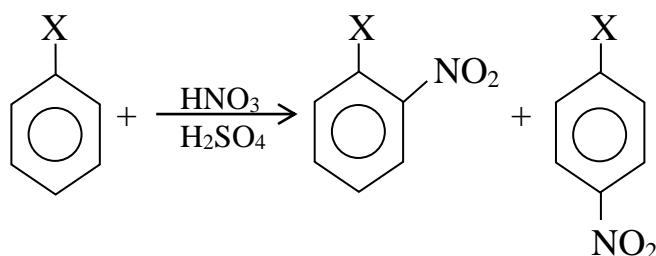


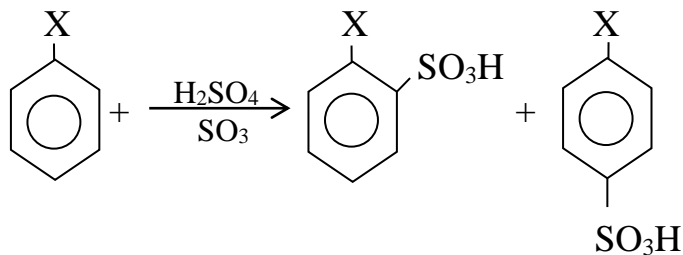
X=galogen.

Inisiatorlaryň ýa-da katalizatorlaryň gatnaşmagynda galogenli alkenler ýeňil polimerleşýärler:



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





X=galogen.

KÄBIR WEKILLERINIŇ ULANYLYŞY.

Winilhlorid ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$) 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, ösümlüklerde, jandarlaryň bedeninde köp wagtlap ýygnanyp, saklanýar we bedeni zäherleýär.

Trihloretilen ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$). Senagatda trihloretileni asetilenden alýarlar:



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

VIII BÖLÜM

ELEMENTORGANIKI BİRLEŞMELER

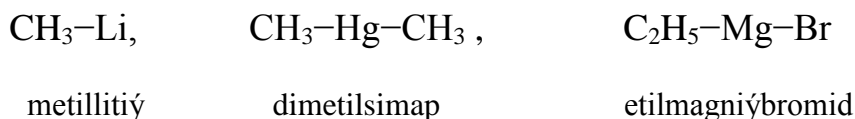
Uglerod atomy diňe bir wodorod, galogen, kislorod, azot we kükürt bilen däl-de, käbir dürli hili elementler bilen hem himiki baglanyşyk emele getirip bilýär. Organiki himiýada bulary aýratyn toparlara bölýärler.

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

- metalorganiki birleşmeler (C–metal baglanyşyk);
- bororganiki 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.Mendeleyewiň 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.

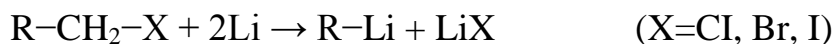
Metalorganiki birleşmeleri uglewodorod radikalynyň galyndysynyň we metalyň adyny ulanyp atlandyrýarlar, meselem,



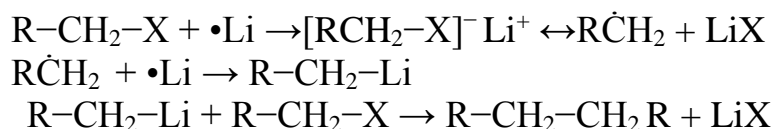
CH_3AlCl_2 metilalýuminiýhlorid we ş.m.

ALNYŞ USULLARY.

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



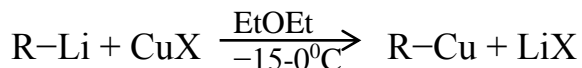
Reaksiýa aşakdaky mehanizm boýunça geçýär:



Arassa ýagdaýynda natriýorganiki birleşmeleri simaporganiki birleşmeler bilen natrini täsirleşdirip alýarlar:



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:



Diňe bir walentli misiň organiki birleşmeleri mälimdir.

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



Bu reaksiýany fransuz himigi W.Grinyár (1901-1903) açdy we onuň adyny göterýär. Magniýorganiki birleşmelere bolsa **Grinyaryň reaktiwleri** diýilýär.

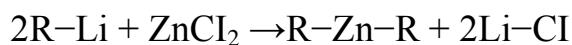
4. 1849-njy ýylda E.Frankland tarapyndan ilkinji gezek sinkorganiki birleşmeler alyndy:



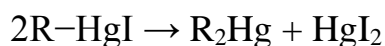
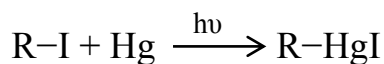
dietilsink

Dietilsink organiki himiýanyň taryhynda ilkinji metalorganiki birleşmedir.

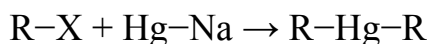
Sinkorganiki birleşmeleriň umumy alynyş usuly litiýorganiki birleşmeleriň suwsyz ZnCl_2 bilen täsirleşmesidir:



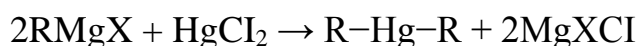
5. 1853-nji ýylda E.Frankland gün şöhlesiniň täsirinde ýodly alkanlary simap bilen täsirleşdirip simaporganiki birleşmeleri aldy.



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



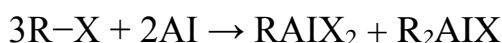
Beýleki işjeň metalorganiki birleşmeleri ulanyp, islendik simaporganiki birleşmelerini alyp bolýar:



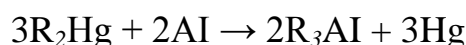
6.Periodik tablisanyň III toparynyň metallary üç görnüşli metalorganiki birleşmeleri emele getirip bilýärler:

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

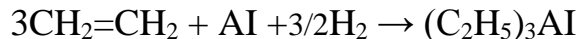
Alýuminiýorganiki birleşmeler ilkinji gezek 1859-njy ýylda alyndy:



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

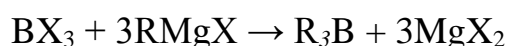


Bu birleşmeleriň reaksiýa ukyplylygy ýokary bolup, howanyň kislorody we suw bilen güýçli täsirleşýärler. 1955-nji ýylda K.Sigler wodorodyň gatnaşmagynda ýokary basyşda we temperaturada (3-20 Mpa, 60-100°C) alýuminiý bilen alkenlerden alýuminiýorganiki birleşmeleri aldy:

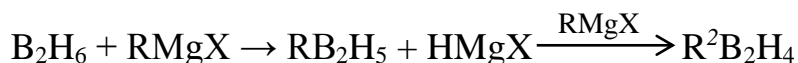


Edil şunuň ýaly reaksiýa beýleki alkenler bilen hem geçýär.

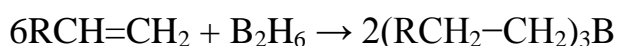
7.Boruň galogenidleri BX_3 (X=Cl, Br, F) metalorganiki birleşmeler (M=Li, Mg, Al) bilen täsirleşip bororganiki birleşmeleri emele getirýär:



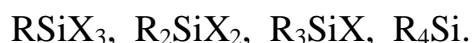
Diboran metalorganiki birleşmeler bilen täsirleşip diboranyň önümlerini emele getirýär:



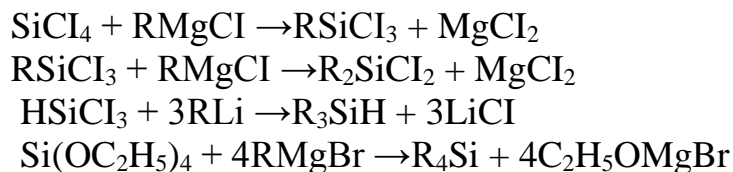
Diboran ýa-da oruntutulan diboranlar alkenler bilen täsirleşip, boruň trialkilönümlerini emele getirýär:



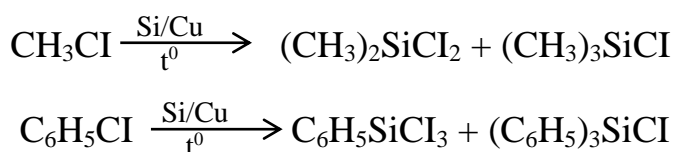
8.Kremniýorganiki birleşmeler esasan aşakdaky görnüşde bolup bilýärler:



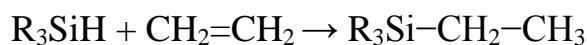
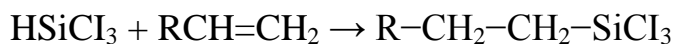
Kremniniň galogenli önümleri ýa-da ortokremniý kislotasynyň çylşyrymly efirleri metalorganiki birleşmeler bilen täsirleşip kremniýorganiki birleşmeleri emele getirýär:



Ýönekeý alkilhlorosilanlary, arilhlorosilanlary almaklygyň senagat usullary işlenilip düzüldi. Senagat alnys usullary käbir katalizatorlaryň gatnaşmagynda, ýokary temperaturada kremniniň galogenli önümleri bilen täsirleşmegine esaslanýar:



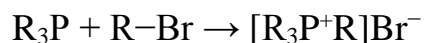
Galogensilanlar we alkilsilanlar alkenlere ýa-da alkinlere birleşýärler:



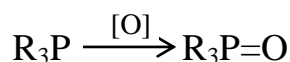
9. PCl_3 bilen metalorganiki reaksiýalarda fosfinler alynýar:



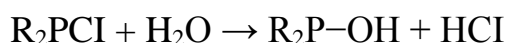
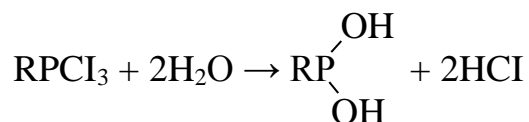
Fosfinleri galogenli uglewodorodlar bilen alkilirläp fosfoniý duzlaryny alýarlar:



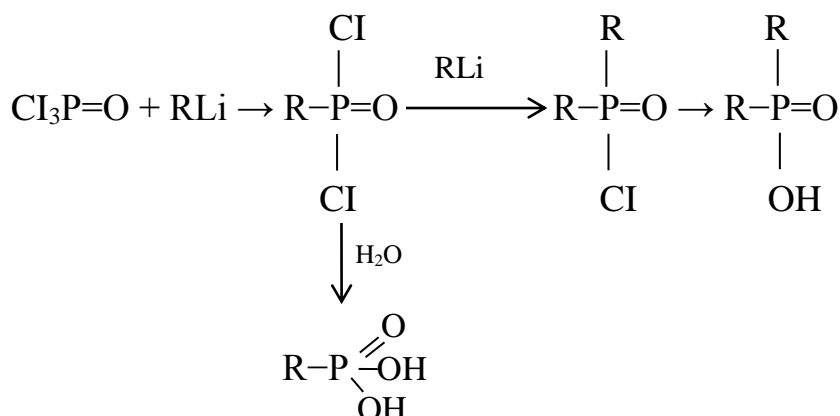
Fosfinoksidleri fosforyň oksohloridinden ýa-da fosfinleri okislendirip alyp bolýar:



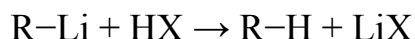
Alkil (aril) hlorfosfinlerden fosfony we fosfinli kislotalar alynýar:



Fosfonyl we fosfinli kislotalary okislendirip fosfon we fosfin kislotalaryny alyp bolýar. POCl_3 bilen metalorganiki birleşmeleri täsirleşdirip, emele gelen önümi bolsa gidrolizläp almaklyk giňden ýaýran usullaryň biridir:

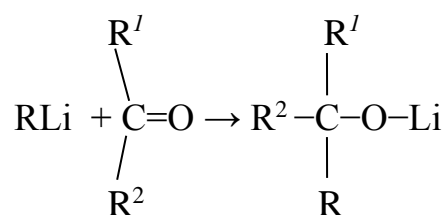


FIZIKI WE HIMIKI HÄSIÝETLERI. Arassa ýagdaýynda **litiýorganiki birleşmeler** reňksiz suwuklyk ýa-da kristallik maddalardyr. Arassa ýagdaýlarynda we konsentirlenen erginlerinde litiýorganiki birleşmeler oligomer (dimer, tetramer, geksamer) $(\text{R-Li})_n$ görnüşindedirler. Litiýorganiki birleşmeler 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:

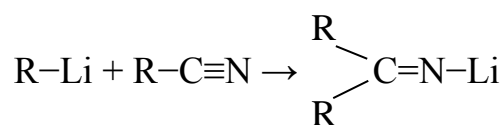


$\text{X}=\text{OH}, -\text{NH}_2, \text{RO}-, \text{RNH}$ we ş.m.

Esasy reaksiýalarynyň biri polýar ikili we üçli baglanyşyklara (aldegidlere we ketonlara, nitrillere) birleşmegidir:



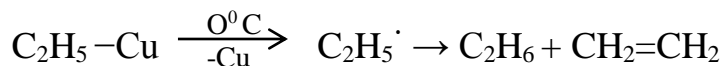
litiniň alkoksidi



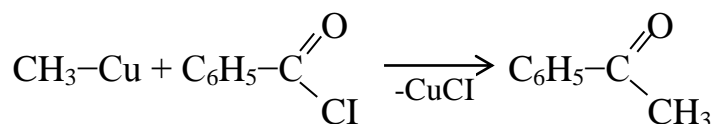
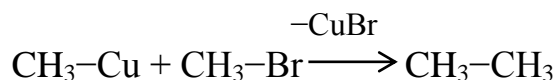
litiniň aminaty

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 alynýar 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:



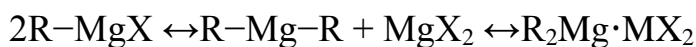
Arilmis birleşmeler durnuklyrakdyr, meselem $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cu}$ 50-60°C-de dargaýar. Misorganiki birleşmeler uglewodorodlaryň galogen saklaýan önümleri bilen ýeňil täsirleşýärler:



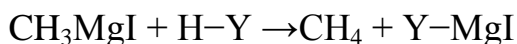
Magniyorganiki birleşmeler gury görnüşde reňksiz amorf eremeýän owuntyk maddalar. Gaty ýagdaýynda olar poliassosiatlardyr:



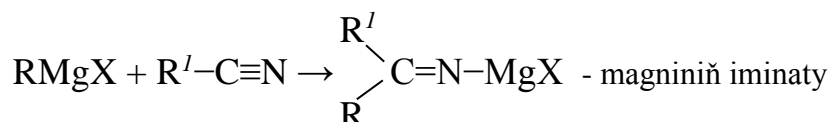
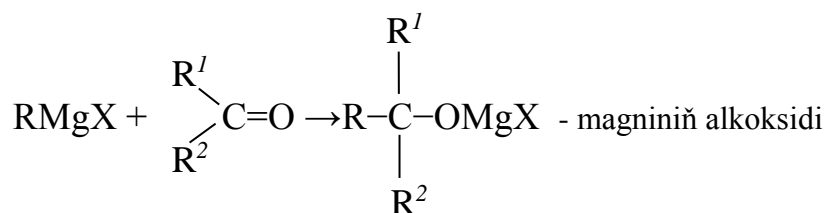
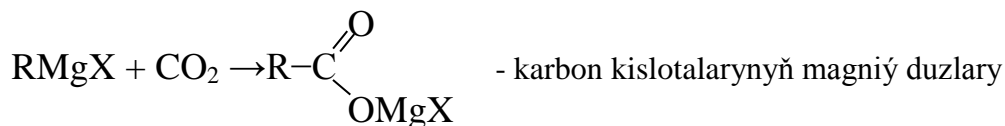
Erginlerde magniyorganiki birleşmeler solwatirlenen (RMgX , R_2Mg), olaryň oligomerleri $(\text{RMgX})_n$, $(\text{R}_2\text{Mg})_n$ we olaryň MgX_2 bilen täsirinden emele gelen önümlerinden duran çylşyrymly garyndylardyr:



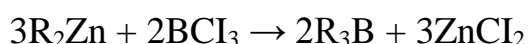
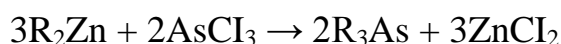
Ergindäki birleşmäniň gurluşyna seredilmezden, adaty ýönekeý RMgX gurluşda aňladylýar. Magniyorganiki birleşmeleriň himiki häsiýetleri litiýorganiki bileşmeleriňki ýalydyr (ýöne reaksiýa ukyplylyklary pesräkdir):



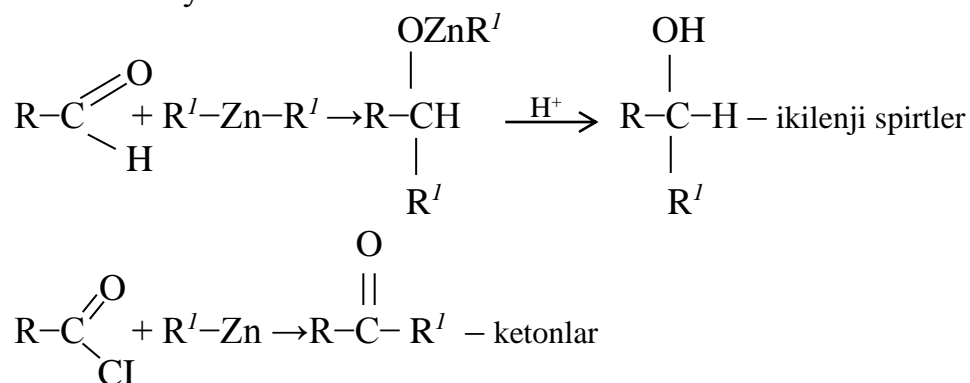
Bölünip çykýan metanyň göwrümi boýunça işjeň wodorod atomly birleşmeleri (suwy, spirtleri, tiollary, aminleri we ş.m.) mukdar taýdan kesgitlep bolýar (Çugaýew – Sepewitinowyň usuly). Organiki sintezde magniyorganiki birleşmeleriň uglerodyň (IV) oksidi, aldegidler, ketonlar, nitriller bilen reaksiýalary giňden ulanylýar:



Ýönekeý **sinkorganiki birleşmeler** pes gaýnama temperaturaly, reňksiz suwuklyklardyr, meselem $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnCl}$ –iň gaýnamak temperaturasy $116,8^\circ\text{C}$. Bularyň molekulalary assosirlenmedikdir. Sinkorganiki birleşmeleri beýleki elementorganiki birleşmeleri almak üçin ulanýarlar:

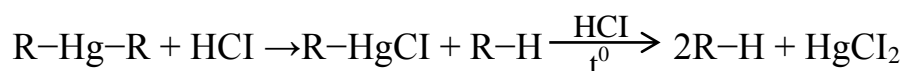


Kazan uniwersitetiniň himikleri A.M.Butlerow, A.M.Zaýsew, S.N.Reformatskiý sinkorganiki birleşmeleri organiki sintezde giňden ulanyp birnäçe önümleri aldylar:



Bir uglewodorod galyndyly **simaporganiki birleşmeler** reňksiz kristal maddalardyr. Dialkilsimap birleşmeler reňksiz, ýeňil uçujy suwuklyklar. Ähli simaporganiki birleşmeler zäherlidirler.

Elektrofil reagentler bilen haýal täsirleşýärler:

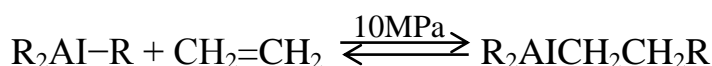


Alýuminiýorganiki birleşmeler reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Bular termiki taýdan durnuksyzdyrlar. Himiki häsiýetleriniň biri olaryň dargamagydyr. Reaksiýanyň netijesinde alken we dialkilaýuminiýgidrid emele gelýär:



Triizobutilaýuminiý eýýam 100^0C -de dargaýar. Ähli aýuminiýorganiki birleşmeler (trimetilaýuminiden başgalary) 300^0C temperaturadan ýokarda doly dargap, arassa aýuminiý emele getirýärler.

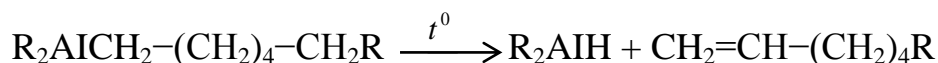
Ähmiýetli reaksiýalarynyň biri olaryň alkenler bilen täsirleşmesidir:



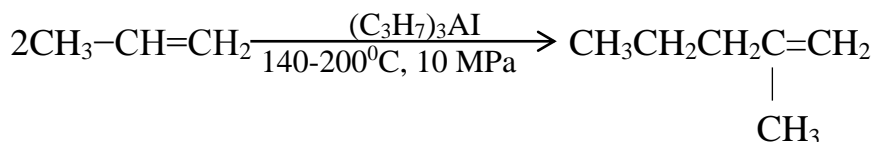
Reaksiýa dowam edip bilýär:



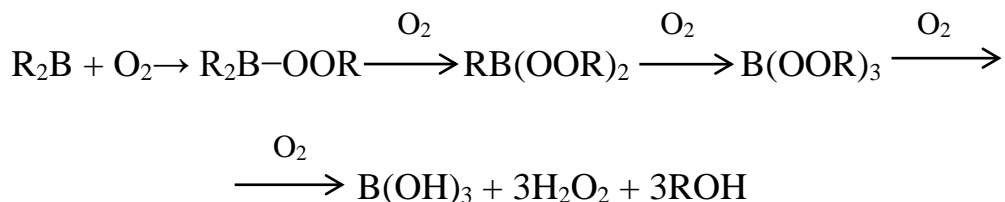
Zynjyr uzaldygyça birleşme termiki durnuksyzlanýar, alken bölünip aýrylýar:



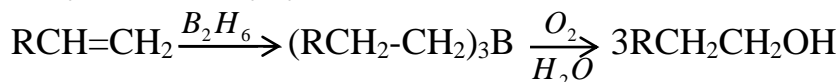
Şeýle ýol bilen alkenleri dimerleşdirip we oligomerleşdirip bolýar:



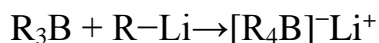
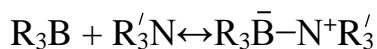
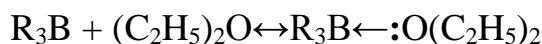
C-B ýa-da B-H baglanyşykly **bororganiki birleşmeler** reňksiz maddalardyr. Olar howada okislenýärler. Ýeňil uçujy bororganiki birleşmeler öz-özünden ot alyp bilýär. Bororganiki birleşmeler ýumşak şertlerde okislenip peroksibor kislotasynyň efirlerini emele getirýär. Emele gelen efirler gidroliz edilende spirtler we bor kislotasy alynýar:



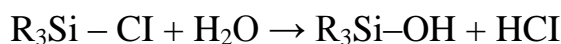
Adatça etileniň gomologlaryna suw täsir etdirilende birlenji spirtler alynmaýar. Şonuň üçin etileniň gomologlarynda birlenji spirtleri almak üçin aşadaky usul amatlydyr:



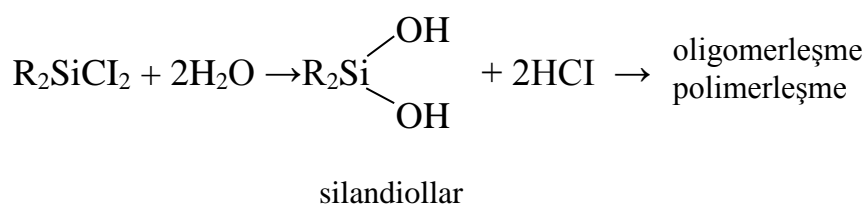
Bororganiki birleşmeler spirtler, efirler, aminler, metalorganiki birleşmeler bilen ýeňil birleşme reaksiýasyna girýärler:



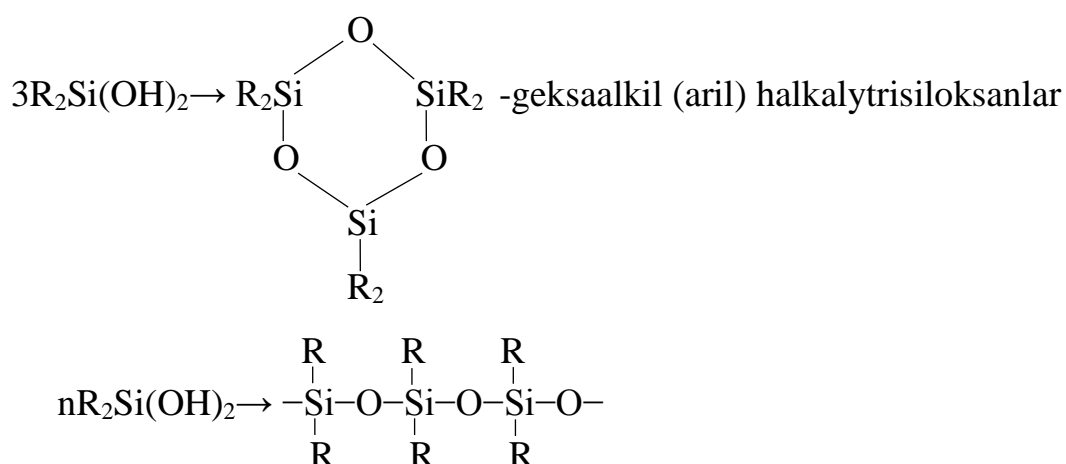
Kremniýorganiki birleşmeleriň köpüsi reňksiz suwuklyklardyr. Si-Cl baglanyşykly birleşmelerinden başgalarynyň yslary ýokdur. Himiki reaksiýalarda işjeňligi Si -galogen baglanyşykly kremniýorganiki birleşmeler görkezýär. İşjeňligi pesrägi Si-O, Si-N we Si-H baglanyşyklardyr.



Spirtler, alkoksidler, ammiak we aminler bilen reaksiýa ýeňil geçýär. Iki galogen saklaýan kremniýorganiki birleşmeler suw, ammiak, birlenji aminler bilen üýtgeşik täsirleşýär:

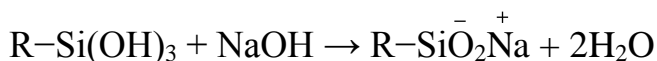
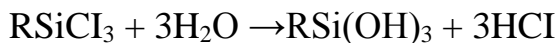


Silandiollaryň reaksiýa ukyplylyklary ýokarydyr, olar halkalyoligomerleri we göni gurluşly oligomerleri emele getirýärler:



Halkalyoligomerler gyzdyrylanda senagat ähmiýetli polisiloksanlara öwrülýärler.

Üç galogenli kremniýorganiki birleşmeler suw bilen silantriollary, silantriollar we olaryň oligomerleri bolsa aşgarlarda eräp duzlary emele getirýärler:

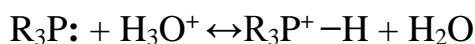


Alkil (aril) galogensilanlar güýçli gaýtaryjylaryň täsirinde alkil (aril) silanlara öwrülýärler:

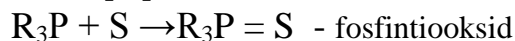
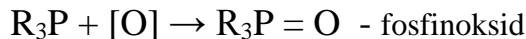
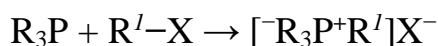


Fosfinler ýakymysyz ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Fosfinler hem ýeňil uçujy, alkilfosfinler esasan zäherlidir. Trialkil (aril) fosfinler häsiýetleri boýunça aminleri ýadyňa salýar. Molekulanyň piramidal gurluşy bar: piramidanyň depesinde fosforyň atomy saklanýar.

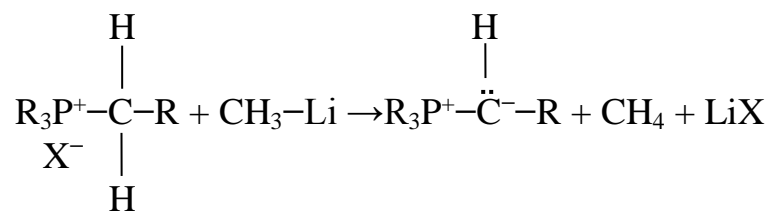
Fosfinler esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, kislotalar bilen duz emele getirýärler:



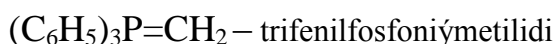
Ýeňil alkilirlenýärler, kislorod we kükürt bilen täsirleşýärler:



Fosfiniý duzlary suwda ýeňil ereýän, reňksiz kristal maddalardyr. Eger fosfor atomynyň ýanynda C-H baglanyşyk bar bolsa, esas wodorody goparýar we içki duz emele gelýär:

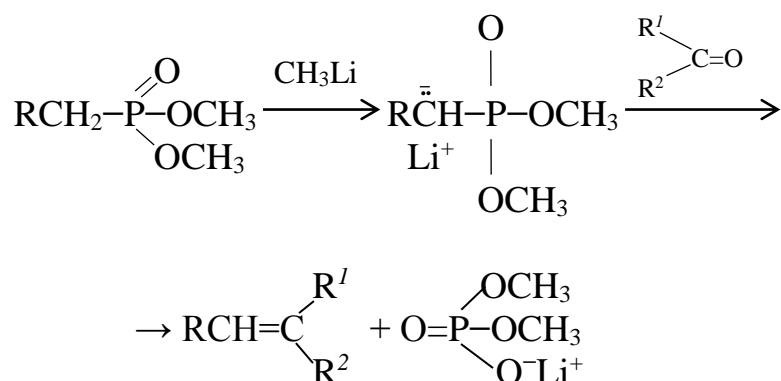


Şeýle görnüşli birleşmeleri G.Wittig *ilidler* diýip atlandyrdy. Başgaça olara fosforanlar hem diýilýär. Hakykatdan hem bu birleşmeler güýçli polýar ikili baglanyşyk saklaýarlar:

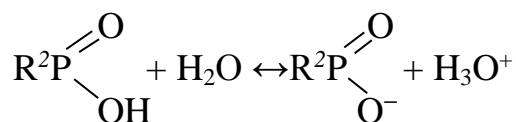


Fosfony we fosfinli kislotalar reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. **Fosfon we fosfin kislotalary** reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Fosfon kislotalary güýçli kislotalardyr, olaryň α -uglerod atomynda wodorod saklaýan çylşyrymly efirleri (fosfonatlary), güýçli esaslaryň

täsir etmeginde karbanionlara öwrülýärler, karbanionlar bolsa ýeňil karbonil birleşmeler bilen täsirleşýärler (Horneriň reaksiýasy):



Fosfin kislotalary-da güýçli kislotalardyr:



ULANYLYŞY. Litiýorganiki birleşmeler aralyk önüm hökmünde organiki sintezde giňden ulanylýar. Senagatda butadien polimerleşdirilende butillitiý ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) 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 ($-\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-\text{HgCl}$) ulanylýar (*içinde 0,018 gr promerany saklaýan tabletka görnüşinde*).

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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ 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.

IX BÖLÜM

UGLEWODORODLARYŇ GIDROKSIÖNÜMLERI

Uglewodorodlaryň molekulalaryndaky wodorod atomlarynyň deregine bir ýa-da birnäçe gidroksil -OH toparyny girizip, olaryň gidroksil önümlerini alýarlar.

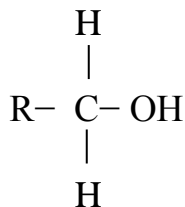
Gidroksil (-OH) toparlaryň sanyna görä spirtler bir, iki we üç atomly toparlara bölünýärler. Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä spirtler doýan, doýmadyk we halkaly ýaly toparlara bölünýärler.

9.1. BIR ATOMLY DOÝAN SPIRTLER (ALKANOLLAR)

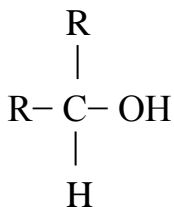
Bir atomly doýan spirtler, alkanlaryň wodorod atomlarynyň biriniň deregine OH- funksional toparyň tutmagyndan emele gelýär.

Öňi bilen funksional toparyň nämedigine düşünjek bolalyň. Funksional topar diýip, şol bir klas birleşmeleriň mahsus himiki häsiýetlerini häsiýetlendirýän atomlaryň toparyna aýdylýar (meselem, -OH, -COOH, -NH₂, -NO₂ we ş.m.).

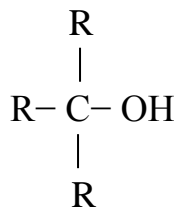
Bir atomly doýan spirtleriň umumy formulasy C_nH_{2n+1} OH ýa-da (R-OH). OH-toparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä spirtler üç topara bölünýärler:



birlenji spirtler



ikilenji spirtler

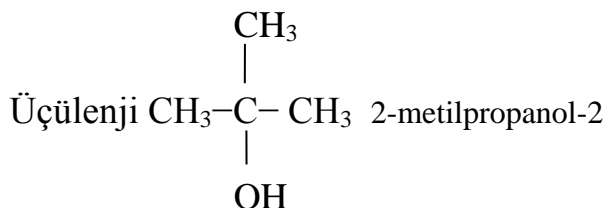


üçülenji spirtler

Meselem,

Birlenji CH₃OH-metanol, CH₃-CH₂-OH - etanol

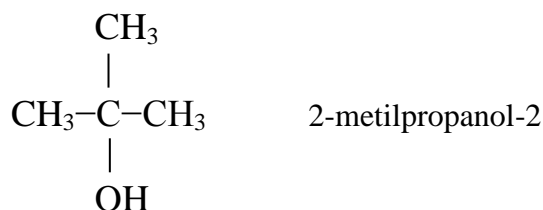
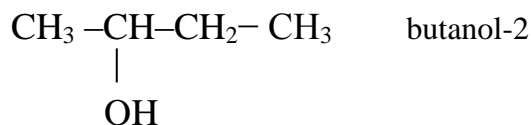
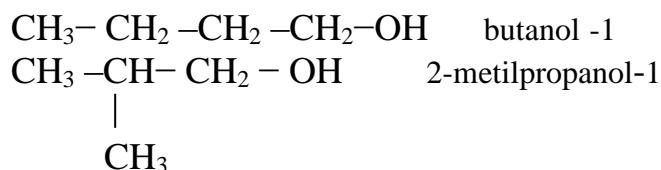
Ikilenji CH₃-CH-CH₃ - propanol - 2



IZOMERIÝASY. Bir atomly spirtleriň izomerleri uglerod skeletiniň gurluşy we OH-toparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşşi boýunça emele

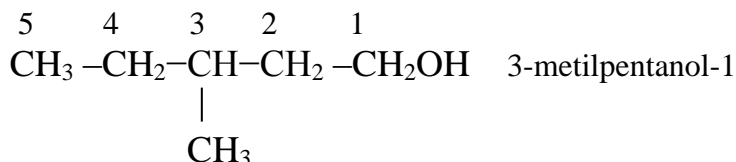
gelyärler.

Meselem, C_4H_9OH butanolyň izomerleri aşakdaky ýalydyr:



ATLANDYRYLYŞY. Spirtler halkara IÝUPAK atlandyrylyş 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,



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.

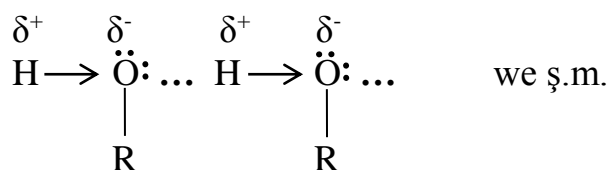
Spirtleriň gomologik hatarynyň ilkinji wekilleriniň ýakymly, butanollaryň, pentanollaryň ýakymсыz we gyjyndyryjy yslary bardyr. Ýokary molekulýar gurluşly spirtleriň ýakymly yslary bardyr. Spirtleriň gaýnamak temperatura derejeleri ýokarydyr (13-nji tablisa).

13-nji tablisa

Doýan bir atomly spirtleriň esasy wekilleri

Himiki formulasy	Gysgaldylan gurluş formulasy	Atlary	Gaýnamak temp. °C
CH ₃ OH	CH ₃ –OH	Metanol ýa-da metil spirti	64,7
C ₂ H ₅ OH	CH ₃ –CH ₂ –OH	Etanol ýa-da etil spirti	78,4
C ₃ H ₇ OH	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH} \end{array}$	Propanol-1 ýa-da propil spirti	97,2
C ₃ H ₇ OH	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ \text{CH}_3\text{--CH--CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Propanol-2 ýa-da izopropil spirti	82,3
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH} \end{array}$	Butanol-1 ýa-da birlenji butil spirti	117,7
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metilpropanol-1 ýa-da izobutil spirti	108,4
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Butanol-2 ýa-da ikilenji butil spirti	99,5
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{--C--CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-Metilpropanol-2 ýa-da üçülenji butil spirti	83,0
C ₅ H ₁₁ OH	$\begin{array}{c} 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{OH} \end{array}$	Pentanol – 1	138,0

Munuň sebäbi molekulaara 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 gelyär we molekula assosirlenýär:

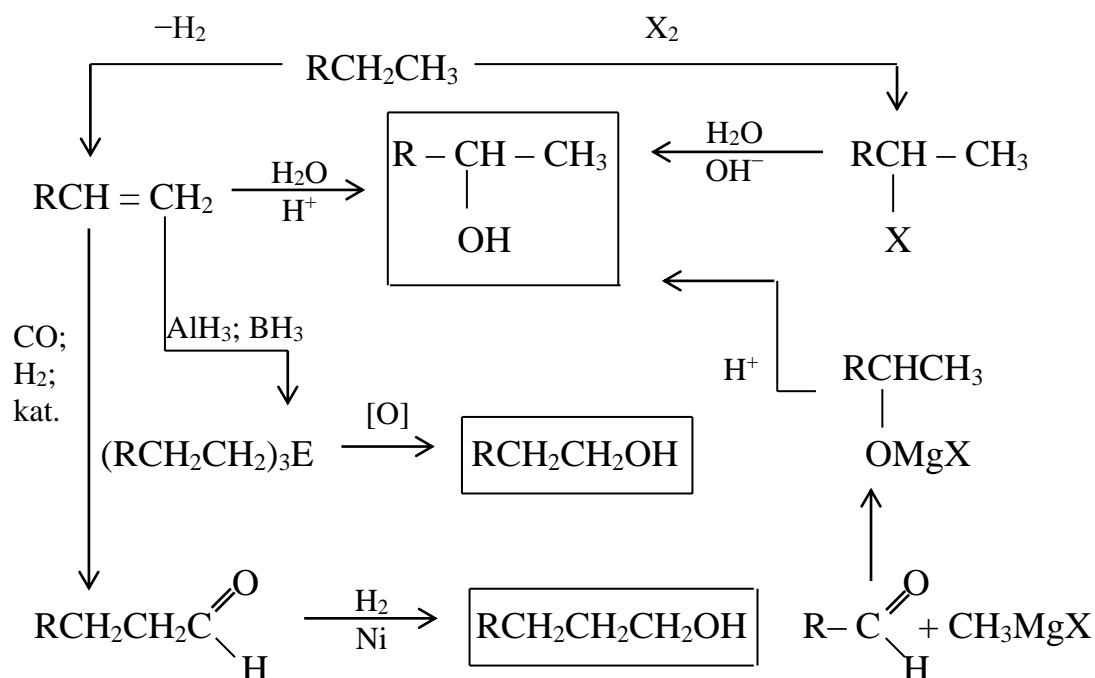


Spiritleriň gaýnamak temperaturalarynyň ýokary bolmagy hem şunuň bilen düşündirilýär. Arassa sp^3 gibridleşmäni (iki elektron jübütleri hem

birmeňzeş bulutlarda ýerleşýärler ROH burç deňdir $109^{\circ} 28'$) we gibritleşmedik ýagdaýy (bir jübüt elektron *p*-bulutda, beýleki bolsa *s*-bulutda ýerleşýärler, ROH burç 90°) aşakdaky görnüşde görkezmek bolar:



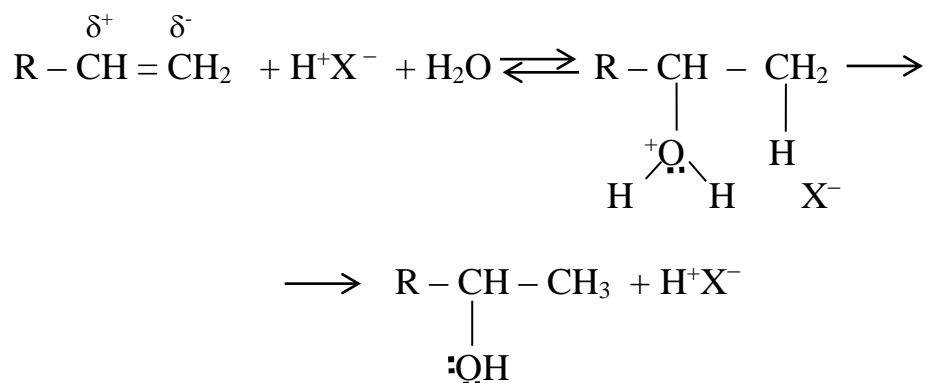
ALNYŞ USULLARY. Alkanollary almak üçin galogenialkanlary, alkenleri, uglerod oksidini (II) we ş.m. ulanýarlar. Esasy senagat alnyş usullary hökmünde alkenlere suwy birleşdirýärler, uglerod (II) oksidini we karbonil birleşmeleri gidirleýärler, uglewodlary fermentleriň täsiri bilen gaýtadan işleýärler:



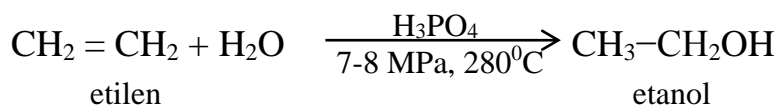
1.Galogenialkanlaryň gidrolizi. Senagatda we tejribehanada käwagtlar galogenialkanlara gowşadylan natriniň, kaliniň, kalsiniň gidroksidlerini täsir etdirip alýarlar. Şu usulyň kömegi bilen birlenji, ikilenji we üçülenji spirtleri alyp bolýar. Meselem,



2.Alkenlere suwuň birleşmesi. Alkenlere suwuň birleşmesi turşy katalizatoryň (H_2SO_4 , H_3PO_4) gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Meselem,

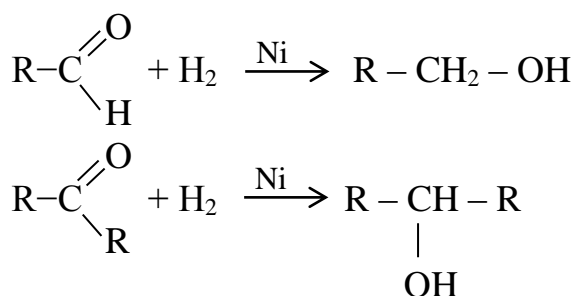


Bu reaksiya senagatda gaz gurşawda katalizatoryň üstünden alken bilen suwuň garyndysynyň goýberilmegi arkaly amala aşyrylýar.

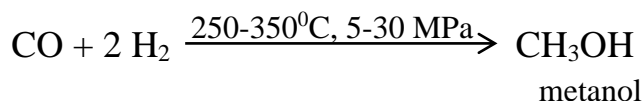


Propenden ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$) şu şertlerde propanol-2 emele gelýär, sebäbi propene suwuň birleşmegi Markownikowyň düzgüni boýunça amala aşýar.

3.Karbonil birleşmeleriň gidrirlenmegi. Aldegidleriň we ketonlaryň gidrirlenmeginden alkanollar emele gelýär. Aldegidlerden birlenji, ketonlardan bolsa ikilenji spirtler alnyp bilner:



4.Uglerod (II) oksidiniň gidridlenmegi:



Şu usul bilen senagatda metanol alynýar. Dünýä möçberinde her ýylda onuň 9 mln. tonnadan gowragy alynýar. Ol zäherli. Onuň 10 ml. içilende adam heläk bolýar.

5.Fermantatiw reaksiýalar. Uglewodlar (monosaharidler, polisaharidler) fermentleriň täsirinden alkanollary emele getirýärler. Şeýle ýol bilen köp mukdarda etanol alynýar. Meselem,

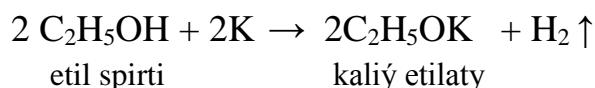


glýukoza etanol

HIMIKI HÄSIÝETLERI. Spirtleriň himiki häsiýetleri molekulalaryndaky gidroksil -OH toparyň barlygy bilen kesgitlenýär. Funksional -OH toparyň gatnaşmagy bilen spirtleriň himiki häsiýetlerini iki topara bölýärler:

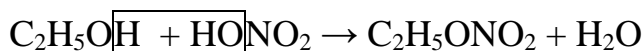
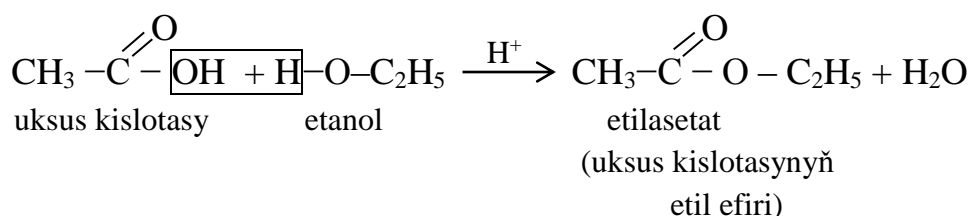
1. Alkanollaryň molekulasyndaky kislorod atomynyň saklanmagy bilen geçýän reaksiýalar.

a) Spirtler turşulyk häsiýetini gowşak ýüze çykarýarlar. Pes molekulýar gurluşly spirtler aşgar metallary bilen güýçli täsirleşip, alkogolýatlary emele getirýärler, ýöne aşgarlar bilen täsirleşmeýärler:



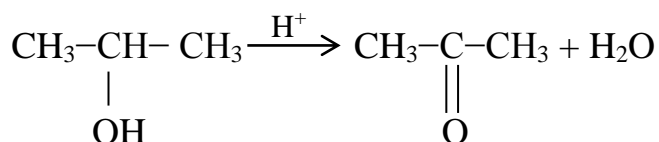
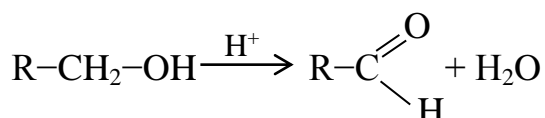
Uglewodorod zynjyrynyň uzalmagy bilen reaksiýanyň tizligi haýallaýar.

b) Spirtlere mineral ýa-da organiki kislotalar täsir etdirilende çylşyrymly efirler emele gelýär. Meselem,



etanol azot kislotasy etilnitrat

ç) Dihromatyň ýa-da kaliý permanganatynyň täsir etmeginde spirtler karbonil birleşmelere çenli okislenýärler. Birlenji spirtlerden aldegidler, ikilenji spirtlerden bolsa ketonlar emele gelýär:

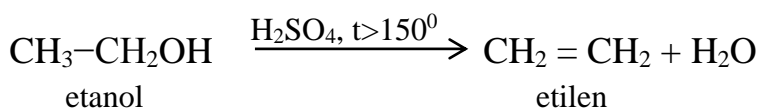


propanol-2

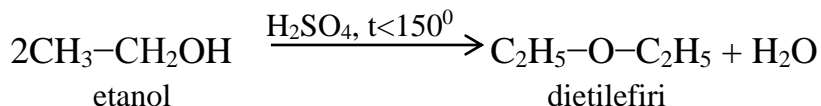
aseton

2. C - O baglanyşygyň üzülmegi bilen geçýän reaksiýalar.

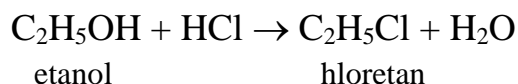
a) Suwy aýryjy maddalaryň gatnaşmagynda spirtler gyzdyrylyp, degidratasiýa (suw aýrylma) reaksiýasy amala aşyrylýar. Güýçli gyzdyrylanda içki molekulýar degidratasiýa bolup geçýär, netije-de alkenler emele gelýär. Meselem,



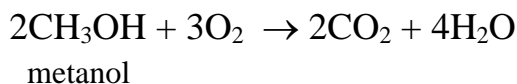
Pes temperaturada bolsa molekulaara degidratasiýa bolup, ýönekeý efirler emele gelýär. Meselem,



b) Spirtler galogenowodorod bilen reaksiýa girip, galogenalkanlary emele getirýärler:



3. Spirtler ýanyp, CO₂ we H₂O -ny emele getirýärler:



SPIRTLERINŇ ULANYLYŞY. *Spirtleriň zäherliligi, olaryň adamyň bedenine ýaramaz täsiri.* Metanol (CH₃OH) 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 (C₂H₅OH) 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 sintetik 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 konsentراسiýasyna baglylykda spirtiň adam bedenine edýän täsirini şeýle görkezmek bolar (14-nji tablisa).

14-nji tablisa

Adam bedenine etil spirtiniň täsiri

<i>Gandaky konsentrasiýasy, % -de</i>	<i>Spiritli içgileri seýrek ulanýan adama edýän täsiri (70 kg agram üçin)</i>
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 aldehide çenli okislenýär. Bu ýagdaýda sitohrom p-450 fermenti gatnaşýar. Spiritli içgileriň düzümindäki spirt bedendäki köp mukdardaky biokimiýa we fiziologiýa hadysalaryna oňaýsyz täsir edýär. Spiritli içgirişleri köp kabul edýän adamlaryň keselli çagalary dünýä inýär.

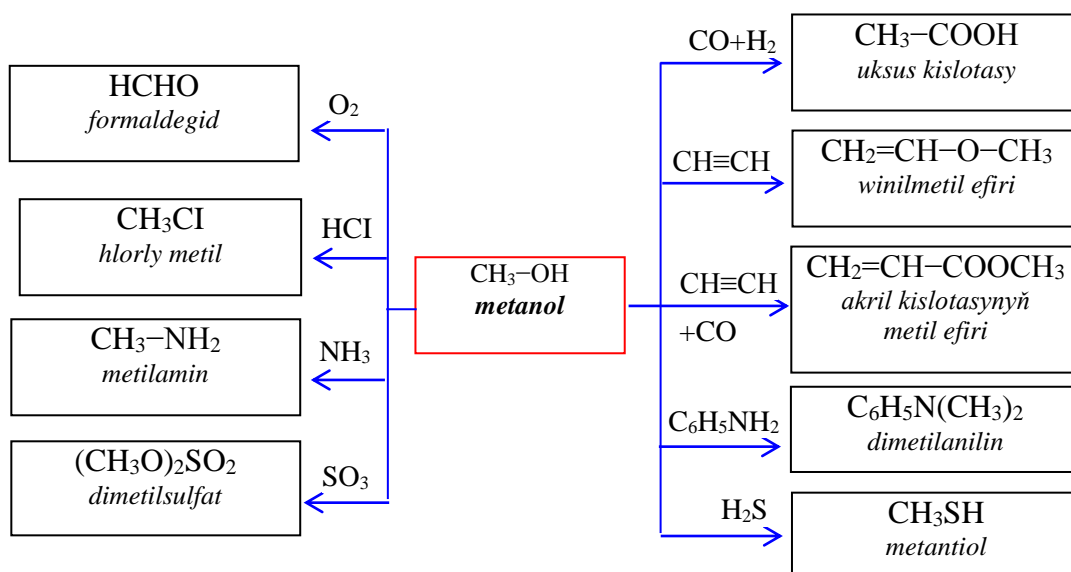
Propanol-2 (izopropil spirti) metanolyň we etanolyň deregine erediji hökmünde ulanylýar. Onuň köp mukdary senagatda aseton almakda peýdalanylýar.

Butanol-1 (C_4H_9OH) lak-boýag önümçiliginde erediji bolup hyzmat edýär.

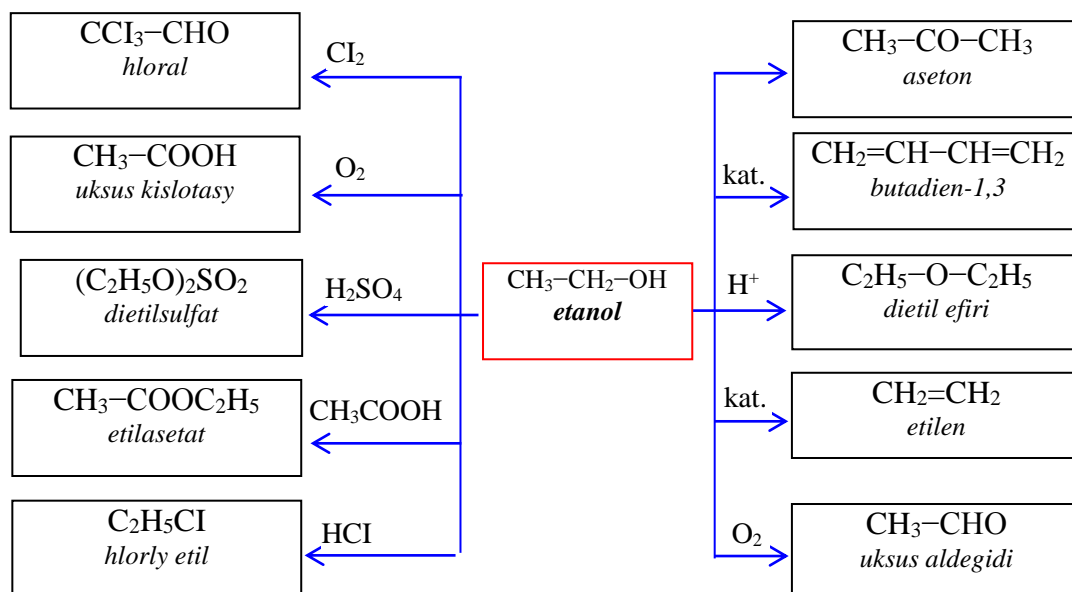
Pentanol-1 ($C_5H_{11}OH$) çylşyrymly efirleri almak üçin ulanylýar.

Spitleriň köpüsi ýakymly ysly sintetik çylşyrymly efirleri almak üçin ulanylýar.

Çyzgy 4. Metanolyň ulanylýan ýerleri.



Çyzgy 5. Etanolyň ulanylýan ýerleri.



Ýokary spirtler. Molekulalarynda ondan köp uglerod atomyny saklaýan spirtler *ýokary spirtlere* degişlidir. Meselem:

- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ – lauril spirti
- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ – setil spirti
- $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$ – oleil spirti
- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ – stearil spirti
- $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$ – seril spirti
- $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$ – 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.

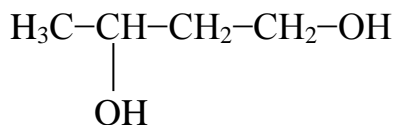
Himiki häsiýetleri boýunça ýokary spirtler adaty spirtlerden tapawutlanmaýarlar. Olar aşgar metallary bilen haýal täsirleşýärler we haýal okislenýärler.

Ýokary spirtler senagatyň dürli pudaklarynda ulanylýar. Olar esasan hem üst işjeň maddalaryň önümçiliginde ýagny, sintetiki ýuwujy serişdeleriň esasy düzüm bölegi bolan alkilsulfatlary almakda ulanylýarlar.

9.2. KÖP ATOMLY SPIRTLER

Uglewodorod radikallary bilen birnäçe gidroksil (OH-) toparyny saklaýan organiki birleşmelere köp atomly spirtler diýilýär.

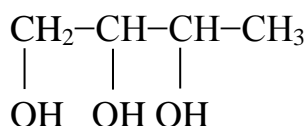
Iki atomly spirtler atlandyrylanda deňişli alkanyň adynyň yzyna **-diol** goşulmasy goşulýar, san bilen bolsa gidroksil toparlarynyň ýerleşýän ýerlerini görkezýärler:



butandiol-1,3

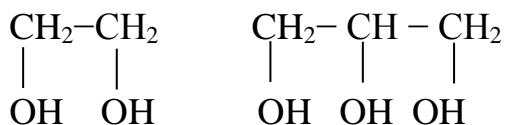
Iki atomly spirtlere *diollar* ýa-da *glikollar* hem diýilýär.

Üç atomly spirtler atlandyrylanda deňişli 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):



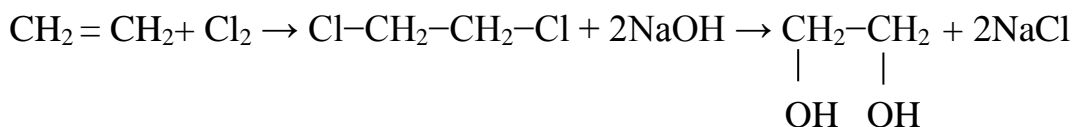
etilenglikol

gliserin

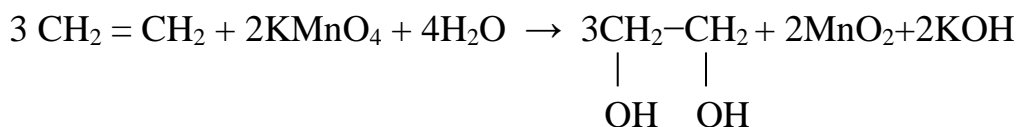
Bular süýjümtik tagamly, suwda oňat ereýän goýy suwuklykdyrlar.

ALNYŞ USULLARY. Etilenglikoly almak üçin esasy gerek çig mal etilendir. Ol aşakdaky ýaly alynýar:

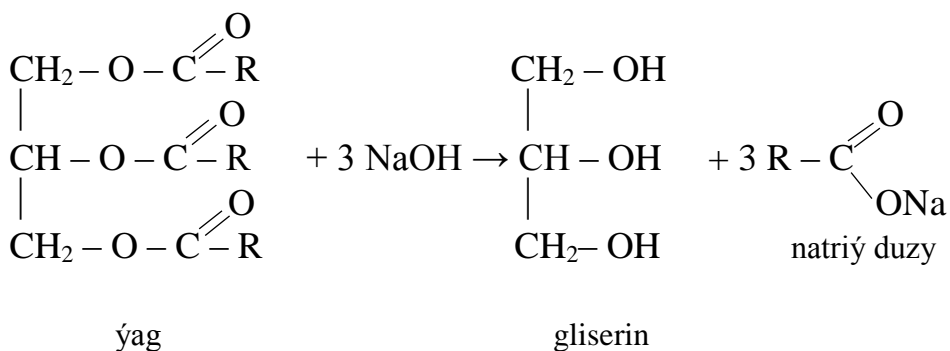
1. Etilene hlor täsir etdirip, 1,2-dihloretany alýarlar, soňra ony aşgaryň gowşadylan ergini bilen etilenglikola öwürýärler:



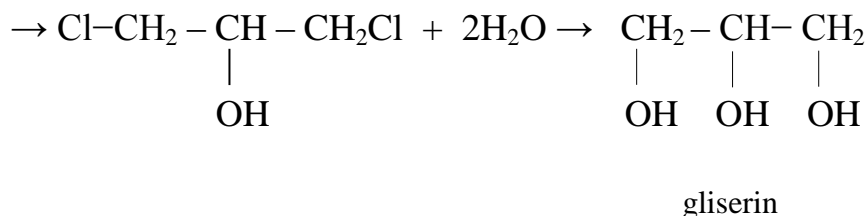
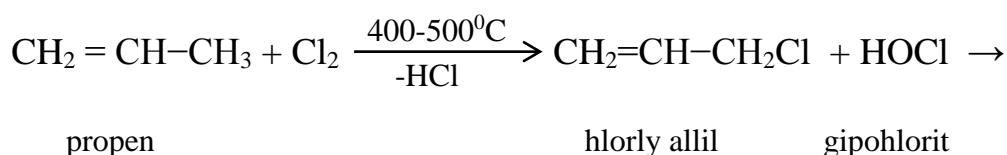
2. Etileni kaliý permanganatynyň suwly ergini bilen okislendirip, etilenglikoly alýarlar (Wagneriň reaksiýasy):



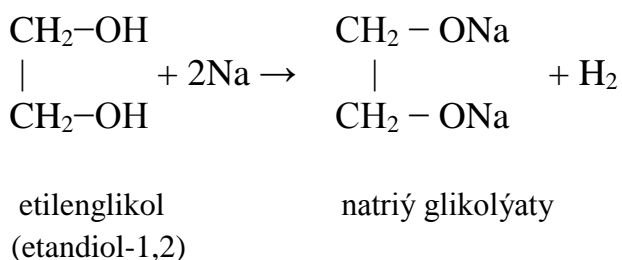
3. 1779-njy ýylda K. Şeýele ýaglary gurşun oksidiniň gatnaşmagynda aşgar bilen täsirleşdirende ilkinji gezek gliserini alýar:



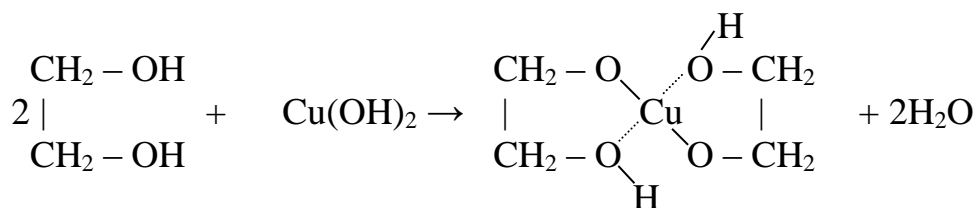
Häzirki döwürde gliseriniň belli bir bölegini ýaglardan, köp bölegini bolsa sintetik ýol bilen alýarlar:



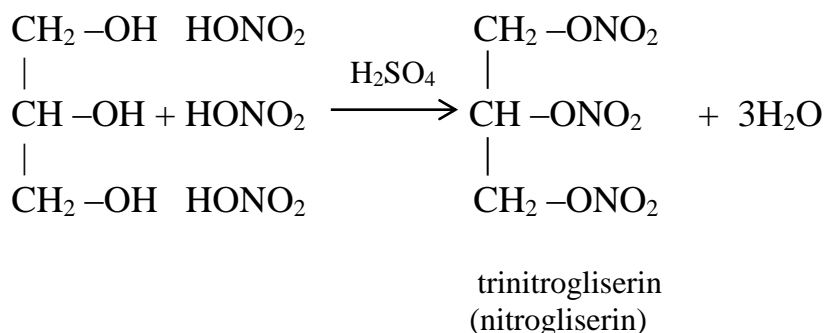
HIMIKI HÄSIÝETLERI. Iki- we üç atomly spirtleriň himiki häsiýetleri bir atomly spirtleriň esasy häsiýetleri ýalydyr. Reaksiýalara bir ýa-da iki gidroksil toparlar hem gatnaşyp bilerler. Iki gidroksil toparyň özara täsiri netijesinde köp atomly spirtler bir atomly spirtlere garanyňda güýçli kislota häsiýetini 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,



Köp atomly spirtleriň hil reaksiýasy olaryň mis (II) gidroksidi bilen täsirleşmesidir. Şonda açyk gök reňk emele gelyär. Erginiň reňki kompleks 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 nitrogliserin diýilýär):



Himiki nukdaý nazardan nitrogliseriniň atlandyrylyşy nädogry, sebäbi nitrobirleşmeler boljak bolsa, onda nitro NO₂ topar uglerod atomy bilen birleşen bolmaly.

ULANYLYŞY.

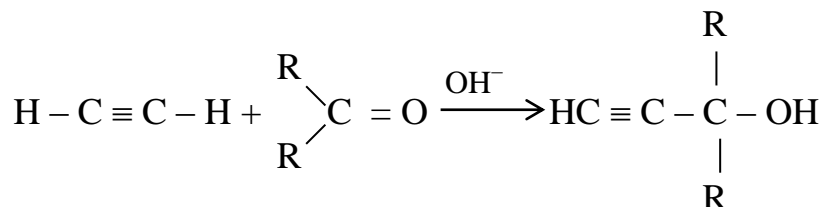
Etilenglikol - şepbeşik reňksiz suwuklyk, süýji tagamly. Zäherli. Ol senagatda köp mukdarda alynýar we esasy bölegi polimerleri (lawsan poliefiri we başgalar) almakda ulanylýar. Köp bölegi eredijileri (glikolyň ýönekeý efirleri, dioksany) almaklyga gidýär. Etilenglikolyň suwly ergini pes doňmak temperaturany berýär (−75 °C töweregi), şonuň üçin awtomobil we traktor dwigatelleri doňmaz ýaly *antifriz* ady bilen ulanylýar.

Gliserin - süýji tagamly şepbeşik 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 kosmetik 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:

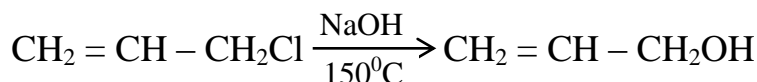


Başga käbir wekilleri tebigy efir ýaglarynyň düzüminde duş gelýärler.

Esasy wekilleri.

Allil spirti $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – reňksiz, ýakymсыз ysly suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy $96,9^\circ\text{C}$. Suw bilen garyşýar.

Senagatda hlorlyallilden alynýar:



Allil spirti senagatda sintetiki gliserini almak üçin ulanylýar.

9.4. HALKALY ALKANOLLAR

Esasy wekilleri.

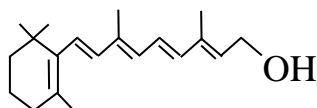
Halkalygeksanol ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$), reňksiz, kamforanyň ysly ýaly ysly kristal madda. Eremek temperaturasy 25°C , gaýnamak temperaturasy 161°C . Halkalygeksanoly senagatda fenoly gidrirläp we halkalygeksany okislendirip alýarlar.

Ol monomerleri almak üçin, meselem, kaprolaktamy öndürmek üçin ulanylýar. Oňat erediji.

Mentol (2-izopropil – 5-metilhalkalygeksanol). Ol narpyz ysly, reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 43°C . Narpyzyň ýagyndan alýarlar.

Mentoly azyk we derman senagatynda hem-de parfýumeriýada ulanylýarlar.

Retinol (vitamin A_1 , 3,7-dimetil – 9-(2,6,6-trimetil – 1 –halkalygeksenil) – nonatetraen – 2,4,6,8-ol-1). Ol sary kristal madda, eremek temperaturasy 64°C .

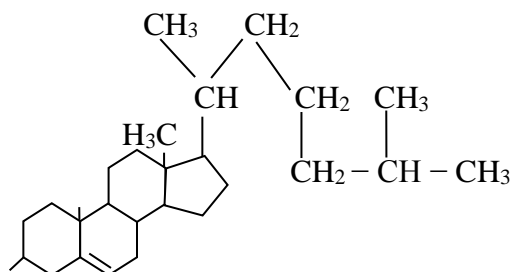


Ony deňiz balyklarynyň we haýwanlarynyň bagryndan alýarlar. Sintetiki alnys usullary hem mälimdir.

Witamin A₁ adamyň boýunyň ösüşinde gerek maddalaryň biri. Göz görejiniň ýagtylyk duýşunda aýratyn ähmiýeti bardyr.

Lukmançylykda we maldarçylykda giňden ulanylýar.

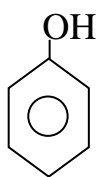
Holesterin. Eremek temperaturasy 149⁰C.



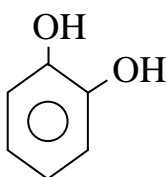
Ilkinji gezek öt daşlaryndan bölünip alnan. Adam we haýwan ganynda hem-de öýjüklerinde saklanýar. Holesterin we onuň önümleriniň gan damarlarynyň diwarjagazlarynda ýygnanmagy ateroskleroz keseli bilen baglydyr.

9.5. FENOLLAR

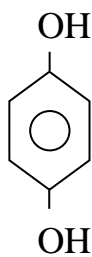
Benzol halka bilen bir ýa-da birnäçe gidroksil toparyň göni birleşmeginden emele gelen aromatiki uglewodorodyň önümlerine fenollar diýilýär. Fenollar hem spirtler ýaly bir atomly we köp atomly bolup biler. Meselem,



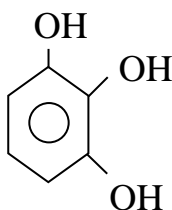
fenol
(gidroksibenzol)



pirokatehin
(1,2-digidroksibenzol)

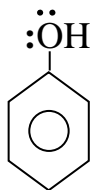


gidrohinon
(1,4-digidroksibenzol)



pirogallol
(1,2,3-trigidroksibenzol)

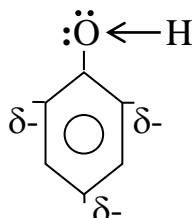
Fenollar toparynyň ilkinji we ýönekeý wekili fenoldyr – C_6H_5OH ýa-da:



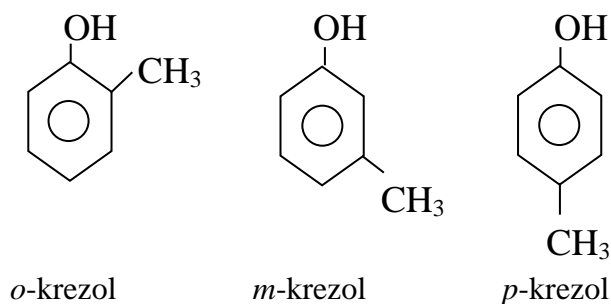
Fenolyň gurluşynda kislorod atomyndaky iki jübüt elektronyň bir jübüti benzol halkanyň p-elektron ulgamyna tarap çekilýär (OH toparyň $+M$ -effekti). Ol bolsa iki effekte getirýär:

1. Benzol halkada elektron dykzlyk artýar, özi hem OH topara görä, elektron dykzlygyň köp bölegi *orto*-we *para*-ýagdaýlarda ýygnaýar.

2. Kislorod atomynda bolsa, tersine, elektron dykzlyk 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):

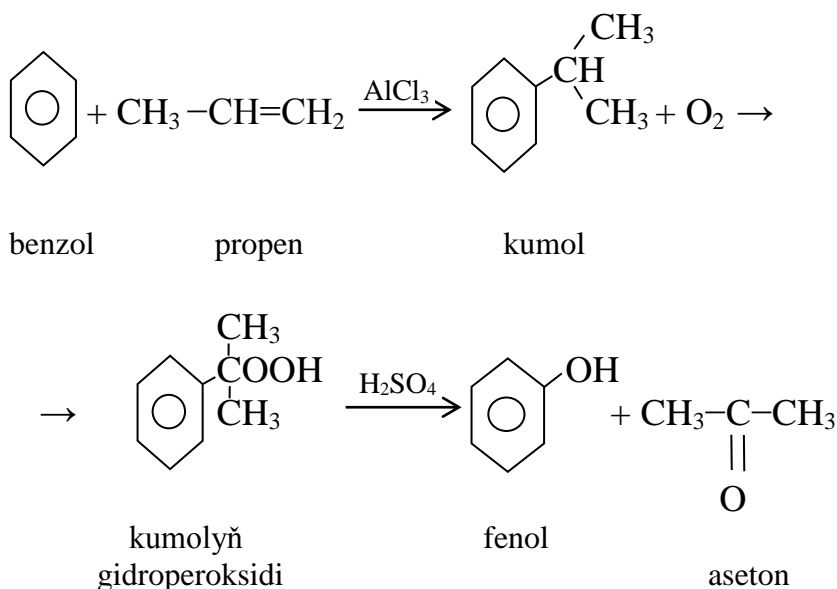


FIZIKI HÄSIÝETLERI. Fenollar otag temperaturasynda kristallik maddalardyr (meta-krezol suwuklyk). Olaryň özboluşly yslyry bardyr. Sowuk suwda kyn, emma gyzgyn suwda, esasan hem aşgarlaryň suwly erginlerinde oňat ereýärler. Fenollar berk wodorod baglanyşygyny emele getirýärler, şonuň üçin hem ýokary gaýnamak we eremek temperaturalara eýedirler. Meselem, fenol reňksiz kristal madda bolup, gaýnamak temperaturasy $182^{\circ}C$, eremek temperaturasy bolsa $41^{\circ}C$ -dyr.

Wagtyň geçmegi bilen kristallar gyzarýarlar we garalýarlar. Fenol zäherlidir!

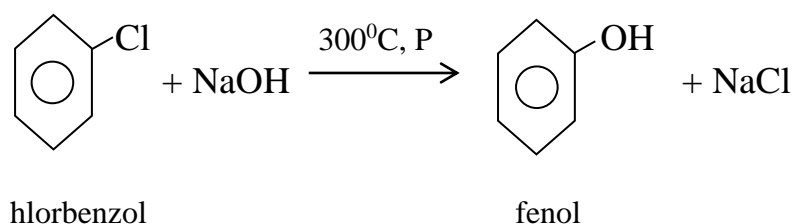
ALNYŞ USULLARY. Fenol senagatda köp mukdarda alynýar. Dünýä ýüzünde her ýylda 1,5-2 mln. tonna fenol alynýar. Alynýan fenolyň mukdarynyň 90% sintetiki ýol bilen, diňe 10% -ti daş kömürden alynýar. Sintetik alnyşyň 50% -ni kumol usuly (Udris-Sergeýewiň usuly) boýunça alýarlar

1. 1942-nji ýylda R.Ý. Udris we P.G. Sergeýew kumolyň (izopropilbenzolyň) gidroperoksidini kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, dargadanlarynda fenol we aseton alypdyrlar. Şu usul boýunça fenolyň alnyşynyň doly deňlemesini şeýle ýazyp bolar:

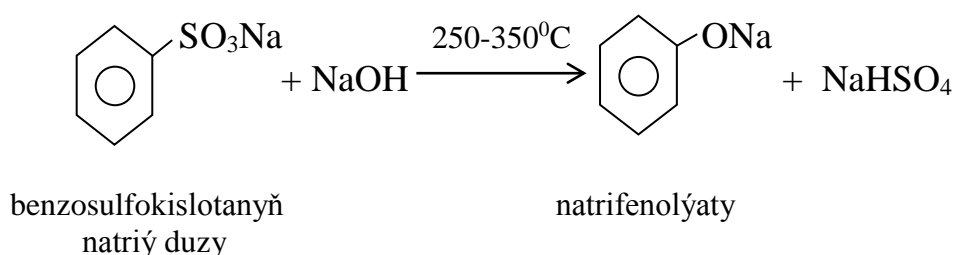


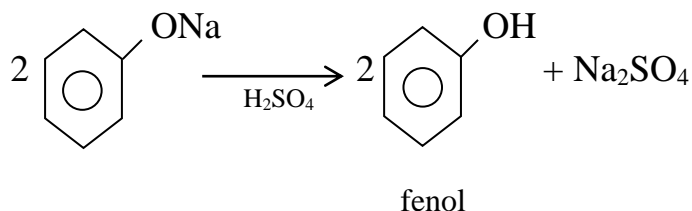
Şu usulyň amatly tarapy senagat möçberinde iki sany gerekli önümiň-fenolyň we asetonyň alynmagydyr.

2. Galogenbenzollardan alnyşy. Ýokary temperaturada we basyşda hlorbenzol natriý gidroksidi bilen täsirleşmä girip, fenoly emele getirýär:



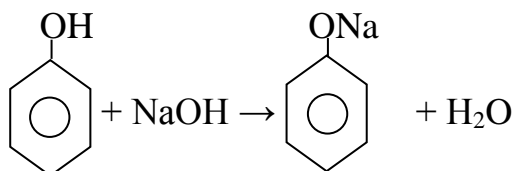
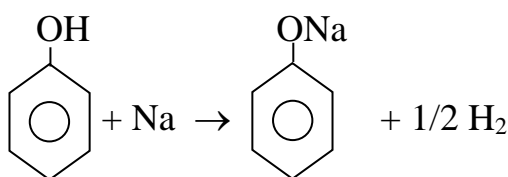
3. Aromatiki sulfokislotalardan alnyşy. Arensulfokislotalaryň duzlary aşgar bilen gyzdyrylanda ilki fenolýatlar emele gelýär, soňra olary güýçli kislotalar bilen işläp fenol alýarlar.





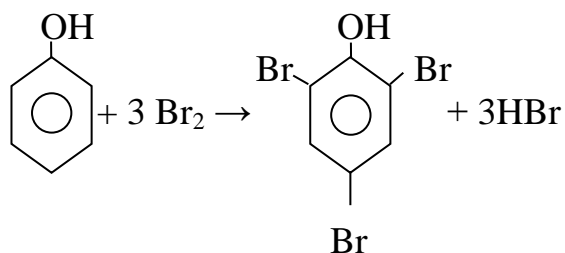
HIMIKI HÄSIÝETLERI.

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 ýeňil geçýär. Sebäbi OH-topar *orto*- we *para*- ugrukduýjydyr.

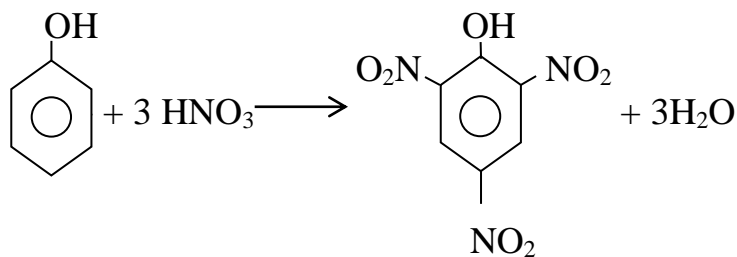
Meselem, fenola brom suwy täsir etdirilende wodorodyň üç atomynyň deregine brom oturýar we çökündi görnüşinde 2,4,6 -tribromfenol emele gelýär.



2,4,6 -tribromfenol

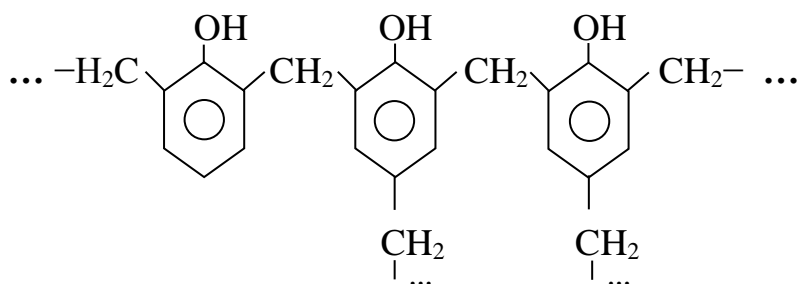
Bu reaksiýa fenol üçin hil reaksiýasydyr.

3. Fenol konsentrlenen azot kislotasy bilen nitirlenende wodorod atomlarynyň üçüsiniň deregine nitrotopar ($-\text{NO}_2$) oturýar we 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislotasy) emele gelýär:

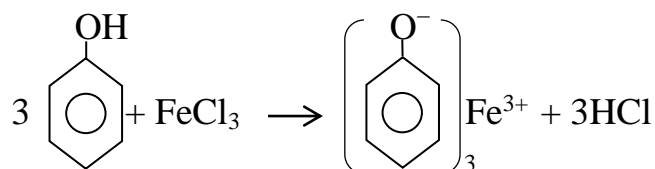


2,4,6-trinitrofenol

4. Fenolyň senagat ähmiýetli himiki häsiýetleriniň biri, kislotalaryň ýa-da esaslaryň katalizatorlyk etmegindäki formaldegid bilen täsirleşmesidir. Reaksiýanyň netijesinde 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 sintetik süýüm almak üçin gerek.

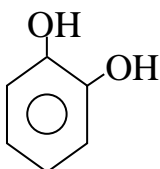
Fenolformaldegid smolalaryny ağaç ununa, asbeste, ak toýuna (kaolin) we ş.m. goşup dürli görnüşdäki plastmassalary alýarlar. Asbest goşulanda himiki gurallary ýasamak üçin gerek bolan himiki taýdan durnukly önümler alynýar. Fenolformaldegid smoladan alynýan plastmassalar özüniň berkligi, himiki durnuklylygy, 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 howpludyr. Şonuň üçin olaryň önümçiliginde ol maddalardan daşky gurşawy goramak üçin ýörite gurallary ulanýarlar. Ýörite

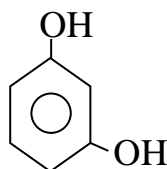
gurallaryň kömegi bilen fenolyň galyndylaryny ýygnaýyş aýyryýarlar, fenol saklaýan goşmaça senagat önümlerini katalitiki okislendirýärler, ulanylan suwy ozon bilen gaýtadan işleýärler. Häzirki döwürde alymlar, daşky gurşawy goramak üçin beýleki usullary hem işläp düzýärler.

9.6. ARENDIOLLAR WE ARENTRIOLLAR

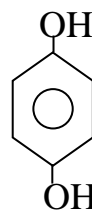
Fenollar alifatiki spirtler ýaly iki-, üç atomly bolup bilýärler. Mysal üçin:



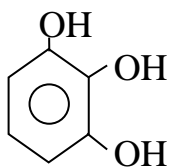
pirokatehin
(1,2-digidroksibenzol)



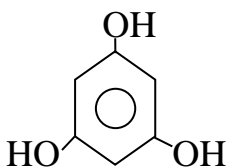
rezorsin
(1,3-digidroksibenzol)



gidrohinon
(1,4-digidroksibenzol)



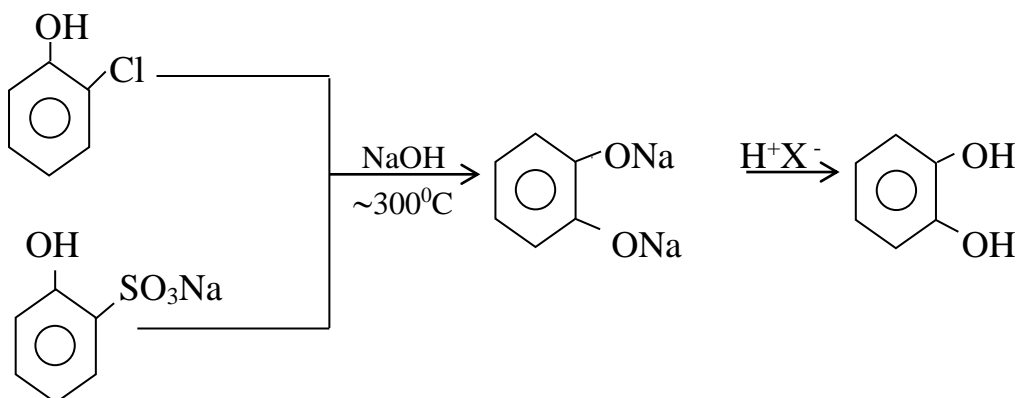
pirogallol
(1,2,3-trigidroksibenzol)



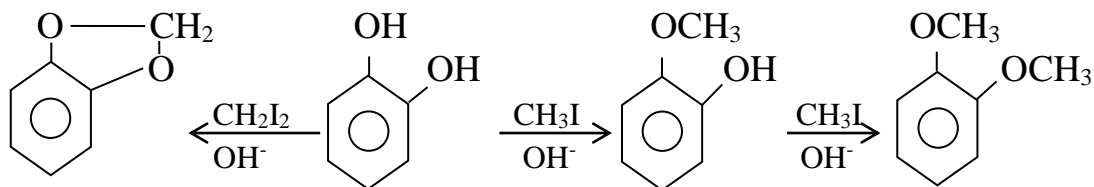
floroglýusin
(1,3,5-trigidroksibenzol)

ESASY WEKILLERI.

Pirokehin. Ilkinji gezek pirokehini käbir tebigy smolalary gyzdyryp alypdyrlar. Pirokehini sintetiki o-hlorfenoldan ýa-da o-fenolsulfon kislotasyndan we aşgarlardan 300°C temperaturada alyp bolýar:



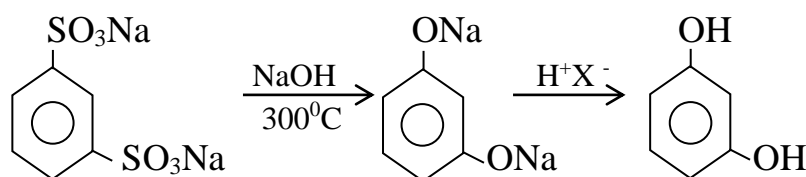
Pirokehin ýeňil okislendýär we ýönekeý efirleri, şol sanda ýapyk zynjyrlary hem emele getirýär:



Pirokatehin fenoldan ýeňil okislenýär. Benzol halkada elektrofil oruntutma (galogenirleme, nitrirleme we ş.m.) reaksiýasy ýeňil geçýär.

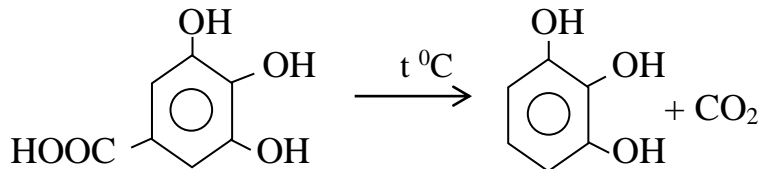
Pirokatehini dürli sintezler üçin ulanýarlar. Fotosurat çykarmakda güýçli gaýtaryjy hökmünde, käbir metallary (Ti, Mo, W, Fe, Ge) kalorimetriki kesgitlemek üçin analitiki reagent hökmünde ulanylýar.

Rezorsin. Rezorsini *m*-benzoldisulfon kislotasyndan alýarlar:



Rezorsin örän ýeňil alkilirlenýär, asilirlenýär, nitrirlenýär. Emele gelen önümler boýaglar, antiseptikler, antioksidantlar, partlaýjy maddalar hökmünde ulanylýar.

Pirogallol. Pirogalloly gall kislotasyny gyzdyryp alýarlar. Gall kislotasyny bolsa öz gezeginde ösümlük önümlerinden (taninlerden) alýarlar:



Pirogalloly şeýle usul bilen ilkinji gezek 1786-njy ýylda K.Şeýele alypdyr. Pirogallol aşgar gurşawda örän ýeňil okislenýär, onuň erginleri howanyň kislorodyny özüne siňdirýär. Şonuň üçin ony gaz garyndysyndaky kislorody baglaşdyryp aýyrmakda ulanýarlar.

X BÖLÜM

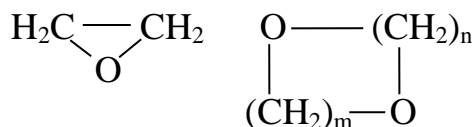
ÝÖNEKEÝ EFIRLER

Spiritleriň, fenollaryň gidroksil toparyndaky wodorodynyň deregine uglewodorod radikalyny tutduran önümlerden ýönekeý efirler emele gelýär. Umuman alnanda ýönekeý efirler iki topara bölünýär, ýagny ROR (R-ler meňzeş) – arassa ýönekeý efirler we ROR^I (R we R^I dürli) – garyndyly ýönekeý efirler.

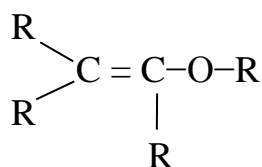
Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä ýönekeý efirler aşakdaky toparlara bölünýär:

1. Dialkil efirler: $R-O-R$ $R=\text{Alkil}$.

2. Halkaly efirler:



3. Winil we diwinil efirler:



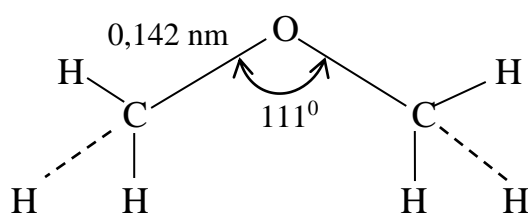
4. Alkilaril efirler: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{R}$ $\text{R}=\text{alkil}$

5. Diaril efirler: $\text{Ar} - \text{O} - \text{Ar}$

6. Alkilalkinil efirler: $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{O} - \text{R}^I$

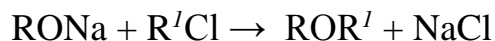
10.1. DIALKIL EFIRLER

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Dimetil efirden (gaýn. temp. - 23,7°C) beýleki ýönekeý efirler özboluşly ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Değişli alkanollara garanynda 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 değişli alkanollara garanda dipol momentleri-de pesdir ($\mu=1,2-1,3$ D). COC-nyň walent burçlary tetraedre ýakyn bolup, 109-112° deňdir.

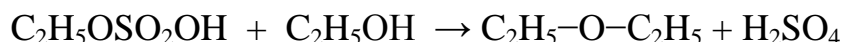
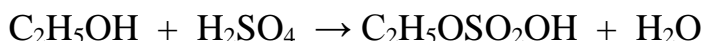


ALNYŞ USULLARY.

1. Wilýamsonyň usuly boýunça galogenli alkanlar bilen natriý alkogolyatyny alkilirläp ýönekeý efirleri alyp bolýar:

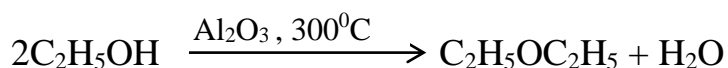


2. Alkanollara artyk alnan kükürt kislotasyny täsir etdirip, emele gelen kükürt kislotasynyň alkil önümlerini 140°C-de gyzdyryp, soňra oňa spirtiň täze mukdaryny goşup garyndydan efiri kowgy edýärler. Şeýle usul bilen etil spirtinden dietilefirini alýarlar (şonuň üçin hem oňa kükürt efiri diýilýär):

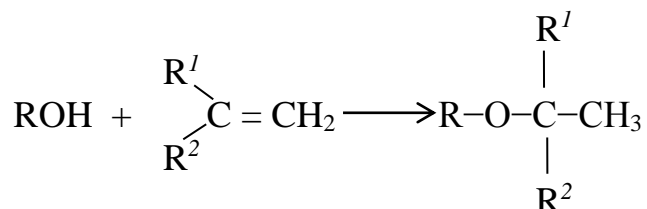


Wilýamson şu reaksiýanyň ikinji basgançagynda başga spirt ulanyp garyndyly efir alypdyr.

3. 375°C-ä çenli gyzdyrylan Al_2O_3 -iň üstünden etanol goýberlende etilen (C_2H_4) we suw emele gelýär. Eger Al_2O_3 -i 300°C gyzdyrsaň, onda ýönekeý efir alynýar:



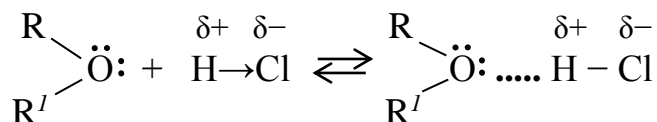
4. Senagatda alkanollary alkilirmek üçin kislotalaryň gatnaşmagynda alkenler ulanylýar:



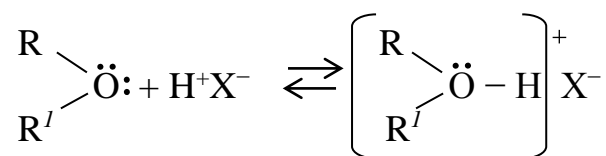
HIMIKI HÄSIÝETLERI. Ýönekeý efirleriň himiki häsiýetlerini üç topara bölüp bolýar:

1. Kislorod atomynda geçýän reaksiýalar;
2. α -Uglerod atomynda geçýän reaksiýalar;
3. C—O baglanyşygyň üzülmegi bilen geçýän reaksiýalar;

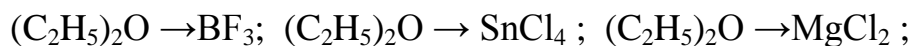
1. Kislorod atomynda geçýän reaksiýalary. Ýönekeý efirler kislotalar, şol sanda Lýuisiň kislotalary bilen birleşme önümlerini emele getirýärler. Wodorod baglanyşygy esasynda emele gelýän birleşme önümleri-de mälindir:



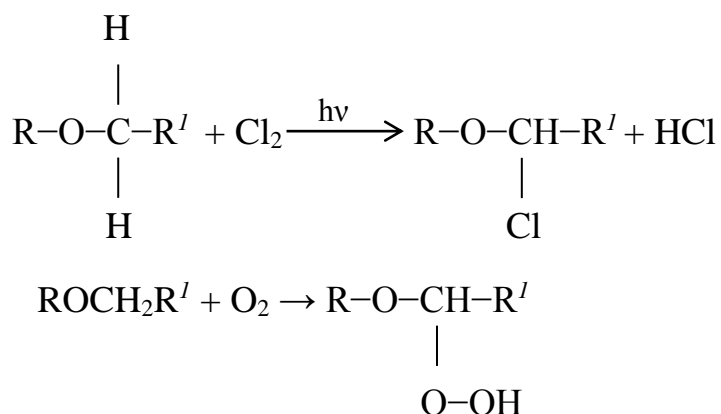
Güýçli kislotalar bilen protonirlenme bolýar we dialkiloksoniý kationlary emele gelýär:



Lýusiň kislotalary bilen durnukly birleşme önümlerini (efiratlary) emele getirýärler, meselem:

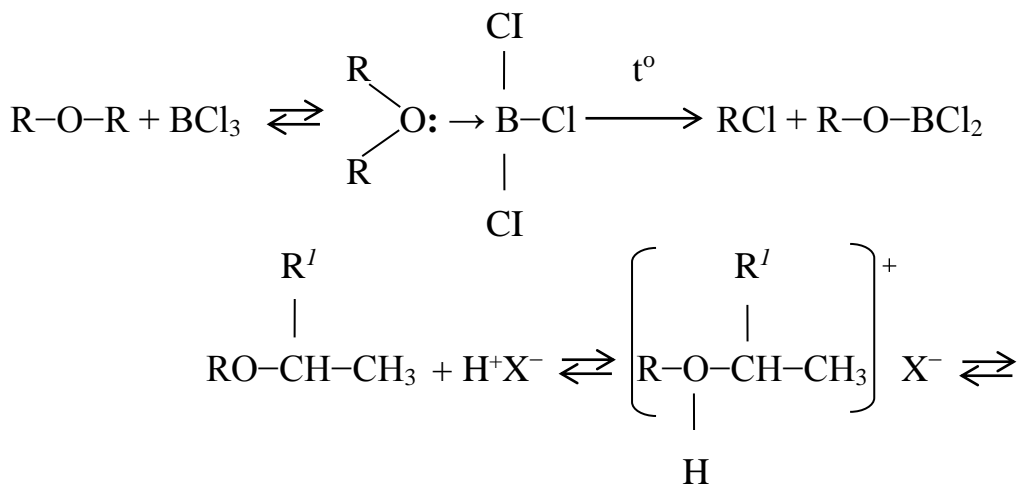


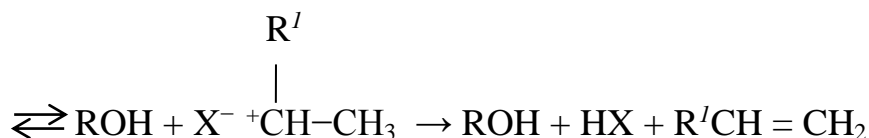
2. α -uglerod atomyndaky reaksiýalary. Ýönekeý efirler erkin radikal hlorlanma we awtookislenme reaksiýalaryna girip bilýärler. Düzgün boýunça bu täsirleşmeler ýönekeý efirleriň α -uglerod atomlarynda geçýär:



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 ýeňil däl. Ony üzmek üçin güýçli esaslar ýa-da güýçli kislotalar we ýokary temperatura talap edilýär:





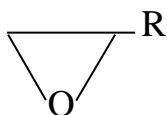
ULANYLYŞLARY.

Dietilefiri ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) dürli organiki maddalary eredýär, şonuň üçin ony erediji hökmünde ulanýarlar. Lukmançylykda ol bütinleý huşdan gideriji (narkoz) hökmünde ulanylýar.

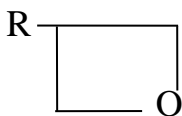
Diizopropil efiri $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ tehnikada antidetonator hökmünde benzine goşulýar.

10.2. HALKALY, WINIL, ALKILARIL, DIARIL EFIRLER

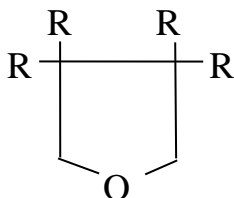
Halkaly efirler alkandiollaryň önümleridir. Olary halkanyň ululygy, kislorod atomlarynyň sany boýunça birnäçe toparlara bölýärler. Halkaly efirleriň birnäçesini geterohalkaly birleşmeleriň atlandyrylyşy ýaly atlandyrýarlar:



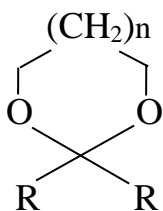
epoksidler (etilenoksidler, oksiranlar)



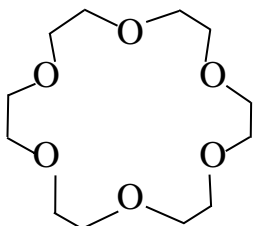
oksetanlar (trimetilenoksid)



tetrametilenoksidler (tetragidrofuranlar, oksolanlar)

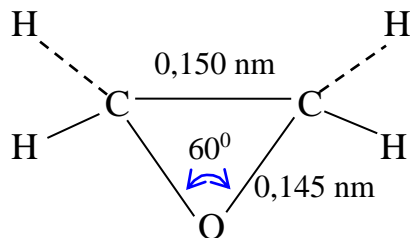


n=0, 1, 3-dioksolanlar, (1,3-doksollar)
n=1. 1, 3-dioksanlar

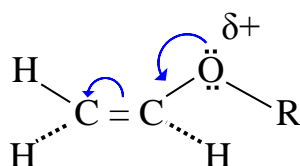


makrohalkaly efirler (*kraun*-efirler)
[18]- kraun-6.

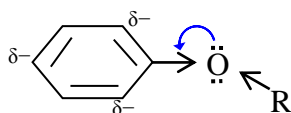
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Epoksidler gowşak ysly reňksiz gaz (etilenoksid) ýa-da suwuklyklardyr. Epoksid halkanyň dogry üçburçluga ýakyn gurluşy bar:



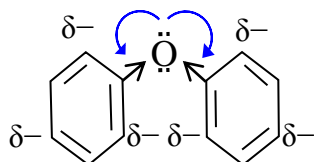
Winil efirler gowşak gyjyndyryjy ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Dialkil efirlerden tapawutlylykda, winil efirleriň molekulasynda ikili baglanyşygyň π -elektronlary we kislorod atomynyň bölünmedik jübüt elektronlary ýönekeý çatrymlaýyn ulgamy emele getirýär:



Alkilarilefirler ýakymly ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Alkoksienlerdäki alkoksi topar fenollardaky ýaly elektronodonor häsiýeti ýüze çykarýar:

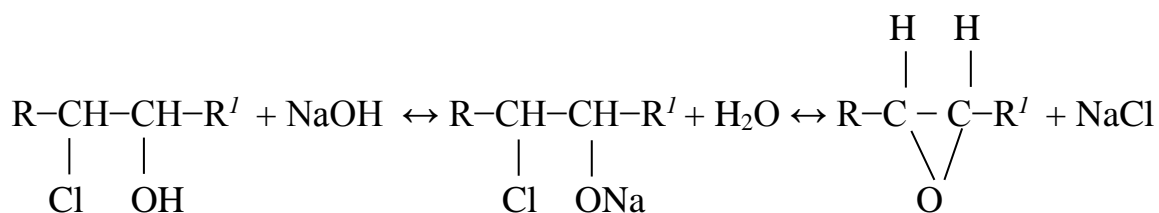


Diaril efirler gowşak ýakymly ysly we ýokary gaýnama temperaturaly, reňksiz kristal maddalardyr.

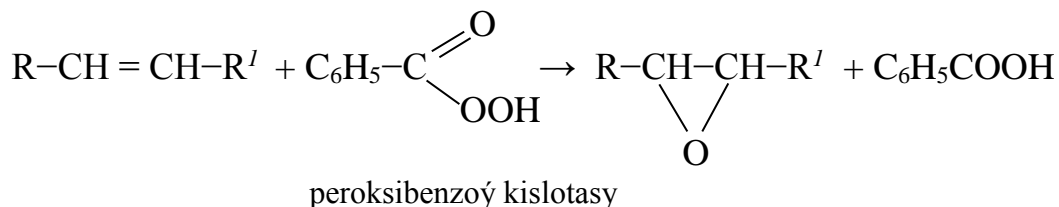


ALNYŞ USLLARY.

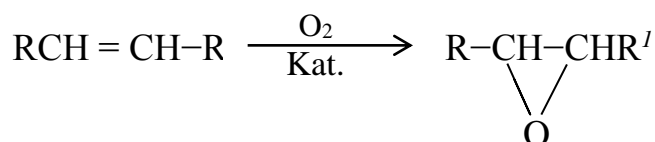
1. Epoksidleri alkanollary içki molekulýar alkilirläp we arenleri göni okislendirip alýarlar. Galogenalkanollar (galogengidrinler) güýçli esaslaryň gatnaşmagynda epoksidlere öwrülýärler:



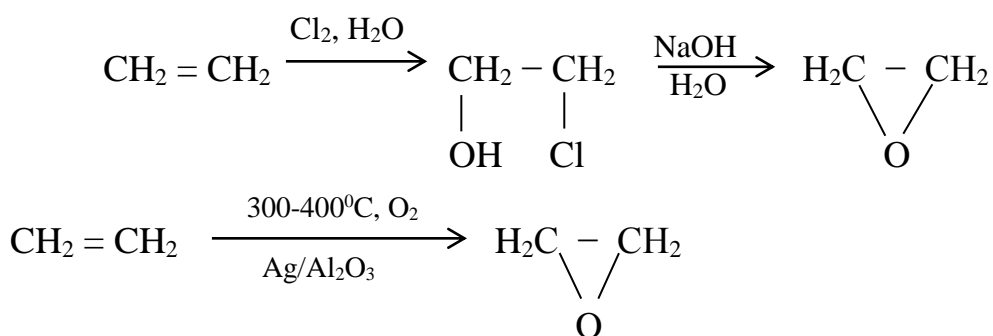
Alkenler ýeňillik bilen peroksikislotalar bilen epoksidleri emele getirýärler:



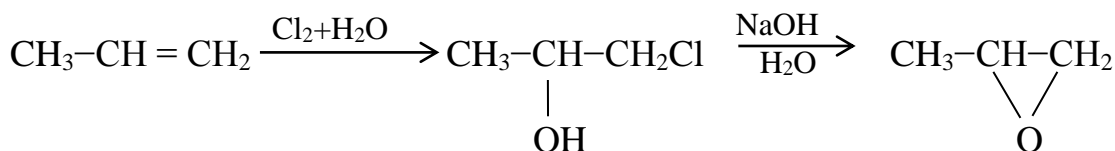
Alkenler katalizatoryň gatnaşmagynda kislorod ýa-da howa bilen täsirleşip epoksidleri emele getirýärler:



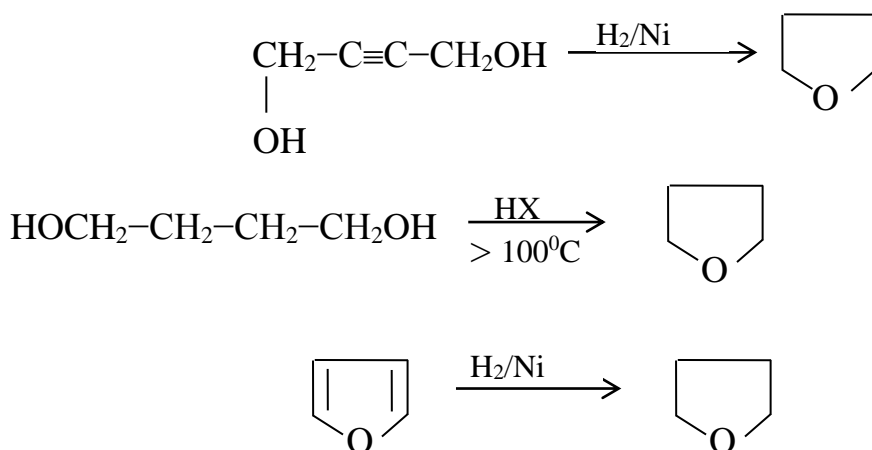
Senagat möçberinde etilenoksidi (epoksidi) hlorgidrin usuly we etileni okislendirip alýarlar. Etilenoksid ýylda $3 \cdot 10^6$ tonnadan gowrak alynýar.



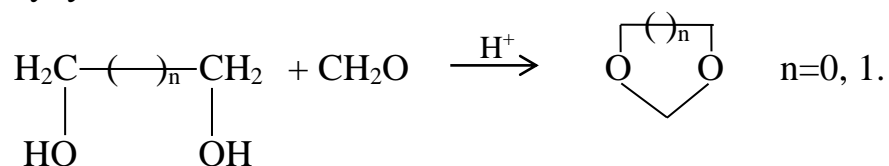
Propilenoksid hem senagat önümidir. Ony senagat möçberinde esasan propenden hlorgidrin usuly boýunça alýarlar:



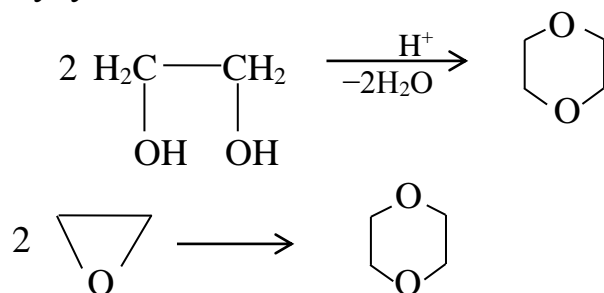
Propilenoksid ýylda $2 \cdot 10^6$ gowrak alynýar. Tetragidrofurany butindiol - 1,4-den ýa-da furany katalitiki gidrirläp alýarlar:



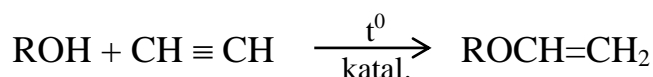
1,3-dioksosiklanlary Prinsiň reaksiýasy arkaly diollardan we aldegidlerden alynýar:



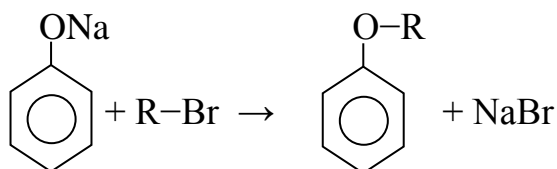
Dioksan katalizatoryň gatnaşmagynda etilenglikoldan ýa-da etilenoksiden alynýar:



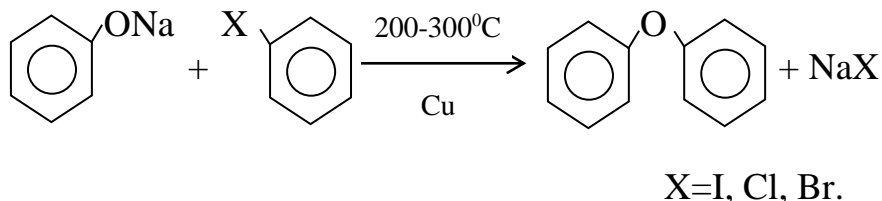
2. Winil efirleriniň esasy alnyş usuly alkinlere alkanollaryň birleşmegidir:



3. Alkilaril efirleri galogenli alkanlar ýa-da beýleki alkilirlýji reagentler bilen fenollary alkilirläp alýarlar:

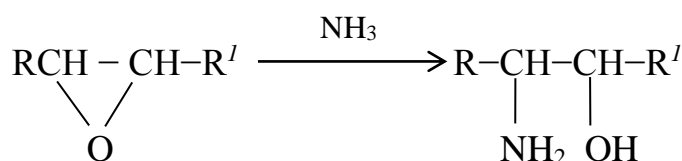
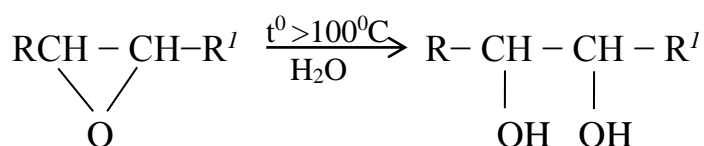


4. Fenolýatlary galogenarenler bilen arilirläp alýarlar:

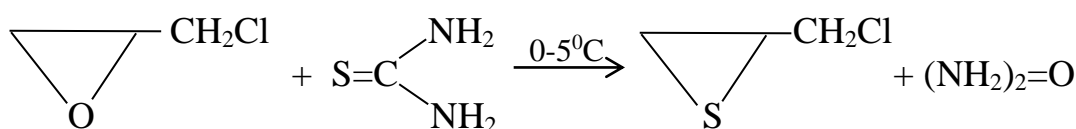


HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞLARY.

1. Epoksidlerdäki C-O baglanyşyk ýeňil 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-NH_2 , metalorganiki birleşmeler) bilen ýeňil täsirleşýär:



Kislotalaryň gatnaşmagynda epoksidleriň reaksiýa ukyplylygy has-da artýar. Epoksidlerde halka açylmazdan, geteroatom çalşyrylyp geçýän reaksiýalar hem mälimdir:

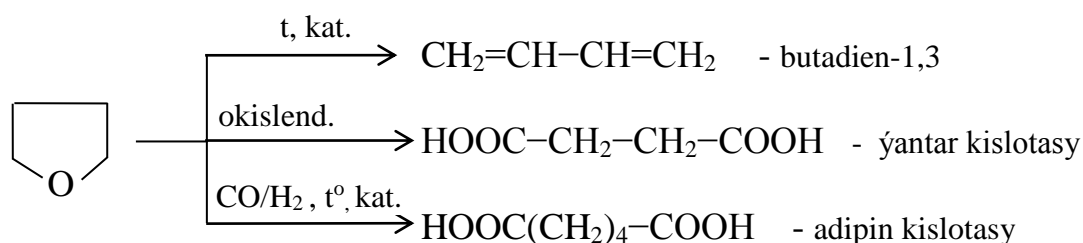


epihlorgidrin

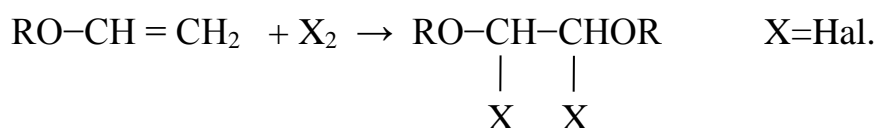
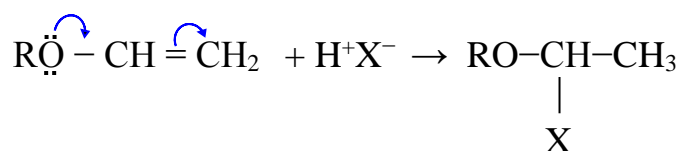
timoçewina

tioepihlorgidrin

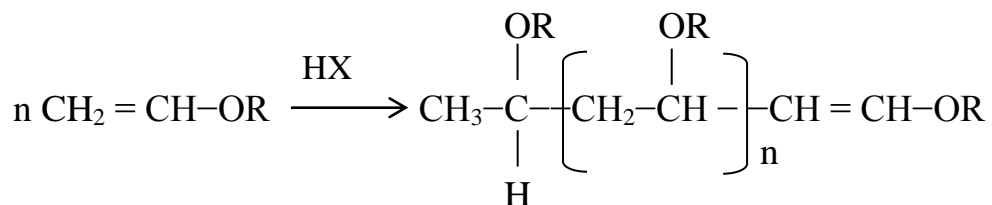
Etilenoksid we propilenoksid sintezde gymmatly eredijileri we üst-işjeň maddalary almak üçin giňden ulanylýarlar. Tetragidrofuran erediji we käbir gerekli monomerleri almak üçin başky madda hökmünde ulanylýar. Meselem:



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 ýeňil 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 galogenirlenme, nitrirlenme, sulfirlenme, alkilirlenme we asilirlenme reaksiýalary mälimdir.

Diaril efirleriň esasy wekilleriniň biri difenil efiridir. Ony senagatyň dürli pudaklarynda ýylylyk geçiriji hökmünde ulanýarlar.

XI BÖLÜM

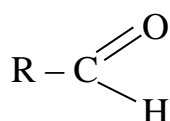
KARBONIL BİRLEŞMELER

11.1. ALDEGİDLER WE KETONLAR

Molekularynyň bir uglerod atomyndaky iki wodorod atomlarynyň deregine iki walentli kislorod atomyny tutduran uglewodorod birleşmelerine karbonil birleşmeler diýilýär.

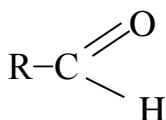
Şeýle ýol bilen >C=O karbonil topar emele gelýär.

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

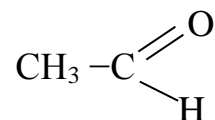
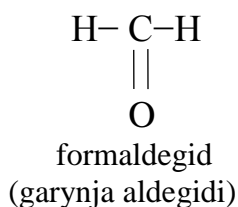


Başgaça $\text{Başgaça}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ topara **aldegid topar** diýilýär. Eger-de karbonil topar

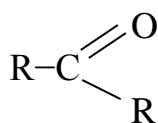
iki sany uglerod atomlary bilen birleşen bolsa, onda ketonlar emele gelýär, >C=O topara bolsa **keto topar** diýilýär. Meselem,



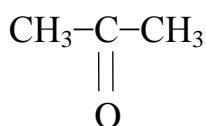
aldegidler



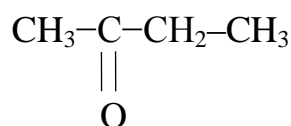
asetaldegid
(uksus aldegid)



ketonlar



aseton
(dimetilketon)



metiletilketon

Aldegid 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

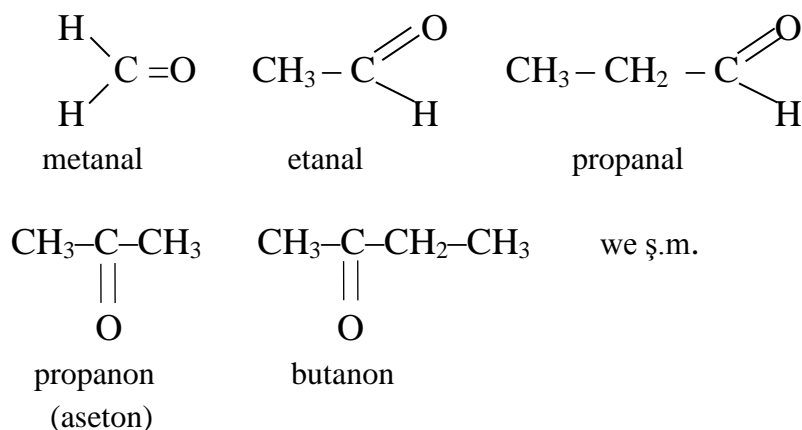
ATLANDYRYLYŞY. Karbonil birleşmeleri taryhy hem-de halkara atlandyrylyş boýunça atlandyrylar.

15-nji tablisa

Käbir aldegidleriň we ketonlaryň fiziki hemişelikleri

<i>Gurluş formulasy</i>	<i>Ady</i>	<i>Gaýn. temp., °C</i>	<i>Erem. temp., °C</i>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	formaldegid, metanal, garynja aldegid	-21	-92
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	asetaldegid, etanal, uksus aldegid	21	-123,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	propanal, propion aldegid	48,8	-81
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	butanal, ýag aldegid	75,7	-99
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	propanon-2, aseton	56,5	-95

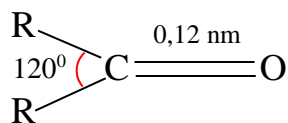
Halkara atlandyrylyş boýunça alkanlaryň atlarynyň yzyna **-al** goşulma goşup aldegidleri, **-on** goşulma goşup bolsa, ketonlary atlandyrylar. Meselem:



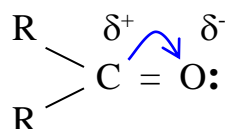
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞY. Doýan aldegidler we ketonlar özboluşly ysly suwuklyklardyr (formaldegid ýiti ysly gaz). Degişli spirlere garanynda, karbonil birleşmeleriň gaýnamak temperaturasy pesdir (15-nji tablisa).

Elektrootrisatelligi güýçli tapawutlanan iki atomdan karbonil topar emele gelýär. Baglanyşygy emele getirmäge her atomyň iki buludy gatnaşýar. Uglarod

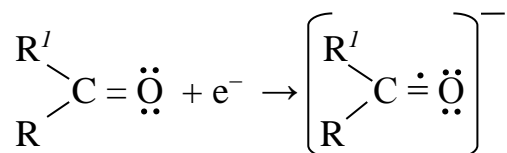
atomy sp^2 gibríd ýagdaýynda. Karbonil toparda elektron süýşmesi C–O baglanyşykdan köp. C = O baglanyşyk C – O baglanyşykdan gysga:



Elektron dykzlygyň uglerod atomyndan kislorod atomyna tarap akymy netijesinde uglerod atomy kem-käsleýin položitel, kislorod atomy bolsa kem-käsleýin otrisatel zarýadlara eýe bolýarlar:



Karbonil birleşmeler gowşak elektronodonordyrlar (alkanollar we ýönekeý efirler bilen deňeşdirilende). Şol bir wagtyň özünde elektronoakseptor häsiýeti hem ýüze çykarýarlar. Ony elektron birleşdirip görkezse bolýar:



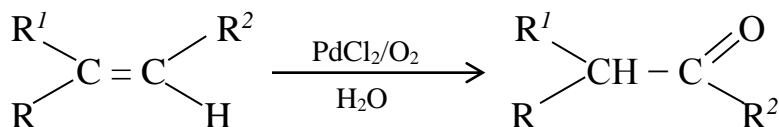
Elektronlaryň birleşmegi netijesinde anion radikal emele gelýär. Karbonil birleşmelerde anion radikal güýçli gaýtaryjylar (Na, Zn) bilen geçýän reaksiýalarda emele gelýär.

Karbonil topar güýçli polýar topar hasap edilýär. Aldegidleriň dipol momentleri $8,3 \cdot 10^{-30} \dots 8,7 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (2,5...2,6 D), ketonlaryňky bolsa $9,0 \cdot 10^{-30} \dots 9,4 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (2,7...2,8 D)-e deňdir.

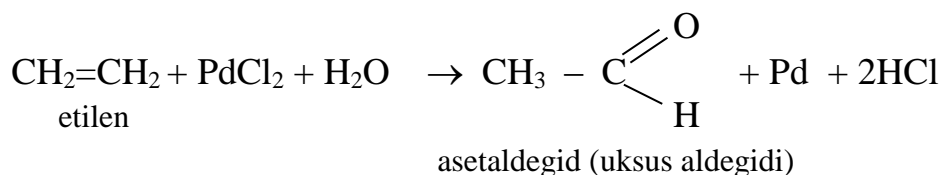
ALNYŞ USULLARY. Aldegidleri we ketonlary dürli organiki birleşmeleri okislendirip, digalogenli alkanlara, alkinlere suwy birleşdirip alyp bolýar.

1. Okislenme reaksiýalary boýunça alnyşlary.

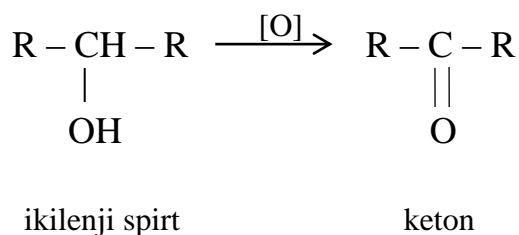
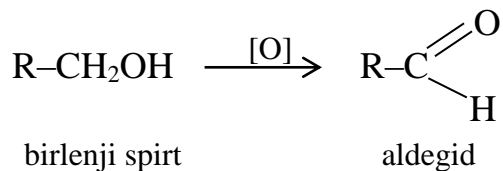
a) Palladiý duzlarynyň gatnaşmagynda alkenler suw bilen reaksiýa girip, aldegid ýa-da ketonlary emele getirýärler:



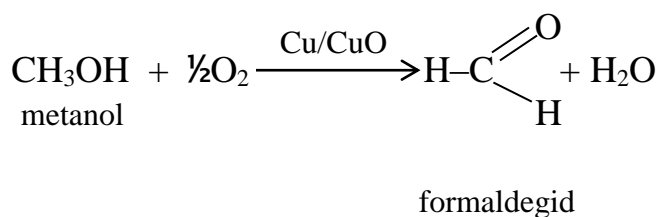
Senagatda şu usul bilen uksus aldegidini alýarlar:



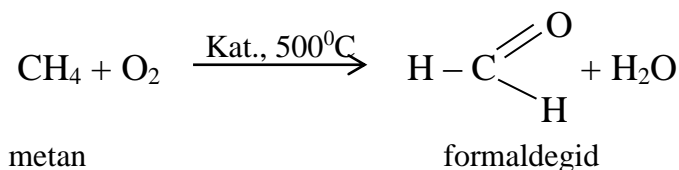
b) Birlenji we ikilenji spirtler okislenip aldegidleri we ketonlary emele getirýärler. Okislendirmäni katalizatoryň (Cu, CuO ýa-da KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 we başg.) gatnaşmagynda kislorod bilen amala aşyrýarlar. Tejribäniň netijesinde birlenji spirtler aldegidleri, ikilenji spirtler bolsa ketonlary emele getirýärler:



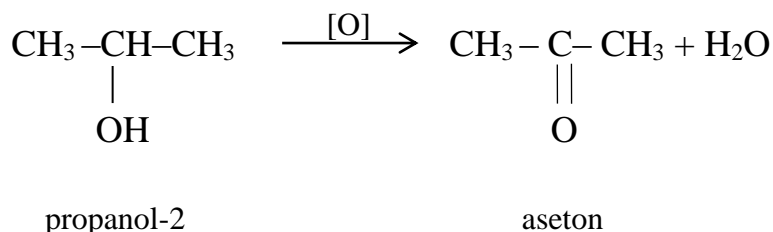
Senagatda şu usul boýunça metanoldan formaldegid alynýar.



Formaldegidi metany katalitiki okislendirip hem alýarlar.



Propanol-2-ni okislendirip aseton alýarlar.



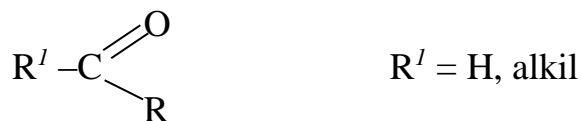
2.Digalogenli alkanlaryň we alkinleriň suwy birleşdirmegi. Bir uglerod atomynda iki sany galogen saklaýan digalogenli alkanlar aşgaryň gatnaşmagynda suwy birleşdirip durnuksyz diol (iki atomly spirt) emele getirýärler. Ol birleşmelerden suw aýrylsa aldegid we ketonlar emele gelýär:



158

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.

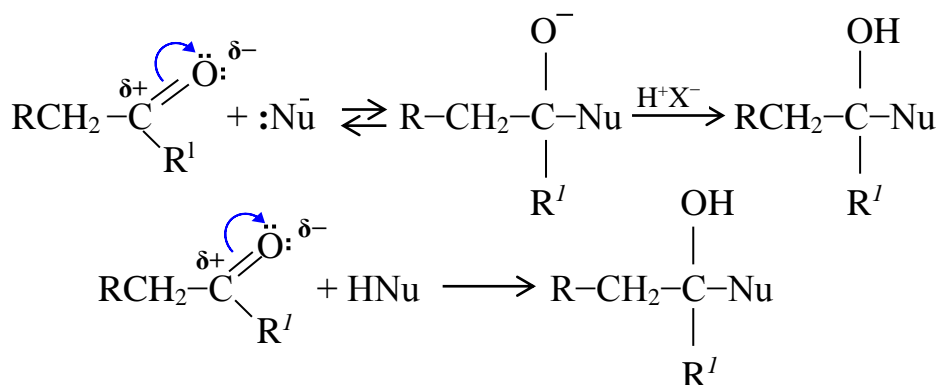


Aldegidler we ketonlar üçin häsiýetli reaksiýa birleşme reaksiýasydyr. Geçiş ýoly boýunça bu reaksiýa nukleofil birleşme reaksiýasydyr (A_N - diýlip belgilenýär).

Aldegidleriň we ketonlaryň birleşme reaksiýasyndaky işjeňlik karbonil >C=O topardaky uglerod atomynyň kem-käs položitel (σ^+) zarýadynyň ululygy bilen kesgitlenýär. >C=O topar bilen baglanşan

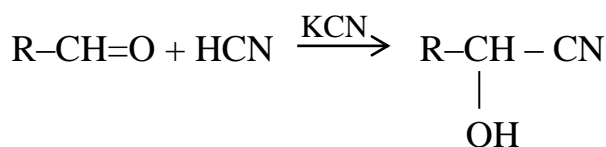
elektrodonor oruntutujylar σ^+ zarýady azaldýarlar. Ketonlarda şeýle hili elektrodonor toparlar iki sany, şonuň üçin olaryň täsirleşme ukyplylygy aldegidleriňkiden pesdir. Aldegidleriň iň işjeňi formaldegiddir.

Nukleofil reagentler bilen karbonil toparyň reaksiýalary. Aldegid we ketonlardaky karbonil topara nukleofil reagentler ýeňillik 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 esasyalaryna seredip geçeliň:

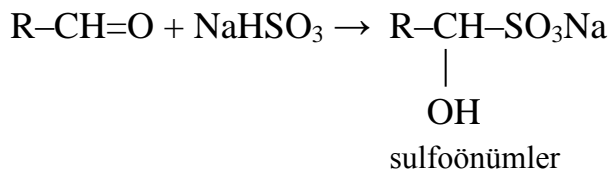
1. Sianlywodorodyň birleşmegi.



oksinitriller

Emele gelen birleşmelerde bir uglerod atomy artýar. Şonuň üçin şeýle reaksiýalary uglerod zynjyryny uzaltmak üçin ulanýarlar.

2.Gidrosulfitleriň birleşmegi.



3.Grinyaryň reaksiwiniň birleşmegi. Organiki sintezler amala aşyrylanda, metalorganiki birleşmeleriň biri bolan Grinyaryň reaksiwi ulanylýar. Galogenli alkanyň dietilefirindäki ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$) erginine magniý owuntgysy atylanda ekzotermiki reaksiýa geçip, Grinyaryň reaksiwi emele gelýär. Bu reaksiýany açan fransuz himigi W.Grinyardyr (1901-1905-nji ýyllar).



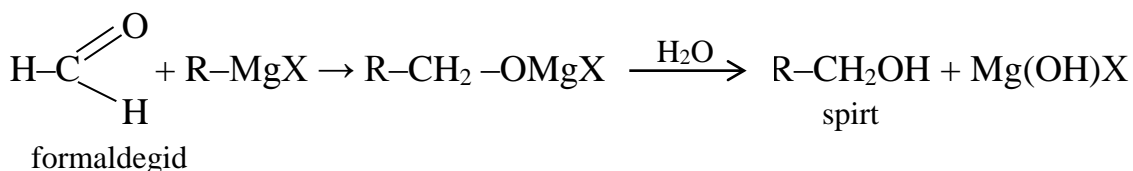
galogenalkan

alkilmagniýgalogen

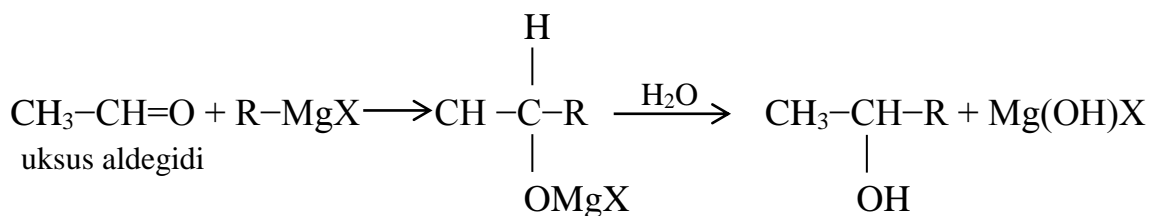
R – alkil ýa-da aril

X – galogen

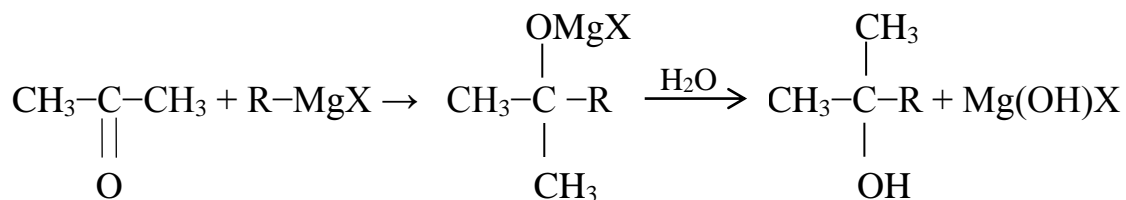
Grinyaryň reaksiwi bilen formaldegid reaksiýa girip, islendik birlenji (metanoldan başga) spirtleri emele getirýärler. Spirt almak üçin Grinyaryň reaksiwiniň birleşme önümini suw bilen gidroliz edýärler:



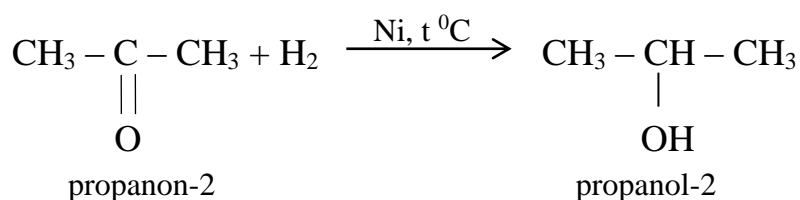
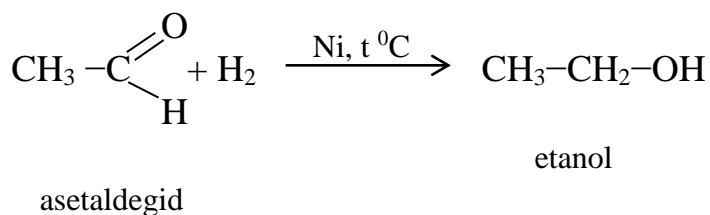
Beýleki aldegidlerden ikilenji spirtler emele gelýär:



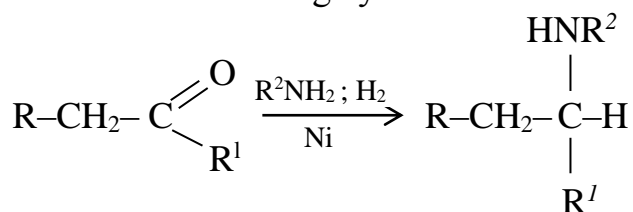
Ketonlardan bu reaksiýada üçülenji spirtler emele gelýär:



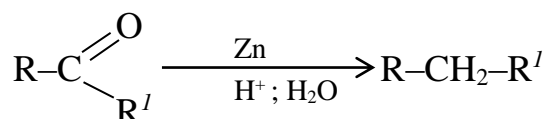
4. Wodorodyň birleşmegi (gaýtarylma). Aldegidler katalizatoryň gatnaşmagynda wodorody birleşdirip birlenji, ketonlar bolsa ikilenji spirtleri emele getirýärler. Meselem:



Ammiagyň ýa-da aminleriň gatnaşmagynda karbonil birleşmeler gidrirlenende aminler emele gelýär:



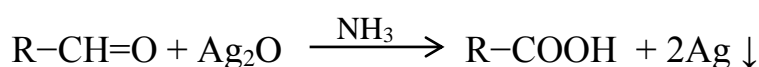
Karbonil birleşmeler suwly gurşawda işjeň metallar (Zn, Mg) bilen hem gaýtarylýarlar. Turşy gurşawda, sinkiň gatnaşmagynda karbonil birleşmeler gaýtarylyp, esasan, uglewodorodlary emele getirýärler (Klemenseniň usuly):



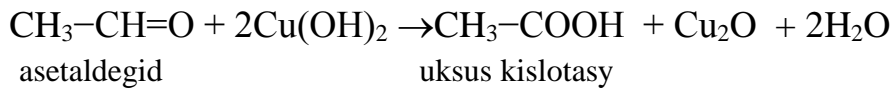
5. Okislenme reaksiýalary. Aldegid we ketonlaryň ýene bir mahsus reaksiýasy okislenmedir. Aldegidler spirtlere garanda ýeňil okislenýärler we deňişli karbon kislotalaryny emele getirýärler.

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 gyzdýrylanda gyzyň reňkli mis (I) oksidine dargaýar:

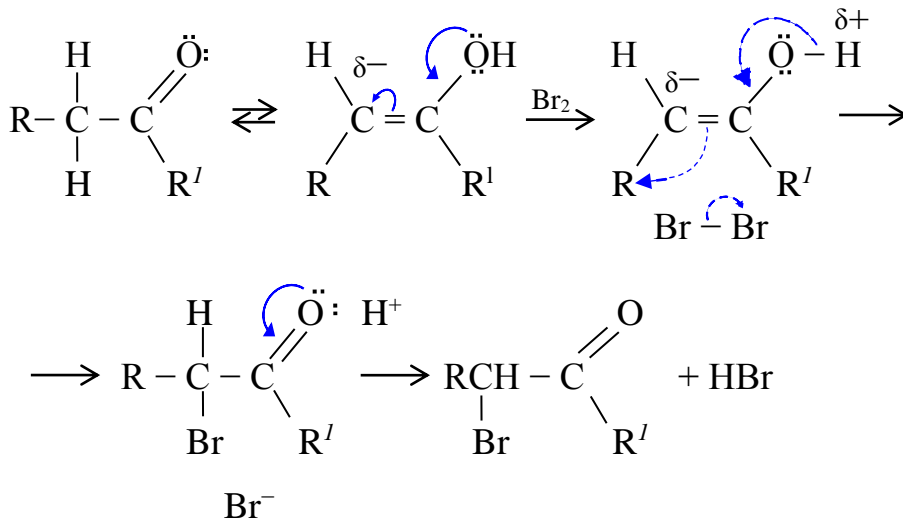


Şu reaksiya we kükürş aýna reaksiýasy *aldegidler üçin hil reaksiýalary* bolup hyzmat edýär.

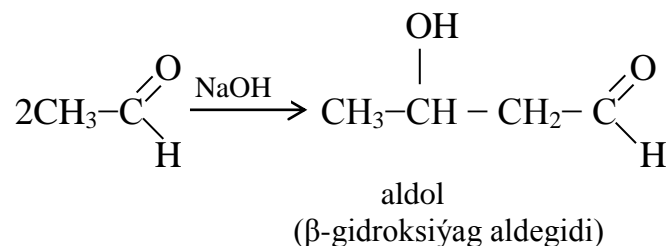
6. α -uglerod atomlarynyň reaksiýalary.

Karbonil birleşmelerin hareketjeñ α -wodorod atomlary oruntutma reaksiýalaryna girip bilýär. Bu reaksiýa karbonil birleşmäniñ aniony ýa-da ýenol görnüşi boýunça geçýär. Şeýle reaksiýalara nitratlar bilen nitrirleme, aldol kondensasiýa we ş.m. degişlidir.

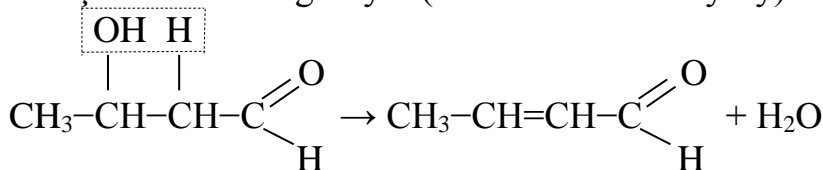
a)Galogenirləmə. Galogenirləmə reaksiyasına misal edip bromlamany görkezmək bilər:



b) Aldol kondensasiýasy. Hereketjeň α -wodorod atomly alifatiki aldegidler (formaldegidden başgasy) aldol kondensasiýasyna sezewar bolýarlar, netijede β -gidroksikarbonil birleşmeler (aldegido-spirit) 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 görüpdür:



Aldol birleşmesiniň önümi suwuň molekulasyňy aýryp, doýmadyk birleşmeleri emele getirýär (kroton kondensasiýasy):

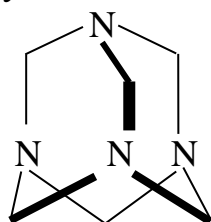


kroton aldegi

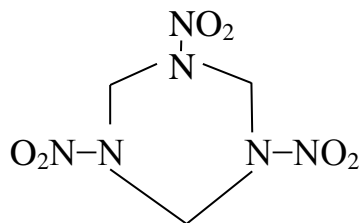
$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}^+\text{X}^- + \text{R}-\text{C}=\text{O} \cdots \ddot{\text{O}}^- \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{O}-\text{C}^+(\text{H})(\text{R})-\text{R} \xrightarrow{\text{RC}=\text{O}} \\
 \downarrow \\
 \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{O}-\text{C}^+(\text{H})(\text{R})-\text{R} \xrightarrow{\text{RC}=\text{O}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\left[\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{R})\right]_n-\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{R})-\text{OH} + \text{HX}
 \end{array}$$

Formaldegid (garynja aldegid) ($\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) reňksiz, ýiti ysly, suwda we

Formaldegid ammiak bilen adamantan gurluşly polihalkaly birleşme bolan **urotropin** emele getirýär:



Urotropin nitirlenende güýçli partlaýjy madda bolan geksozen alynýar:



geksogen

Asetaldegid (uksus aldegid) (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 ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$). Ýakymly ysly, reňksiz suwuklyk. Senagatda asetony örän köp mukdarda propenden iki usul bilen alýarlar.

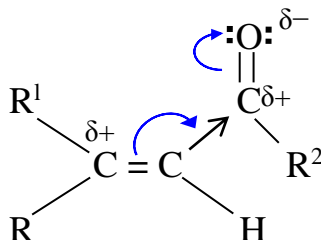
a) propen \rightarrow propanol-2 \rightarrow aseton

b) propen \rightarrow kumol \rightarrow kumolyn gidroperoksidi \rightarrow aseton + fenol

Aseton erediji hökmünde ulanylýar. Esasan hem laklary, boýaglary, asetilsellýulozany eretmekde ony giňden ulanýarlar.

11.3. DOÝMADYK MONOKARBONIL BIRLEŞMELER

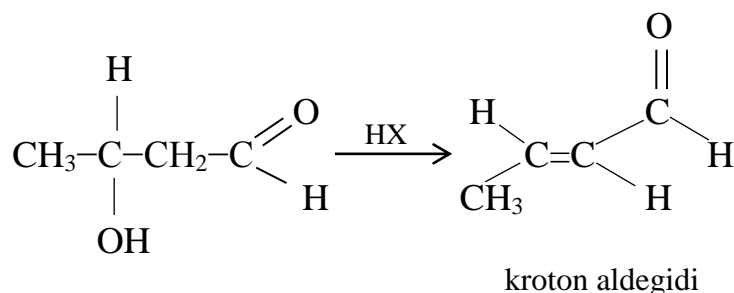
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Ýönekeý α , β -doýmadyk karbonil birleşmeler ýiti gyjyndyryjy ysly, reňksiz suwuklyklardyr. Bu birleşmeler polýar soprýažon ulgam bilen häsiýetlendirilýär. Karbonil toparyň ýeterlik induktiw effekti ($-I$) we köp mezomer effekti ($-M$) esasynda ikili baglanyşyk güýçli polýarlaşandyr. Bu birleşmeleriň dipol momentleri doýan karbonil birleşmeleriňkiden köpdür we ol 3-3,1 D-a deňdir.



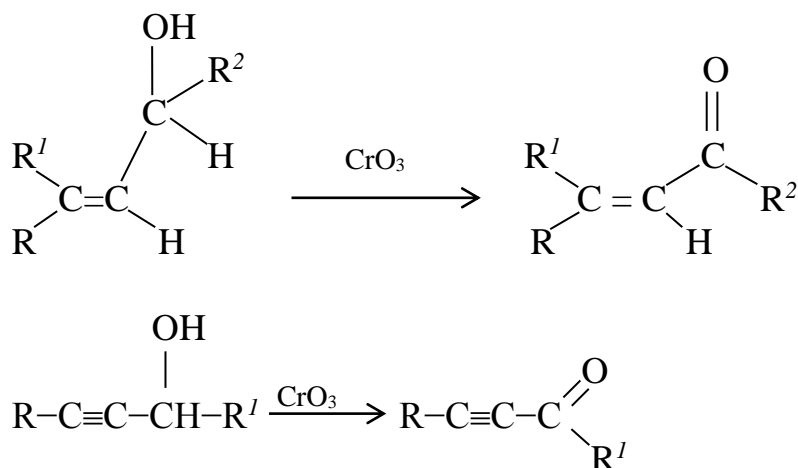
α , β -Doýmadyk karbonil birleşmeler öz molekulalarynda iki sany elektrofil täsirleşme merkezini saklaýar.

ALNYŞ USULLARY.

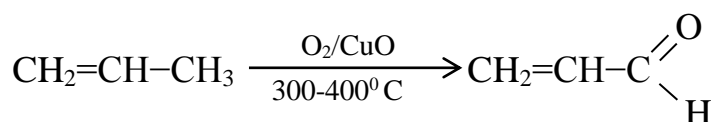
1. Aldol we kroton kondensasiýalarynyň degidratasiýasy. β -gidroksikarbonil birleşmeler (aldollar) turşy katalizatorlaryň, käwagtlar bolsa esas katalizatorlaryň gatnaşmagynda molekulalaryndan suwy ýeňil aýryp, doýmadyk karbonil birleşmelerini emele getirýärler:



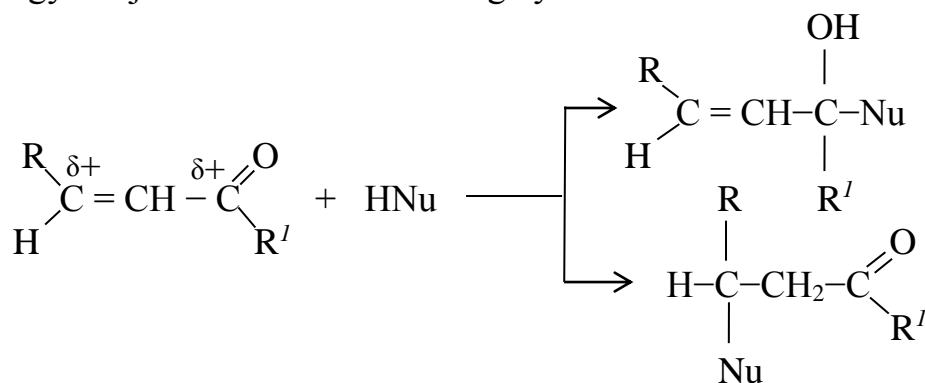
2. Okislenme reaksiýasy. Alkenollar we alkinollar ýeňil okislenýärler. Okislenme geçirilen wagty ikili ýa-da üçli baglanyşyk bilen täsirleşmejek okislendirijiler saýlanylmalydyr, meselem, pes temperaturada CrO_3 :



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* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. Ol ýiti ysly reňksiz suwuklykdyr (gaýn. temp. $52,5^\circ\text{C}$). Senagatda CuO -nyň gatnaşmagynda, $300-400^\circ\text{C}$ -de propeni okislendirip alýarlar.

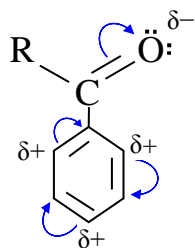
Senagat möçberinde ondan allil spirtini, gliserin we köp sanly önümler alynýar.

11.4. ARENKARBONIL BIRLEŞMELER

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY.

Arenleriň karbonil birleşmeleri reňksiz suwuklyklar ýa-da ýakymly ysly kristal maddalarydyr.

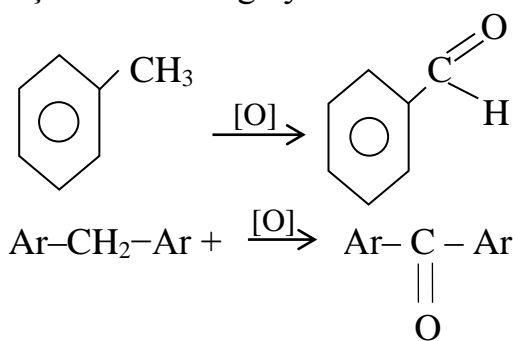
Arenkarbonil birleşmeleriň molekulalarynda çatrymlaýyn (soprýažen) ulgam (sistema) emele gelendir, netijede halkada π -elektron dykzlygyň ýaýraýşy üýtgeýär:



Karbonil topar $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right]$ elektronoakseptor topar, şonuň üçin π -elektron dykzlyk benzol halkanyň *orto*- we *para* - ýagdaýlarynda azalýar.

ALNYŞ USULLARY.

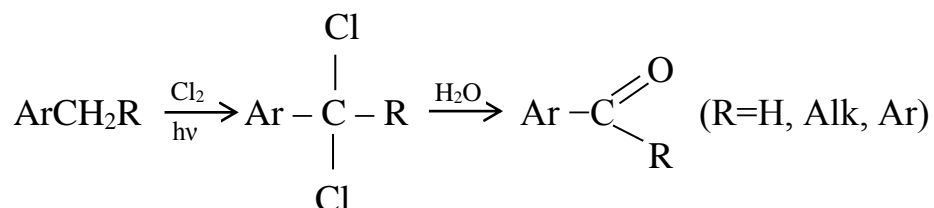
1. Alkilarenler we diarilmetanlar okislenende aromatiki karbonil birleşmeler emele gelýär.



Okislendiriji hökmünde katalizatorlaryň (kobaltnyň 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.

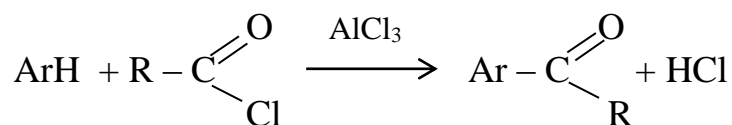
2. Digalogenalkilarenleriň gidrolizi. Alkilarenler hlorlananda ýa-da bromlananda digalogenalkilarenler emele gelýär. Emele gelen önümler gidroliz

edilýär, netijede alkilarenler alynýar:



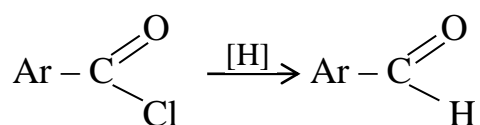
3. Arenleriň formilirilenmegi we asilirilenmegi.

Arenler AlCl_3 –ň ýa-da Lýuisiň beýleki kislotalarynyň gatnaşmagynda asilhloridler bilen täsirleşip asilirilenýärler (Fridel – Kraftsyň usuly):



4. Arenkarbon kislotalarynyň hlorangidridleriniň gaýtarylmagy.

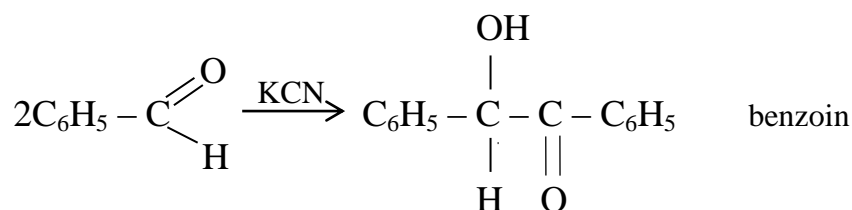
Gaýtaryjylaryň täsiri netijesinde arenkarbon kislotalarynyň hlorangidridleri arenkarbaldegidleri emele getirýärler:



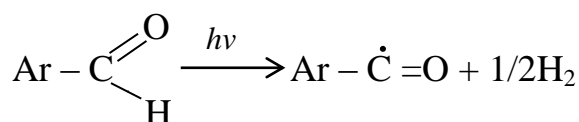
Gaýtarmak üçin adaty palladiý katalizatorynyň gatnaşmagynda wodorod ulanylýar.

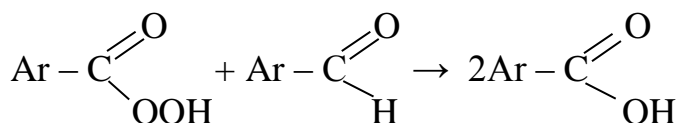
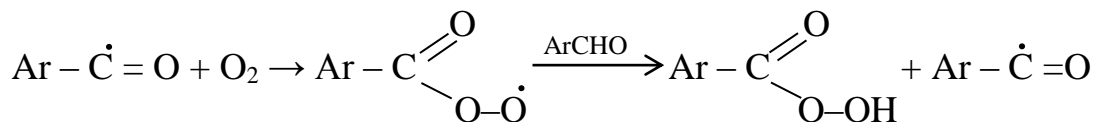
HIMIKI HÄSIÝETLERI.

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 ýeňil okislenýärler. Alifatiki aldegidler üçin bu reaksiýa häsiýetli däl. Ýeňil okislenmegiň sebäbi emele gelen *aroil* radikalyň durnuklylygy bilen düşündirilýär:

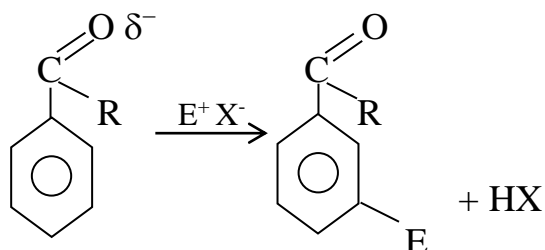




Şonuň üçin arenkarbaldegidler uzak wagtlap saklananda antioksidantlar bilen durnuklaşdyrylmaly.

3. Aren halkadaky elektrofil oruntutma reaksiýalar.

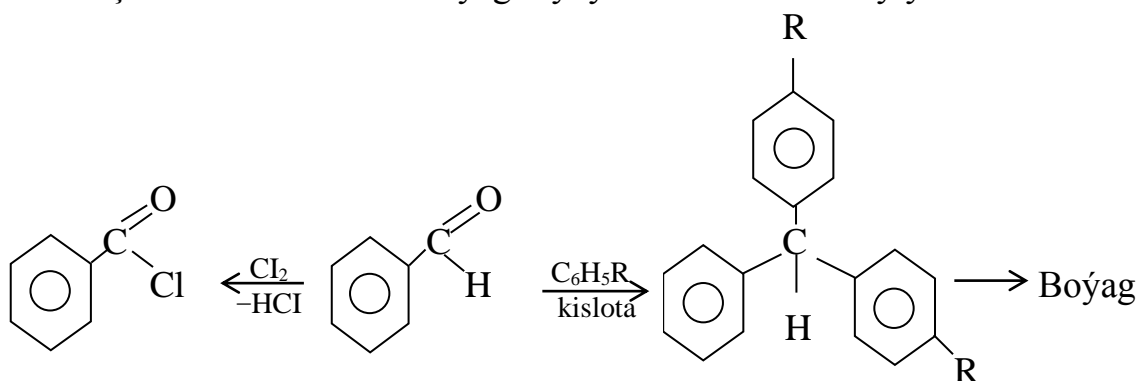
Arenleriň karbonil birleşmelerinde elektrofil reaksiýa arenlere görä kyn geçýär. Munuň sebäbi karbonil toparyň elektronoakseptordygy, ýagny elektronlary özüne çekip, benzol halkanyň işjeňligini peseldýändigini bilen düşündirilýär. Elektrofil oruntutma esasan halkanyň *meta* – ýagdaýyna gönükdirilendir:



AÝRATYN WEKILLERI.

Benzaldegid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) – aý badam (mindal) ysly, reňksiz suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy $179,5^\circ\text{C}$. 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 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$) – reňksiz madda. Eremek temperaturasy 20°C .

Ýakymly ysy bar.

Senagatda benzoly asilirläp ýa-da etilbenzoly okislendirip alýarlar. Organiki sintezde we parfümer senagatynda giňden ulanylýar.

XII BÖLÜM

UGLEWODLAR

Uglewodlar ähli bedenlerdäki oýjükläriniň we dokumalaryň düzümine girýärler, özi hem hil we mukdar taýdan ösümlük dünýäsinde köpdür. Ösümlükleriň dürli böleklerinde (ýapraklarynyň, kökleriniň, miweleriniň we ş.m.), gury galyndylarynda uglewodlaryň mukdary 70-80%-e ýetýär. Uglewodlar - bular tebigy organiki birleşmelerdir.

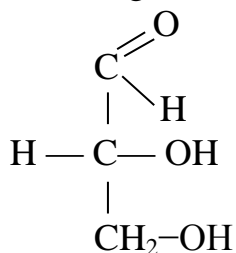
Janly tebigatyň metabolism hadysalarynda energiýa çeşmesi hökmünde olaryň uly ähmiýeti bardyr: (ösümlüklerde – krahmal, haýwan bedenlerinde - glikogen); ösümlükleriň diwar öýjükläriniň gurluş düzümi (sellýuloza), bakteriýalar (muramin), kömelekler (hitin); ýaşayş üçin möhüm bolan maddalary düzýän elementler (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: $C_m(H_2O)_n$. “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:

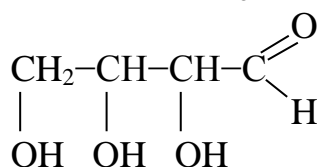
1. Monosaharidler. Gidroliz edilende ýönekeý uglewodlary emele getirmeýän uglewodlara **monosaharidler** diýilýär. Monosaharidleriň ýönekeý wekili gliserin aldegididir $C_3H_6O_3$:



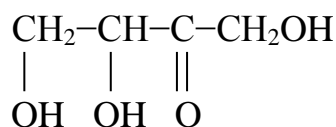
Monosaharidler uglerod atomlarynyň sanyna görä we molekulasynda aldegid we keto toparlarynyň bolmagyna baglylykda aşakdakylara bölünýärler:

Aldozalar:

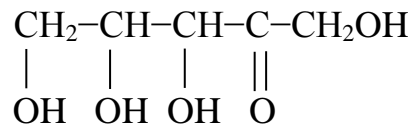
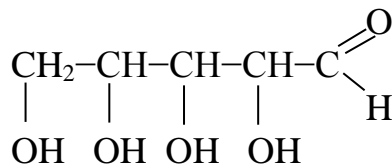
Tetrozalar $C_4H_8O_4$



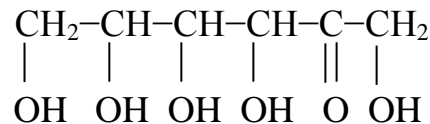
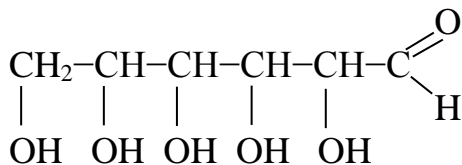
Ketozalar:



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.

2.Oligosaharidler. Bular köp bolmadyk monosaharidleriň birleşmesinden emele gelen önümlerdir. Oligosaharidler öz gezeginde disaharidlere, trisaharidlere, tetrasaharidlere we ş.m. bölünýärler. Bularyň esasyly 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.

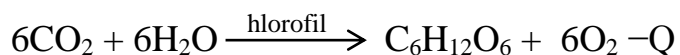
Düzüminde aldegid ($-CHO$) topar saklaýan monosaharidlere **aldozalar**, keto topar ($>C=O$) saklaýan monosaharidlere bolsa, **ketozalar** diýilýär.

Glýukoza aldogeksozalaryň wekilidir.

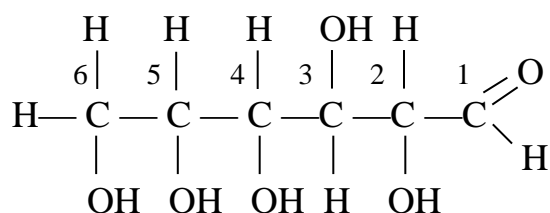
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE TEBIGATDA TAPYLYŞY. Glýukoza (üzüm şekeri) $C_6H_{12}O_6$ süýji tagamly, suwda oňat ereýän ak kristallik maddadyr. Ol köp mukdarda ösümlik we haýwan bedenlerinde saklanýar. Onuň gaty köp mukdary üzüm şiresinde (şonuň üçin hem käýagdaýlarda üzüm şekeri diýilýär), ary balynda, bişen ir-iýmişlerde duş gelýär.

Adam bedeninde glýukoza ganda, beden etinde we köp bolmadyk mukdarda, ähli öýjüklerde saklanýar.

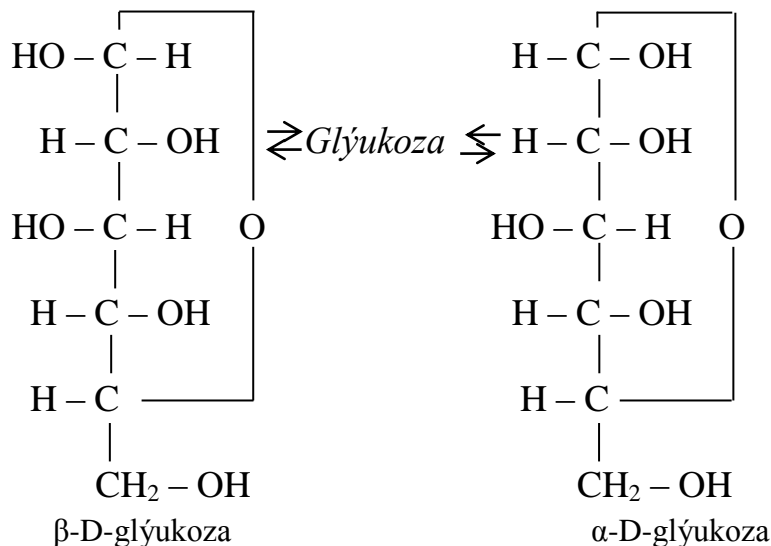
Glýukoza tebigatda beýleki uglewodlar bilen bir hatarda fotosintez reaksiýasynyň netijesinde emele gelýär:



MOLEKULASYNYŇ GURLUŞY. Glýukozanyň molekulasyňyň gurluşyny kesgitlemek üçin onuň himiki häsiýetlerini bilmeli. Bir mol glýukoza baş mol uksus kislotasy bilen täsirleşmä girip, çylşyrymly efir emele getirýär. Bu bolsa glýukozanyň molekulasynda baş 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 baş gidroksil toparlaryny saklaýar:



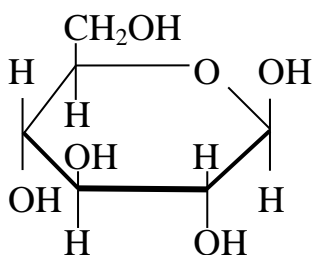
Glýukoza molekulasyňyň kristallary iki hili ýapyk görnüşinde (α ýa-da β -glýukoza) bolup bilýärler. Ýapyk sikliki (halkaly) görnüş, göni görnüşdäki 5-nji uglerod atomyndaky gidroksil topar bilen aldegid toparyň täsirleşmesinden emele gelýär:



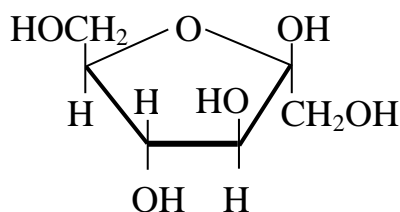
Şeýle deňargamlylyk suwly erginde ýüze çykýar.

Siklik görnüşdäki α -harp birinji uglerod atomyndaky OH- we altynjy uglerod atomyndaky CH₂-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 atomyňa 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

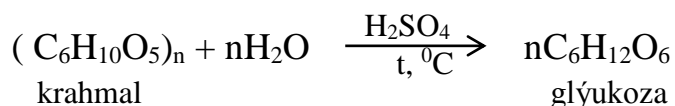


α -fruktoza

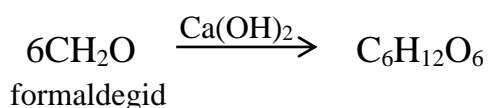
Alty ülüşli halka **piranoz** (alty ülüşli geterohalkaly birleşme bolan piranyň adyndan gelip çykýar) diýilýär. Eger-de 4-nji uglerod atomyndaky OH-toparyň wodorody aldegid toparyň kislorodyna tarap süýsse, baş ülüşli halka emele gelýär, beýle görnüşe **furanoz** (baş ülüşli geterohalkaly birleşme bolan 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:



2. Ýönekeý uglewodlaryň ilkinji sintezini, kalsiý gidroksidiniň gatnaşmagynda formaldegiddan A.M. Butlerow 1861-nji ýylda amala aşyrýar:

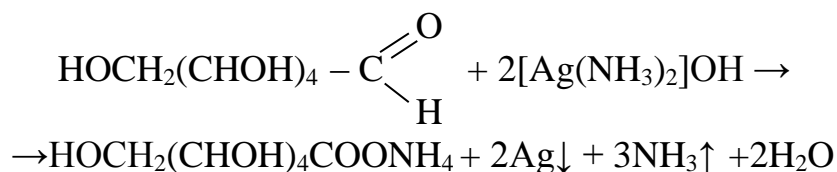


HIMIKI HÄSIÝETLERI. Glýukozanyň himiki häsiýetleri molekulasyndaky

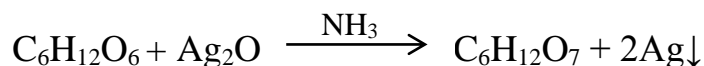
gidroksil we aldegid toparlar bilen kesgitlenilýär.

1. Aldegid toparyň reaksiýalary.

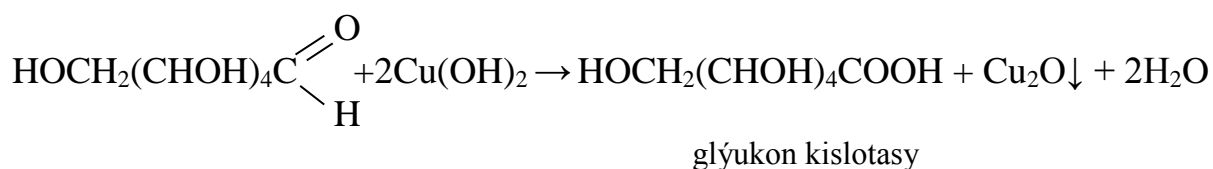
a) Glýukoza kümüş (I) oksidiniň ammiakly ergini bilen täsirleşýär:



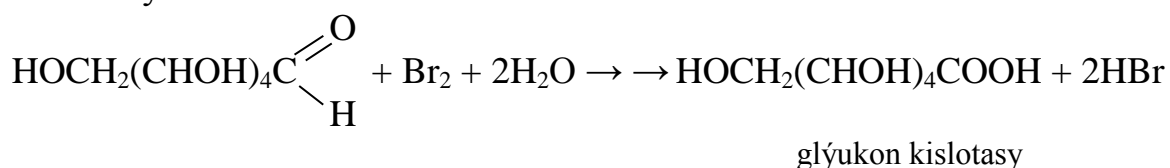
Gysgaldylan görnüşde şeýle ýazyp bolýar:



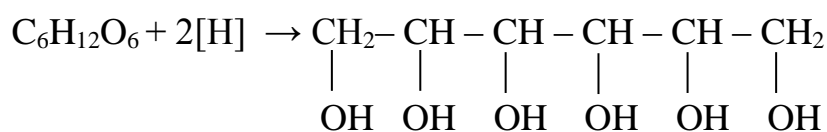
b) Glýukoza mis (II) gidroksidi bilen gyzdýrylanda okislenip, glýukon kislotany emele getirýär:



Edil şonuň ýaly brom suwy hem aldegid toparyny karboksil topara çenli okislendirýär:

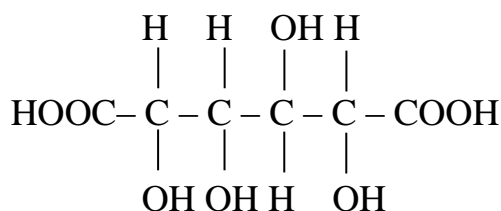


ç) Aldegid topar gaýtarylanda alty atomly spirt - **sorbit** emele gelýär:



sorbit

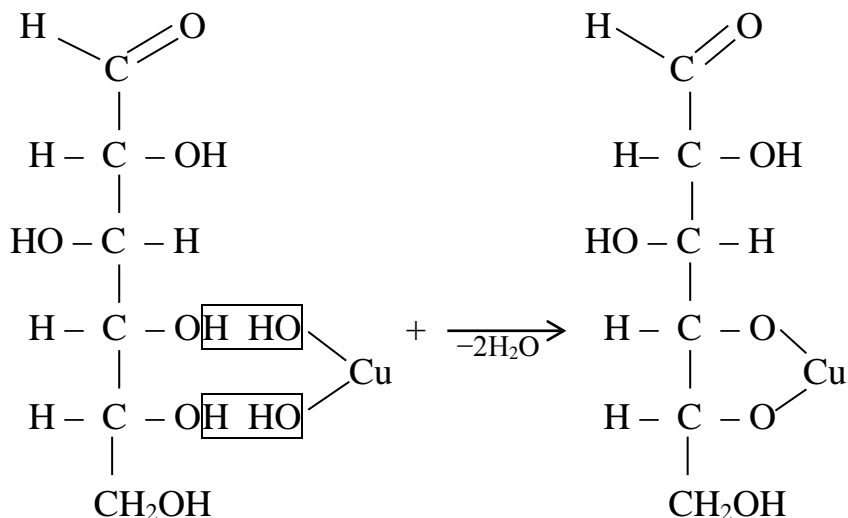
d) Güýçli okislendiriji bolan azot kislotasynyň gowşak ergini bilen okislendirilende glýukozanyň aldegid we soňky (birlenji spirt) gidroksil toparlary okislenýärler we glýukar (gant) kislotasy emele gelýär:



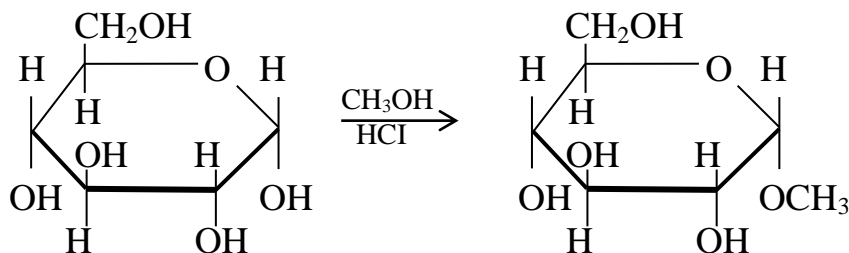
D-glýukar kislotasy

2. Hidroksil toparlaryň reaksiýalary.

a) Glýukoza gyzdyrylmazdan mis (II) hidroksidi 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) hidroksil toparda amala aşýar:

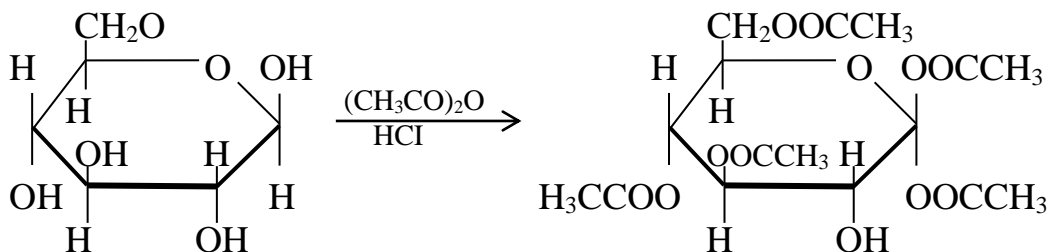


α -D-glýukoza

α -O-metil-D-glikozid

Sada efirler glikozidler diýip atlandyrylýar. Glýukoza ýodmetan CH_3I täsir etdirip, ondaky baş hidroksil topardaky wodorod atomlarynyň ornuny tutduryp bolar.

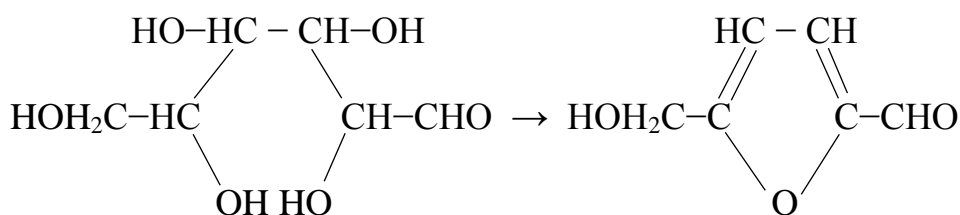
Monosaharidler, şol sanda glýukoza hem mineral we karbon kislotalar bilen täsirleşip çylşyrymly efirleri emele getirip bilýärler, meselem:



β -D-glýukoza

β -pentaasetil-D-glýukoza

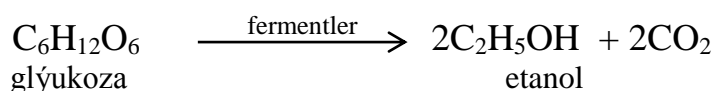
3. Degidratasiya. Mineral kislotalar, meselem duz kislotasy bilen gyzdyrylanda glýukozanyň molekulasyndan üç molekula suw bölünip aýrylýar we 5-gidroksimetilfurfurol emele gelýär (aldopentozalar furfuroly emele getirýärler):



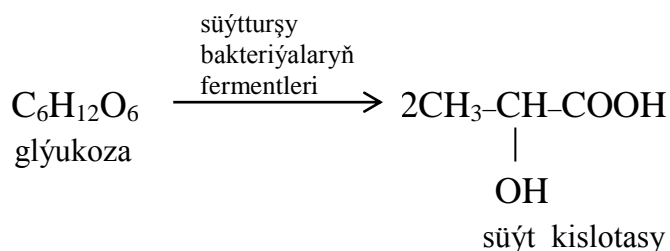
5-gidroksimetilfurfurol

4. Dürli mikroorganizmleriň täsirinden glýukozanyň molekulasy ajama reaksiýalaryna girýär:

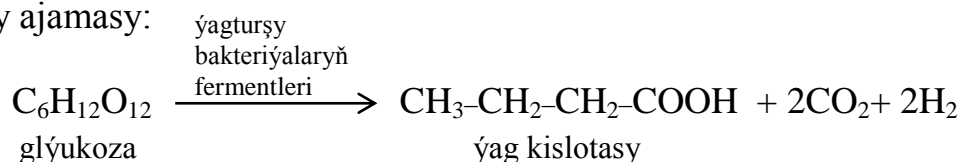
a) Spirt ajamasy:



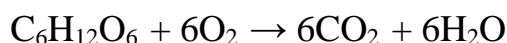
b) Süýtturşy ajamasy:



ç) Ýag turşy ajamasy:



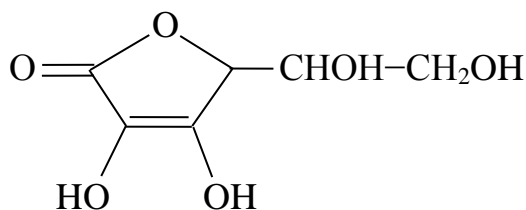
GLÝUKOZANYŇ ULANYLYŞY. Glýukoza gymmatly iýmit maddasydyr. Öýjüklerde onuň okislenmeginden bedeniň kadaly ýaşayşy üçin gerek bolan energiýa bölünip çykýar. Okislenme reaksiýasyny jemläp, şeýle ýazmak bolar:



Glýukozany azyk senagatynda (konditer önümçiliginde), lukmançylykda (derman serişdeleri taýýarlanylýar) giňden ulanylýarlar. 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 ulanylýarlar.

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

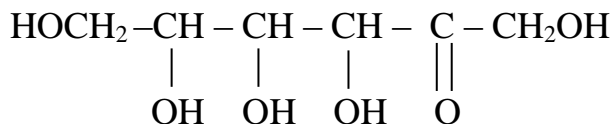
Ol suwda ereýän witaminlere degişlidir. Ol senagatda esasan *D*-glýukozadan alynýar.

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 keselleriniň himiýaterapiýasynda giňden ulanylýar.

Fruktoza (C₆H₁₂O₆) - bu glýukozanyň izomeridir.

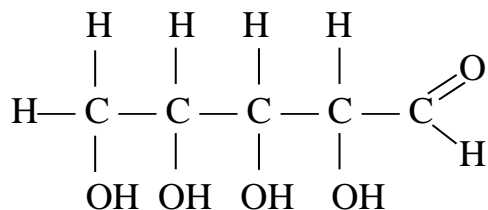
Fruktoza glýukoza bilen bilelikde süýji ir-iýmişlerde we ary balynda köp saklanýar. Ol glýukozadan we saharozadan hem tagamlydyr.

Glýukoza ýaly ol hem göni we halkaly görnüşde bolup bilýär. Fruktoza göni görnüşde baş 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.

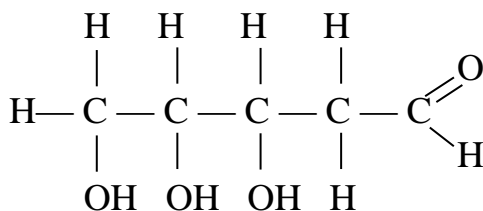
Riboza. Suwda gowy ereýän kristal maddadyr. Ol furanoz görnüşinde nuklein kislotalarynyň (RNK) düzümine girýär. Riboza erginde açyk zynjyrlý we halkaly görnüşde bolup bilýär. Ribozanyň açyk zynjyrlý gurluş formulasyny şeýle ýazyp bolýar:



riboza

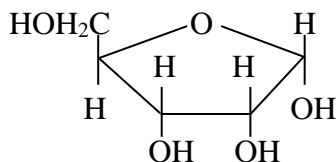
Ribozanyň himiki häsiýetleri ondaky bar bolan aldegid we gidroksil toparlar bilen kesgitlenilýär. Ribozaga gaýtarylanda köp atomly spirt bolan – *ribit* $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, okislenende bolsa – *ribon kislotasy* $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ emele gelýär.

Dezoksiriboza. Suwda gowy ereýän kristal madda. Furanoz görnüşinde nuklein kislotalarynyň (DNK) düzümine girýär. Beýleki monosaharidler ýaly dezoksiriboza hem erginde açyk zynjyrlý we halkaly görnüşde bolup bilýär. Ol sada we çylşyrymly efirleri emele getirmäge hem ukyplydyr. Dezoksiribozanyň açyk zynjyrlý formulasyny şeýle ýazyp bolar:

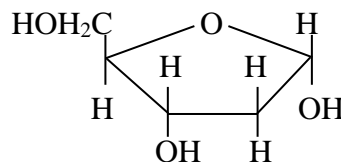


dezoksiriboza

Riboza bilen dezoksiribozanyň esasy tapawudy dezoksiribozanyň adyndan görünýär. Dezoksiribozada bir OH topary ýetenok, onuň deregine wodorod atomy bar (*dezoksi*-kislod ýok diýmekdir). Edil glýukoza we fruktoza ýaly, ribozanyň we dezoksiribozanyň ýapyk-halkaly gurluşy bardyr:



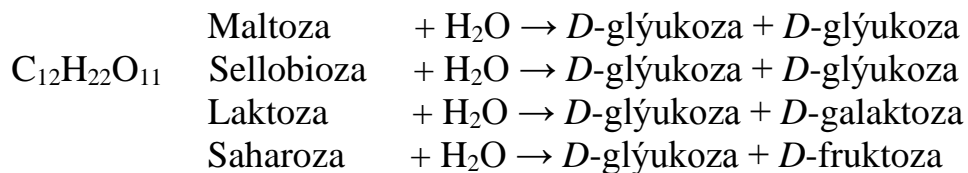
riboza



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:



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 sahározanyňkydan üç esse pesdir. Ol fermentleriň täsirinde ýeňillik 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) süýtdä (4-5%) saklanýar. Ol suwda az ereýär we süýjüligi boýunça sahározadan baş esse pesdir.

Laktoza dermançylyk tejribesinde sahároza garanda az gigroskopiki häsiýetliligi sebäpli, poroşok we gerdejikler ýasalanda hem-de süýt emýän çagalara iýmitlik madda hökmünde ulanylýar.

Ene süýdünde laktoza 8%-e çenl saklanýar. Ene süýdünden düzüüm 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 önüni alyjy häsiýetleri bar.

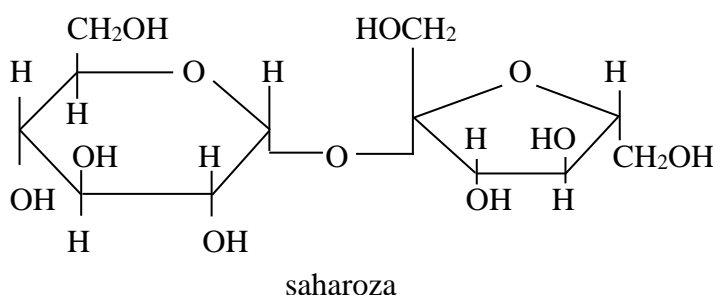
Sahároza. FIZIKI HÄSIÝETLERI WE TEBIGATDA TAPYLYŞY. Sahároza $C_{12}H_{22}O_{11}$ adaty şeker, süýji tagamly, suwda oňat ereýän ak kristallik maddadyr. Eremek temperaturasy $185^{\circ}C$. Ol gadymdan bäri mälimdir, ilkinji gezek ony, şeker çişrikden alypdyrlar (şeker çişrikde 14-26% sahároza saklanýar) Şeker gadymy Hindistanda biziň eramyzdan 300 ýyl ozal belli bolupdur. Ýewropada ol 1500-nji ýyllarda peýda bolupdur. Häzirki döwürde köp ýurtlarda sahározany gant şugundyryndan alýarlar. Gant şugundyrynda sahározanyň bardygyny 1747-nji ýylda tapypdyrlar. Häzirki döwürde düzüminde 17-19% sahároza saklaýan gant şugundyry ösdürilip ýetişdirilýär.

Sahároza köp bolmadyk mukdarda berýoza agajynyň şiresinde, köpdürli bakja we gök önümlerde duş gelýär.

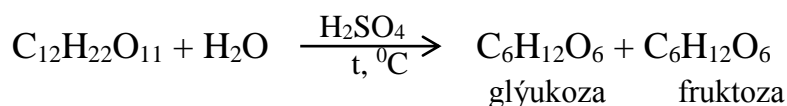
GURLUŞY. Sahározanyň himiki häsiýetleri öwrenilende, onuň köp atomly spirtlere mahsus bolan reaksiýalara girýändigini mälim boldy. Mis (II) gidroksidi bilen açyk-gök reňkli ergini emele getirýär, “Kümüş aýna” reaksiýalaryna girmeyär. Şeýlelikde, biz şeýle netije gelýäris: onuň molekulasynda gidroksil toparlar bar, ýöne aldegid topar ýok.

Sahározanyň 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 girmeyär. Şeýlelikde mineral kislotalaryň gatnaşmagynda, sahároza gidrolizleşýär we netijede glýukoza bilen fruktoza emele gelýär. Sahározanyň molekulasy iki, ýagny altyülüşli (piranoz görnüşinde α -

glýukozanyň galyndysy) we başülüşli (furanoz görnüşinde β -fruktozanyň galyndysy) halkalardan durýar. Bu iki halka biri-biri bilen glýukozanyň glikozid gidroksili arkaly baglanyşýar:



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:



Şugundyrndan gandyň alnyşy. Saharozany (şekeri) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ esasan gant şugundyrnyndan we şeker çňňrikden alýarlar.

Saharoza önümçiliginde himiki öwrülişik bolup geçmeýär. Ony tebigy önümlerden arassa görnüşinde bölüp alýarlar.

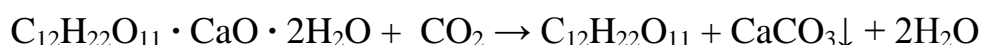
Gant şugundyrnyndan saharozany almak üçin zawodlarda şu aşakdaky işler amala aşyrylýar:

1. Arassalanan gant şugundyrny mehaniki şugundyr kesijiler bilen ownuk böleklere bölüp, ýörite gaplara - diffuzorlara ýerleşdirýärler. Soňra üstünden gyzgyn suw guýýarlar. Yöne, 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:



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:



4. Kalsiý karbonaty çökündi görnüşinde çökensoň, ergini süzgüçden geçirýärler. Soňra wakuum guralynda suwuny bugardýarlar we sentrifuganyň kömegi bilen şekerini 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, saharezany täzeden suwda eredýärler we alnan ergini işjeňlenen kömriň içinden geçirýärler. Soňra ergini ýene bugardýarlar we kristallaşdyrýarlar.

SAHARAZANYŇ ULANYLYŞY. Saharoza fermentleriň täsirinde adam we haýwan bedeninde ýeňil dargaýar. Ol gymmatly iýmit önümidir we süýji önümçiliginde giňden ulanylýar. Saharezanyň 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 öndürýän 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 $(C_5H_8O_4)_n$, geksozalarydan emele gelenleriňki bolsa $(C_6H_{10}O_5)_n$. Olardan has ähmiýetlisi krahmal bilen sellýulozadyr.

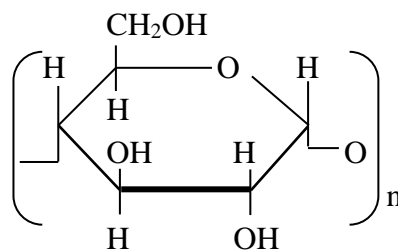
Krahmal. FIZIKI HÄSIÝETLERI WE TEBIGATDA TAPYLYŞY.

Krahmal sowuk suwda eremeýän, tagamsyz ak poroşokdyr (20-100 mkm bolan mikroskopik dänejikler). Ol gyzygyn suwda çişip, kleýster emele getirýär, tebigatda giňden ýaýrandyr. Krahmal dürli ösümlükler üçin ätiýaçlyk iýmitdir. Ol ösümlükleriň dänesinde we ýer almasynda (kartofel) köp mukdarda bolýar. Meselem, tüwüde 86%-e çenli, bugdaýda 75%-e çenli, mekgejowende 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 münä ýetýär).

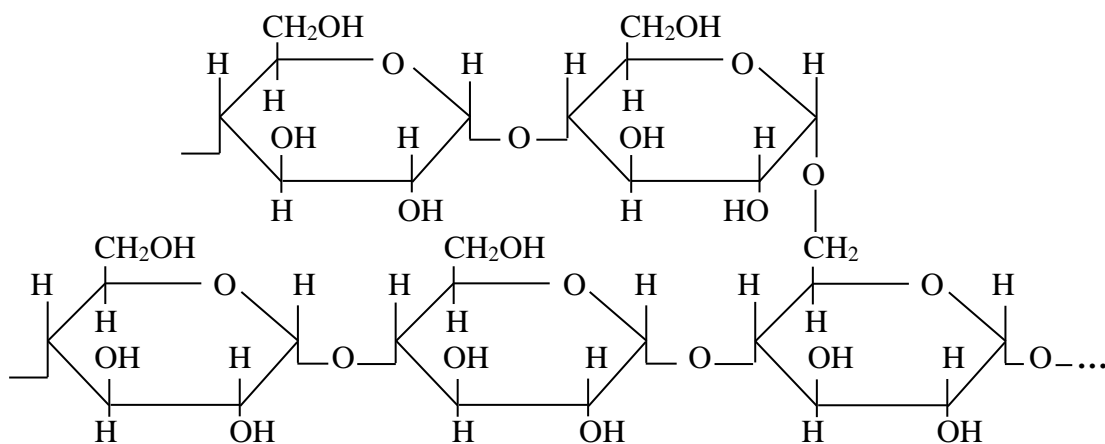
Krahmalyň amiloza we amilopektin diýen iki görnüşi bardyr.

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 molekulasyň göni polimer zynjyry spirala öwrülýär. Spiralyň içinde 0,5 mm ölçegli kanal bar. Şol kanal arkaly amiloza käbir molekulalary saklap bilýär (meselem, ýoduň molekulasyň). Ýod bilen amilozanyň emele getiren kompleksi häsiýetli gök reňki berýär. Bu reaksiýany birleşmelerdäki ýody tapmak üçin ulanylýarlar.

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:



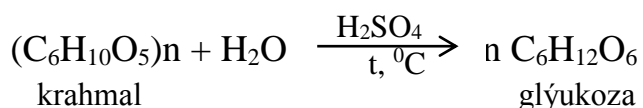
Ýokary molekulýar birleşmeleriň emele gelşine biz etileniň, butadieniň mysallarynda polimerleşme reaksiýasynyň üsti bilen seredipdik. Ýokarda aýdyşymyz ýaly, krahmal hem ýokary molekulýar birleşmelere degişli. α -glýukozanyň molekulalaryndan onuň molekulasyň emele gelmegi polimerleşme reaksiýasyndan 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.

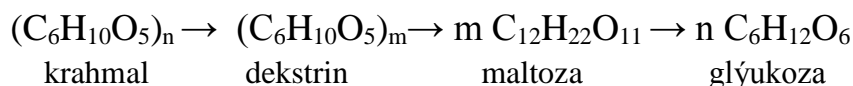
ALNYŞY. Senagatda krahmal köplenç arzan çig mal bolan ýer almasyndan (kartofelden) alynýar. Onuň üçin ýer almany owardýarlar, suw bilen ýuwardýarlar we uly gaplara geçirýärler. Şol ýerde bölünýär. Emele gelen krahmaly ýene suw bilen ýuwardýarlar, bölýärler we ýyly howa bilen guradýarlar.

HIMIKI HÄSIÝETLERI.

1. Gidroliz reaksiýasy. Turşy sredada (kislotalaryň gatnaşmagynda) krahmal gyzdyrylanda ýa-da fermentleriň (biokatalizatorlaryň) täsirinde gidrolize sezewar bolýar. Netijede, α -glýukoza galyndylarynyň arasyndaky baglanyşyklar üzülýär. Gidroliziň ahyrky önümi glýukozadyr.



Geçiriliş şertine görä krahmalyň gidrolizi başgançakly geçýär we birnäçe aralyk önümler emele gelýär:



2. Krahmalyň häsiýetli reaksiýalarynyň biri onuň ýod bilen täsiridir.

Ýodyň ergini krahmaly gök reňke öwürýär. Gyzdýrylanda reňk ýitýär, sowadylanda bolsa ýene ýüze çykýar. Şu reaksiýa iýmit önümlerindäki krahmal kesgitlenende ulanylýar. Meselem, ýer almanyň kesilen ýerine ýa-da ak çöregiň bölegine bir damja ýod damdýrylanda gök reňk emele gelýär.

ULANYLYŞY. Krahmal gymmatly iýmit önümidir. Ol çöregiň, ýer almanyň düzümine girýär we sahara 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 $-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 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 eşiğiň üst gatlagyna gyzgynlyk täsir edende, krahmalyň kem-käsleýin gidrolizi bolup geçýär, netijede dekstrin emele gelýär. Dekstrin matanyň ýüzünde ýuka gatlak emele getirýär, oňa öwürşgin berýär we hapalanmadan goraýar. Şeýle edilen egin-eşikleriň ömri uzak bolýar. Senagatda krahmaldan etanol, süýt kislotasy we ş. m. önümler alynýar.

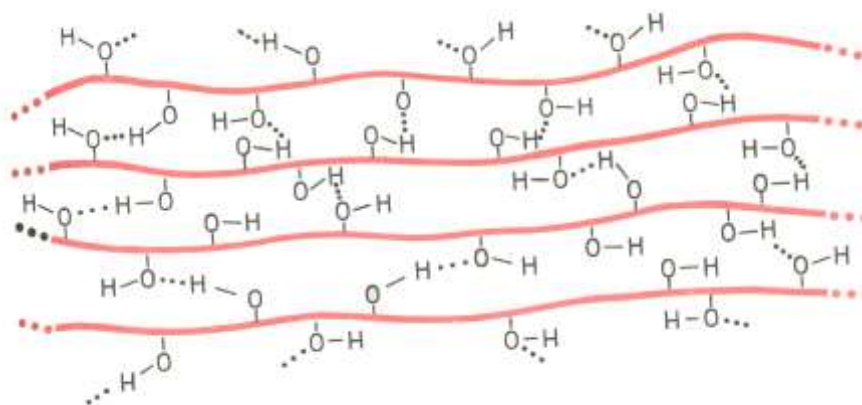
Glikogen haýwan bedenlerinde saklanmak bilen ol gurluşy boýunça amilopektine meňzeşdir we onuň molekulasynda şahalanan zynjyrlar köpdür.

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 uglewoddur. 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 kagyzyň 90%-e golaýy

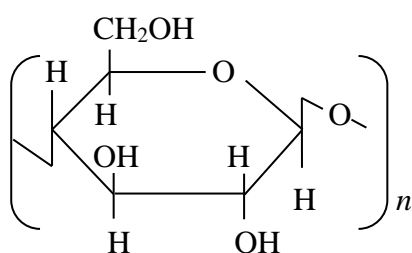
sellýulozadan durýar.

Sellýulozanyň makromolekulalary biri-birlerine parallel we özaralarynda köpsanly wodorod baglanyşygy arkaly baglanyşandyr (17-nji surat). Ol mehaniki taýdan berkdir. Şonuň üçin sellýuloza krahmaldan tapawutlylykda suwda we adaty eredijilerde eremeyär (eremäge ymtylýan ähli gidroksil toparlar, wodorod baglanyşygy arkaly baglanyşandyr). Sellýulozanyň makromolekulalaryndan emele gelen toplumyň arasynda erediji (suw) girip bilmeýär. Ol mis (II) gidroksidiniň ammiakly ergininde (Şweýseriň reaktiw) oňat ereýär.



Surat 17. 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 baglaýarlar. Sellýulozanyň göni gurluşynyň bir bölegini şeýle ýazyp bolar:



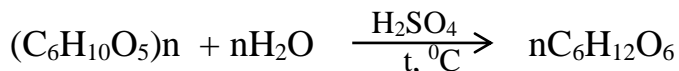
Sellýulozanyň molekulasynyň her bir galyndysy üç sany gidroksil topar saklaýar.

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 $150^\circ C$ 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 ýuwarlar, guradýarlar we soňra gaýtadan işlemek üçin ugradýarlar.

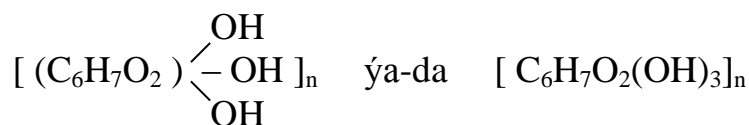
Arassalanan pagta praktiki taýdan arassa sellýulozadyr.

HIMIKI HÄSIÝETLERI.

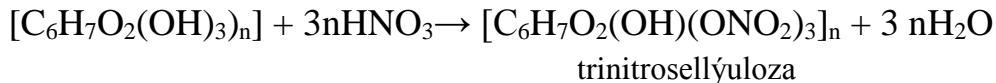
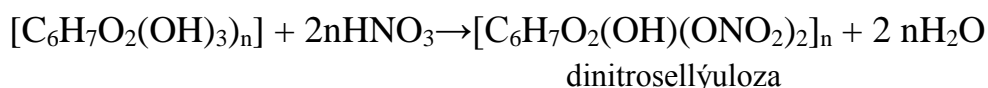
1. Gidroliz reaksiýasy. Sellýulozanyň gidrolizi turşy sredada amala aşyrylýar. Gidroliziň ahyrky önümi glýukozadyr:



2. Eterifikasiýa reaksiýasy. Sellýulozanyň häsiýetli reaksiýalarynyň biri çylşyrymly efirleriň emele gelmegidir. Onuň molekulasyň her bir bölegi üç gidroksil topardan durandyr. Şeýle gidroksil toparlar azot kislotasy we uksus anhidridi bilen täsirleşýärler. Reaksiýa girjek gidroksil toparlary sellýulozanyň formulasynda köplenç aýry ýazýarlar:

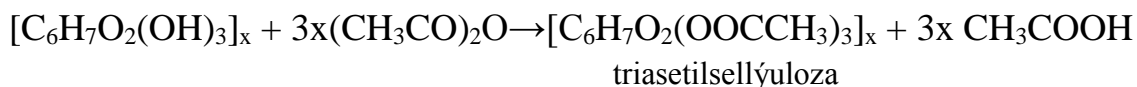


Sellýuloza suw aýryjy hökmünde, kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, azot kislotasy bilen täsirleşip çylşyrymly efiri emele getirýär. Reaksiýanyň geçiriliş şertine görä dinitrosellýuloza we trinitrosellýuloza alynýar:



Düzümünde köp mukdarda azot saklaýan nitrosellýulozany *piroksilin* diýip atlandyryrlar.

Sellýuloza uksus we kükürt kislotalarynyň gatnaşmagynda, uksus anhidridi bilen täsirleşip di- we triasetilsellýulozany emele getirýär:



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 pagta we nah matalar 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. Netijede, 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 haywanlaryň iýmit siňdiriş bedenlerindäki bakteriýalar sellýulozany glýukoza çenli dargadyan fermentleri bölüp çykarýarlar. Şonuň üçin ol haywanlar sellýuloza saklaýan iýmitlerden iýmitlenip bilýärler.

XIII BÖLÜM

NITROBIRLEŞMELER

Molekulasynyň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregine $-\text{NO}_2$ - nitrotopar tutan uglewodorod önümlerine nitrobirleşmeler diýilýär.

Uglewodorod radikalynyň tebigatyna, nitrotoparyň sanyna görä nitrobirleşmeler toparlara bölünýär, ýagny:

-nitroalkanlar R-NO_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-m}(\text{NO}_2)_m$;

-nitroalkenler $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array} \text{NO}_2$;

-nitroarenler Ar-NO_2 ;

Bulardan başga-da nitrobirleşmeleriň käbir önümleri bolan galogenli nitrobirleşmeler, nitroalkanlar we nitrofenollar mälimdir.

Nitrobirleşmeler atlandyrylanda uglewodorodyň adynyň önüne *nitro* sözi goşulýar, meselem, CH_3NO_2 – nitrometan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ –nitroetan,

$\text{CH}_3-\underset{\text{NO}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ - 2-nitrobutan, $\text{CH}_3-\underset{\text{NO}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ 2-metil-3-nitrobutan.

13.1. NITROALKANLAR

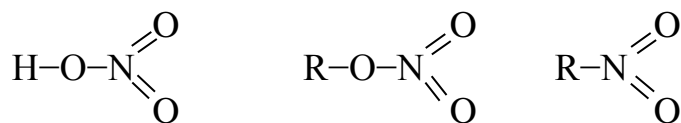
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Nitroalkanlar gowşak ysly reňksiz sarymtyl suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. (16-njy tablisa)

16-njy tablisa

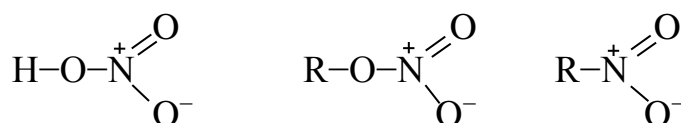
Käbir nitroalkanlaryň fiziki häsiýetleri

<i>Gurluş formulalary</i>	<i>Atlary</i>	<i>Gayn. temp. C.</i>	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3NO_2	nitrometan	101,2	1,1382	1,3819
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	nitroetan	114,1	1,0506	1,3919
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	nitropropan	131,2	1,0014	1,4016
$\text{CH}_3\underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2$	2-nitropropan	120,3	0,9884	1,3944
$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	1,2-dinitroetan	135 (0,8kPa)	1,45	1,4488

Köp wagtlap himikler azot kislotasynyň, nitratlaryň we nitrobirleşmeleriň gurluş formulalaryny azody baş kowalent bilen aňladypdyrlar:

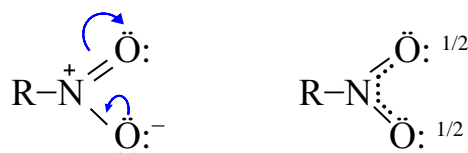


Şeýle şekillendiriliş nädogry. Azot ikinji periodyň (Li - Ne) elementi, şonuň üçin daşky elektron gatlagynda sekiz elektrondan köp elektron bolmaly däl. Ýokarda görkezilen formulalarda on elektrona deň bolan baş kowalent baglanyşyk bar. Ýokarda getirilen birleşmeleri şeýle şekillendirmek ýerlikli bolar:

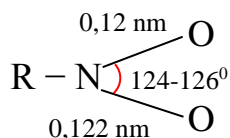


Başgaça aýdanyňda azot bilen kislorodyň arasyndaky baglanyşyklaryň birini ikili baglanyşyk, beýlekisini bolsa semipolýar baglanyşykda aňladylsa dogry bolar. Ýöne, seredip otursaň kislorod atomlarynyň ikisi-de azot atomlary bilen deň derejede baglanyşan, azotdan deň aralykda we ikisi-de elektronyň ýarym zarýadyny saklaýarlar.

Nitrotopar ýönekeý dartylma (soprýažon) π -elektron ulgam (sistema) bolup, onda azot atomy kislorod atomlarynyň biri ýaly sp^2 -gibrid ýagdaýdadyr. Şeýdip 4π -elektronly dartylma ulgam (soprýažon sistema) emele gelýär, iki N-O baglanyşyklar deňlenýär, kislorod atomlary bolsa birmeňzeş bolýarlar. Bu bolsa dürli görnüşde aňladylyp bilner:



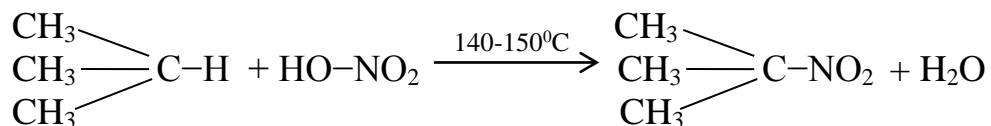
N-O baglanyşyklaryň deňlenmegi rentgengurluş derňewiň kömegi bilen subut edildi:



ALNYŞ USULLARY. Nitroalkanlar häzirki döwürde dürli usullar bilen alynýar.

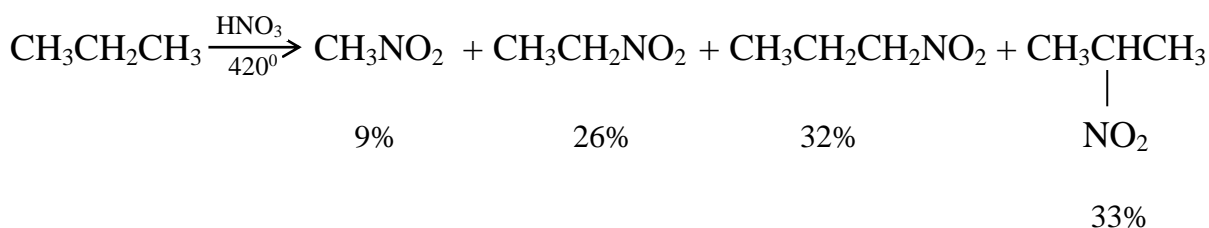
1.Alkanlary göni nitirleme usuly. Alkanlary göni nitirleme iki usul arkaly amala aşyrylýar.

a)1899-njy ýylda M.I.Konowalow suwuk gurşawda, 10-15%-li azot kislotasy bilen $140-150^\circ\text{C}$ temperaturada alkanlary göni nitirledi. M.I.Konowalowyň usulynda üçülenji wodorod atomynyň deregine nitrotopar ýeňil oturýar:



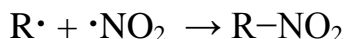
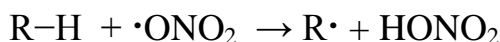
Bu usulda goşmaça önüm hökmünde ketonlar, karbon kislotalary emele gelýär.

b)1930-njy ýylda H.Gess tarapyndan gaz gurşawda alkanlar göni nitirlendi. Alkanyň we azot kislotasynyň buglary ýörite reaktorlarda gysga wagtyk (0,2-2 sek) $420-480^\circ\text{C}$ –ä çenli gyzdyrylýar we çalt sowadylýar. Metandan nitrometan alynýar. Etan, propan ýa-da butan şeýle şertlerde nitirlenende C-C baglanyşyklar üzülýär we nitroalkanlaryň garyndysy emele gelýär. Nitroalkanlaryň garyndysyny kowgy bilen bölüp aýyrýarlar:



Şu reaksiýa senagat usulydyr. A.W. Topçiyew we A.N.Titow alkanlaryň nitirlenmesini doly öwrenip, onuň erkin radikal mehanizmi boýunça amala aşýandygyny subut etdiler.

Erkin radikallar azot kislotasynyň termiki dargamagy netijesinde emele gelýär:

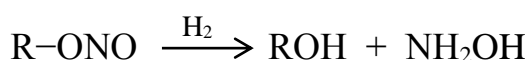


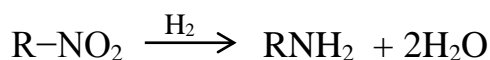
ç)Hloroformy nitirläp we nitrometany hlorlap trihlornitrometan – *hlorpikrin* Cl_3CNO_2 alyp bolýar.

2.Nitritleri (azotly kislotalaryň duzlaryny) alkilirleme usuly. 1872-nji ýylda W.Meýýer kümüşni nitritini galogenalkanlar bilen alkirläp nitroalkanlaryň alkinnitritler bilen garyndysyny aldy:



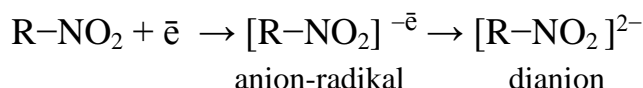
Emele gelen iki birleşmäniň (RNO_2 we $\text{R}-\text{ONO}$) umumy formulasy deň. Bu iki izomer birleşmelerde atomlaryň arasyndaky baglanyşyklaryň dürlidigini gaýtarma reaksiýasynyň kömegi bilen subut edip bolýar. Azotly kislotanyň efirleri ($\text{R}-\text{ONO}$) gaýtarylanda spirt we gidroksilamin, nitrobirleşmeler gaýtarylanda bolsa aminler emele gelýär:



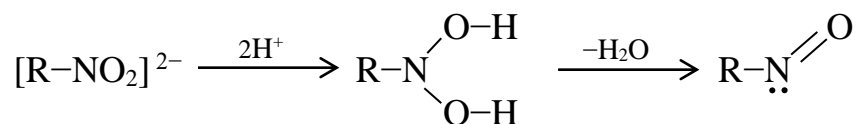


HIMI KI HÄSIÝETLERI. Nitroalkanlaryň himiki häsiýetleri nitrotoparyň reaksiýalary (gaýtarylma, gidroliz) we α -uglerod atomynyň reaksiýalary bilen kesgitlenilýär.

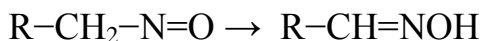
1.Nitroalkanlaryň gaýtarylmany. Nitroalkanlar gaýtaryjylaryň (metal we kislota, turşy gurşawda pes okislenme derejeli metallaryň – Sn^{2+} , Ti^{3+} duzlary, kükürdiň birleşmeleri – M_2S_x , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, katalizatoryň gatnaşmagynda wodorod) kömegi bilen gaýtarylýar. Bu reaksiýa basgançakly geçýär:



Dianion protonirlenýär, netijede nitrozobirleşme emele gelýär:



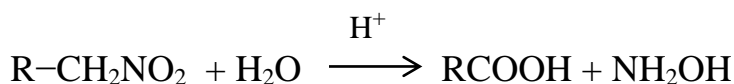
Käbir ýagdaýlarda nitrozobirleşme oňa izomer birleşme bolan oksiminbirleşmä – oksime öwrülýär:



Nitrozoalkanlar soňra gaýtarylyp alkilgidroksilaminlere we soňra alkilaminlere öwrülýärler:

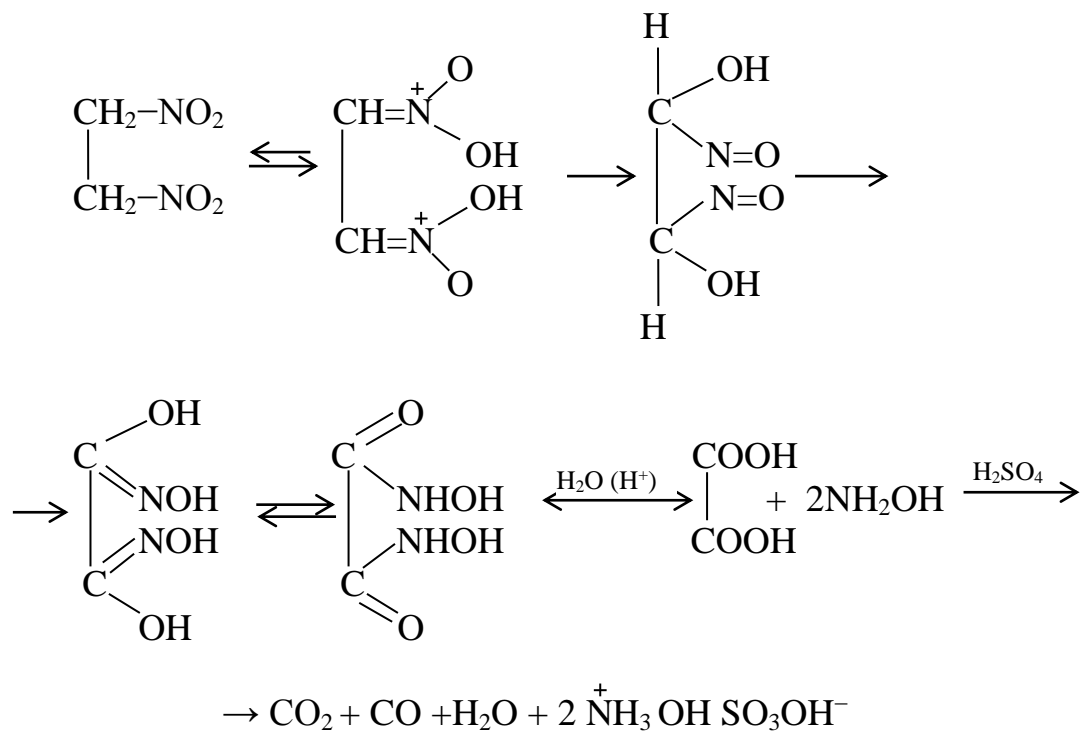


2.Güýçli kislotalaryň gatnaşmagynda nitroalkanlaryň öwrülişikleri. Birlenji nitrobirleşmeler konsentirlenen kislotalaryň täsir etmeginde gidrolizlenip, karbon kislotalary we gidroksilaminleri emele getirýärler (Bamberger):

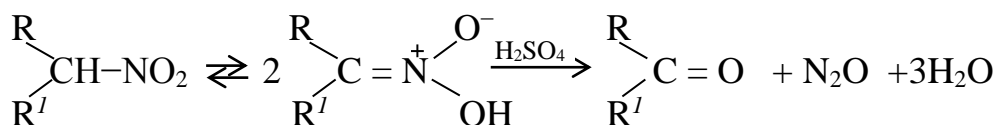


Bu usul bilen senagatda nitrometandan ýa-da 1,2-dinitroetandan gidroksilamin alýarlar (gidroksilaminiň alynýuş usullarynyň biri).

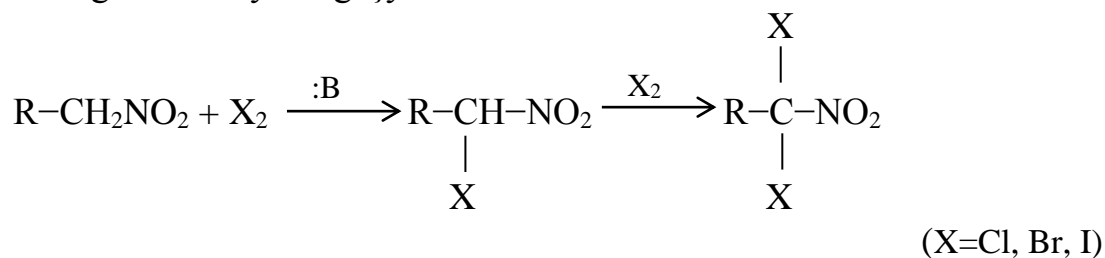
Demýanowyň usuly boýunça etilenden we NO_2 -den alynýan dinitroetana konsentirlenen kükürt kislotasyny 100°C -de täsir etdirýärler:



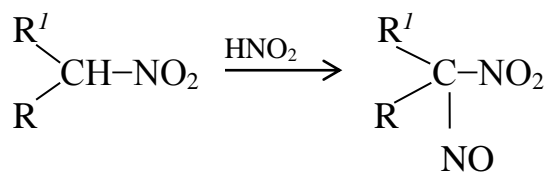
Birlenji we ikilenji nitrobirleşmeleriň suw ergini kislotalar bilen gyzdyrylanda oksobirleşmeler emele gelýär:



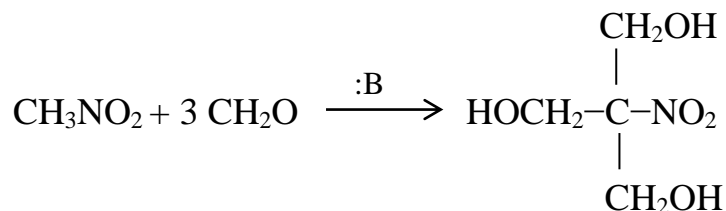
3.Esaslaryň gatnaşmagynda nitroalkanlaryň elektrofil reagentler bilen reaksiýalary. Bu ýerde nukleofil bölejik bolup nitronat – ion hyzmat edýär. Galogenirleme ýeňil geçýär:



Nitrozirlenende nitrozonitroalkanlar alynýar:



Nitroalkanlaryň formaldegid bilen täsirinde, koplenç olaryň aldegidiniň iki ýa-da üç molekulasy bilen täsiriniň önümi emele gelýär:



2-nitro-2-gidroksimetilpropandiol

ULANYLYŞY.

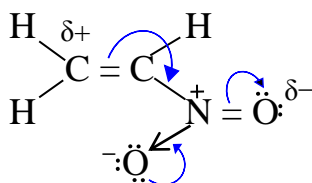
Nitrometan (CH_3NO_2) erediji (esasan hem polimer önümçiliginde), reaktiw dwigateller üçin ýangyç hökmünde, partlaýjy maddalary almak üçin giňden ulanylýar.

Trihlornitrometan (hlorpikrin) – güýçli lakrimator, köp mukdarda bogujy täsiri bar. Ony oba hojalygynda zyýan berýän mör-möjeklere garşy ulanýarlar.

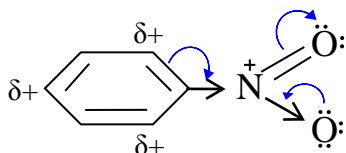
13.2. NITROALKENLER WE NITROARENLER

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞY.

Nitroalkenler ýiti ysly sarymtyl suwuklykdyrlar. Nitroalkeniň molekulasynda birwagtyň özünde induktiw ($-I$) we mezomer ($-M$) efektler hereket edýär. Bu täsir $\text{C}=\text{C}$ baglanyşygy güýçli polýarlaşdyrýar. Nitrotopar elektronoakseptor häsiýetini ýüze çykarýar, uglerod atomy we nitrotopardaky azodyň atomy elektrofil merkezdir:



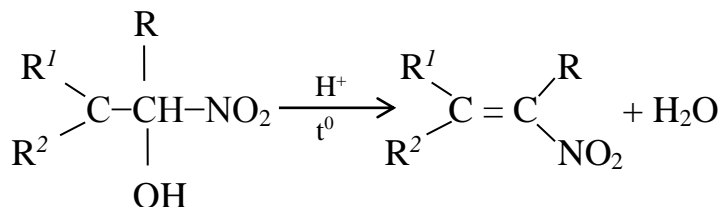
Nitroarenler özboluşly ysly sarymtyl maddadyrlar. Di- we polinitroarenler kristal birleşmelerdir. Nitrobenzol we beýleki nitroarenler 10π -elektron sistemaly bolup, nitrotoparyň elektronoakseptor täsiri netijesinde güýçli polýarlaşandyr. Şonuň üçin olara uly dipol momentler häsiýetlidir (nitrobenzol- $\mu=14 \cdot 10^{-30}$ Kl·m ýa-da 4,24 D).



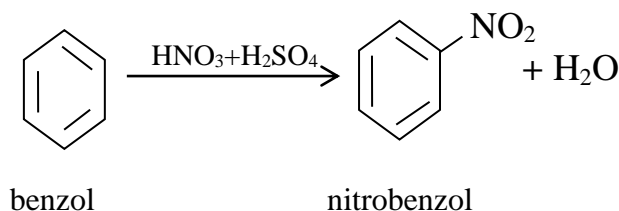
Nitroarenlerde nitrotopar *meta* – ugrukduýjydyr.

ALNYŞ USULLARY.

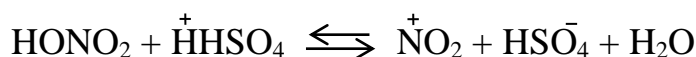
1. Nitroalkenleri esasan galogennitroalkenlerden ýa-da nitroalkanollardan alýarlar:



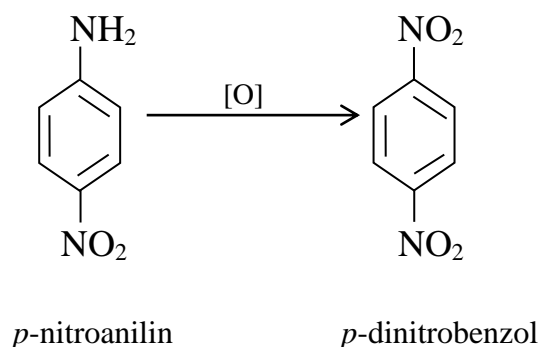
2. Nitroarenleriň esasy alnyş usuly aromatik uglewodorodlaryň göni nitrirlenmegidir. Göni nitrirlenme azot kislotasy ýa-da nitrirleýji garyndy ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) bilen amala aşyrylýar. Benzolyň nitrirlenmegini ilkinji gezek 1834-nji ýylda E. Mitçerliň amala aşyrdy:



Nitrirleme elektrofil oruntutma reaksiýasydyr. Elektrofil reagent nitroniý kationydyr – NO_2^+ .

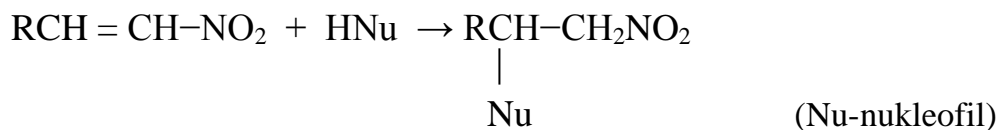


reaksiýanyň geçýän gurşawynda suw näçe az bolsa, şonça-da reagent işjeňdir. Şonuň üçin 100%-li azot kislotasy we onuň konsentrlenen kükürt kislotasy bilen garyndysy has netijeli nitrirleýji reagentdir. Ýokary temperaturada we oňat nitrirleýji reagentler ulanylanda di- we trinitroarenleri alyp bolýar. Benzolyň gomologlarynda (toluolda, ksilolda), fenolda nitrirlenme benzola garanda ýeňil geçýär. Käbir nitroarenleri, meselem, p-dinitrobenzoly göni nitrirleme arkaly alyp bolmaýar. $-\text{NH}_2$ aminotopar dürli okislendirijileriň kömegi bilen NO_2 – nitrotopara öwürlip bilýär (ýöne okislendirijiler aromatik halka täsir etmeli dälär). Okislendiriji hökmünde peroksikükürt kislotasy we wodorodyň peroksidi ulanylyp bilner:



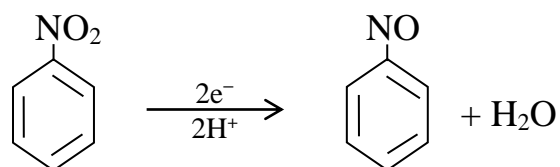
HIMI KI HÄSIÝETLERI.

1.Nitroalkenler nukleofil reagentler bilen işjeň täsirleşýärler:

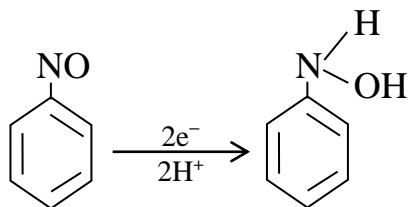


2.Nitrotoparyň gaýtarylmagy. Nitrobenzolyň gaýtarylmagyny ilkinji gezek rus himigi N.N.Zinin 1842-nji ýylda amala aşyrdy (ammoniniň sulfidleri bilen gaýtardy). Nitroarenleri arilaminlere çenli gaýtarmak üçin häzirki döwürde dürli gaýtaryjylar ulanylýar, meselem, metal (Fe, Zn, Sn) we kislota, wodorod bilen katalitiki gidrirlеме we başgalar.

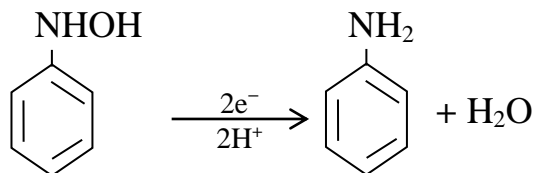
Gaýtarylmak reaksiýasynyň birinji basgançagynda iki sany elektronyň we iki protonyň birleşmegi bolup, nitrozoaren emele gelýär:



Nitrozoarenler ýeňillik bilen arilgidroksilaminlere gaýtarylýarlar:



Arilgidroksilaminler ýeňil gaýtarylýarlar, turşy gurşawda gaýtarylmak hadysasy çalt geçýär we olar arilaminlere öwrülýärler:



ULANYLYŞY. Nitroalkenler derman we partlaýjy maddalary almak üçin ulanylýar.

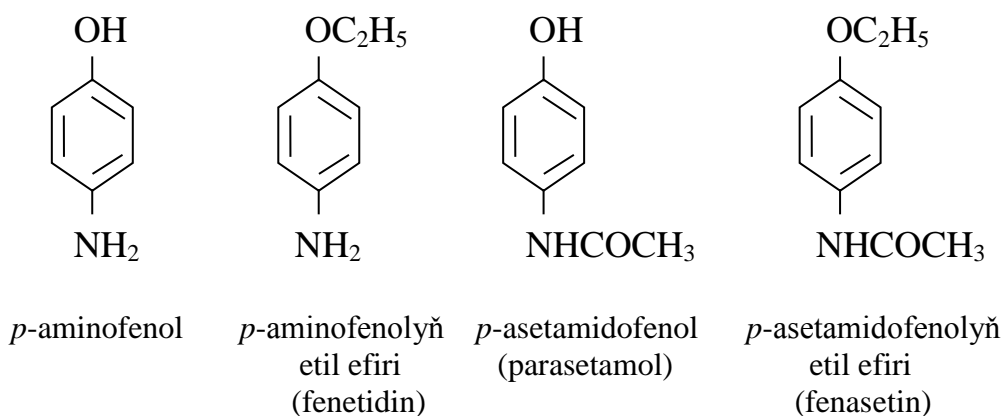
Nitrobenzoldan esasan organiki boýag almak üçin gerek bolan esasy çig mal anilin alynýar. Ondan başga-da benzoldan gaty köp organiki birleşmeler senagat möçberinde alynýar. Anilin organiki reňkleri almakda esasy çig mal bolup hyzmat edýär.

Nitrotoluollar (*orto-* we *para-*) organiki sintezde köpdürli maddalary almak 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 molekulasyňa girizilmegi olaryň kislota häsiýetini ýokarlandyrýar. Trinitrofenol eýýäm güýçli kislota (pikrin kislota) 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.



XIV BÖLÜM

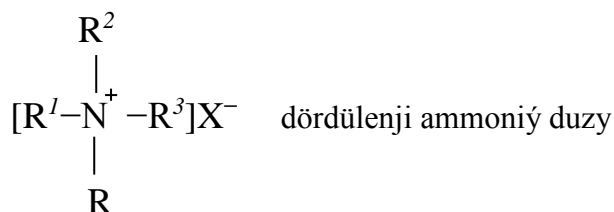
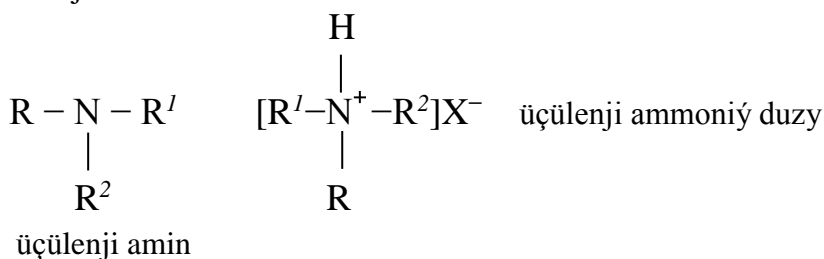
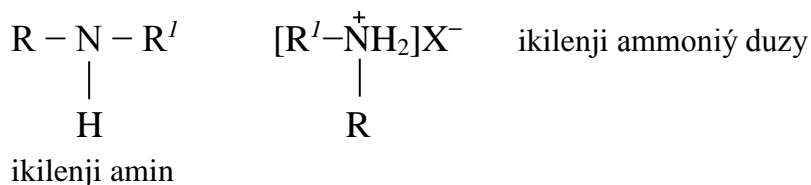
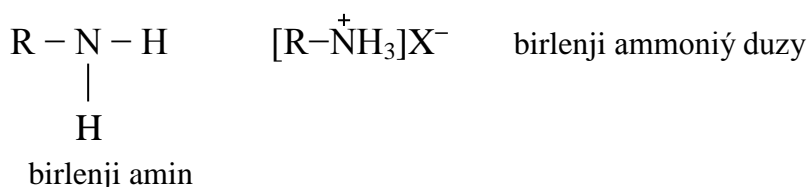
AMINLER

Ýönekeý C–N baglanyşykly birleşmeler azotorganiki maddalary emele getirýärler. Azot saklaýan organiki birleşmeler ýaşayyş üçin gerek bolan biologiki işjeň maddalaryň köp bölegini düzýärler.

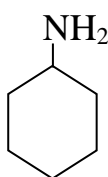
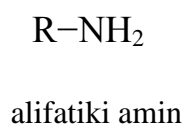
Azot saklaýan organiki birleşmeleriniň arasynda has ähmiýetlileri aminler hem-de aminokislotalardyr.

Ammiak molekulasyňyň düzümindäki bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň ornuny uglewodorod radikallary tutan organiki birleşmelere aminler diýilýär. Ammoniy duzlary hem öz gezeginde ammoniy ionynyň önümleridir.

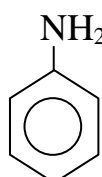
Uglewodorod radikallarynyň sanyna görä aminler we ammoniy duzlary aşakdaky toparlara bölünýärler:



Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä aminleri alifatiki, halkaly, aromatiki we garyndyly aminlere bölýärler. Meselem,



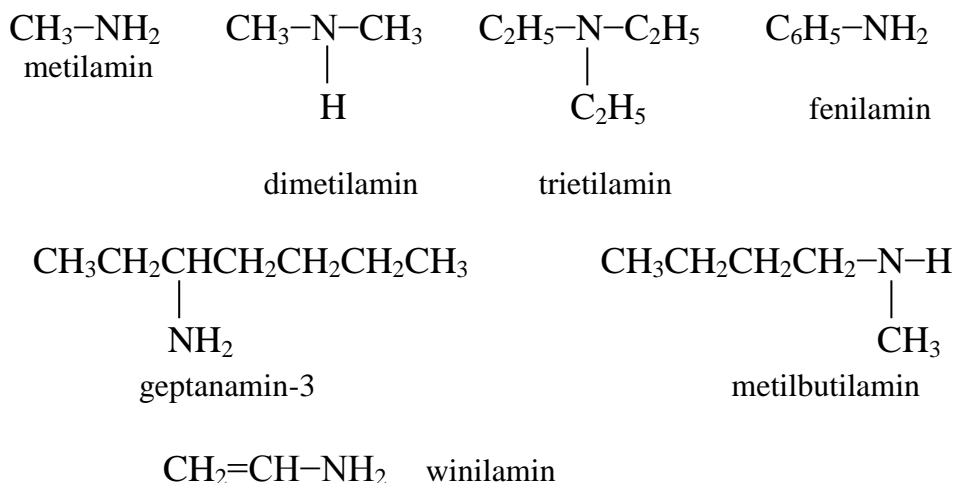
halkalygeksil amin



fenilamin (anilin)

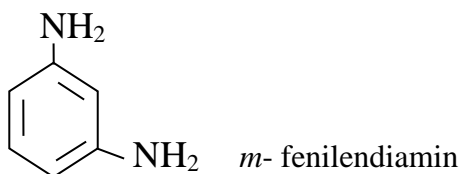
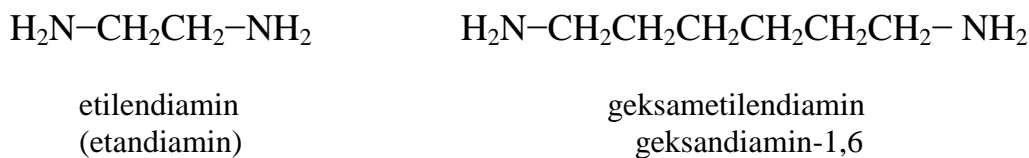
AMINLERIŇ ATLANDYRYLYŞY.

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,

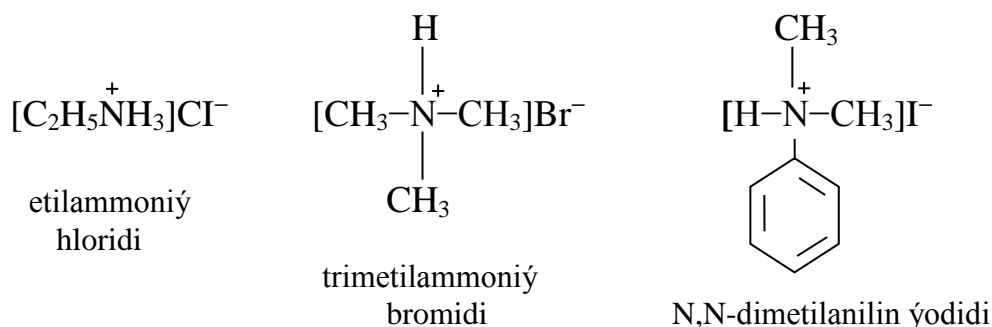


Aminleriň izomerleri uglerod skeletiniň izomerleri we aminotoparyň ýerleşşi boýunça kesgitlenilýar.

Diaminler atlandyrylanda iki walentli uglewodorod galyndysynyň yzyna amin sözi goşulyp atlandyrylýar. Meselem,



Ammoniy duzlary atlandyrylanda degişli aminiň adyndan ugur alnyp adaty atlandyryş boýunça atlandyrylýar. Meselem:



14.1. ALIFATIKI AMINLER

AMINLERİN FİZİKİ HÄSİYETLERİ WE MOLEKULALARYNYŇ GURLUŞY. Alkilaminler adaty şertlerde ammiagyň ysyna meňzeş, özboluşly ysly, reňksiz gaz ýa-da suwuklyklardyr. Has gowşadylan erginleri balygyň ysyny berýär. Köp uglerod atomly aminler kristal maddalardyr.

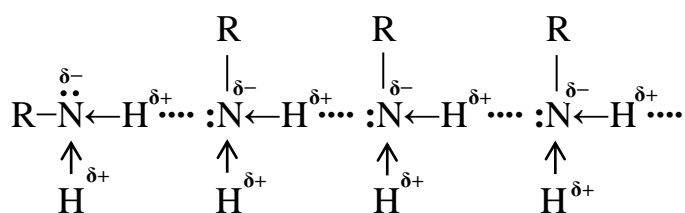
Aminler suwda oňat ereýärler. Molekulada uglerod atomlarynyň sanynyň artdygyça olaryň suwda ereýjiligi peselýär (17-nji tablisa).

17-nji tablisa

Käbir alkilaminleriň fiziki hemişelikleri

Aminleriň formulalary	Aminleriň atlary	Eremek temp. °C	Gaýnamak temp. °C	d_4	μ	
					$\times 10^{-30},$ Kl·m	D
CH ₃ NH ₂	Metilamin	-92,5	-6,5	0,769	4,9	1,46
(CH ₃) ₂ NH	Dimetilamin	-96	7,4	(-70°C)	3,9	1,17
(CH ₃) ₃ N	Trimetilamin	-124	3,5	0,680 (0°C)	2,9	0,86
CH ₃ CH ₂ NH ₂	Etilamin	-80,6	16,6	0,662 (-5°C)	4,3	1,3
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	Dietilamin	-50	55,5	0,706 (0°C)	4,0	1,2
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	Trietilamin	-114,8	89,5	0,706 (20°C)	3,0	0,9
C ₃ H ₇ NH ₂	Propilamin	-83	98,7	0,723 (25°C)	4,3	1,3
(C ₃ H ₇) ₂ NH	Dipropilamin	-39,6	110,7	0,719 (20°C)	3,7	1,1
(C ₃ H ₇) ₃ N	Tripropilamin	-93,5	156	0,738 (20°C)	2,5	0,75
				0,757 (25°C)		

Aminleriň molekulalarynda molekulaara wodorod baglanyşygy bardyr. Ýöne ol baglanyşyklar spirtleriňkä garanda gowşak, onuň sebäbi hem N–H baglanyşygyň polýarlylygy O–H baglanyşygyň polýarlylygyndan pesdir:

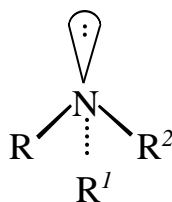


Ammiagyň molekulasyndaky azodyň atomyndaky ýaly aminlerde hem hereketjeň bölünmedik jübüt elektron bar.

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 deňşilikde 0,145 nm we 0,1 nm deňdir.

RNR^1 , R^1NR^2 , we RNR^2 baglanyşyklaryň arasyndaky burçlar ortaça 106-

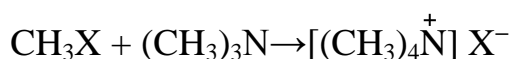
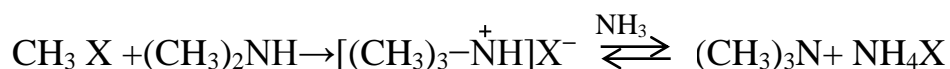
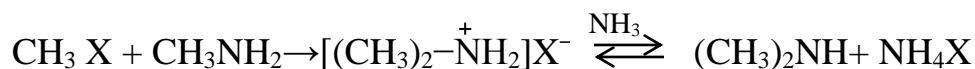
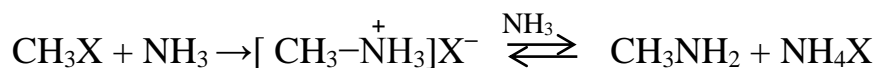
108⁰ deňdirler.



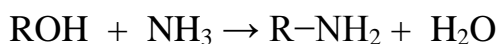
Elektrodonor oruntutujylar (doýan uglewodorod radikallary) azot atomynda elektron dykzlygyny artdyrýarlar we aminleriň esaslyk häsiýetini güýçlendirýärler. Şonuň üçin **ikilenji** aminler **birlenji** aminlere garanda güýçli esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, sebäbi bir radikala garanda iki radikal azot atomynda elektron dykzlygyny köp emele getirýär. **Üçülenji** aminleriň molekulalarynda giňişlik faktory esasy rol oýnaýar, ýagny üç sany radikal azot atomyndaky jübüt elektronyň önüni ýapýar we onuň beýleki molekulalar bilen täsirleşmesini kynlaşdyrýar. Şonuň üçin **üçülenji** aminleriň esaslyk häsiýeti **birlenji** we **ikilenji** aminleriňkiden pesdir.

ALNYŞ USULLARY.

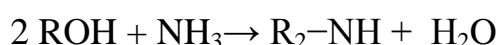
1. Alkilaminleriň esasy alnyş usullarynyň biri ammiagyň, aminleriň alkilirlenmegidir (A.Gofman 1850 ý.). Reaksiýanyň birinji basgançagynda alkilammoniy duzlary emele gelýär, olar hem deňagramly reaksiýada ammiak bilen täsirleşip alkilamini emele getirýärler. Soňky önüm galogenialkan bilen täsirleşip dialkilammoniy duzyny emele getirýär we ş.m.:



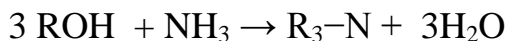
2. Alkilirmek üçin alkanollary (spirtleri) hem ulanýarlar. Bu reaksiýada katalizator (Al_2O_3 , 300⁰C) ulanylýar:



birlenji
amin

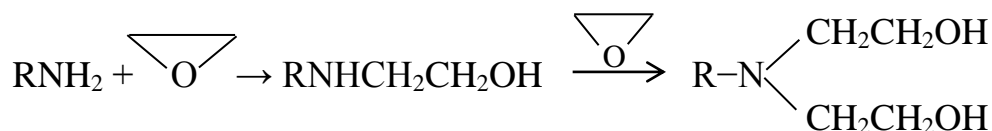
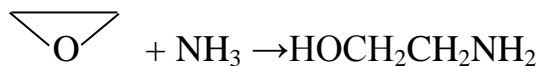


ikilenji
amin

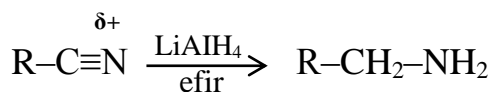
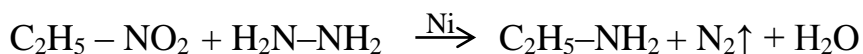


üçülenji
amin

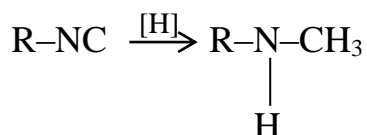
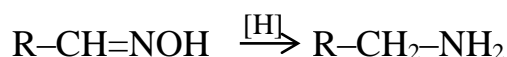
3.Epoksidler örän işjeň alkilirléýji reagentlerdir:



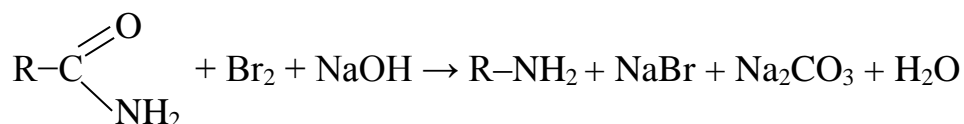
4. Gaýtarylma reaksiýalary. Aminleri azot saklaýan C–N, N–O, N=O, N–N, N=N, N≡N şeýle hem C=N, C≡N baglanyşykly birleşmeleri gaýtaryp hem alyp bolýar. Meselem, nitrobirleşmeleriň, oksimleriň, nitrilleriň, izosianatlaryň gaýtarylyşyny aşakdaky deňlemeler arkaly görkezmek bolar. Tejribehanada nitrobirleşmeleri hem-de nitrilleri gaýtarmak üçin efirde litiniň alýumogidradý (LiAlH₄) ýa-da gidrazin (H₂N–NH₂) we nikel katalizatory ulanylýar:



Beýleki azotly birleşmeleriň gaýtarylyşy:

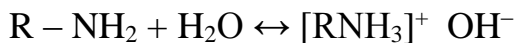


5. Alkilaminleri almak üçin ýörite usullar hem bar. Karbon kislotalarynyň amidlerini aşgar gurşawda galogenler bilen bölüp alýarlar (A.Gofman):

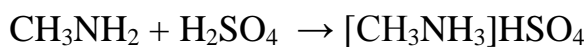


HIMIKI HÄSIÝETLERI. Aminleriň gurluşy ammiagyňka meňzeş. Olaryň köp reaksiýalary azot atomyndaky bölünmedik jübüt elektronyň hasabyna amala aşýar. N–H we N–C baglanyşyklar boýunça hem birnäçe **reaksiýalar** bellidir.

1. Azot atomyndaky elektron jübütiň hasabyna aminler esas häsiýetini ýüze çykarýarlar, ol suwly erginde ýüze çykýar:

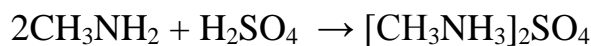


2. Aminler arassa ýagdaýlarynda ýa-da erginlerde kislotalar bilen täsirleşip duz emele getirýärler. Meselem,



metilamin

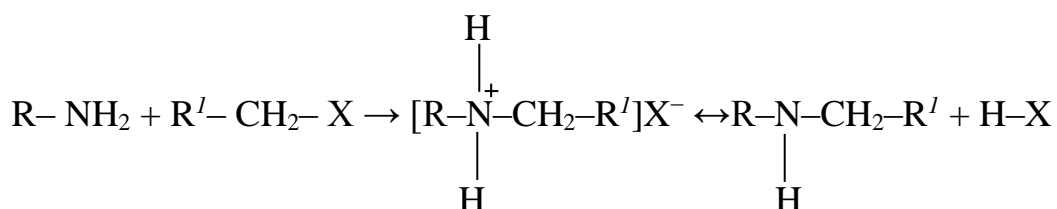
metilammoniy gidrosulfaty



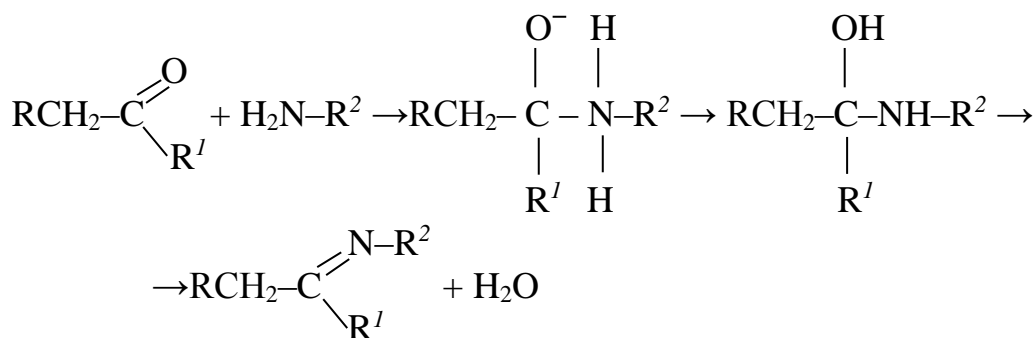
metilammoniy sulfaty

3. Aminleriň dürli elektrofil reagentler bilen reaksiýasy. Güýçli nukleofil bolandyklary sebäpli aminler elektrofil reagentler bilen ýeňil täsirleşýärler.

a) Aminleriň galogenli uglewodorodlar arkaly alkilirlenmegi:

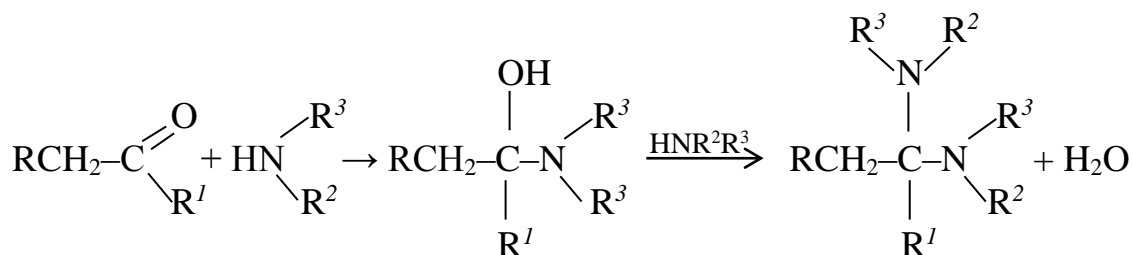


b) Aminleriň karbonil birleşmeler bilen täsirleşmegi:



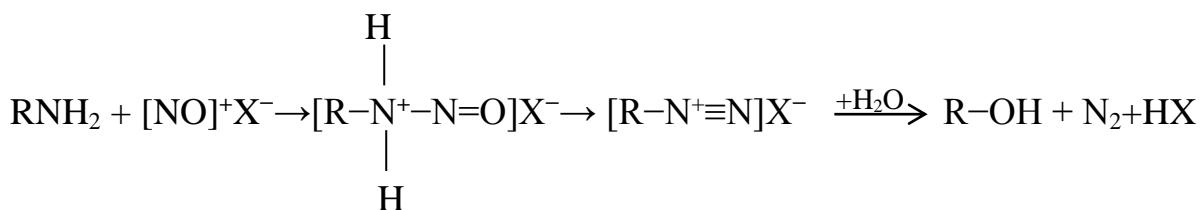
Şunuň ýaly reaksiýalaryň köpüsinde birleşme önüminden suwuň bölünip aýrylmagy we C=N baglanyşykly birleşmeleriň emele gelmegi bolup geçýär.

Ikilenji aminler bilen reaksiýa başgaça geçýär:

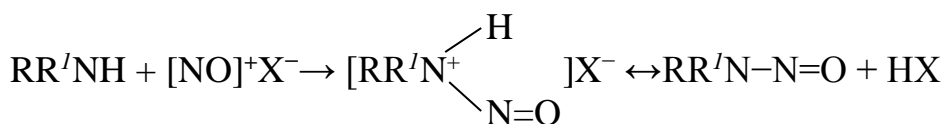


ç)Aminleriň nitrozirlleme reaksiýalary turşy gurşawda azotly kislotanyň täsirinde bolup geçýär. Bu reaksiýalar aminleri biri-birinden tapawutlandyrmaga mümkinçilik berýär. Birlenji aminler birlenji spirtleri, ikilenji aminler suwda eremeýän gaty ýa-da suwuk nitrozobirleşmeleri emele getirýärler. Üçülenji aminler azotly kislotada ereýärler, ýöne azot bölünip çykmaýar we çylşyrymly gurluşly önümler emele gelýär.

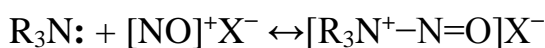
Nitrozirlýji reagent hökmünde nitrozilönümleri ($O=N-X$, bu ýerde $X=Cl, Br, O_3SOH, ONO$) ulanýarlar. Birlenji aminler nitrozirlenende diazoniý kationyny emele getirýärler, ol hem azody bölüp çykarmak arkaly dargaýar:



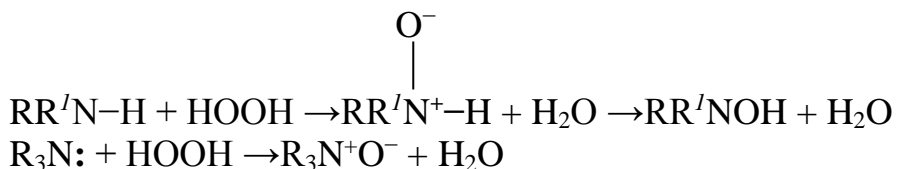
Bu reaksiýa *diazotirlleme* reaksiýasy diýip atlandyrylýar. Ikilenji aminler nitrozoaminleri emele getirýärler:



Üçülenji aminler bolsa birleşme önümlerini emele getirýärler:

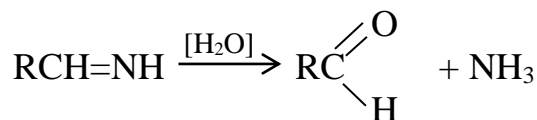


4.Aminleriň okislenme reaksiýalary. Okislendiriji hökmünde wodorod peroksidi $HOOH$ we organiki peroksidler $ROOH, ROOR'$ ulanylýar. Ýumşak şertde okislenmäniň ilkinji önümleri aminleriň N-oksidleridir. Birlenji we ikilenji aminler okislenende olar gidroksilaminleriň önümlerine öwrülýärler:



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:

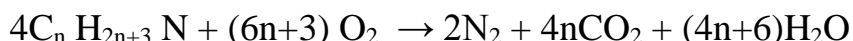




Suwly gurşawda iminler gidrolize sezewar bolup, aldegidleri emele getirýärler.

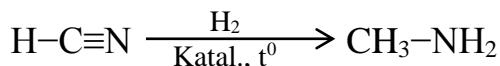
Alkanollaryň, halkalyalkanollaryň we arilalkanollaryň okislenmek häsiýetine meňzeşlilikde, alkilaminler we olaryň analoglary okislenende hem karbonil birleşmeleri almak bolýar.

4. Aminler ýananda kömürturşy gaz, azot we suw emele gelýär:



ALIFATIKI AMINLERIŇ ULANYLYŞY.

Metilamin – ammiagyň ysyna meňzeş ýiti ysly reňksiz gaz. Suwda gowy ereýär. Onuň metilammoniy hlorid duzy reňksiz kristal madda. Senagatda metilamini sianly wodorody katalitiki gidrirläp ýa-da ýokary temperaturada katalizatoryň gatnaşmagynda metanol bilen ammiagyň täsirleşmeginden alýarlar:



Metilamin organiki sintezde dermanlyk serişdelerini, boýaglary we üst-işjeň maddalary almakda ulanylýar.

Dimetilamin – suwda oňat ereýän, ýakymсыз ysly gaz. Onuň duzy bolan dimetilammoniy 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 alkilirmek arkaly alýarlar.

Trietilamini organiki sintezde erediji we esas katalizatory hökmünde ulanylýarlar.

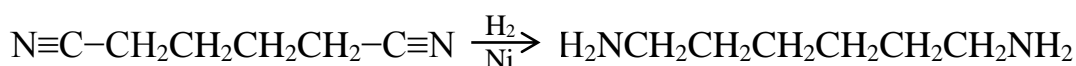
Etilendiamin – ammiagyň ysyny berýän reňksiz suwuklyk, suwda gowy ereýär. Ony dihloretandan we ammiakdan alýarlar:



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°C bolan reňksiz kristal madda, suwda ereýär. Howadan CO₂-ni özüne çekýär.

Senagatda ony adipin kislotasynyň dinitrilini katalitiki gidrirläp alýarlar:

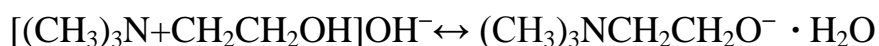


Geksametilendiamin poliamidleri we sintetiki süýüm bolan naýlony almakda ulanylýar.

Etanolaminler – reňksiz şepbeşik suwuklyklardyr, suwda gowy ereýärler. Olary etilenoksidden we ammiakdan alýarlar. Olar esaslar bolup durýarlar 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 inhibitorlary hökmünde hem ulanylýar.

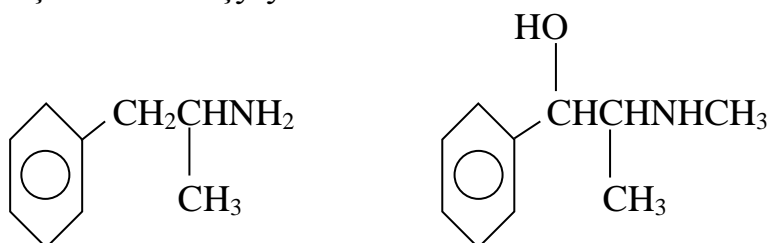
Etanolaminiň esasy önümleriniň biri *holindir*:



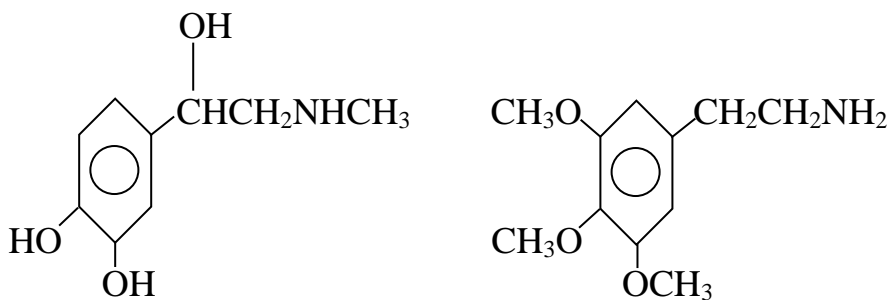
Holin – reňksiz gigroskopiki madda, ol haýwan we ösümlük dokumalarynda giňden ýaýrandyr, nerw öýjüklerinde ol has hem köp saklanýar. Holiniň madda çalşygynda uly ämiýeti bardyr, ol fosfolipidleriň düzümine girýär. Nerw impulslaryny geçirmek mehanizminde (mediasiýa) asetilholiniň uly ähmiýeti bardyr:

$[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3]\text{Cl}^-$ – örän ýokary fiziologik işjeňlige eýe bolýan madda.

2-feniletilaminiň önümleri. 2-feniletilaminiň önümleri ýokary fiziologik 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 mázleri (böwrek üsti gormonlary) tarapyndan bölüp çykarylýan adrenalin, güýçli fiziologiki hereketleri ýüze çykarýar: ol gan damarlaryny daraldýar, ýürek urmany çaltlandyrýar, bedene mobilizirlenme täsirini berýär.

Meskalin – kaktuslaryň käbir görnüşleriniň alkaloididir.

Bu aminleriň ählisi simpatiki nerw ulgamyny oýandyrýarlar, olara käýagdaýlarda simpatomimetiki aminler hem diýýärler.

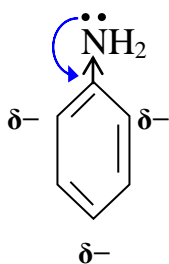
Janly bedenler tarapyndan sintezlenýän we ýaşaaýyşda möhüm häsiýete eýe bolýan aminler *biogen aminler* diýip atlandyrylýar. Olara feniletilaminiň önümlerinden başga-da holin, asetilholin we indolyň käbir önümleri degişlidir.

14.2. AROMATIKI AMINLER

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE MOLEKULALARYNYŇ GURLUŞY. Arilaminler özboluşly ysly reňksiz suwuklyk we kristal maddalardyr. Uzak wagtlap saklananda olar howanyň kislorody arkaly okislenip saralýarlar.

Aminotopar güýçli elektronodonor hökmünde $+M$ efektini ýüze çykarýar. Arenler hem-de fenollar bilen deňeşdirilende arilaminler güýçli elektronodonor häsiýetini ýüze çykarýarlar.

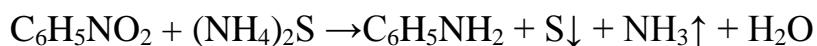
Azodyň elektrotrissatelligi (3,0) uglerodyň elektrotrissatelliginden (2,5) ýokary, şonuň üçin düzgün boýunça azot bilen uglerodyň arasyndaky elektron dykzlyk azoda tarap süýşýär, ýöne azot atomyndaky elektron jübüti benzol halkanyň π -elektron sistemasy bilen täsirleşýär we azodaky jübüt elektron benzol halka tarap çekilýär, şonda amin toparynyň esas häsiýeti gowşaýar. Tersine, benzol halkada elektron dykzlyk artýar, özi hem amin topara görä 2, 4 we 6 (*orto*- we *para*-) ýagdaýlarda has-da artýar:



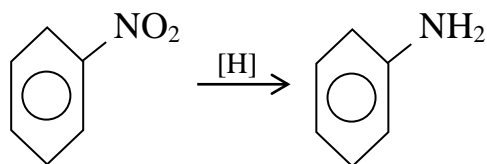
ALNYŞ USULLARY.

Aromatiki nitrobirleşmeleriň gaýtarylmagy, aromatiki aminleriň alkilirlenmegi, ammiagyň we aromatiki aminleriň arilirlenmegi 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:

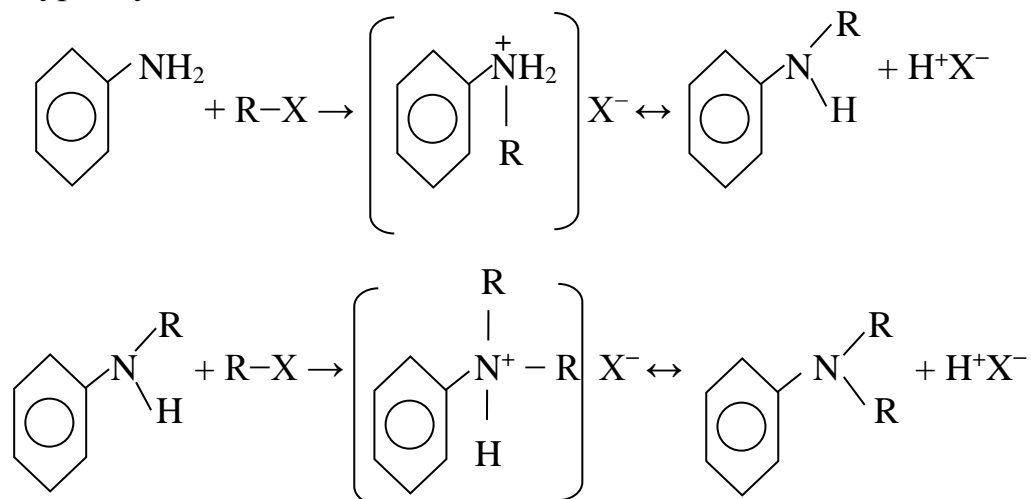


Tejribe şertlerinde nitrobirlleşmeleri gaýtarmak üçin kislota we metal (Fe, Zn, Sn) ulanylýar, ondan başga-da wodorod bilen katalitiki gidrirläp aminleri alýarlar:

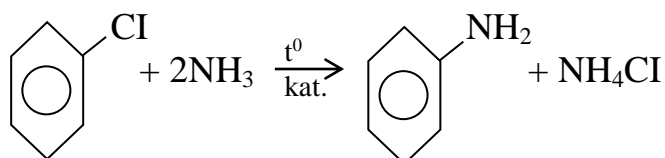


Senagatda esasan suwuk ýa-da gaz fazada wodorod bilen katalitiki gidrirmek usuly ulanylýar.

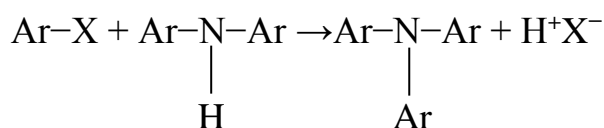
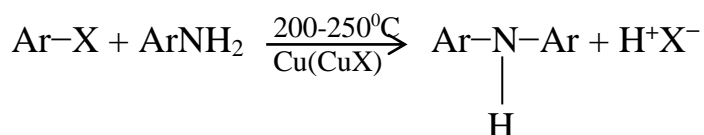
2. Alkilirmek reaksiýalary. Arilaminleri, kislotalaryň gatnaşmagynda galogenalkanlar we spirtler bilen ýa-da beýleki alkilirläýji reagentler bilen alkilirläp alyp bolýar:



3. Arilirme reaksiýasy. Galogenarenleriň ammiak we aminler bilen reaksiýalary örän kyn şertlerde geçýär. Mis ýa-da onuň birleşmeleriniň katalizator hökmünde gatnaşmagy netijesinde reaksiýany ýeňil amala aşyryp bolýar:

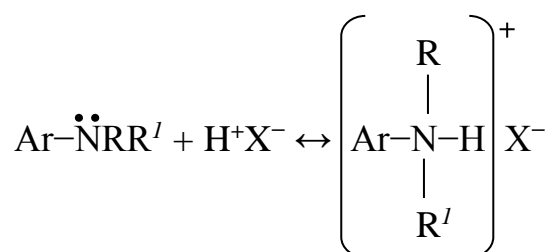


Mis katalizatorynyň gatnaşmagynda galogenarenleriň arilaminler bilen reaksiýalary netijesinde diarilaminler we triarilaminler emele gelýär:



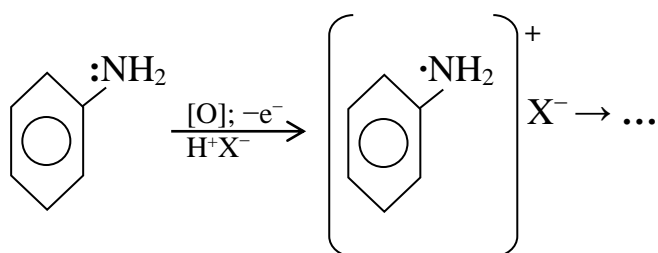
HİMİKİ HÄSİYETLERİ. Alkilaminlerden tapawutlylykda arilaminleriň molekulalarynda birnäçe täsirleşmä ukyply merkezler bar. Elektrofil reagent azot atomyna hem-de benzol halkanyň *orto*- we *para* ýagdaýlaryndaky uglerod atomlaryna hüjüm edip bilýär.

1.Esaslyk häsiýeti. Alkilaminlerden tapawutlylykda bular gowşak esas häsiýetini ýüze çykarýarlar:

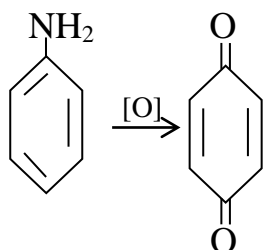


Benzol halka elektronoakseptor toparyň girizilmegi ýa-da azot atomyna aril toparyň birleşmegi netijesinde arilaminleriň esaslyk häsiýeti peselýär. Arilammoniý duzlary reňksiz kristal maddalar bolup, suwly erginlerinde bölekleyin gidrolizlenýärler.

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:

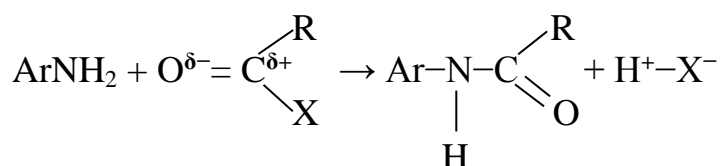
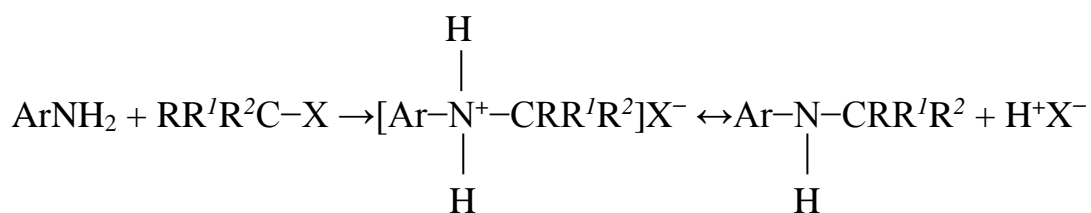


Käbir okislendirijiler ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, FeCl_3 , Ag_2O) bilen arilaminler okislendirilende hinonlar emele gelýär:

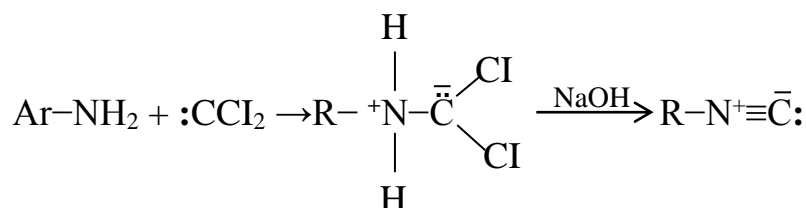


3. Dürli elektrofil reagentler bilen geçýän reaksiýalar.

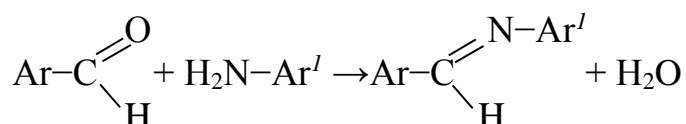
a) Alkilirleme hem-de asilirleme reaksiýalarynda arilaminler C–N baglanyşykly önümleri emele getirýärler. Bu reaksiýalar azot atomynyň esasylygynyň gowşaklygy sebäpli alkilaminlere garanda haýal geçýär:



Arilaminleriň hloroform we aşgar bilen geçýän reaksiýalarynda izosianidler emele gelýär. Azot atomy karben arkaly hüjüm edilýär:

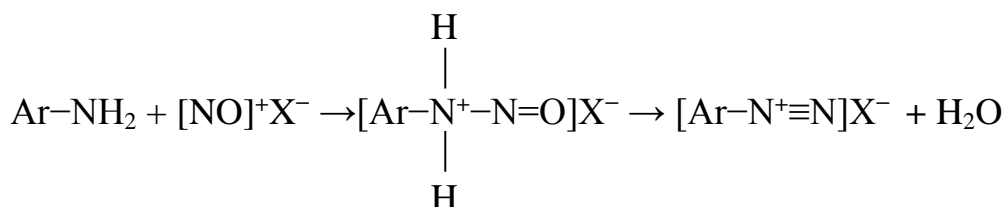


b) Aldegidler bilen reaksiýalarynda arilaminler iminleri emele getirýärler:



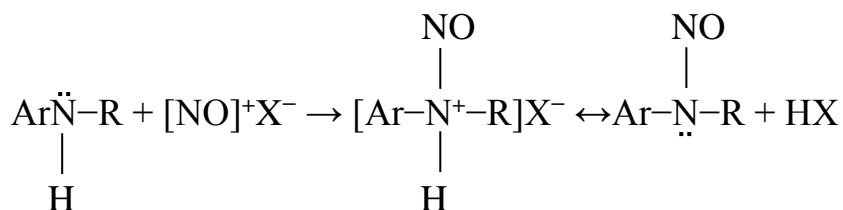
Bu birleşmeleri Şiffiň esaslary diýip atlandyrýarlar.

ç) Nitrozirleme reaksiýasynda birlenji aminler diazoniý duzlaryny emele getirýärler:

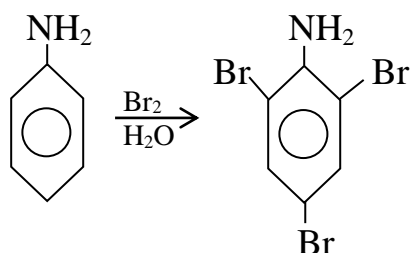


Bu reaksiýa *diazotirleme* diýip at berilýär.

Ikilenji arilaminler bolsa N-nitrozoaminleri emele getirýärler:

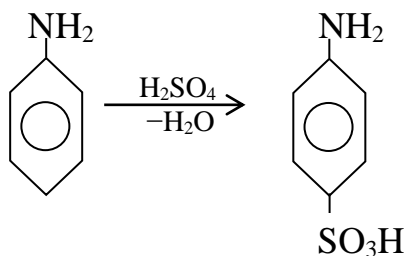


d) Galogenler arilaminler bilen aşgaryň gatnaşmagynda, pes temperaturada N-galogenarilaminleri emele getirýärler. Olar hem täzedan toparlanma geçip galogenarilaminleri emele getirýärler. Bromlananda tribromanilin emele gelýär:



Hlor suwly erginde anilini okislendirýär netijede gök reňkleýji maddalar emele gelýär.

e) Sulfirleme we nitrirleme täsirleşmeler benzol halkada bolup geçýär:

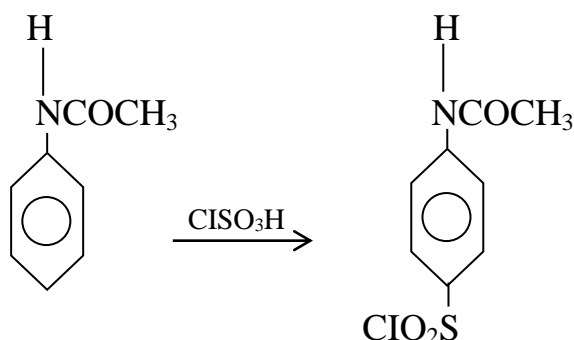
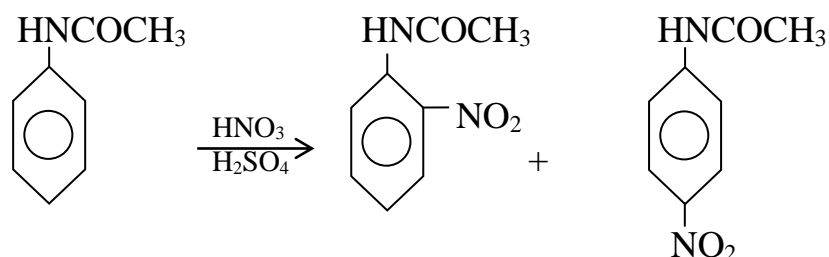


p-aminobenzolsulfokislota
(sulfanil kislotasy)

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. Asilirlleme reaksiýalary arkaly aminotopary gorap bolýar. Şunuň ýaly ýagdaýda azot atomy boýunça geçýän hem-de okislenme reaksiýalar amala aşmaýar. Şol bir wagtda asilaminotopar 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:



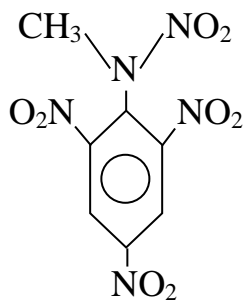
ULANYLYŞY.

Anilin - özboluşly ysly reňksiz suwuklyk, gaýnamak temp. 184 °C, suwda az ereýär.

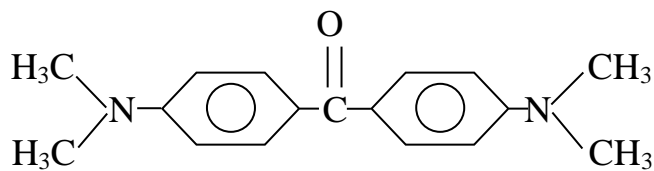
Häzirki wagtda anilin örän köp mukdarda öndürilýär. Ony esasan gaz fazada 200-300°C temperaturada nitrobenzoly wodorod arkaly katalitiki gidrirläp alýarlar. Anilin esasan hem poliuretanlary almakda gerek bolan monomer – diizosianatlary almakda, antioksidantlary, reňkleýji maddalary, dermanlyk serişdeleri almakda ulanylýar. Reňkleýji maddalary almakda aromatiki diaminler hem ulanylýar. Bulardan başga-da di- we tetraaminler ýokary ýylylyga çydamly poliamid süýümleri almakda hem ulanylýar. Ol polimerler awiasiýa we kosmos tehnikasynda ulanylýar, olardan ýangyn söndürijiler we kosmonawtlar üçin egin-eşikler tikilýär.

N, N-dimetilanilin – özboluşly ysly reňksiz suwuklyk, gaýnamak temperaturasy 193 °C, suwda az ereýär. Senagatda ony kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda anilini metanol bilen alkirläp 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 asilirlenende reňkleri almakda çig mal bolan Mihleriň ketony alynýar:



tetril



Mihlerin ketony

β-Naftilamin – howada garalyan, reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 113°C . Ony suwly gurşawda *β*-naftoly $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 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.

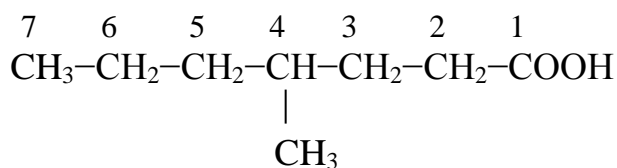
Karboksil sözi karbonil (>C=O) we gidroksil (-OH) sözlerinden gelip çykandyr.

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.).

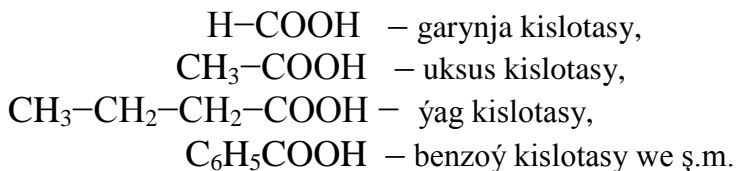
ATLANDYRYLYŞY. Karbon kislotalarynyň atlandyrylyşynyň esasynda degişli uglewodorodlaryň atlary ýatyr.

Karboksil topar ýerleşýän uglerod atomy tarapyndan uglewodorod zynjyry belgilenýär. Meselem:



4-metilgeptan kislotasy

Pes molekulýar agyrlykly kislotalar köplenç triwial (taryhy) atlandyrylyş boýunça atlandyrylýar. Meselem,



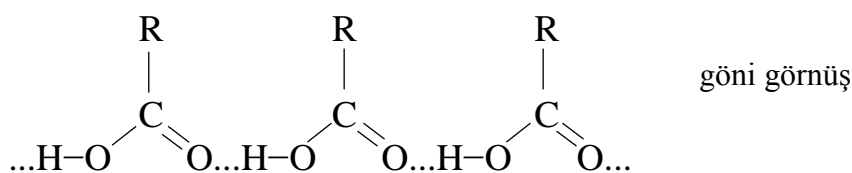
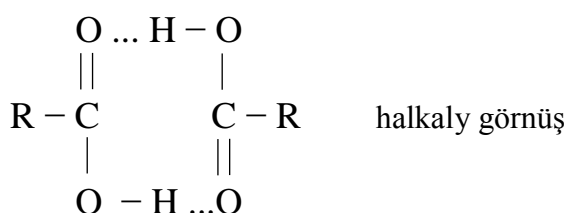
15.1. DOÝAN MONOKARBON KISLOTALARY

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞY. Doýan monokarbon kislotalary $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ umumy formula boýunça gomologiki hatary emele getirýärler. Gomologik hataryň orta molekulýar agyrlyklary “ýagjymak”, goýy suwuklyklar, C_{10} -dan ýokarylary bolsa, gaty maddalardyr (18-nji tablisa).

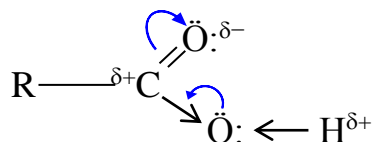
Käbir doýan monokarbon kislotalary we olaryň fiziki hemişelikleri

<i>Gurluş formulalary</i>	<i>Atlary</i>	<i>Gaýnamak temp., °C</i>	<i>Eremek temp., °C</i>
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 görşümüz 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:

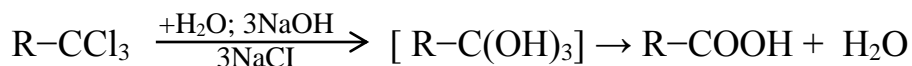


Umumy görnüşde karboksil toparyň gurluşyny şeýle şekillendirip bolýar:



Görüşümüz 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 zaryada eýe bolup, OH- topardaky baglanyşyk gowşaýar. Öz gezeginde -OH topar >CO

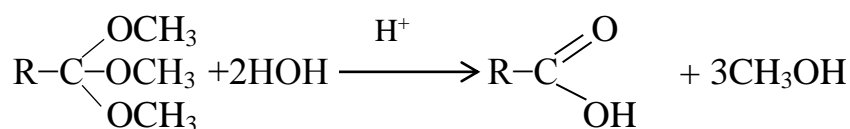
2. Hidrolize esaslanan alnyş usuly. Bir uglerod atomynda üç sany galogen saklaýan uglewodorodlaryň galogenli önümlerini gidroliz edip, karbon kislotalaryny alýarlar:



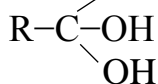
3. Nitrilleri gidrolizläp hem karbon kislotalary alynýar:



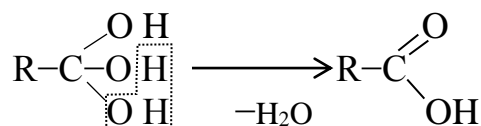
Ortoefirler (ortokarbon kislotalarynyň efirleri) gidroliz edilende hem karbon kislotalar alynýar:



Bu birleşmeler (RCCl_3 , $\text{R-C}\equiv\text{N}$, $\text{R-C(OCH}_3)_3$) gidroliz edilende ortokislotalar $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R-C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ emele gelýär. Bir uglerod atomynda iki sany gidroksil



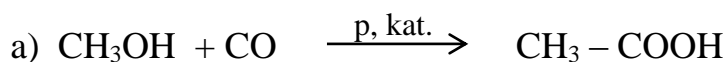
gaty kyn saklanýar (meselem, $\text{Cl}_3\text{CCH(OH)}_2$ hloralgidrat), üç gidroksil bolsa, hiç-haçan saklanmaýar. Şonuň üçin emele gelen ortokislotalardan suwuň molekulasy aýrylyp, karbon kislotasy emele gelýär:



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 $100\text{--}200^\circ\text{C}$, basyş $0,1\text{--}20\text{ mPa}$ ($10\text{--}200\text{ atm}$):



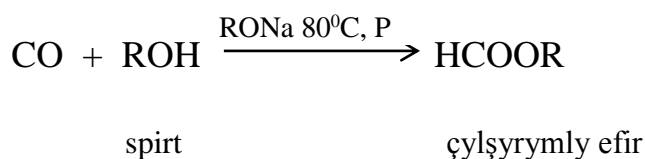
Meselem şu usul bilen senagatda uksus kislotasynyň belli bir bölegi alynýar:



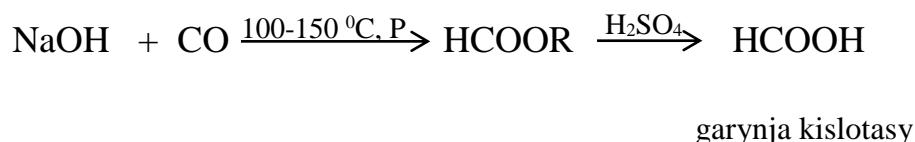
metanol

uksus kislotasy

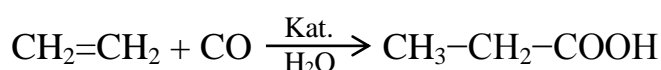
b) Uglerodyň (II) oksidi we spirtler alkoksidleriň gatnaşmagynda garynja kislotasynyň çylşyrymly efirlerini emele getirýärler:



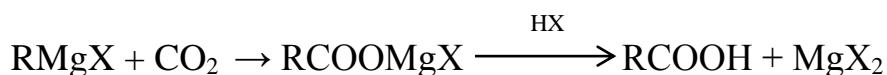
ç) Uglerodyň (II) oksidi bilen natriý gidroksidinden senagatda garynja kislotasy alynýar:



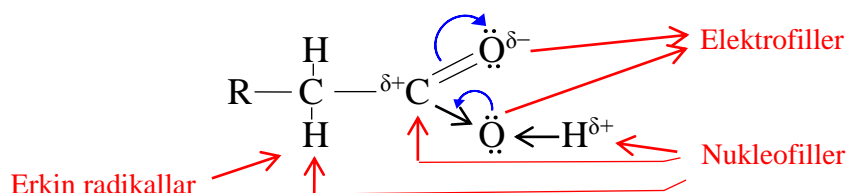
Su şərtlərdə alkenlərdən həm karbon kislotaları alınır:



5. Metalorganiki sinteziň kömegi bilen alnysy:

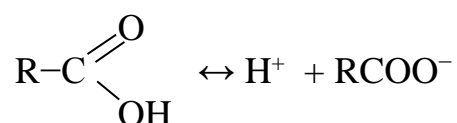


HIMIKI HÄSIÝETLERI. Monokarbon kislotalarynyň reaksiýa ukyplylygy köptaraplaýyn:



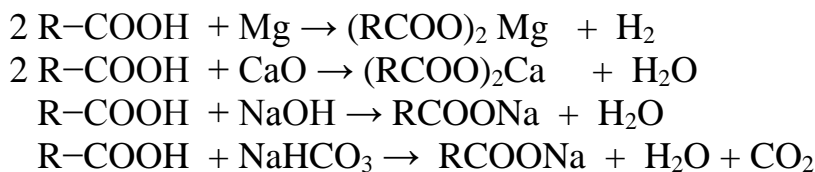
Olaryň esasy himiki häsiýetleri karboksil toparyň reaksiýalary bilen kesgitlenýär. Ähmiýetli himiki häsiýetleri olaryň funksional önümleriniň emele gelmegidir. Mundan başga-da α -uglerod atomynda oruntutma reaksiýalary geçýär.

1.Turşulygy. Atlaryndan görnüşi ýaly karbon kislotalary kislota häsiýetini ýüze çykarýarlar. Erginlerde olaryň ionlaşmasy bolup, netijede karboksilat - ion emele gelýär:

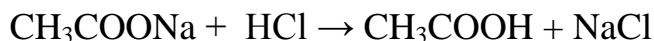


2. Duzlarynyň emele gelşi. Karbon kislotalary adaty kislotalaryň ähli häsiýetleri ýaly häsiýetleri ýüze çykarýarlar. Olar işjeň metallar, esas oksidleri,

esaslar we gowşak kislotalaryň duzlary bilen reaksiýa girýärler:



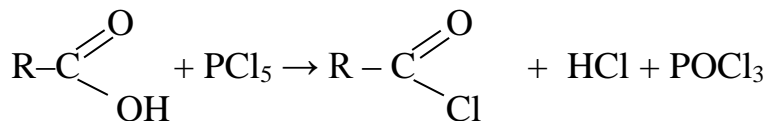
Karbon kislotalary gowşak kislotalardyr, şonuň üçin güýçli mineral kislotalar olary degişli duzlaryndan gysyp çykarýarlar:



Mineral kislotalardan tapawutlylykda, karbon kislotalary funksional önümleri emele getirýärler. Ýokary molekulýar gurluşly doýan karbon kislotalarynyň (meselem, stearin $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) 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 $-\text{OH}$ -yň ornuny dürli toparlar tutup, funksional önümler emele gelýär:

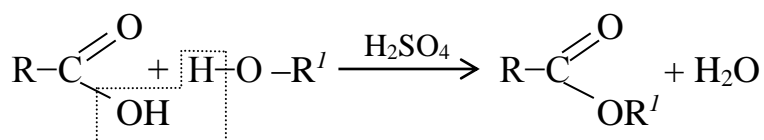
a) **Galogenidleriň emele gelşi.** Güýçli galogenirleýjiler (PCl_5 , PBr_5 , POCl_3 , SOCl_2 we ş.m.) bilen karbon kislotalarynyň galogenangidridleri emele gelýär:



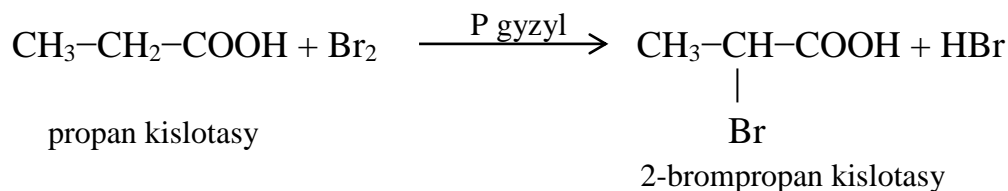
karbon kislotasy

karbon kislotasynyň
galogenangidridi

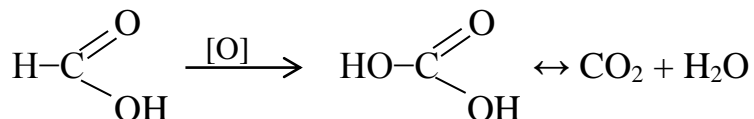
b) **Çylşyrymly efirleriň emele gelşi.** Kükürt kislotasynyň gatnaşmagynda, karbon kislotalar bilen spirtler gyzdyrylanda çylşyrymly efirler emele gelýär (eterifikasiýa reaksiýasy):



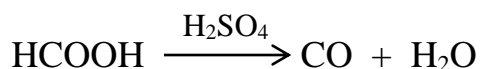
4. Karbon kislotalarynyň käbir reaksiýalary olaryň uglewodorod radikaly bilen baglanyşyklydyr. Meselem:



5.Karbon kislotalary (garynja kislotasynndan başgalary) okislenmeýärler. Beýleki karbon kislotalaryndan tapawutlylykda garynja kislotasyndaky uglerodda wodorod atomy bar. Başgaça aýdanymyzda garynja kislotasyndaky $-\text{CH}=\text{O}$ topary aldegid topar hökmünde hereket edýär. Ol okislendirijileriň täsirinde okislenip, CO_2 we H_2O emele getirýär:



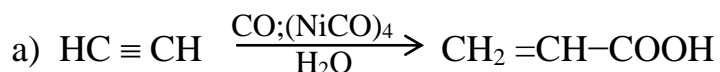
Garynja kislotasynyň özboluşly reaksiýalarynyň biri kükürt kislotasy bilen täsirleşmesidir, netijede CO bilen H_2O emele gelýär:



15.2. DOÝMADYK WE ÝOKARY MOLEKULÝAR KARBON KISLOTALARY

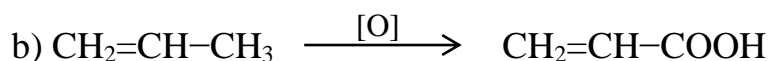
Pes molekulýar agyrykly doýmadyk monokarbon kislotalaryndan senagat ähmiýetli iki sanysyna seredeliň.

1. Akril kislotasy ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$) reňksiz, ýiti ysly suwuklyk. Ol senagatda esasan iki usul bilen alynýar:



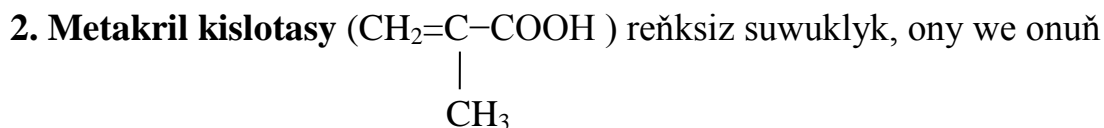
asetilen

akril kislotasy

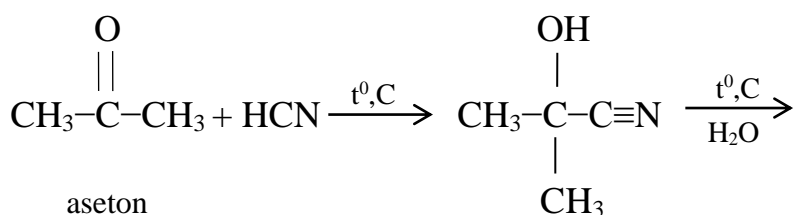


propen

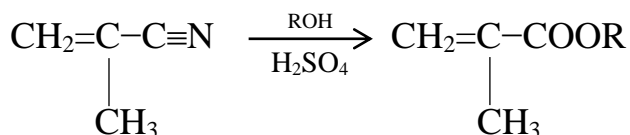
akril kislotasy



çylşyrymly efirlerini asetondan we HCN -den alýarlar:



aseton



R= H, CH₃.

Bularyň ikisi hem senagatda giňden ulanylýar. Olar ýeňil polimerleşýärler we ýokary molekulýar birleşmeleri emele getirýärler. Meselem, metakril kislotalarynyň metil efiri polimerleşip, polimetilmetakrilaty emele getirýär.

Bulardan başgada ýokary molekulýar doýan, doýmadyk karbon kislotalary hem bar. Mysal üçin: C₁₇H₃₅COOH -stearin kislotalary-doýan, C₁₇H₃₃COOH -olein kislotalary - doýmadyk, C₁₅H₃₁COOH -palmitin kislotalary – doýan.

Ýokary molekulýar kislotalary çylşyrymly efir görnüşinde ýaglaryň düzümine girýärler.

KARBON KISLOTALARYNYŇ ULANYLYŞY. Garynja kislotalary (HCOOH) senagatda giňden ulanylýar. Ondan formamid, dimetilformamid, turşuja kislotalaryny alýarlar. Çylşyrymly efirleri bolsa, erediji we ys beriji maddalar hökmünde ulanylýar. Garynja kislotalarynyň 1,25% -li spirdäki ergini lukmançylykda “Garynja spirti” ady bilen ulanylýar.

Karbon kislotalarynyň has ähmiýetlisi uksus kislotalarydyr. Çakyr turşadylynda uksus kislotalarynyň 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 kislotalaryny boýaglary, dermanlary (meselem aspirin), çylşyrymly efirleri, uksus angidridini almak üçin ulanýarlar. Onuň köp mukdary senagatda asetat süýümleri, ýanmaýan kinoplýonkalary almak üçin harç edilýär. Uksus kislotalarynyň duzlaryna **asetatlar** diýilýär. Gurşun (II) asetaty lukmançylykda, demir (III) we alýuminiý asetatlary metallar reňklenende, mis (II) asetaty bolsa ösümlüklere zyýan berýän mör-möjeklere garşy ulanylýar.

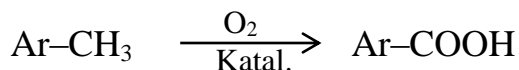
Palmitin, stearin kislotalarynyň natriý we kaliý duzlary sabyndyr. Şu iki kislotalarynyň garyndysyny şem önümçiliginde ulanýarlar.

15.3. ARENMONOKARBON KISLOTALARY

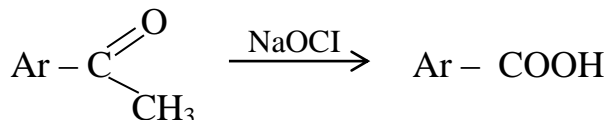
ALNYŞ USULLARY.

1.Okislenme reaksiýalary. Alkilarenler, esasan hem metilarenler arenkarbon kislotalaryny almaklykda esasy çig mal bolup hyzmat edýärler.

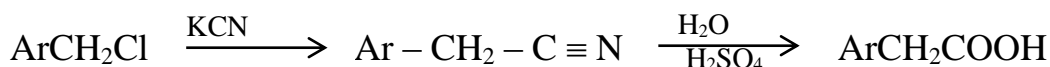
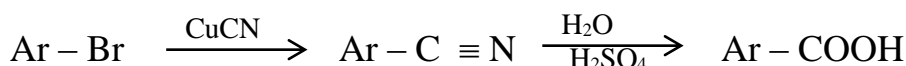
Okislenmede adaty okislendirijiler (KMnO₄, CrO₃) ýa-da Co we Mn-ň duzlarynyň gatnaşmagynda kislorod hyzmar edýär:



Metilarilketonlary gipohloridler bilen okislendirip arenkarbon kislotalaryny alyp bolýar:

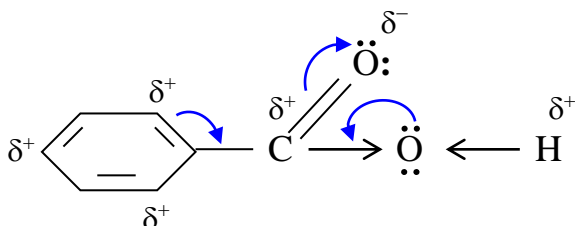


2.Gidroliz reaksiýalary. Giňden ulanylýany nitrilleriň gidrolizidir:



FIZIKI WE HIMIKI HÄSIÝETLERI.

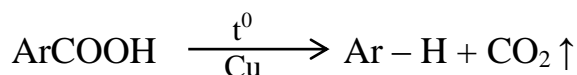
Arenmonokarbon kislotalary reňksiz kristallik maddalardyr, käbirleriniň gowşak ýakymly yslary bar. Aromatiki halkada karboksil toparly arenmonokarbon kislotalarynda dartgynly (soprýažen) ýagdaý häsiýetlidir:



Karboksil topar elektronokseptordyr.

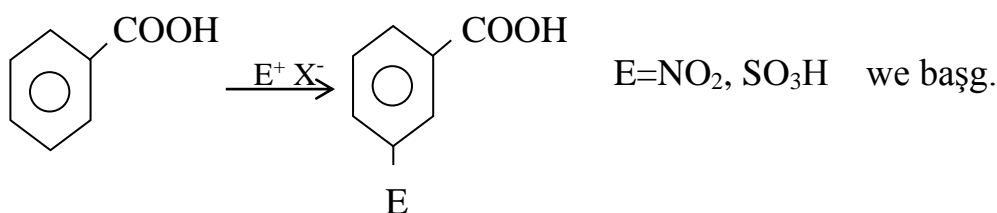
1.Karboksil toparýň reaksiýalary.

Arenkarbon kislotalary mis ununyň ýa-da duzlarynyň gatnaşmagynda gyzdýrylanda dekarboksilirlenmä (CO_2 -niň aýrylmagyna) sezewar bolýar:



2.Uglewodorod galyndysynyň reaksiýalary.

Arenmonokarbon kislotalary elektrofil reagentler bilen, arenler ýaly, elektrofil oruntutma reaksiýasyna girýärler (nitrirleme, sulfirleme, galogenirleme). Karboksil topar *m* – ugrukduryjy (orientant), ýagny oruntutýan topar *m* – ýagdaýa barýar:



ESASY WEKILLERI.

Benzoý kislotasy (C_6H_5COOH) – reňksiz, kristallik madda. Eremek temperaturasy $122^{\circ}C$. Oňat kristallaşýar, ýeňil 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, kristallik madda. Eremek temperaturasy $77^{\circ}C$. Ony fenilsianidi ($C_6H_5 - CH_2CN$) karbonilirläp alýarlar. Derman we ys beriji maddalar almak üçin ulanylýar.

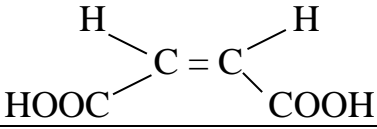
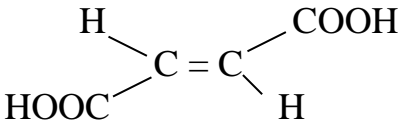
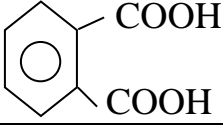
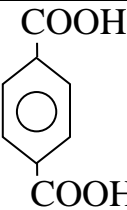
DIKARBON KISLOTALARY.

Dikarbon kislotalary düzüminde iki sany karboksil topar saklaýan uglewodorod birleşmeleridir.

Uglewodorod radikalynyň tebigatyna görä doýan, doýmadyk we aromatiki dikarbon kislotalary mälimdir (19-njy tablisa).

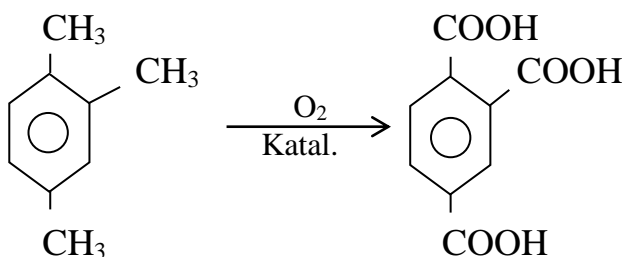
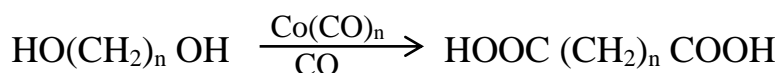
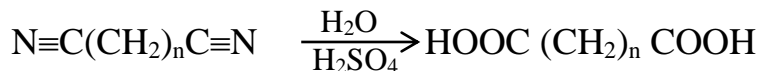
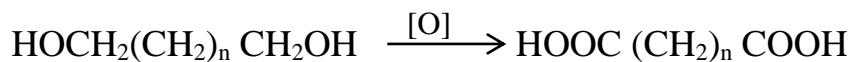
19-njy tablisa

Dikarbon kislotalarynyň käbir wekilleri we olaryň atlary

<i>Gurluş formulasy</i>	<i>Atlary</i>	
	<i>Triwial (taryhy)</i>	<i>Halkara atlandyrylyşy</i>
$HOOC - COOH$	Şawel (turşuja) kislotasy	Etandikarbon kislota
$HOOC - CH_2 - COOH$	Malon kislotasy	Propandikarbon kislota
$HOOC - (CH_2)_2 COOH$	Ýantar kislotasy	Butandikarbon kislota
$HOOC - (CH_2)_3 COOH$	Glutar kislotasy	Pentandikarbon kislota
$HOOC - (CH_2)_4 COOH$	Adipin kislotasy	Geksandikarbon kislota
	Malein kislotasy	sis-butendikarbon kislota
	Fumar kislotasy	trans-butendikarbon kislota
	Ftal kislotasy	1,2-benzoldikarbon kislota
	Tereftal kislotasy	1,4-benzoldikarbon kislota

ALNYŞ USULLARY.

Dikarbon kislotalaryny almak üçin adaty monokarbon kislotalarynyň alnyş usullary ulanylýar, meselem, okislenme reaksiýasy, dinitrilleriň gidrolizi, diollaryň karbonirlenmegi:

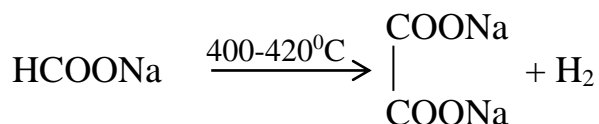


Ýörite alnyş usullary hem ulanylýar.

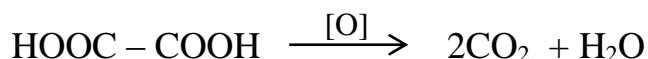
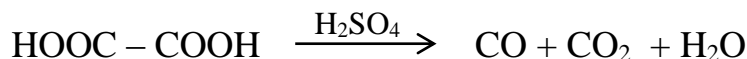
AÝRATYN WEKILLERI.

Turşuja (şawel) kislotasy ($\text{HOOC} - \text{COOH}$) – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 189°C . Suwda, spirtlerde ereýär, uglewodorodlarda kyn ereýär.

Tebigy önümlerde duz görnüşinde duş gelýär. Ýörite alnyş usuly hökmünde natriý formiatynyň gyzdyrylmagyny görkezmek bolar:



Häsiýetli reaksiýalaryna kükürt kislotasynyň täsirinden dargamagy we okislenmegi deňşlidir:

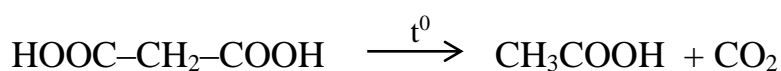


Turşuja kislotasy matalar reňklenende we analitiki reagent hökmünde ulanylýar.

Malon kislotasy ($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 134°C (dargaýar). Suwda ereýär. Senagatda ony hlorus kislotasyndan alýarlar:




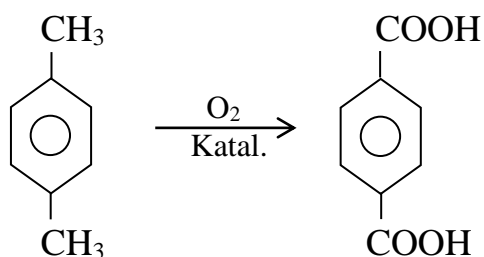
Malon kislotasy gyzdyrylanda (133-135⁰C-dan ýokary) ýa-da kislotalaryň gatnaşmagynda suwly erginleri gaýnadylanda ýeňil dekarboksilirlenýär.



Malon kislotasy işjeň CH₂ – topar saklaýar. Esaslaryň gatnaşmagynda malon kislotasy diňe bir dianion däl-de işjeň CH₂ – toparyň hasabyna az mukdarda trianion emele getirýär.

Malon kislotasy organiki sintezde aminokarbon kislotalaryny, dermanlyk maddalary almak üçin ulanylýar.

Tereftal kislotasy (HOOC –  – COOH) – reňksiz kristallik madda. Esasy senagat alnyş usuly suwuk fazada *p*-ksiloly kislorod bilen katalitiki okislendirmekdir:



Tereftal kislotasy senagatda köp mukdarda öndürilýär. Onuň köp mukdary sintetik süýüm bolan *lawsany* (terileni) almaklyga gidýär.

XVI BÖLÜM

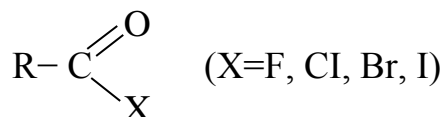
KARBON KISLOTALARYNYŇ FUNKSIONAL ÖNÜMLERI

Karbon kislotalary öz gezeginde funksional karboksil ($-\text{COOH}$) 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.

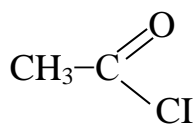
Häzirlilikçe karbon kislotalarynyň funksional önümlerine serederis. Karbon kislotalarynyň funksional önümlerini karboksil topardaky kislorod atomlarynyň haýsy toparlara ýa-da beýleki atomlara ornuny tutduryşy boýunça toparlara bölýärler.

Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň esasylyry:

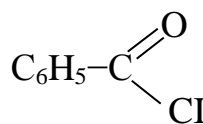
1. Asilgalogenidler (karbon kislotalarynyň galogenangidridleri).



Mysal:

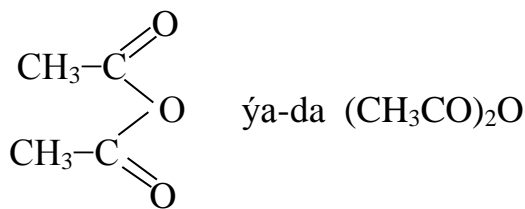
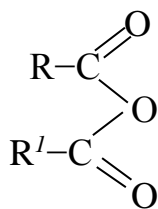


asetilhlorid ýa-da
uksus kislotasynyň
hlorangidridi

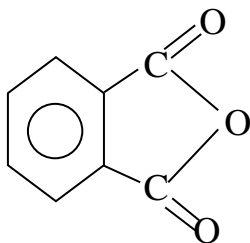


benzoilhlorid ýa-da
benzoý kislotasynyň
hlorangidridi

2. Karbon kislotalarynyň angidridleri.

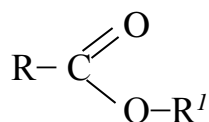


uksus kislotasynyň angidridi,
asetangidrid

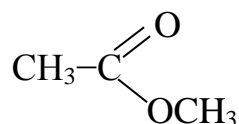


ftal kislotasynyň angidridi, ftal angidridi

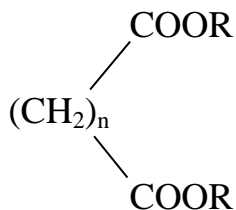
3. Karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirleri, laktonlar.



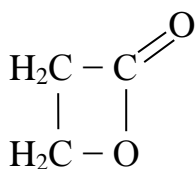
Mysal:



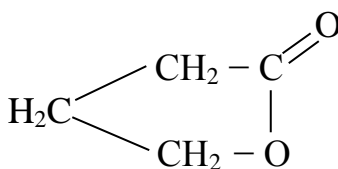
uksus kislotalarynyň metil efiri,
metilasetat



malon kislotalarynyň dietil efiri,
dietilmalonat

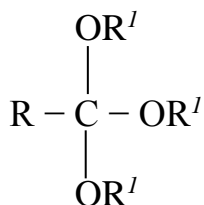


β-propiolakton



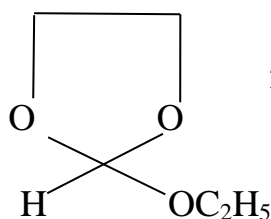
γ-butirolakton

4. Karbon kislotalarynyň ortoefirleri.



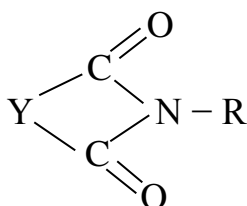
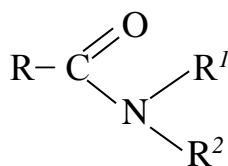
Mysal: $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

etilortoformiat,
ortogarynja kislotalarynyň etil efiri

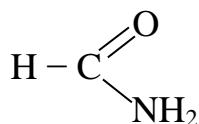


2-etoksi-1,3-dioksalan,
2-etoksi-1,3-dioksol

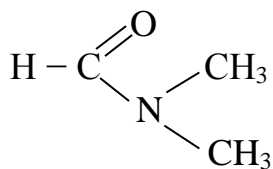
5. Karbon kislotalarynyň amidleri we imidleri, laktamlar.



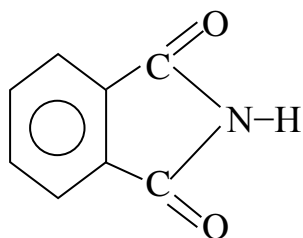
Mysal:



garynja kislotasynyň amidi,
formamid

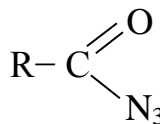
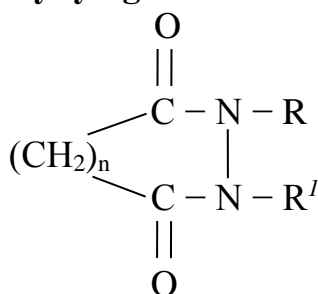
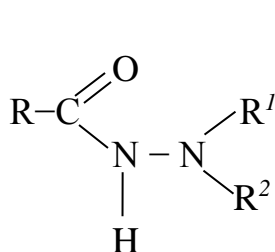


garynja kislotasynyň dimetilamidi,
N, N¹-dimetilformamid

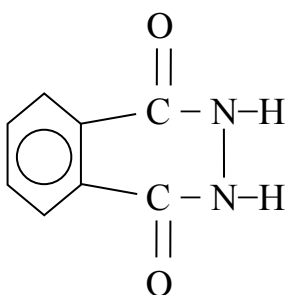


ftal kislotasynyň imidi,
ftalimid

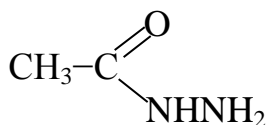
6. Karbon kislotalarynyň gidrazidleri we azidleri.



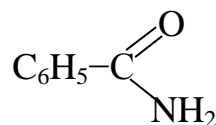
Mysal:



ftalgidrazid

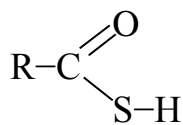


uksus kislotasynyň gidrazidi

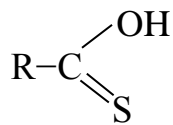


benzoilazid

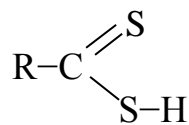
7. Tiokislotalar we ditiokislotalar.



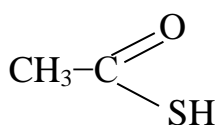
S-kislota



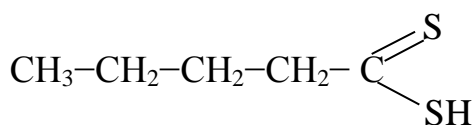
O-kislota



Mysal:

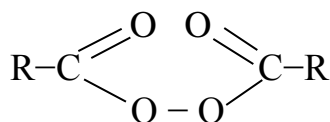
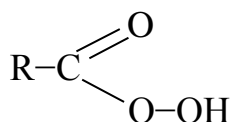


S-tiouksus
kislota

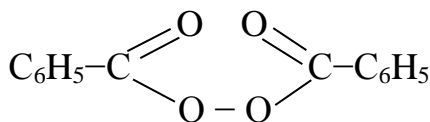
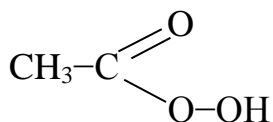


pentanditio kislota,
ditiowalerian kislota

8. Peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler.



Mysal:



peroksiuksus (peruksus) kislotalary

benzoilperoksid

9. Nitriller (sianidler).



asetonitril
etanonitril

10. Izosianidler (izonitriller).



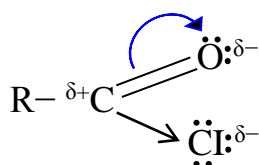
metilizosianid

Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň esasylyryna gysgaça seredeliň.

16.1. KARBON KISLOTALARYNYŇ GALOGENANGIDRIDLERI – ASILGALOGENIDLER

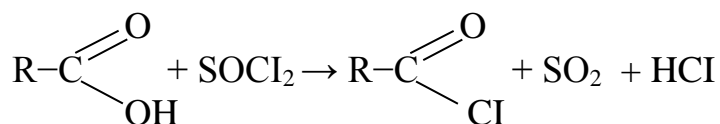
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞY. Asilgalogenidler ýeňil uçujy, ýiti ysly reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Asilftoridleriň ýönekeýleri gaz halyndadyr.

Suwda az ereýärler, ýöne onuň bilen çalt täsirleşýärler. Galogen atomynyň elektronoakseptor (elektron çekiji) täsiri netijesinde asilgalogenidlerdäki baglanyşyklar güýçli polýarlaşandyr.



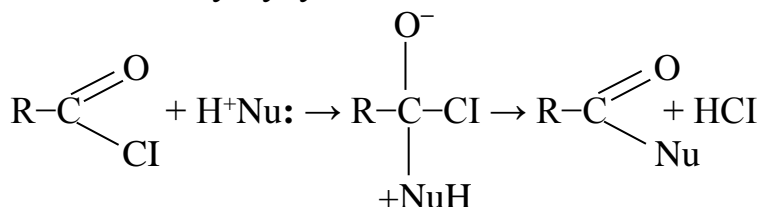
Karbonil toparyň uglerod atomynda elektron dykyzlyk has azalandyr. Şularyň hasabyna asilgalogenidler güýçli elektrofil häsiýeti ýüze çykarýar.

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:

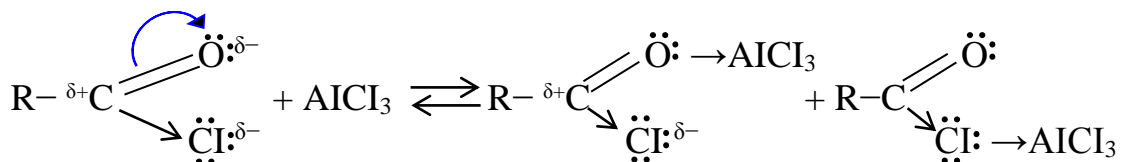


Asilhloridlerdäki hlory ýoda çalyşyp ýodidler alynýar. Edil şonuň ýaly hem ftoridleri alyp bolýar. Ýönekeý asilhlorid bolan formilhlorid (HCOCl) CO we HCl dargaýar.

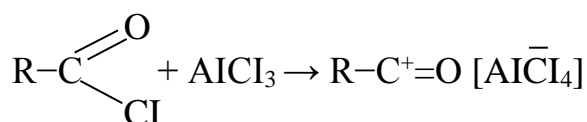
Asilgalogenidleriň esasy himiki häsiýetleriniň biri dürli nukleofil reagentler bilen reaksiýasydyr:



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:

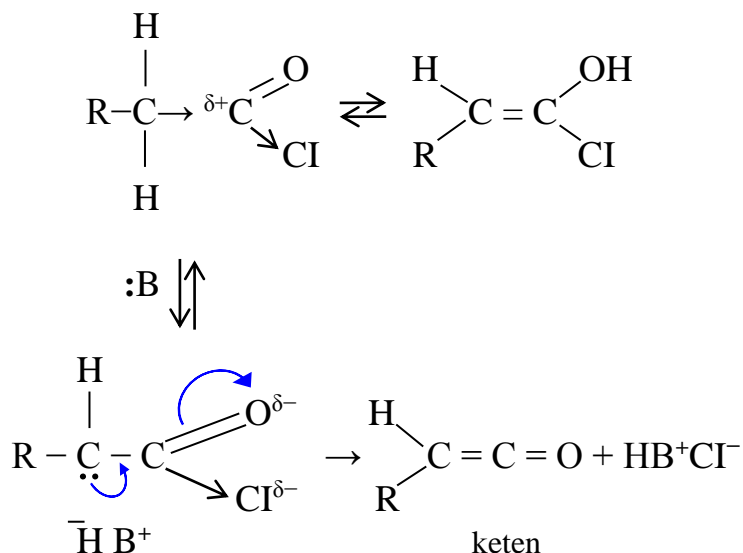


ýa-da



Edil şeýle häsiýeti boýunça-da asilgalogenidler asilirleýji reagent (asil topary $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{array}$ organiki molekula girizmek) hökmünde giňden ulanylýar.

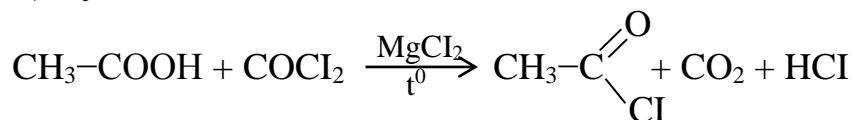
Ikinji himiki häsiýeti bolsa onuň α -wodorod atomynda geçýän reaksiýasydyr. Eger-de asilgalogenidlerde α -wodorod atomy bar bolsa, onda ýenollaşma geçip bilýär we galogenowodorod aýrylyp ketenler emele gelýär. Şeýle ýagdaý $\text{C}-\text{H}$ baglanyşygyň ýokary polýarlylygy sebäpli amala aşýar:



Asilgalogenidleriň ionlaşmasy we galogenowodorodyň bölünip aýrylmagy güýçli organiki esaslaryň, meselem üçülenji aminleriň ($\text{R}_3\text{N}:\text{B}:$) täsirinde amala aşýar.

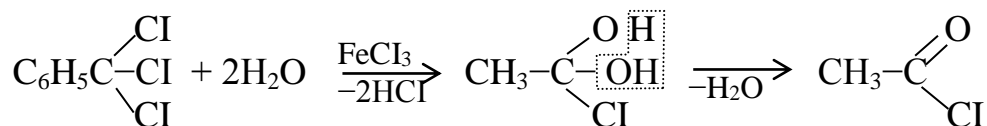
Asilgalogenidleriň senagat ähmiýetli önümleriniň hataryndan asetilhloridi (CH_3COCl) we benzoilhloridi ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) görkezmek bolar.

Asetilhlorid (CH_3COCl) howada tüsseleýän, ýiti ysly reňksiz suwuklykdyr. Onuň gaýnamak temperaturasy $51,8^\circ\text{C}$ –dir. Asetilhloridi senagat möçberinde natriniň asetatyna (CH_3COONa) sulfurilhlorid (SO_2Cl_2) täsir etdirip ýa-da MgCl_2 -niň gatnaşmagynda uksus kislotasy (CH_3COOH) bilen fosgenden (COCl_2) alýarlar:



Asetilhlorid organiki sintezde asetil topary organiki molekula girizmek üçin ulanylýar.

Benzoilhlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) reňksiz suwuklyk bolup, 197°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:

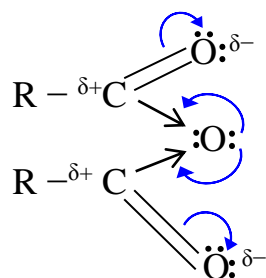


Benzoilhlorid benzoil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$) topary organiki molekula girizmekde ulanylýar.

16.2. KARBON KISLOTALARYNYŇ ANGIDRIDLERI

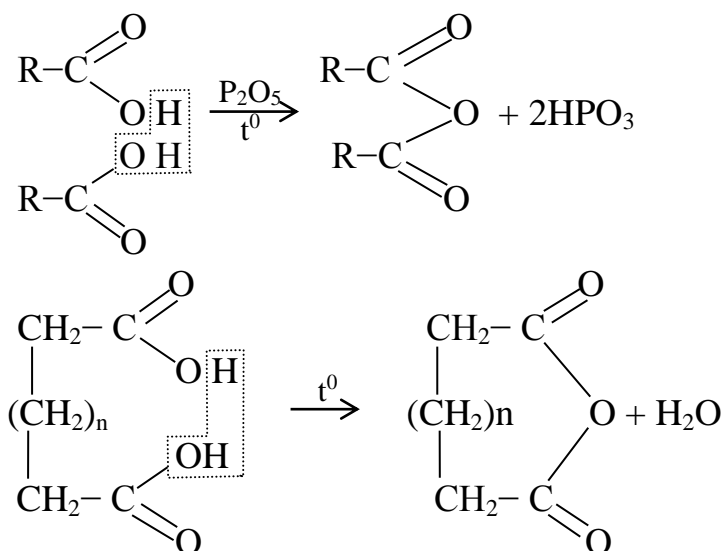
FIZIKI HÄSIÝETLERI, GURLUŞLARY WE ALNYŞ USULLARY. Karbon kislotalarynyň angidridleri reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Olaryň gomologik hatarynyň ilkinji wekilleriniň ýiti, gyjyndyryjy sýs bardyr. Suwda az ereýärler we onuň bilen ýuwaş-ýuwaşdan täsirleşýärler.

Karbon kislotalarynyň angidridleriniň molekulalaryndaky baglanyşyklar güýçli polýarlaşandyr, ýöne polýarlyk asilgalogenidlere garanda azdyr. Angidridleriň molekulalarynda kislorodyň bir atomyna iki sany asil topar deňişli, şonuň üçin karbon kislotalaryna garanda angidridleriň elektrofil häsiýeti ýokarydyr:



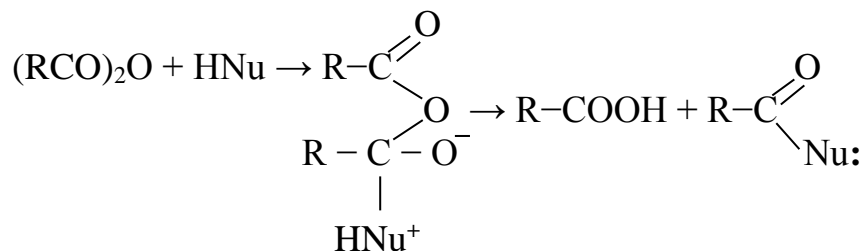
Angidridler karbon kislotalarynyň termiki angidridleşmesi ýa-da olara güýçli suw aýryjylaryň (P_2O_5 , trifloruksus kislotasynyň angidridi) täsir etdirilmegi netijesinde alynýar. Dikarbon kislotalarynyň gyzdyrylmagyndan ýeňillik bilen halkaly angidridler emele gelýär.

Angidridleri karbon kislotalary bilen ketenleriň täsirleşmesinden hem alýarlar. Käbir angidridleriň bolsa ýörite alnyş usuly hem bar:



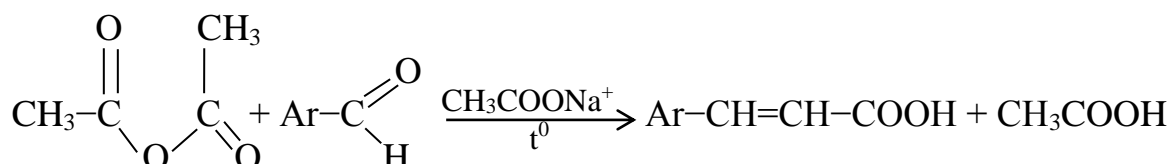
Angidridleriň iň ýönekeý wekili garynja kislotasynyň angidrididir, ýöne ol durnuksyzdyr.

HIMIKI HÄSIÝETLERI WE KÄBIR AÝRATYN WEKILLERINIŇ ULANYLYŞY. Asilgalogenidler ýaly, karbon kislotasynyň angidridleri hem dürli nukleofil reagentler bilen ýeňil täsirleşýär:

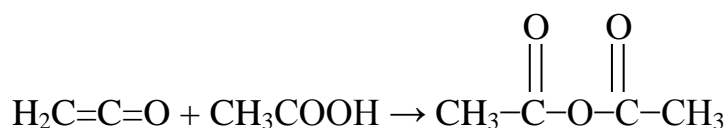


Karbon kislotalarynyň angidridleri asilgalogenidler ýaly Lýuisiň kislotsy bilen işjeňleşdirilýär we oňat asilirleýji reagent hökmünde ulanylýar. Mundan başga-da α -ýagdaýda C – H baglanyşyk bar bolsa edil asilgalogenidler ýaly α -wodorod atomynda täsirleşme geçýär.

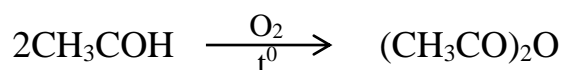
Karbon kislotalarynyň duzlarynyň ýa-da üçülenji aminleriň gatnaşmagynda karbon kislotalarynyň angidridleri aromatik aldegidler bilen täsirleşip doýmadyk arenkarbon kislotalaryny emele getirýär (Perkiniň reaksiýasy):



Senagat ähmiýetli karbon kislotalarynyň angidridleriniň biri uksus angidrididir. *Uksus angidridi* $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ reňksiz, ýiti ysly suwuklykdyr. Onuň gaýnamak temperaturasy 139°C –dir. Suwda az ereýär. Uksus angidridi senagat möçberinde köp mukdarda öndürilýär. Esasy alynýş usullarynyň biri bolup, uksus kislotasynyň ketenler bilen täsiri hyzmat edýär:

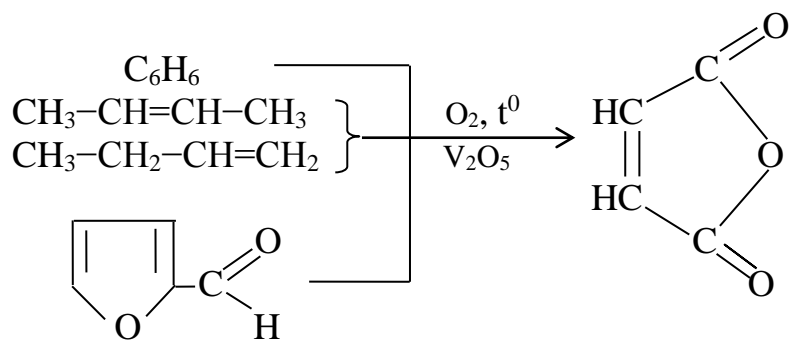


Başga-da kobaltnyň we misiň asetatlarynyň gatnaşmagynda asetaldegidi okislendirip alýarlar:

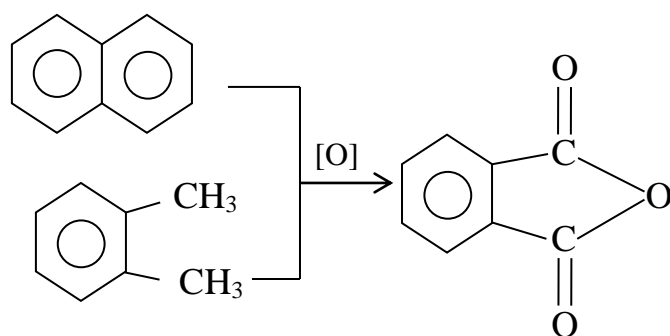


Uksus angidridi asetilirleýji reagent hökmünde ulanylyp, asetilsellýulozany, dermanlyk serişdeleri almakda giňden ulanylýar.

Ýene bir wekili malein angidrididir. *Malein angidridi* reňksiz, kristal madda bolup $52,8^\circ\text{C}$ -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 giñden ulanylýar. Ýene-de bir wekili ftal angidrididir. *Ftal angidridi* reñksiz kristal maddadyr. Onuñ eremek temperaturasy 130,8 °C –dir. Senagatda naftalini ýa-da *o*-ksiloly okislendirip alýarlar:



Ftal angidridi poliefirleri, plastifikatorlary (ftal kislotasynyñ çylşyrymly efirleri) we boýaglary almakda ulanylýar.

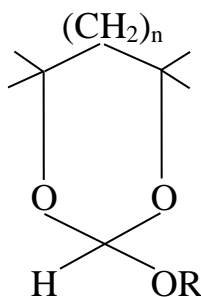
16.3.KARBON KISLOTALARYNYŇ ORTOEFIRLERI

Ortoefirler karbon kislotalarynyñ gidrat görnüşiniñ önümleridir. Sintetiki organiki himiýa üçin ortokarbon kislotalarynyñ (ortoefirleriñ) ähmiýeti uludyr.

Ortoefirler göni we ýapyk gurluşly toparlara bölünýärler we köpdürlidir:



göni gurluşly



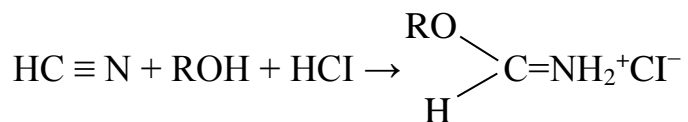
ýapyk gurluşly

$n = 0, 1.$

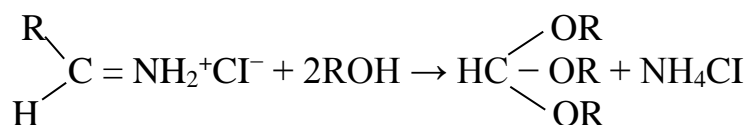
ALNYŞ USULLARY.

1.Göni gurluşly ortoefirleriň esasy alnyş usullarynyň biri olaryň nitrillerden iki başgaçakda alnyşydyr:

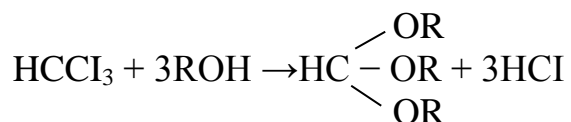
a) Nitril spirt we hlorlywodorod bilen täsirleşip, imidoefiriň gidrohloridini emele getirýär:



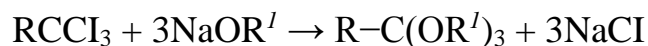
b) Emele gelen imidoefiriň gidrohloridi alkogoliz (spirt bilen täsirleşdirilýär) edilýär:



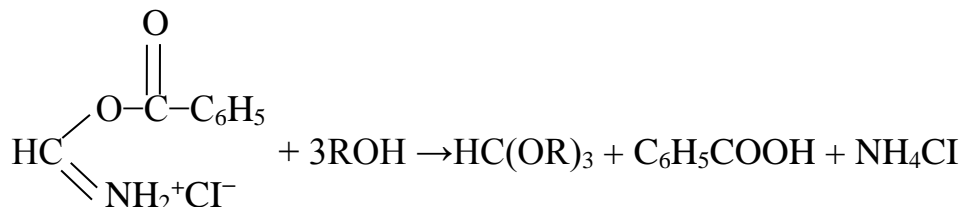
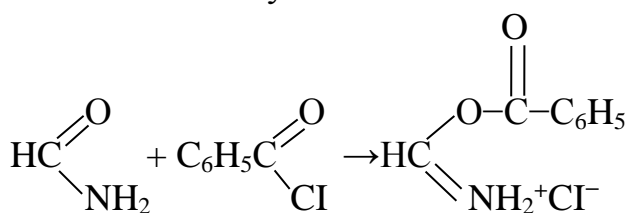
2.Köpsanly ýönekeý we garyndyly trialkilortoformiatlar hloroform (CHCl_3) bilen spirtiň täsirinden alynýar:



Bu reaksiýada köplenç spirtiň deregine onuň alkonolýatlary ulanylýar:



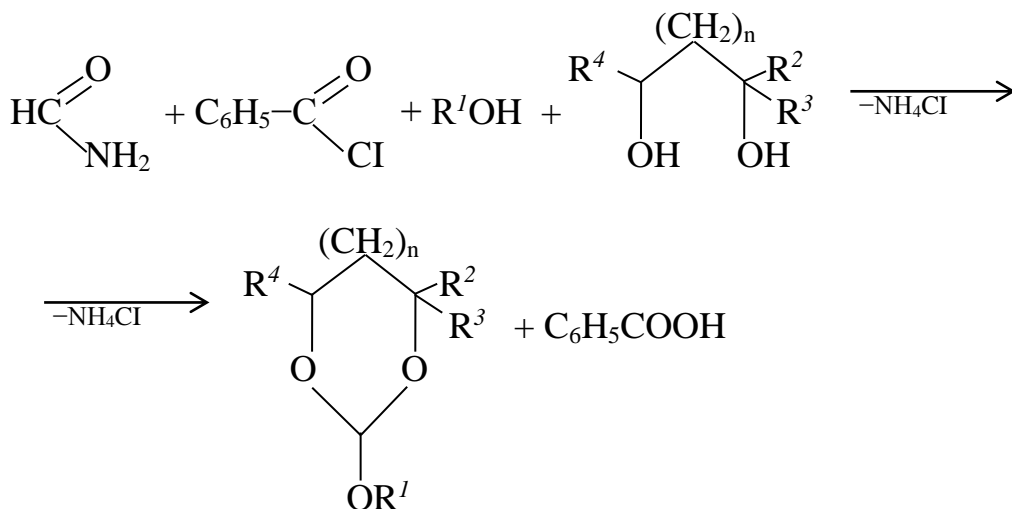
3.Trialkilortoformiatlary hlorly benzoiliň we spirtleriň formamid bilen täsirinden hem alýarlar:



Senagat möçberinde etilortoformiat we metilortoformiat alynýar. Gaýnama nokady ýokary bolan spirtler bilen pereeterifikasiýa edilip köp sanly ortoefirleri alyp bolýar:

Bu ýerde $R^1, R^2 = H, CH_3, C_2H_5$; $R = H, CH_3, C_2H_5O$; $R^3 = CH_3, C_2H_5$.

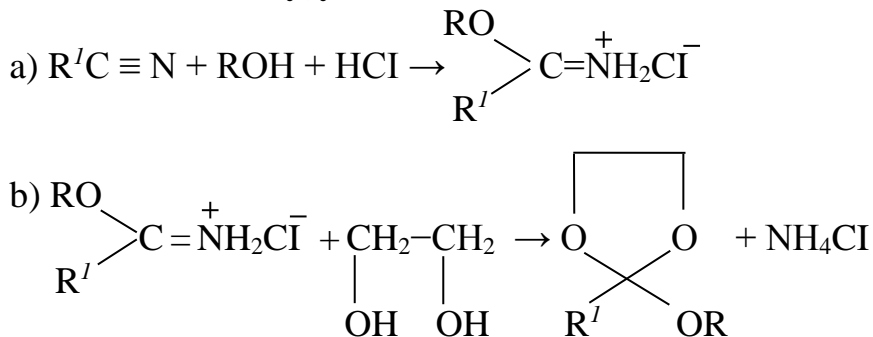
5. 2-alkoksi-1,3-dioksasikloalkanlary bir basgançakda formamidden, hlorlybenzoilden, dioldan we spirtdeň hem alyp bolýar:



Bu ýerde $n=0, 1$; $R^1 = C_2H_5, n\text{-}C_3H_7, \text{izo-}C_3H_7, n\text{-}C_4H_9$.
 $R^2 = H, CH_3, CH_2Cl$, $R^3, R^4 = H, CH_3$.

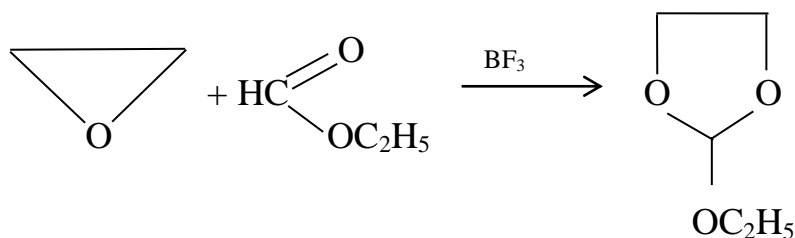
Ortoefirniň çykymy, spirtiň we diolyň gurluşyna baglylykda 20-40%.

6. Nitrillerden alnyşy.



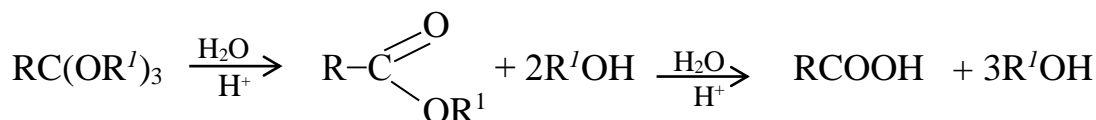
Bu ýerde $R = CH_3$, $R^1 = \text{izo-}C_3H_7, \text{---}(CH_2)_6$

7. Oksiranlardan alnyşy.

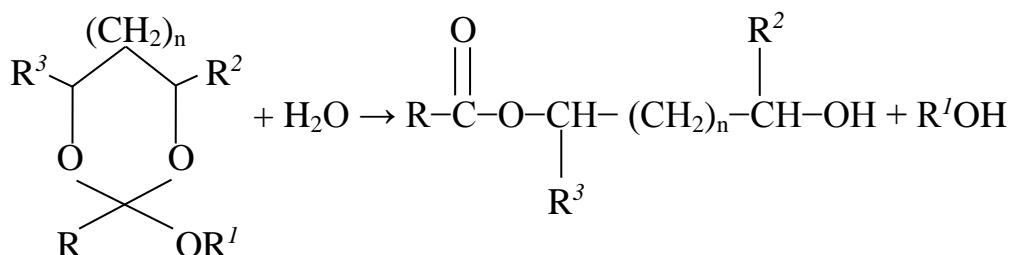


FIZIKI, HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞLARY. Adatça ortoefirler efir ysly suwuk maddalardyr. $(\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ –iň gaýnamak temperaturasy $102\text{--}103^\circ\text{C}$, $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ –iň gaýnamak temperaturasy bolsa $145\text{--}147^\circ\text{C}$). Ortoefirler

bitarap we aşgar erginlerinde durnuklydyrlar, ýöne turşy gurşawda gidrolizleşýärler:

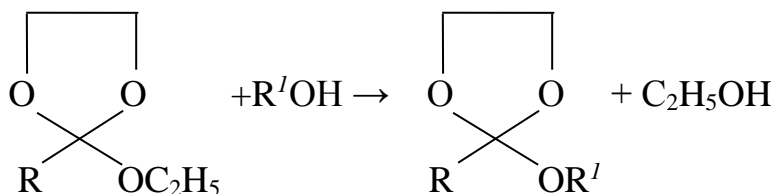


2-alkoksi-1,3-dioksasiklanlaryň gidrolizi netijesinde glikollaryň çylşyrymly efirleri emele gelýär:



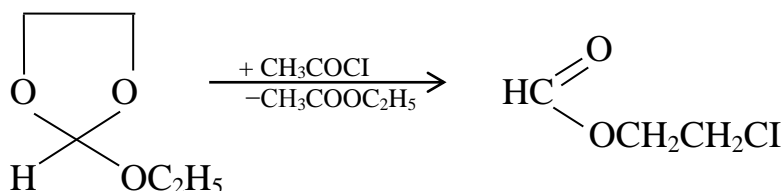
bu ýerde $n=0, 1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^I=\text{alkil}$, $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{alkil, aril}$.

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:

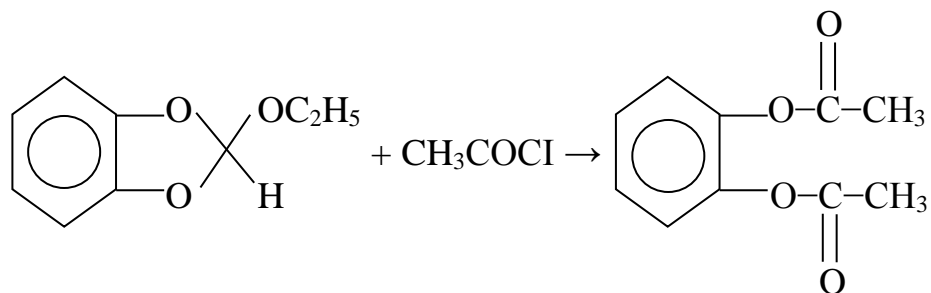


Bu ýerde $\text{R}^I=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{izo}-\text{C}_3\text{H}_7$ we ş.m.

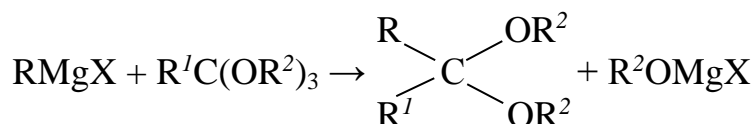
2-Etoksi-1,3-dioksolan hlorly asetil bilen täsirleşip, 72% çykymly hloretilformiat emele getirýär:



2-Etoksi-4,5-benzo-1,3-dioksolan bolsa, şu reaksiýada pirokatehiniň diasetatyny emele getirýär:

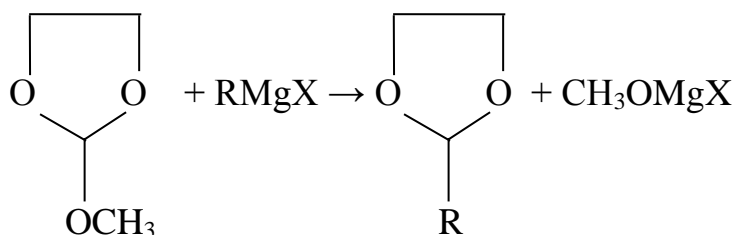


Göni gurluşly ortoefirler magniýorganiki birleşmeler (Grinýaryň reaksiwi) bilen täsirleşip, asetallary we ketallary emele getirýärler:



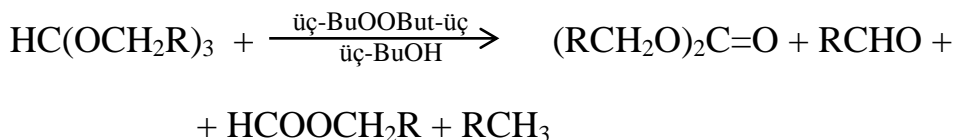
Bu ýerde X=galogen.

Ýapyk gurluşly (halkaly) ortoefirler magniýorganiki birleşmeler bilen halkaly asetallary emele getirýär (çykym 9-39%). Mysal üçin:

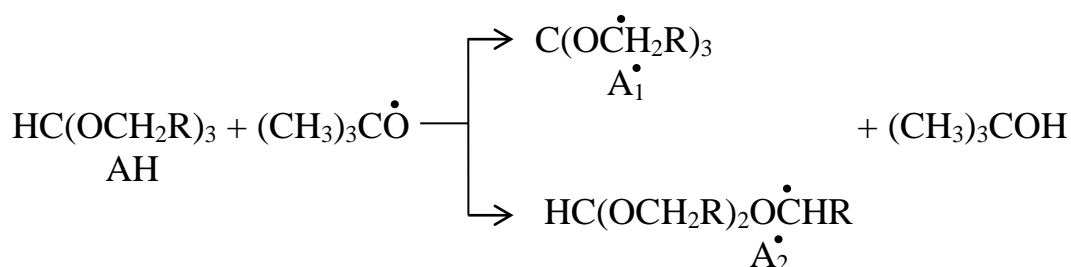


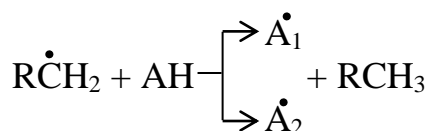
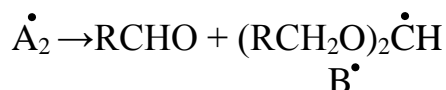
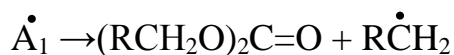
Bu ýerde R=C₆H₅, o-CH₃C₆H₄, m-CH₃C₆H₄, p-CH₃C₆H₄, n-C₃H₇, n-C₄H₉.

Ortoefirleriň ähmiýetli himiki häsiýetleri olaryň gomolitiki (radikal) reaksiýalarydyr. Üçülenji butilperoksidiň gatnaşmagynda, 130-150°C temperaturada trialkoksimetan trialkilkarbonatlary, alkany, aldegidleri we alkilformiatlary emele getirýär:

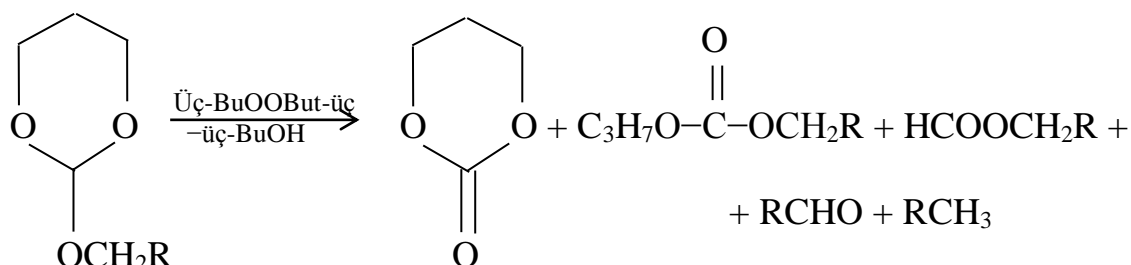
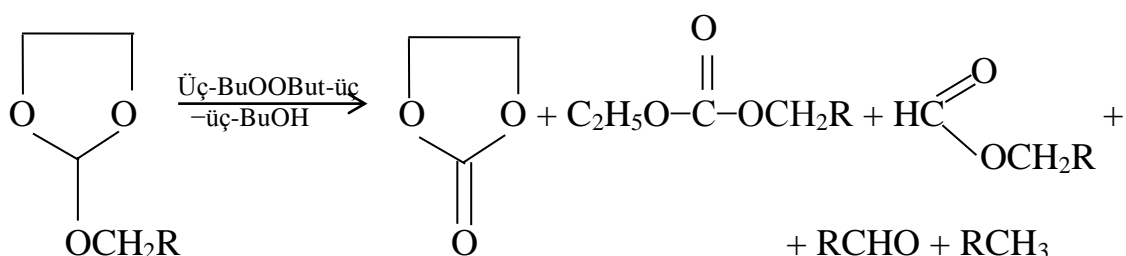


Reaksiýa radikal mehanizmi boýunça geçýär:

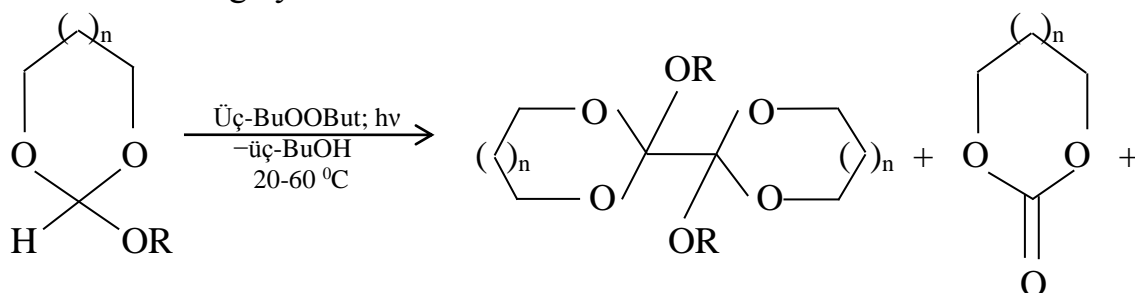


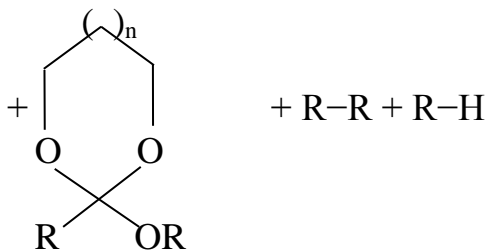


2-Alkoksi-1,3-doksasiklanlar şu şertde göni we ýapyk gurluşly karbonatlary, alkilformiatlary, aldegidleri we alkanlary emele getirýärler:



20 we 60°C temperaturada, ultramelewşe (UM) şöhläniň täsirinde üçülenji butil peroksidiň ((CH₃)₃COOC(CH₃)₃) dargamagyndan emele gelýän radikallaryň inisiirlemeginde halkaly ortoefirler 2,2-di(2-alkoksi)-1,3-dioksasikloalkanlary we halkaly karbonatlary emele getirýärler. Esasy önümlerden başga az mukdarda 2-alkil-2-alkoksi-1,3-dioksasikloalkanlar we alkanlar emele gelýär:





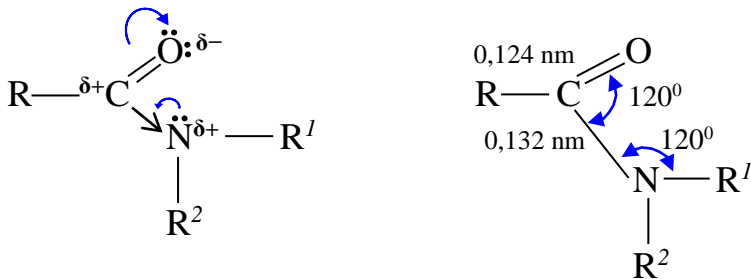
Bu ýerde $n=0, 1$. $R=C_2H_5, C_3H_7, -CH_2-CH_2-OCH_3$

Temperatura 20-den 60⁰C–ä galdyrylanda dimer önüm azalýar. Ortoefirler oňat alkilirleýji we asilirleýji reagentlerdir (esasan-da kislotalaryň gatnaşmagynda). Etilortoformiat ($\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) aldegid topary girizmek we dietilasetallary almak üçin giňden ulanylýar.

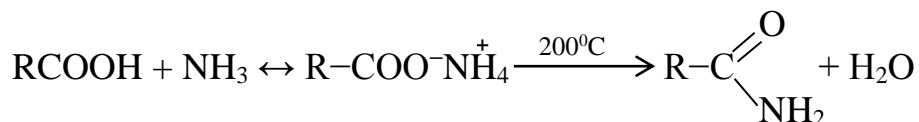
Ortoefirler polimerleşmede katalizator, sensibilizatorlar, ys beriji maddalar, sianin boýaglary almakda aralyk önüm hökmünde giňden ulanylýar. 2-alkoksi-1,3-dioksasiklanlar (halkaly alkanlar) oňat hilli poliuretan materiallar önümçiliginde, biologiki işjeň maddalary sintezlemekde, poliwinilhlrid şepbiklerine (smola) termodurnuklandyryjy hökmünde ulanylýar.

16.4. KARBON KISLOTALARYNYŇ AMIDLERI

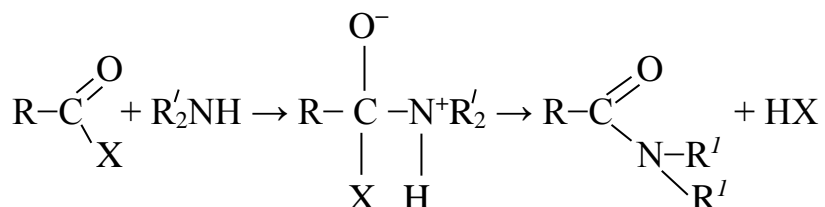
FIZIKI HÄSIYETLERI WE GURLUŞLARY. Amidler suwda we organiki eredijilerde ereýän, reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalardyr. Düzümünde N–H baglanyşygy bolan amidleriň molekulaara wodorod baglanyşyklaryň bolmagyndan, molekulalary assosirlenendirler we ýokary gaýnama temperatura eýedirler. Amidleriň molekulalaryndaky 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 garanynda):



ALNYŞ USULLARY. Amidler karbon kislotalaryny ýa-da olaryň funksional önümlerini ammiak ýa-da aminler bilen täsirleşdirip alynýar. Karbon kislotalarynyň özi bu reaksiýa kynrak girýär:

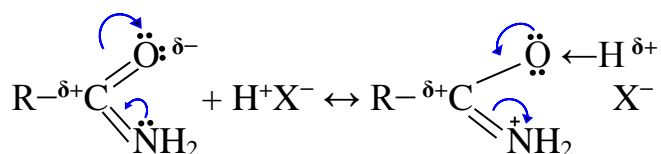


Asilgalogenidler angidridler, çylşyrymly efirler ammiak we aminler bilen ýeňil reaksiýa girýärler:



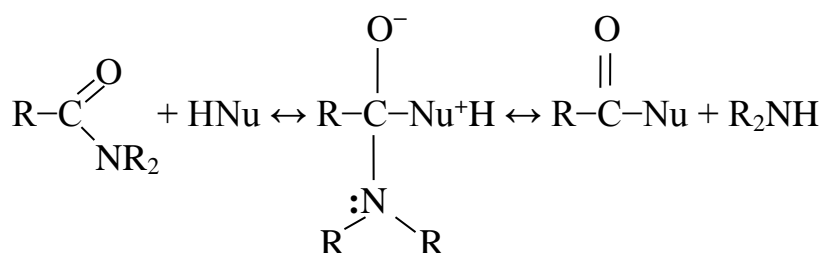
Bu ýerde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{RCOO}, \text{R}_2\text{O}$.

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 adaty kislorod atomyna birleşýär:

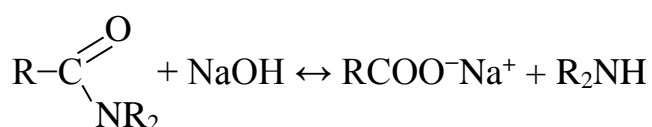


Eger amidiň molekulasynda N–H baglanyşyk bar bolsa, onda ionlaşma geçip bilýär. Amidler gowşak NH – kislotadyrlar.

1.Nukleofil oruntutma reaksiýalary. Nukleofil reagentler bilen täsirleşende $\text{NH}_2(\text{NR}_2)$ toparyň orny tutulýar:

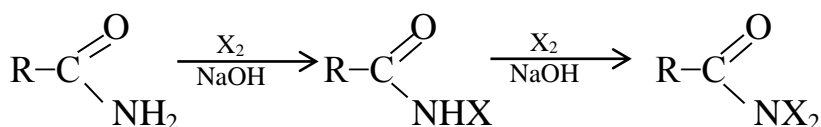


Amidleriň gidrolizi aşgarlaryň ýa-da kislotalaryň gatnaşmagynda ýeňil, bitarap gurşawda bolsa haýal amala aşýar:



$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}=\ddot{\text{O}}: + \text{H}^+\text{X}^- + \text{R}^2\text{OH} \leftrightarrow \text{R}-\delta^+\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \searrow \text{NR}'_2 \end{array} \quad \text{+} \quad :\ddot{\text{O}}\begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{R}^2 \end{array} \leftrightarrow \\
 \\
 \leftrightarrow \text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{N}(\text{R}')_2}{\underset{|}{\text{C}}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{O}}^+}} \leftrightarrow \text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{N}^+(\text{R}')_2}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{OR}^2 \rightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}^2}{\underset{|}{\text{C}}}}} + \text{R}'_2\text{NH}_2\text{X}^- \\
 \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk.}
 \end{array}$$
$$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 + \text{POCl}_3 \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{O}=\text{P}(\text{Cl})_2)(\text{NH}_2\text{Cl}^+) \rightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{HOPOCl}_2 + \text{HCl}$$
$$\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{POCl}_3 \rightarrow \left[\text{HC}(\text{O}-\text{POCl}_2)\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \right] \text{Cl}^- \rightarrow \left[\text{HC}(\text{Cl})\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \right] \text{POCl}_2^-$$

3.N-galogenamidlerin emele gelişi ve öwrülüşi.


$$\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{N}^-\text{XNa}^+}{|}}{\text{C}}} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{t}^\circ\text{C}} \text{R}-\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{NaX}$$

Bu reaksiýany 1881-nji ýylda A.Gofman açdy.

Amidleriň senagat ähmiýetleri uludyr. Mysal hökmünde birnäçe wekillerine seredeliň. In ilkinji wekilleriniň biri formamiddir (HCONH_2).

Formamid reňksiz gigroskopiki suwuklykdyr. Gaýnama temperaturasy $210,5^\circ\text{C}$. Senagatda metilformiatdan we ammiakdan alýarlar. Ol oňat erediji we organiki sintezde giňden ulanylýar.

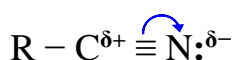
N,N-dimetilformamid (DMFA) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, reňksiz gowşak ysly suwuklykdyr. Gaýnamak temperaturasy 153°C . Senagat möçberinde köp mukdarda dimetilaminden we uglerodyň oksidinden alynýar. DMFA asetileni, polimerleri eretmek üçin, organiki himiýada dürli önümleriň alnyşynda ulanylýar.

16.5. KARBON KISLOTALARYNYŇ NITRILLERI

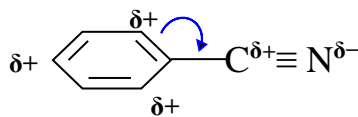
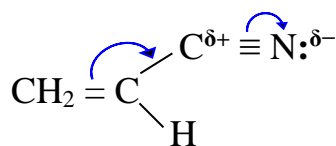
Karbon kislotalarynyň azot saklaýan önümleriniň ähmiýetlileriniň biri nitrillerdir ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$).

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 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{H}$) suwly erginde $\text{PK}_a=10$ - a, suwsyz eredijilerde bolsa 4,2-ä deňdir. Şoňa görä-de nitriller amidlere garanyňda-da gowşak esasyrlar.

Nitriller polýar elektronoakseptor *sian* ($-\text{C}\equiv\text{N}$) toparyny saklaýar. Sian toparda iki atom hem *sp*-gibrid ýagdaýdadyr:

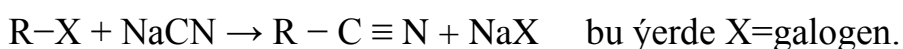


Eger sian topar ikili baglanyşykda ýa-da benzol halkada ýerleşse baglanyşyklar güýçli polýarlaşýar:

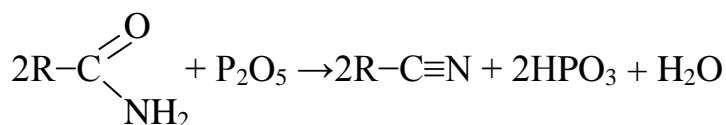
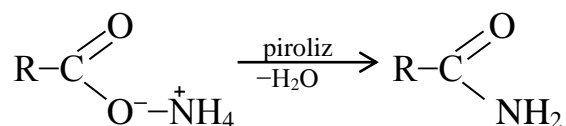


ALNYŞ USULLARY.

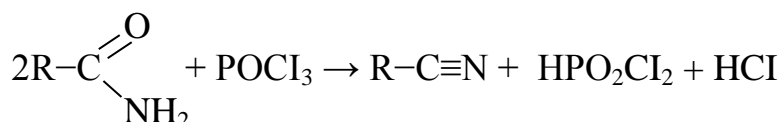
1.Nitrilleriň alnyş usullarynyň biri sinil kislotasynyň duzlarynyň alkilirlenmegidir:



2.Ikinci alnyş usuly fosfor angidridiniň ýa-da katalitiki ýol bilen amidleriň suwsuzlanmagydyr. Şeýle ýol bilen karbon kislotalarynyň ammoniý duzlaryndan iki basgançakda degidratasiýa edip nitriller alynýar:

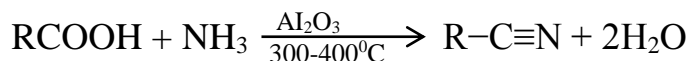


Fosforyň başli oksidiniň deregine beýleki suw aýryjy maddalar bolan başhlorly fosfor, käbir ýagdaýlarda bolsa POCl_3 ulanylýar:

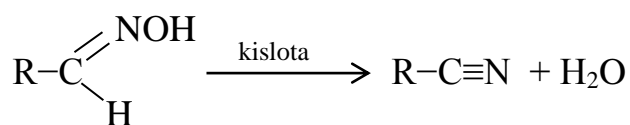


Bu reaksiýalar köplenç ýokary temperaturada amala aşyrylýar, ol bolsa çykymy peseldýär we ähli amidler üçin amatly däl. 1970-nji ýylda karbon kislotalarynyň amidleriniň tetragidrofurandaky erginine dörthlorly titany täsir etdirip, nitrilleriň ýene-de bir alnyş usuly hödürlenildi (0°C temperaturada nitrilleriň çykymy oňat).

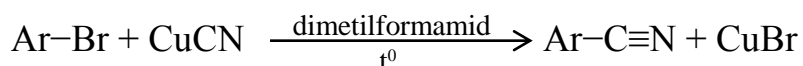
Senagatda amidleriň katalitiki (kat. Al_2O_3) degidratasiýasy hem ulanylýar. Karbon kislotasy bilen ammiagyň garyndysyny katalizatoryň üstünden goýberýärler, netijede amid emele gelýär we onuň degidratasiýasy bolup geçýär:



3. Aldoksimler kislotalaryň gatnaşmagynda suwy aýryp nitrilleri emele getirýär:

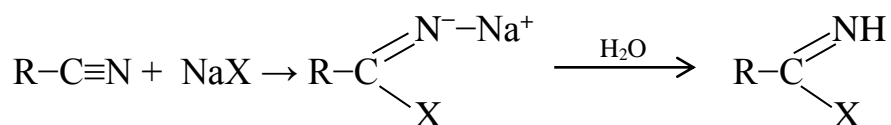


4. Mis (I) sianidini arilirläp aromatiki karbon kislotalarynyň nitrillerini alýarlar:



HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞLARY.

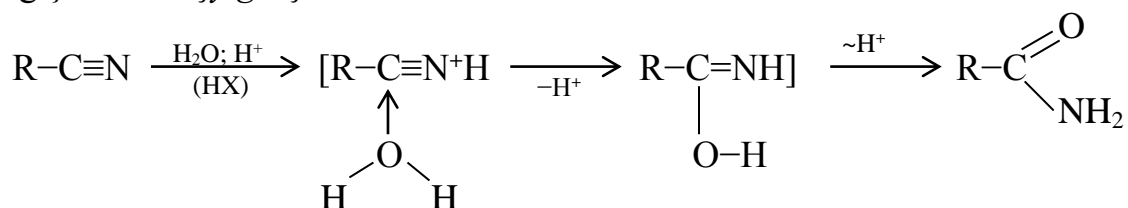
1. Nukleofil reagentler bilen reaksiýasy. Nitriller güýçli nukleofil anion reagentler (karbanionlar, metallaryň amidleri, aşgarlar, alkoksidler, tiolýatlar) bilen ýeňil täsirleşýärler:



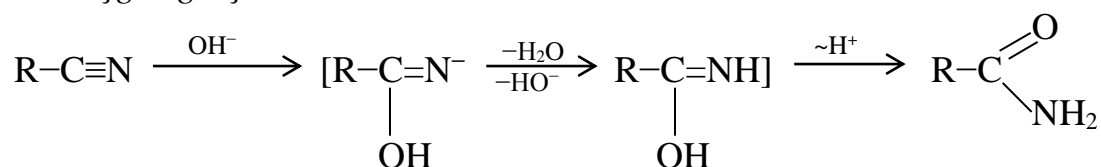
bu ýerde $X=CHR^1R^2, NHR^1, OH, OR^1, SR^1$

Karbon kislotalarynyň nitrilleri, amidleri nukleofiller bilen anhidridler ýaly ýeňil reaksiýa girmeyärler. Bu bolsa funksional topardaky azot atomynyň güýçli položitel mezomer effekti bilen düşündirilýär: $+M \gg -I$

Şeýle görnüşli reaksiýalara nitrilleriň turşy we aşgar gurşawdaky gidrolizi degişlidir. *Turşy gurşawda:*

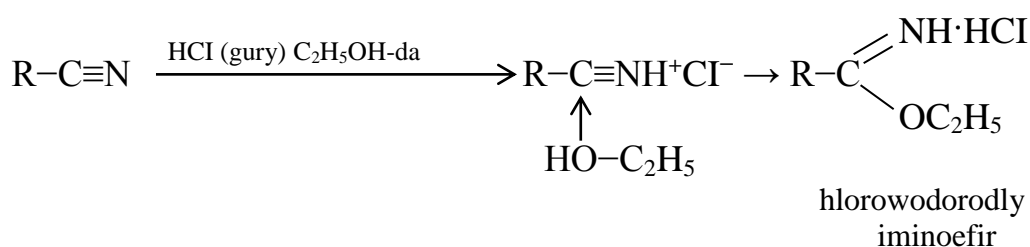


Aşgar gurşawda:

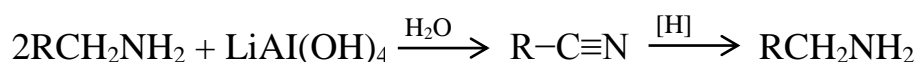


Gowşak turşy gurşawda nitrilleriň gidrolizini amidiň emele geliş basgançagynda saklap bolýar.

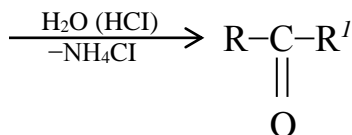
Nitriller alkogoliz reaksiýa ýeňil girýärler, netijede karbon kislotalarynyň funksional önümi bolan iminoefirler emele gelýär:



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:



Asetonitril ($\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{N}$) reňksiz gowşak ysly suwuklyk (gaýn. temp. $81,6^\circ\text{C}$). Senagatda katalitiki ýol bilen uksus kislotasyndan we ammiakdan alynýar. Ol oňat eredijidir.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow[400-500^\circ\text{C}]{\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CH}_3\text{-CH-}[-\text{CH}_2\text{-CH-}]_n\text{-CH=CH-C}\equiv\text{N}$$

$\text{C}\equiv\text{N}$

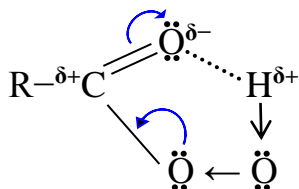
$\text{C}\equiv\text{N}$

$$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{+2\text{e}; 2\text{H}^+} \text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{N}$$

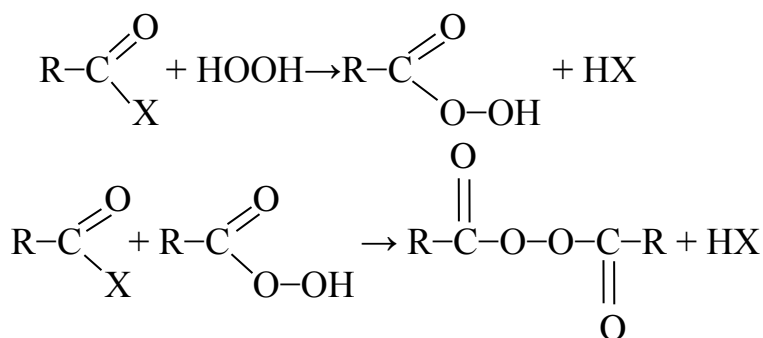
244

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:



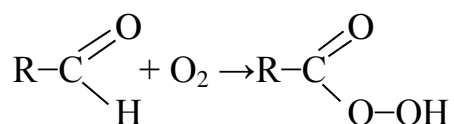
ALNYŞ USULLARY WE HIMIKI HÄSIÝETLERI. Wodorodyň peroksidine esaslaryň ýa-da turşy katalizatorly karbon kislotalarynyň gatnaşmagynda asilhloridler ýa-da anhidridler täsir etdirilende peroksikarbon kislotalary we asilperoksidler emele gelýär:



Anhidridler 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.

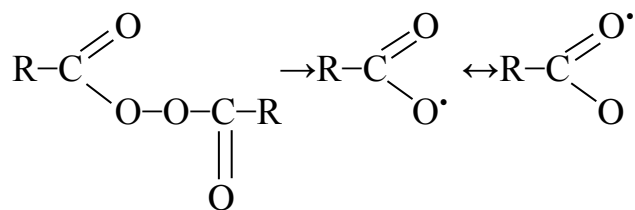
Pes temperaturada ($-10\dots-20^\circ\text{C}$) aldegidler gury kislorod bilen okislendirilende peroksikarbon kislotalary emele gelýär:



Peroksikarbon kislotalary karbon kislotalaryna garanyňda gowşak kislotalardyr (O–H baglanyşygyň polýarlylygy az).

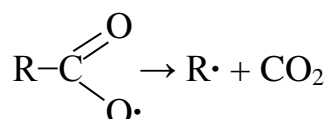
Peroksikarbon kislotalarynyň we asilperoksidleriň termiki durnuklylygy pesdir (gyzdyrylanda çalt, käwagtlar bolsa partlama bilen dargaýarlar). Partlama bilen dargamany urgy ýa-da sürtülme inisiirläp bilýär. Birleşmäniň molekulýar agyrlygynyň artmagy bilen partlaýjylyk peselýär. Dargamaklyk O–O

baglanyşygyň gomolitiki bölünmesi arkaly amala aşyp, erkin radikallar emele gelýär. O–O baglanyşygyň dissosiasıya energiýasy dialkilperoksidlere (R–O–O–R) garanynda azrak pesdir, sebäbi emele gelen radikallar jübütleşmedik (täk) elektronyň delokalizasiýalaşmagynyň hasabyna durnuklaşandyr:



Şonuň hasabyna bolsa diasilperoksidleriň gomoliz tizligi ýokarydyr.

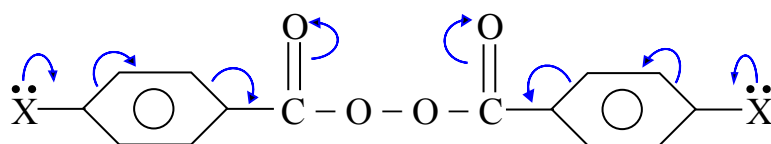
Emele gelen asiloksi- radikallar (R–COO•) soňra β-fragmentasiýanyň (β-dargamanyň) hasabyna CO₂-ni bölüp çykarýar ýa-da wodorodyň atomyny goparýar:



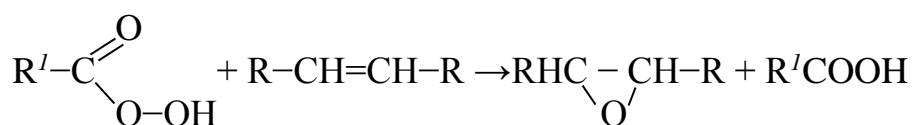
β-dargamanyň ýeňilligi dargaýan peroksidiň gurluşyna bagly. Mysal üçin, dibenzoilperoksidde (C₆H₅–C(=O)–O–O–C(=O)–C₆H₅) ilki bilen O–O baglanyşyk



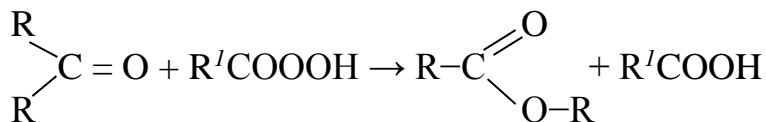
üzülýär, soňra β-dargama bolup geçýär. Dibenzoilperoksidiň molekulasyndaky aromatiki ýadro elektronodonor oruntutujylar girizilende onuň gomoliziniň tizligi artýar. Elektronodonor oruntutujylar girizilende kislorodyň atomynyň elektrostatik itişmesi artýar, netijede bolsa gomoliziň tizligi-de hem artýar:



Peroksikarbon kislotalary okislendirijidirler. Olar alkenler bilen özboluşly täsirleşip epoksidleri emele getirýärler (1909 ý., N.A. Priležayew).



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 kislotalary (CH_3COOOH) reňksiz suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy 25°C (1,6 KPa basyşda). $100-110^\circ\text{C}$ -temperaturada partlama bilen dargaýar. Ony uksus aldegidini kislorod bilen okislendirip alýarlar. Ol okislendiriji hökmünde ulanylýar.

Peroksibenzoý kislotalary (perbenzoý kislotalary, Priležayewiň reagenti) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$ – reňksiz kristal madda. Eremek temperaturasy 41°C . Ony benzoilperoksidden alýarlar:



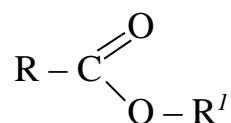
Ol epoksidleri almak üçin ulanylýar.

Benzoilperoksid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOCOC}_6\text{H}_5$) reňksiz kristal madda 100°C -de dargamak bilen ereýär. Ony benzoilhlorid we H_2O_2 -dan (suwly erginde, aşgarylýan gatnaşmagynda) alýarlar. Radikal reaksiýalarda, meselem dürli polimerleşme reaksiýalarynda inisiator hökmünde giňden ulanylýar.

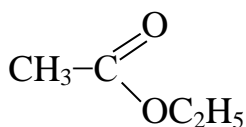
16.7. ÇYLŞYRMYLY EFIRLER

Çylşyrymly efirler – bular karbon kislotalary bilen spirtleriň özara täsirinden emele gelen birleşmelerdir. Karbon kislotalarynyň beýleki funksional önümlerinden tapawutlylykda çylşyrymly efirleriň uly ähmiýeti bardyr.

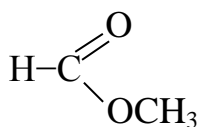
Çylşyrymly efirleriň umumy formulasyny aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



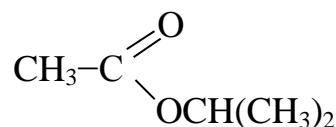
ATLANDYRYLYŞY WE IZOMERIÝASY. Çylşyrymly efirleriň atlaryny olary emele getirýän degişli karbon kislotalardan we wodorod atomynyň deregine duran uglewodorod galyndysyndan getirip çykarmak bolar. Meselem,



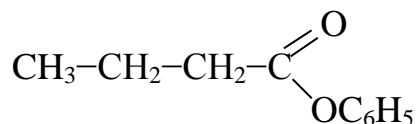
uksus kislotalarynyň
etil efiri ýa-da etilasetat



garynja kislotalarynyň
metil efiri ýa-da metilformiat



uksus kislotalarynyň izopropil
efiri ýa-da izopropilasetat

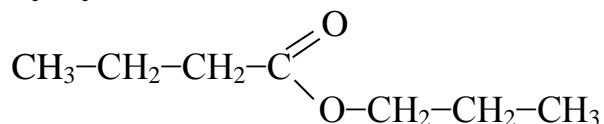


ýag kislotasynyň fenil efiri
ýa-da fenilbutirat

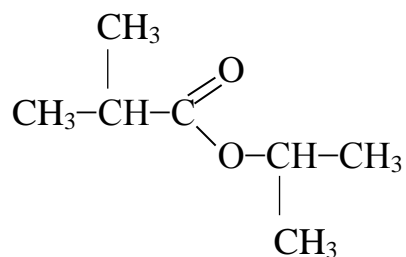
Çylşyrymly efirler üçin izomeriýanyň aşakdaky görnüşleri mahsusdyr:

1. Gurluş izomeriýasy:

a) spirtiň we karbon kislotanyň uglerod skeletleriniň şahalanmak izomeriýasy:

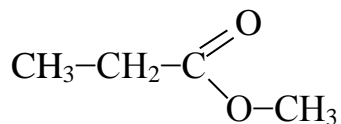


propilbutirat

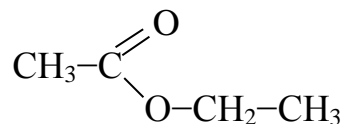


izopropilizobutirat

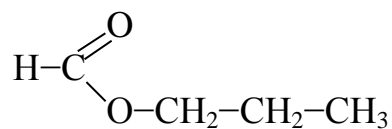
b) molekulada çylşyrymly efir toparynyň ýerleşiş ýagdaýynyň izomeriýasy:



metilpropionat

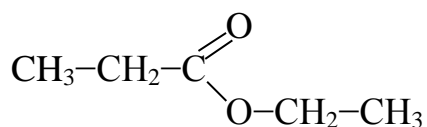


etilasetat

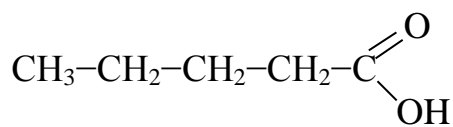


propilformiat

2. Karbon kislotalar bilen özara izomeriýalary:



etilpropionat

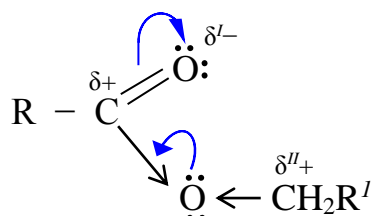


pentan kislotasy

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞY. Pes molekulýar agyrykly 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 deňişli karbon kislotalarynyňka garanda pesdir. Köpsanly çylşyrymly efirleriň ýakymly ysly bardyr. Meselem, butilbutirat ananasyň ysny berýär, izopentilasetat armydyň ysny, izopentilbutirat erigň ysny we ş.m.

Çylşyrymly efirleriň molekulalarynda ýüze çykýan baglanyşyklaryň polýarlylygy, karbon kislotalaryň molekulalaryndaky 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:

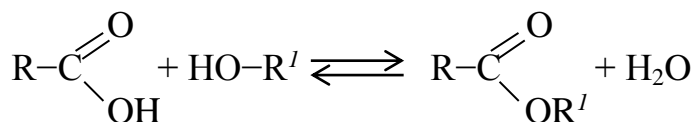


TEBIGATDA TAPYLYŞY. Çylşyrymly efirler tebigatda giň ýaýrandyr. Olar ir-iýmişleriň, gülleriň düzümine girýärler. Ir-iýmişleriň, gülleriň ýakymly, özboluşly yslyrny olaryň düzümindäki çylşyrymly efirler berýärler.

ALNYŞ USULLARY.

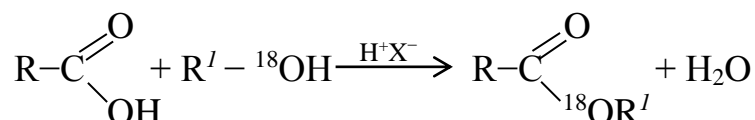
1.Karbon kislotalaryň spirtler bilen eterifikasiýasy.

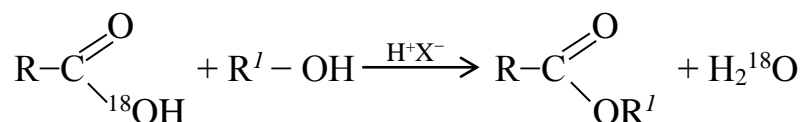
Karbon kislotary bilen spirtleriň garyndysynda haýallyk bilen çylşyrymly efir emele gelýär. Reaksiýanyň netijesinde suw bölünip çykýar. Bu reaksiýa öwrülişiklidir, sebäbi çylşyrymly efirler suw bilen täsirleşenlerinde gidrolize sezewar bolýarlar:



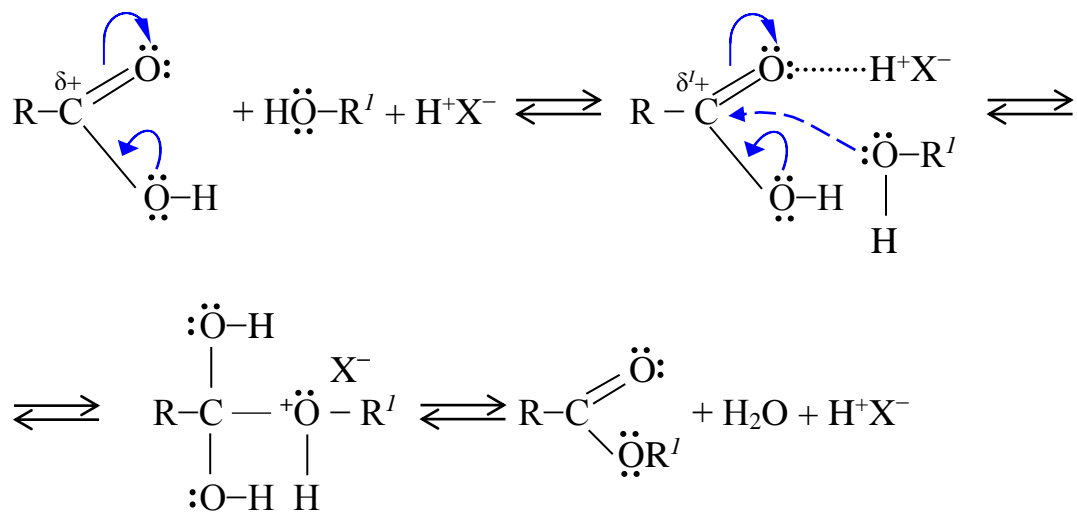
Eterifikasiýa reaksiýasy kislota katalizatorynyň gatnaşmagynda (karboksil topary işjeňleşdirýär) geçýär.

Eterifikasiýa reaksiýasynda suwuň molekulasy görnüşinde karbon kislotasynyň kislorod atomy gopýar:

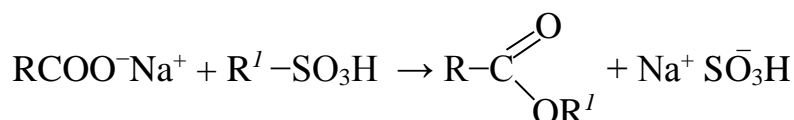
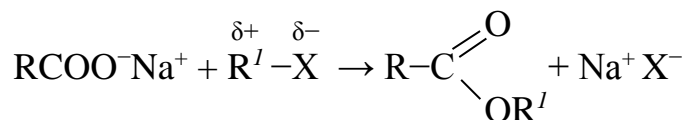




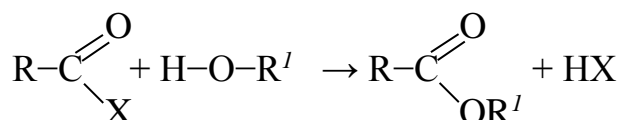
Reaksiýanyň mehanizmini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

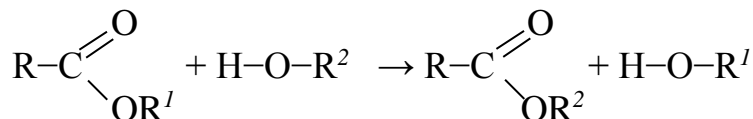
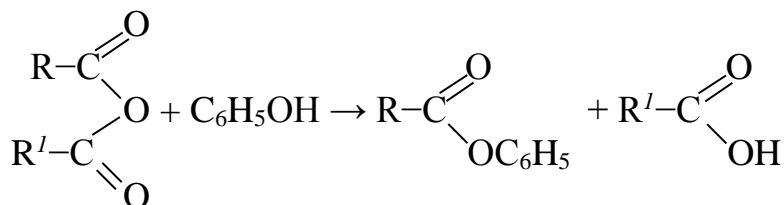


2. Alkilirlemek reaksiýasy arkaly alnyşy. Karbon kislotalarynyň duzlaryny galogenalkanlar ýa-da organiki däl kislotalaryň efirleri bilen alkilirläp, çylşyrymly efirleri alyp bolýar:

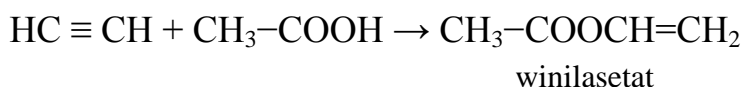


3. Karbon kislotalarynyň funksional önümleriniň gidroksiönümler bilen reaksiýalary. Spirtler, fenollar we beýleki gidroksiönümler karbon kislotalarynyň galogenangidridleri we anhidridleri bilen ýeňil täsirleşýärler. Şeýle hem esaslaryň ýa-da kislotalaryň gatnaşmagynda spirtleriň çylşyrymly efirleri bilen hem reaksiýalary mümkindir. Oňa pereeterifikasiýa reaksiýasy diýilýär:



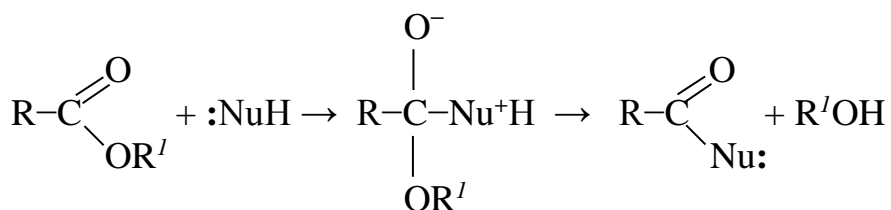


4. Uksus kislotasyň winil efirini (winilasetat) asetilene uksus kislotasyň täsir etdirip alýarlar:



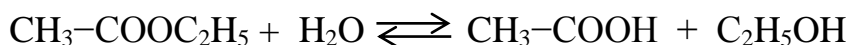
HIMIKI HÄSIÝETLERI.

1. Nukleofil oruntutma reaksiýalary. Çylşyrymly efirler nukleofil reagentler bilen täsirleşip deňişli 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 deňişlidir:

a) gidroliz reaksiýasy. Netijede karbon kislota we spirt emele gelýär. Meselem,



etilasetat

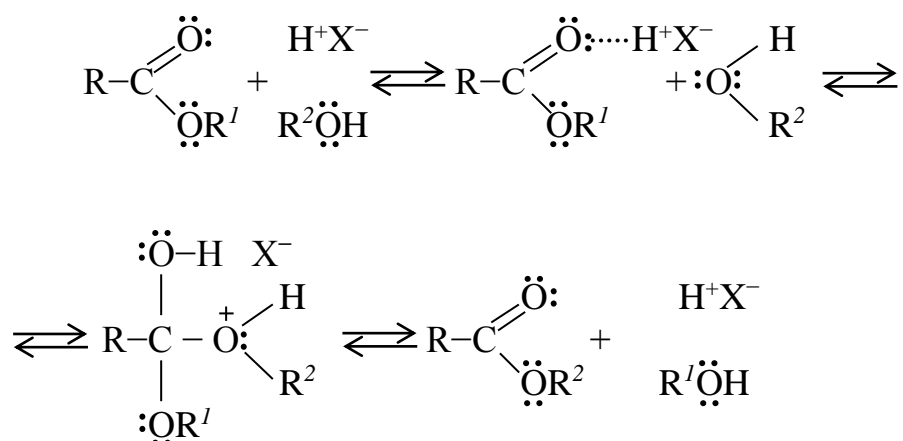
uksus kislotasy

etanol

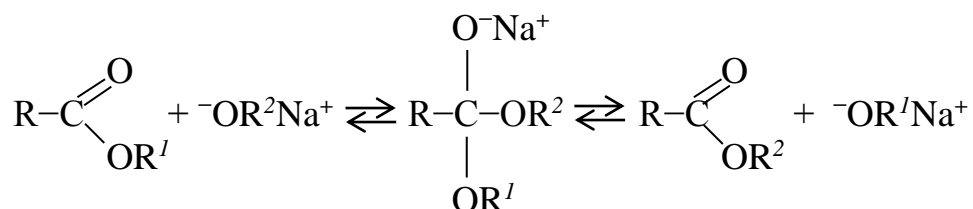
Çylşyrymly efir bilen suwuň täsirleşmeginden spirtiň we kislotanyň emele gelmek reaksiýasyna *sabyn emele gelme* ýa-da *gidroliz* diýilýär.

b) alkogoliz reaksiýasy. Spirtler gowşak nukleofil häsiýetini ýüze çykarýandyklary sebäpli reaksiýany kislota katalizatory arkaly geçirýärler, ol çylşyrymly efiriň molekulasyň işjeňleşdirýär. Reaksiýanyň netijesinde çylşyrymly efir topary üýtgeýär. Çylşyrymly efirleri emele getirýän spirtleriň gaýnamak temperaturasyndan ýokary gaýnama temperaturaly spirtler,

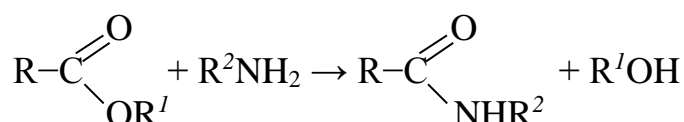
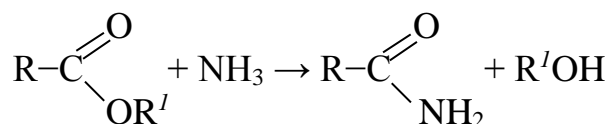
çylşyrymly efirler bilen täsirleşip, çylşyrymly efir topary çalşyryp bilýär (pereeterifikasiýa):



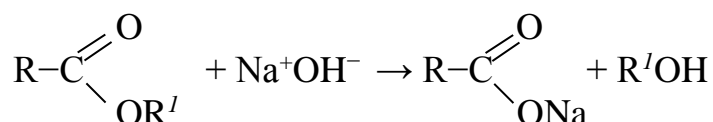
ç) alkoksidler bilen reaksiýasy:



d) ammiak we aminler bilen reaksiýalary:

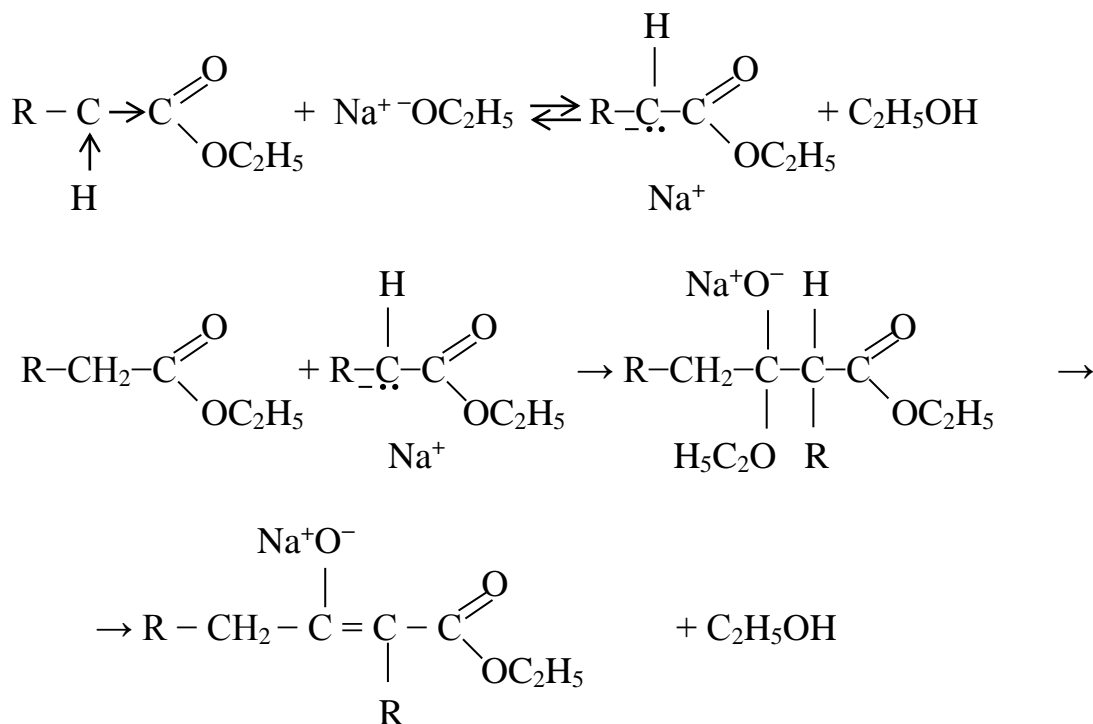


e) aşgarlar bilen reaksiýasy. Reaksiýanyň netijesinde karbon kislotanyň duzy emele gelýär, ýagny karbon kislotanyň gidrolizi bolup geçýär:



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 ýeňil polimerleşýär. Poliwinilasetat ýelimleri, laklary we beýleki önümleri almakda giňden ulanylýar.

Birnäçe çylşyrymly efirleriň örän ýakymly ysly bardyr, şonuň üçin olary azyk senagatynda we parfýumeriýada ulanýarlar:

HCOOC_2H_5 – etilformiat, rom essensiýasy

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ - etilbutirat, ananas essensiýasy

$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ – izoamilbutirat, armyt essensiýasy

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOR}$ - alkilizowaleriatlar, alma essensiýasy

Malon kislotasynyň dietil efiri (malon efiri $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$). 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 ürküzişi serişde) hökmünde hem ulanylýar.

Metilakrilat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$. Ýiti ysly reňksiz suwuklyk. Ol asetilenden, CO we metanoldan alynýar. Metilakrilat ýeňil polimerleşýär. Polimetilakrilat organiki aýna we lak önümçiliginde giňden ulanylýar.

Metilmetakrilat $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$. Reňksiz ýiti ysly suwuk madda. Bu madda ýeňil 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.

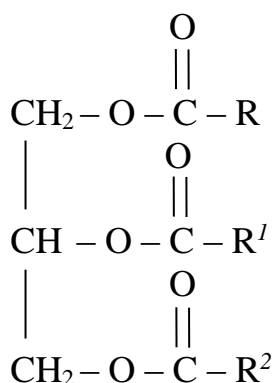
Tebigtada ýaglar. Olaryň gurluşy we häsiýetleri. Ýaglar organiki dünýäde iň giň ýaýran maddalaryň hataryna girýärler. Haýwan we adam bedenindäki ýagyň mukdary güýçli tapawutlanýar. Aýratyn ýagdaýlarda (meselem, gaty semrände) adam bedenindäki ýagyň mukdary onuň agramyna görä 50%-e ýetýär. Gyşyna ýatýan 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 degişlidir. 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 esasy karbon kislotalaryndan (C_{16} - C_{18}) we üç atomly spirt bolan gliserinden emele gelen bolsalar, onda olaryň umumy formulasyny aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

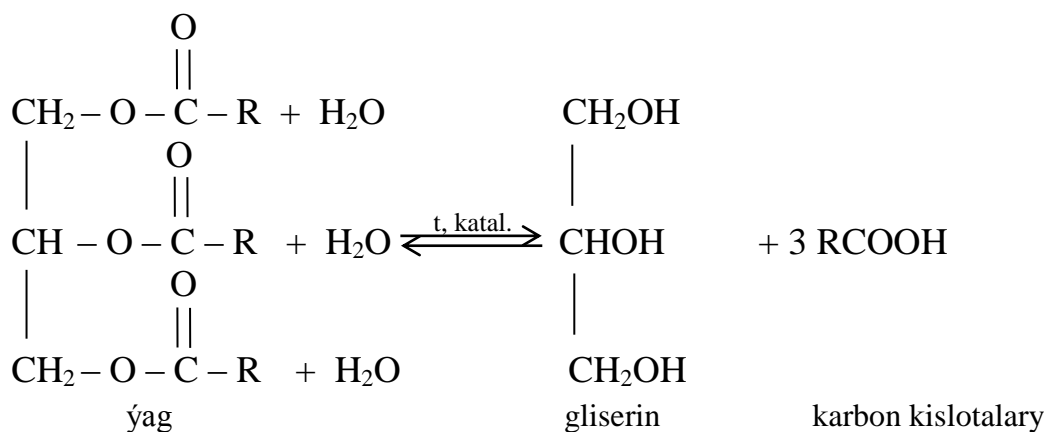


Ýaglaryň umumy atlary üçgliseridlerdir.

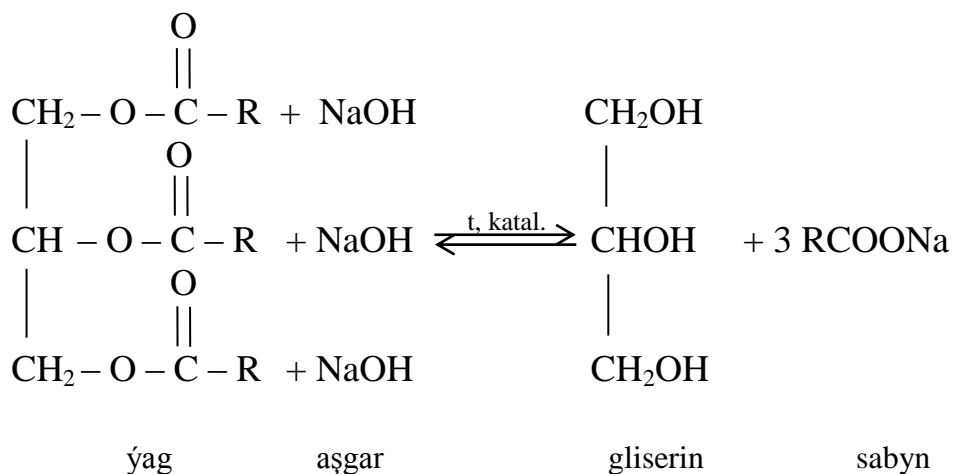
1779-njy ýylda K.Şeýele gurşun oksidiniň gatnaşmagynda ýaglary aşgar bilen täsirleşdirip, gliserini alypdyr. Fransuz himigi E. Şewrel bolsa, aşgar gurşawda suw bilen ýaglary gyzdyryp gliserin we dürli karbon kislotalaryny

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 siňdirýär. 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 ýeňil geçýär:



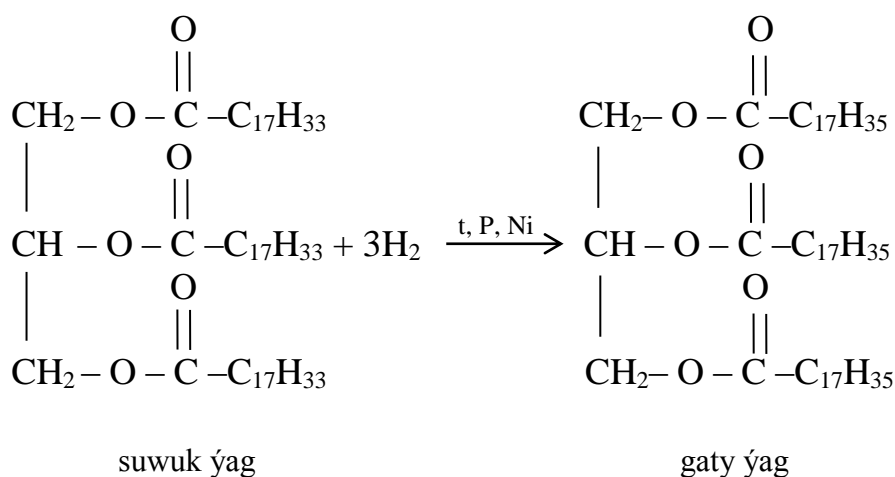
Ýaglar aşgar erginleri bilen gyzdyrylanda hem olaryň gidrolizi geçýär. Netijede ýagly kislotalaryň duzlary bolan sabyn hem-de gliserin emele gelýär:



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 ýeňil ereýän ýaglar diýilýär. Goýun ýagynyň eremek temperaturasy 44-55° C, sygyr ýagynyňky bolsa 30° C 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 ösümlük 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:



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 köpdür.

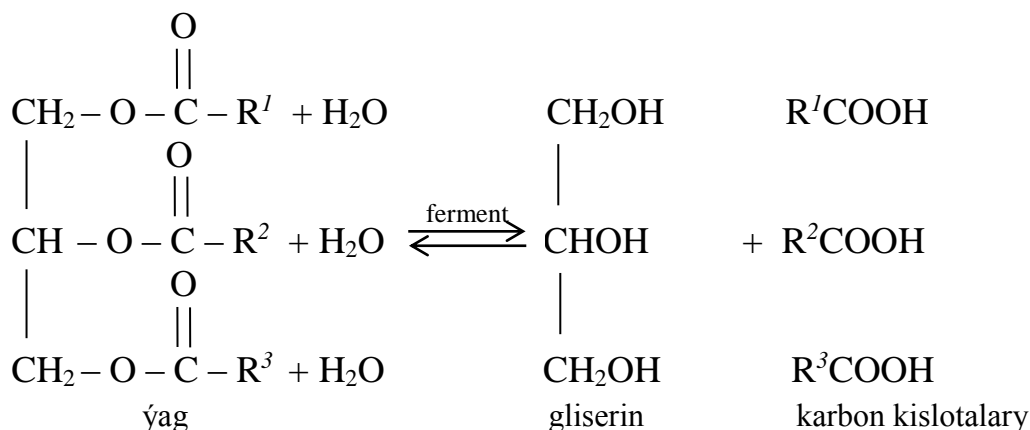
Ýaglaryň bedende özleşdirilmegi olaryň eremek temperaturalaryna baglydyr. Kyn ereýän ýaglar beden tarapyndan kyn özleşdirilýär, sebäbi olaryň eremek temperaturalary adam endamynyň temperaurasyndan ýokarydyr. Şonuň üçin ol ýaglar diňe ýylylyk taýdan gaýtadan işlenenden soň iýmit üçin ýaramly bolup bilerler. Ýeňil 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.

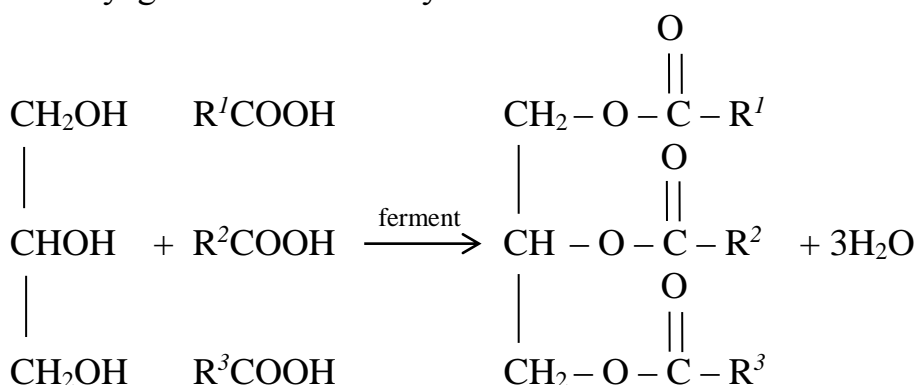
Ýaglar saklananda, aýratyn hem ýagtylygyň we ýokary temperaturanyň täsirinde olar howanyň kislorody arkaly okislenýärler (ajaýarlar), netijede olaryň ýakymсыз yslary we tagamlary bolýar. Doýmadyk kislotalary saklaýan ýaglarda bu hadysa çalt amala aşýar.

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:

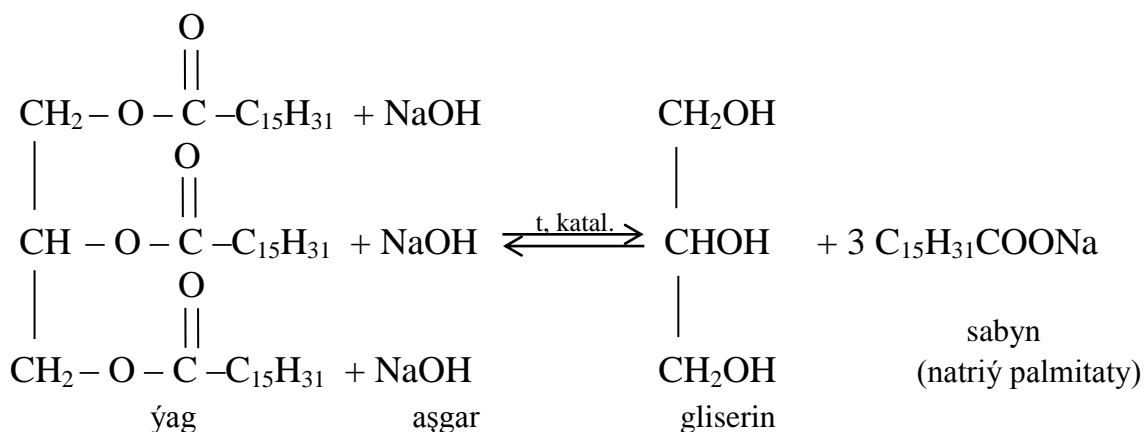


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ - şol bir wagtyň özünde dürli karbon kislotalarynyň emele gelýändigini görkezýär. Gidroliz önümleri gana sorulyp şol bir beden üçin gerek bolan ýag täzeden sintezlenýär:



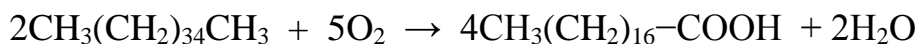
Gan akymy bilen emele gelen ýag bedeniň beýleki organlaryna we dokumalaryna äkidilýär. Şol ýerde bolsa ýygnaýar ýa-da täzeden gidrolizlenip, CO_2 bilen H_2O çenli haýal okislenýär. Ýaglar diňe iýmit hökmünde ulanylman, eýsem bedeni urgulardan hem goraýar.

Ýuwujy serişdeler. Ýaglardan sabyn öndürilýär. Şonuň üçin biz ýaglaryň aşgarlar bilen geçýän gidrolizine **sabyn emele gelme (sabyňlaşma)** diýýäris. **Sabyňlar - bular ýokary molekulýar massaly karbon kislotalarynyň natriý we kaliý duzlarydyr.** Eger-de ýaglaryň gidrolizini natriniň ýa-da kaliniň gidroksidi bilen amala aşyrsaň, şonda ýokary molekulýar massaly karbon kislotalarynyň duzlaryny – sabyny alyp bolýar:



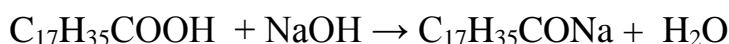
Şeýle usul bilen ýurdumyzda (Maryda) pagtanyň çigdinden kir sabyn alynýar. Häzirki döwürde ýuwujy serişdeleri almak üçin nebitiň gaýtadan işlenen önümleri ulanylýar.

1. Nebit önümleri kreking edilende we okislendirilende ýokary molekulýar massaly karbon kislotalary alynýar:



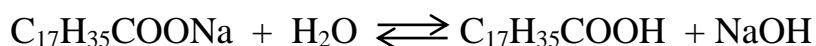
stearin kislotalary

2. Emele gelen kislota natriý gidroksidi we soda täsir etdirilende onuň natriý duzy (gaty sabyn) emele gelýär:

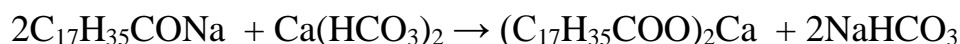


natriý stearaty

Karbon kislotalary natriý duzy güýçli esas bilen gowşak kislotalardan emele gelendir we ol suwuň täsirinden gidrolize sezewar bolýar:



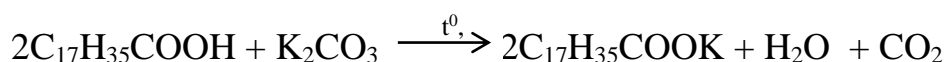
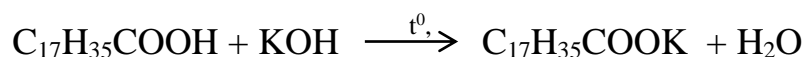
Emele gelen aşgar kem-käsleýin dargaýar we oňa ýelmeşen hapany aýyrýar. Karbon kislotalary bolsa suw bilen köpürjik emele getirýär, köpürjik bolsa hapanyň bölejiklerini alýar. Eger suwuň talhlylygy ýokary bolsa, onda sabyn köpürjiklemeyär, sebäbi duz emele getirýär:



kalsiý stearaty

Talh suwuň zyýanly täsirini ýok etmek üçin sabynlara natriytrifosfat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ goşýarlar. $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 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:

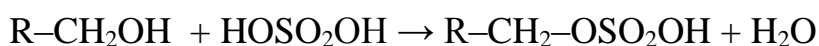


Natriý duzlaryna garanyňda kaliý duzlarynyň suwda ereýjiligi oňat, şonuň üçin şeýle sabynlaryň ýuwujylyk häsiýeti hem oňat. Ýakymly ysly,

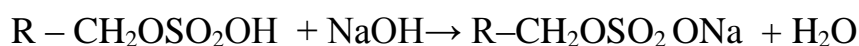
owadan reňkli sabynlary almak üçin, ilki alnan sabynlara parfýumer serişdelerini, reňkleri goşýarlar. Ýokary hilli sabynlar öz düzümlerinde 50%-e golaý kokos ýa-da palma ýaglaryndan alnan sabynlary saklaýarlar. Kokos ýagy sowuk suwda ýeňil ereýär we ol ýokary köpürjik emele getirmek häsiýeti bilen tapawutlanýar.

Hojalyk sabynlarynyň käbir häsiýetlerini ýokarlandyrmak üçin olara degişli goşundylary goşýarlar. Ol goşundylardan natriý duzlarynyň käbirleri (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, suwuk aýna) sabynlar suwda erände olaryň aşgarlanmagyny üpjün edýär, ýelimler (kazein) we uglewodlar (krahmal) sabyn ergininiň köpürjik emele getirmegine getirýär.

Sintetik ýuwujy serişdeleriň köp mukdarda öndürilmeginiň bir sebäbi, olaryň ýokary molekulýar massaly spirtlerden we kükürt kislotasyndan alynmagydyr. Netijede turşy çylşyrymly efirleriň natriý duzlary alynýar:



alkansulfokislota



alkansulfokislotanyň

natriý duzy

Sintetik ýuwujy serişdeleriň artykmaçlyk tarapy bar. Olaryň kalsiý duzlary suwda ereýärler. Şonuň üçin olar, adaty sabyndan tapawutlylykda, talhlylygy ýokary bolan suwda-da ýuwujylyk täsirini ýitirmeýärler.

Sintetik ýuwujy serişdeleriň ýetmezçiligi-de bar. Olar gaty durnukly we kynlyk bilen dargaýarlar. Şeýlelik-de daşky gurşawa erbet täsir edýärler. Sintetik ýuwujy serişdelerden akar suwy arassalamak üçin, uzak wagtlap olary biologiki we himiki dargama sezewar edýärler.

Häzirki wagtda sintetiki ýuwujy serişdelere bolan islegiň 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 ýurdumyzda Türekmenbaşy 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-OH), ýöne bu kislotanyň diňe funksional önümleri (Cl-C-OCH₃

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

metilhlorkarbonat, C₂H₅O-C-OC₂H₅ dietilkarbonat, NH₂-C-NH₂ moçewina we

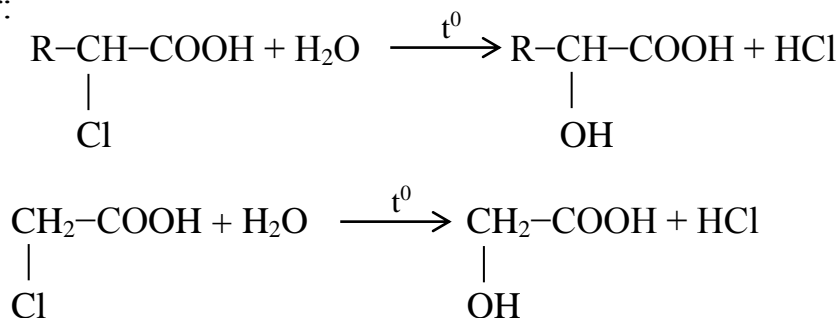
$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

ş.m.) bellidir.

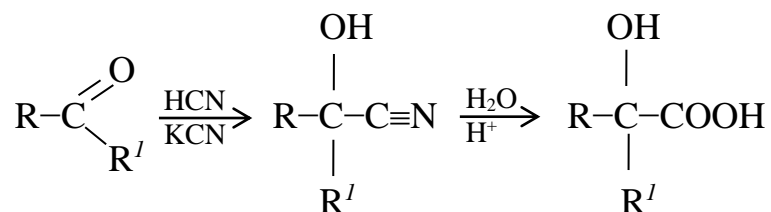
Organiki himiýada seredilýän gidroksikislotalar birnäçe toparlara bölünýärler: gidroksikarbon, gidroksidikarbon, gidroksitrikarbon, digidroksikarbon, digidroksidikarbon kislotalary we ş.m., fenolkarbon kislotalary.

ALNYŞ USULLARY.

1.α-Gidroksikislotalar α-galogenkarbon kislotalaryndan ýeňil alynýar. Meselem, sintetiki ýol bilen senagatda hloruksus kislotasyndan glykol kislotasy alynýar:

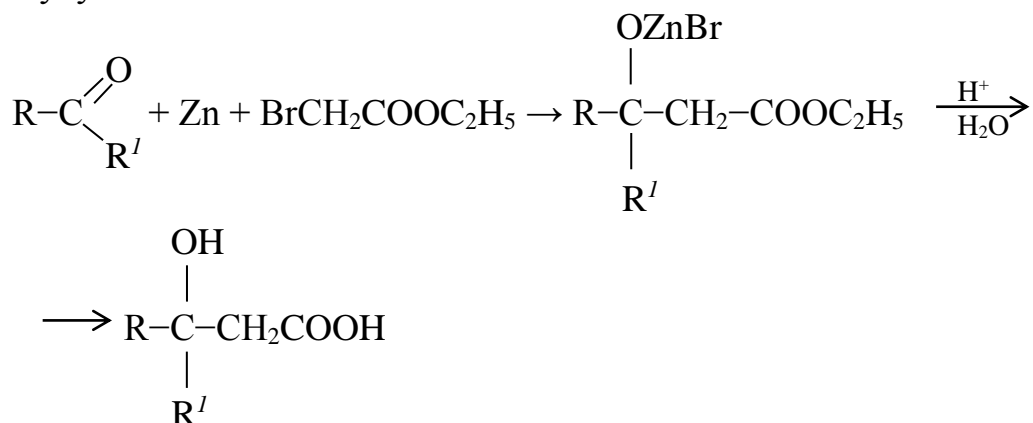


2. α-gidroksikislotalaryň ýene bir alnyşy siangidrin usulydyr. Bu usulda sianly wodorod karbonil birleşmelere birleşdirilýär, soňky emele gelen α-gidroksinitril (siangidrin) gidroliz edilýär:

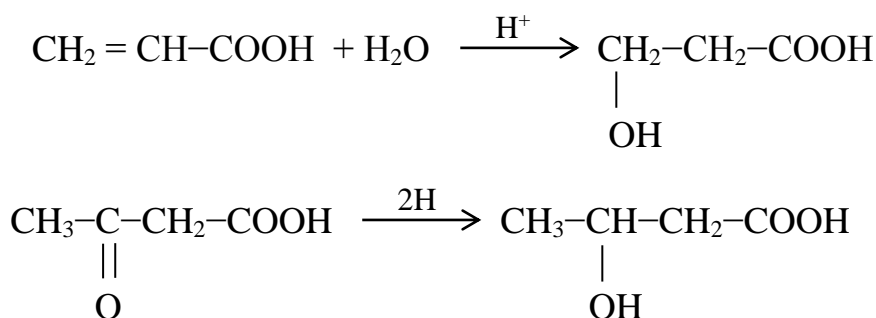


Käbir α-gidroksikislotalar tebigy önümlerde duş gelýär. Meselem, şugundyryň şiresinde, bişmedik üzümde glykol kislotasy, turşan süýtde, duzlanan hyýarda süýt kislotasy duş gelýär.

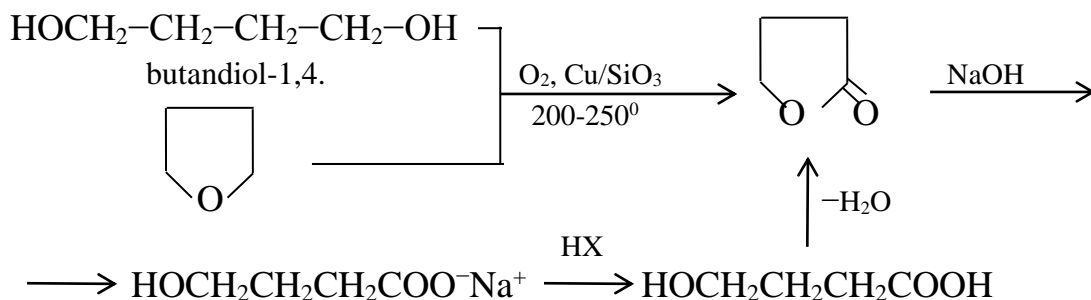
3. β -Gidroksikislotalar S.Reformatskiniň usuly (1887) boýunça ýeňil alynýar:



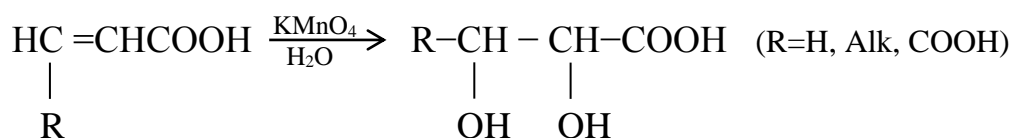
α , β -Doýmadyk karbon kislotalaryna suwy birleşdirip, β -galogenkarbon kislotalaryny gidroliz edip, β -oksokarbon kislotalaryny gidrirläp hem β -gidroksikislotalaryny alyp bolýar. Meselem:



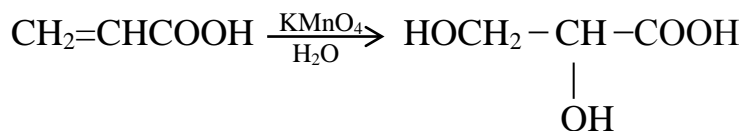
4. γ we δ - Gidroksikislotalar dürli usullar bilen alynýar. Meselem γ -gidroýag kislotasynyň alnyşy:



5.Digidroksikarbon we digidroksidikarbon kislotalaryny doýmadyk karbon kislotalarynyň ikili baglanyşygyny KMnO_4 ýa-da H_2O_2 bilen okislendirip alyp bolýar:



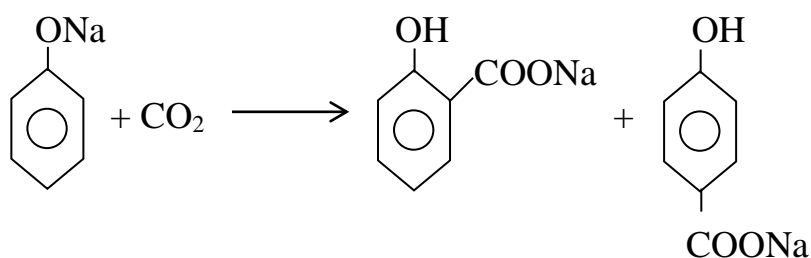
meselem,



gliserin kislotasy

6.Fenolkarbon kislotalaryny benzol halka karboksil ýa-da gidroksil topary girizip alyp bolýar.

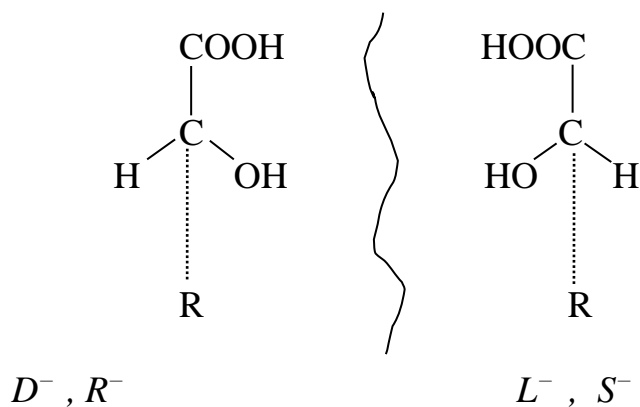
Giň senagat ähmiýetli alnyş usullarynyň biri 1860-njy ýylda G.Klobe tarapyndan açylan we 1885-nji ýylda R.Şmitt tarapyndan kämilleşdirilen fenollaryň CO_2 bilen karboksilirlenmegidir (duz görnüşinde, ýagny fenolýatlar):



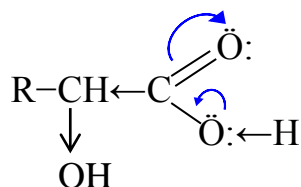
Reaksiýa 100-200°C temperaturada we 1-10 Mpa (10 – 100 atm.) basyşda amala aşyrylýar.

FIZIKI – HIMIKI HÄSIÝETLERI. Gidrosikislotalar reňksiz suwuklyk ýa-da kristal maddalar. Olar turşy tagamly, suwda ereýärler.

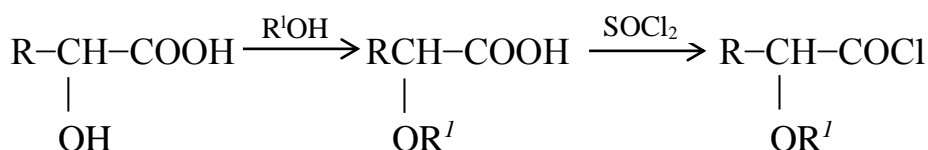
Glikol kislotasyndan beýleki α -gidrosikislotalar asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar, şonuň üçin hem optiki işjeň izomer emele getirýärler. Arassa enantiomerleri optiki işjeňdirler. Deň mukdardaky enantiomerler optiki işjeň dälidirler (rasemat, rasemiki garyndy). Gidroksialdegidler we monosaharidler ýaly α -gidrosikislotalar hem D ýa-da L-hatara degişli edilip bilner. R, S –nomenklatura (atlandyrylyş) boýunça adaty α -gidrosikislotalaryň (R=alkil, aril) we α -gidrosikarbon kislotalarynyň (R=CH₂COOH) D-hatary R-konfigurasiýa degişlidir:



Ähli gidrosikarbon kislotalary adaty karbon kislotalaryna görä güýçli kislotalaryr (OH-topar elektronoakseptor induktiw (-I) täsir edýär):

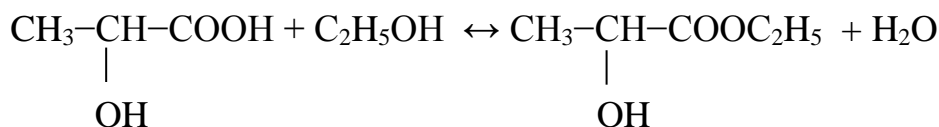


1. Karboksil toparda geýýän reaksiýalar. Hidroksikislotalar üçin adaty karbon kislotalaryň reaksiýalary, ýagny duzlaryň, çylşyrymly efirleriň, amidleriň, asilhlordleriň emele gelmegi mahsusdyr. Ýöne köplenç gidroksil topar karboksil toparda geçmeli reaksiýalara zyýan berýär. Şonuň üçin OH-topary “izolirleýärler” ýagny ony ýönekeý ýa-da çylşyrymly efire öwürýärler:

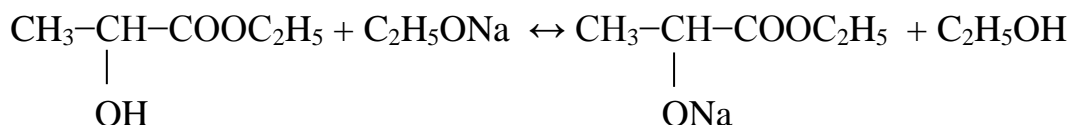


2. Gidroksil toparyň reaksiýalary. Hidroksikislotalara adaty spirtleriň himiki häsiýetleri mahsusdyr, meselem olar ýönekeý we çylşyrymly efirleri emele getirýärler, okislenýärler we ş.m.

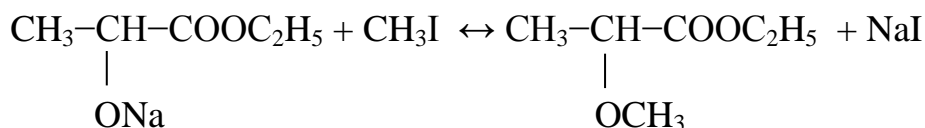
Käbir himiki häsiýetlerini geçirmäge karboksil topar kynçylyk döredýär, şonuň üçin gidroksil toparda şeýle reaksiýalar geçirilende karboksil topary çylşyrymly efir topara öwürýärler:



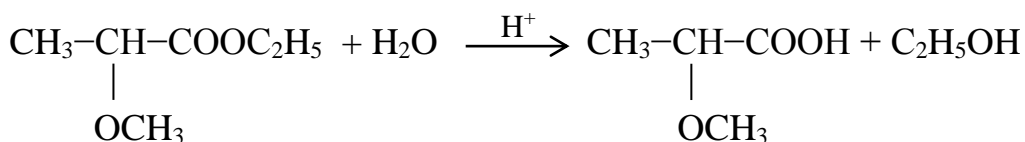
Natriniň alkoholýaty täsir etdirilende gidroksil toparyň wodorod atomy natriý atomyna ornuny tutdurýar:



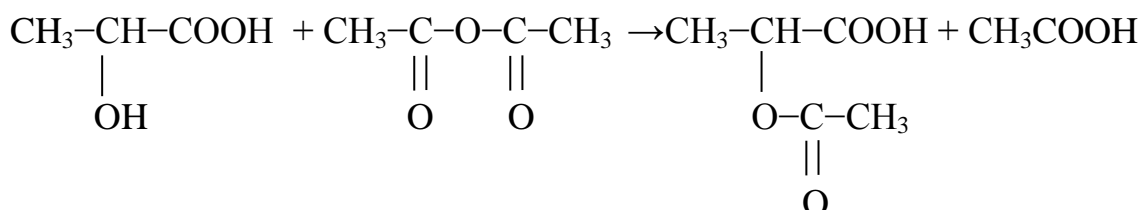
Soňra alkilirlenýär:



Alnan önüm gidroliz edilende çylşyrymly efir toparyň alkil topary aýrylýar we gidroksikislotalaryň ýönekeý efiri emele gelýär:

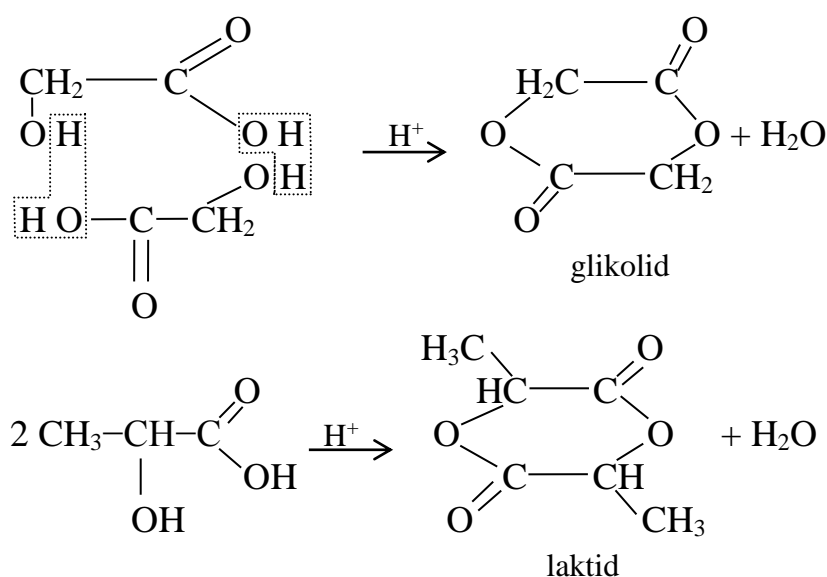


Eger gidroksikislotany anhidrid ýa-da karbon kislotasynyň hlorangidridi bilen asilirleseň eterifikasiýa reaksiýasyna spirt bölek girýär we çylşyrymly efir emele gelýär:

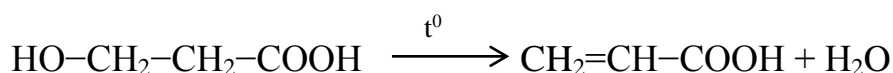


Emele gelen efir ýönekeý efirden tapawutlylykda ýeňil gidrolizlenýär.

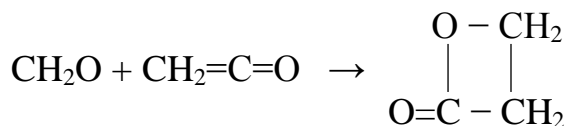
3. Gidroksil we karboksil toparlarda bilelikde geçýän reaksiýalar. Bir molekulanyň içindäki karboksil we gidroksil topar özara täsirleşip halkaly çylşyrymly efirleri – *laktonlary* ýa-da *laktidleri* emele getirip bilýärler. α -oksikislotalar laktidleri emele getirýärler:



Turşy gurşawda laktidler gidrolizlenip, başky α -oksikislotalary emele getirýärler. β -Gidroksikislotalar gyzdyrylanda ýeňil suwy aýryp α , β -doýmadyk kislotalary emele getirýärler:

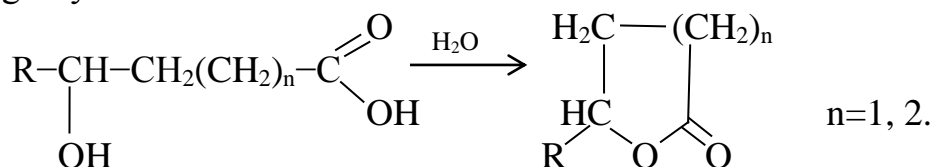


Şeýle edilende halkaly içki çylşyrymly efirler emele gelmeýär (dört ülüşli halka durnukly däl). Ýöne başga ýol bilen β -laktonlary alyp bolýar, meselem, formaldegidden we ketenden:



β - lakton

γ , δ -Gidroksikislotalar örän ýeňil, durnukly γ we δ laktonlary emele getirýärler:

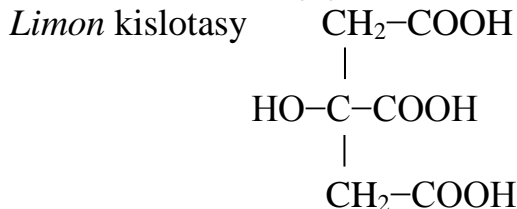


ULANYLYŞY. *Glikol* kislotasy HOCH_2COOH organiki sintezde ulanylýar.

Süýt kislotasy $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ azyk we deri senagatynda hem-de matalar reňklenende ulanylýar.

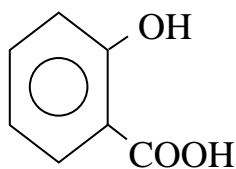
Alma kislotasy $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ organiki sintezde we lukmançylykda ulanylýar.

Çakyr kislotalary $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ konditer önümçiliginde we lukmançylykda ulanylýar. Onuň turşy kaliý duzy kaliý metalyny açmakda ulanylýar. Çakyr kislotalarynyň duzlaryna *tartratlar* diýilýär. Kaliý-natriý tartratlar (segnet duzy) $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hem onuň duzudyr. Ol radioteknikada dielektrik hökmünde ulanylýar.

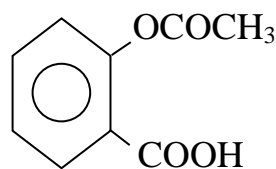


azyk senagatynda we farmakologiyada ulanylýar. Limon kislotasynyň çylşyrymly efirleri plastifikator hökmünde ulanylýar.

Salisil kislotasy we onuň önümleri lukmançylykda ulanylýar, meselem



salisil kislotasy



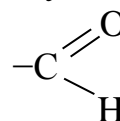
asetilsalisil kislotasy

asetilsalisil kislotasy (aspirin), alisil kislotaň metil efiri (guragyra garşy ulanylýan serişde) we ş.m.

XVIII BÖLÜM

OKSOKISLOTALAR (ALDEGID - WE KETOKISLOTALAR)

Molekularynyň düzüminde karbonil (>C=O) topar saklaýan karbon kislotalaryna oksokislotalar diýilýär. Düzüminde aldegid topar saklaýan oksokislotalara aldegidokislotalar,



(>C=O) keton toparyny saklaýan kislotalara ketokislotalar diýilýär. Oksotoparyň uglewodorod zynjyrynda ýerleşişine görä oksokislotalar α , β , γ toparlara bölünýärler.

FIZIKI HÄSIÝETLERI WE GURLUŞLARY. Görnüp duran $-I$ we $-M$ – efektleri ýüze çykarýan oksotoparyň güýçli elektronoakseptor topar bolanlygy üçin degişli karbon kislotalaryna garanynda, oksokislotalar güýçli kislotalardyr.

20-nji tablisa

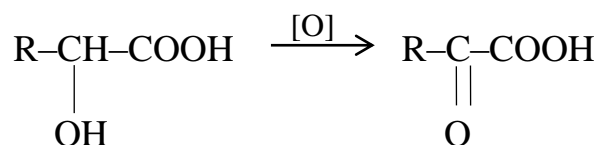
Käbir oksokislotalarynyň, olaryň efirleriniň fiziki häsiýetleri we atlary

Formulasý	Ady	Gaýnamak temp. $^{\circ}\text{C}$	Eremek temp. $^{\circ}\text{C}$	Agregat ýagdaýy
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	Glioksil kislotalary	-	98	kristallogidrat $(\text{HO})_2\text{CHCOOH}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Formiluksus kislotalary	Erkin ýagdaýynda alynmadyk		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Piroüzüm kislotalary	165 (dargaýar) <100	13,6	reňksiz suwuklyk
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Asetuksus kislotalary	(dargaýar)	-	reňksiz kristallaşmaýan goýy suwuklyk
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Asetouksus efiri	181	-	reňksiz, ýakymly ysly suwuklyk
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Lewulin kislotalary	246; 154 (15 mm. sim.süt.)	37,2	
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Aseton dikarbon kislotalary	15 (dargaýar)	dargaýar	
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Turşujauksus kislotalary	-	-	dietil, dimetil efirleri bar

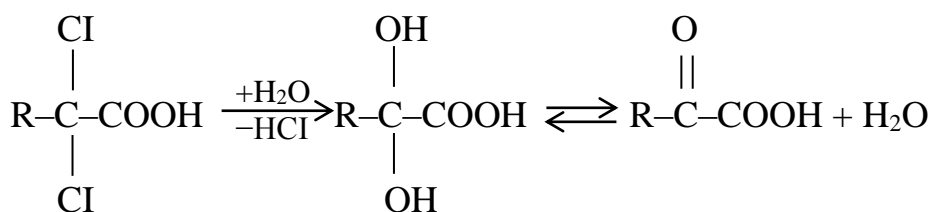
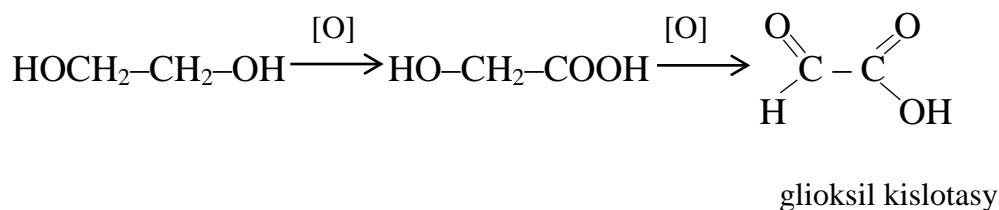
α -oksokislotalar bolsa iň güýçli karbon kislotalary hasap edilýär. 20-nji tablisada käbir oksokislotalarynyň, olaryň efirleriniň fiziki häsiýetleri we atlary getirilendir.

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.

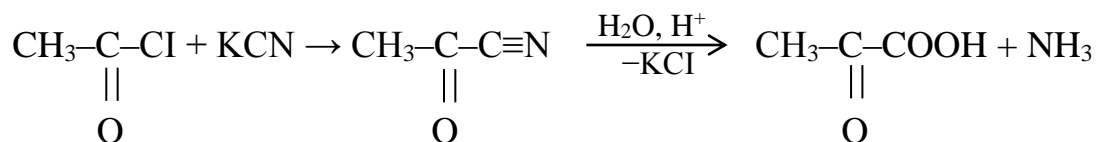
1. α -oksokislotalaryny (aldegid- we ketokislotalary) birnäçe usullar bilen alýarlar. Meselem, α , α^1 – digalogenkarbon kislotalaryny gidroliz edip, α -gidroksikislotalary okislendirip, asilgalogenidler bilen sianidleri täsirleşdirip, emele gelen α -oksonitrilleri gidroliz edip alýarlar:



Meselem,

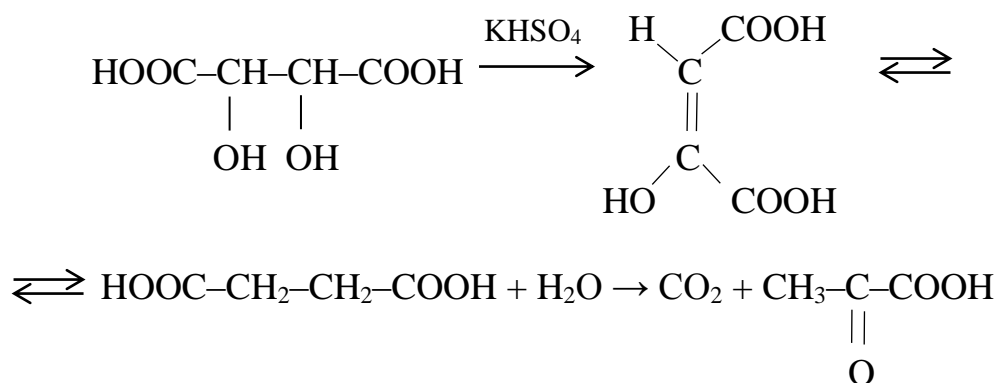


α -ketonkislotalaryň ýönekeý wekili bolan piroüzüm kislotasy nitriliň üstünden alynýar:

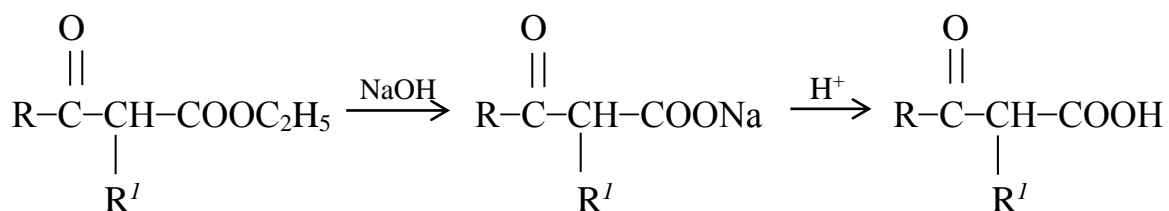


piroüzüm kislotasy

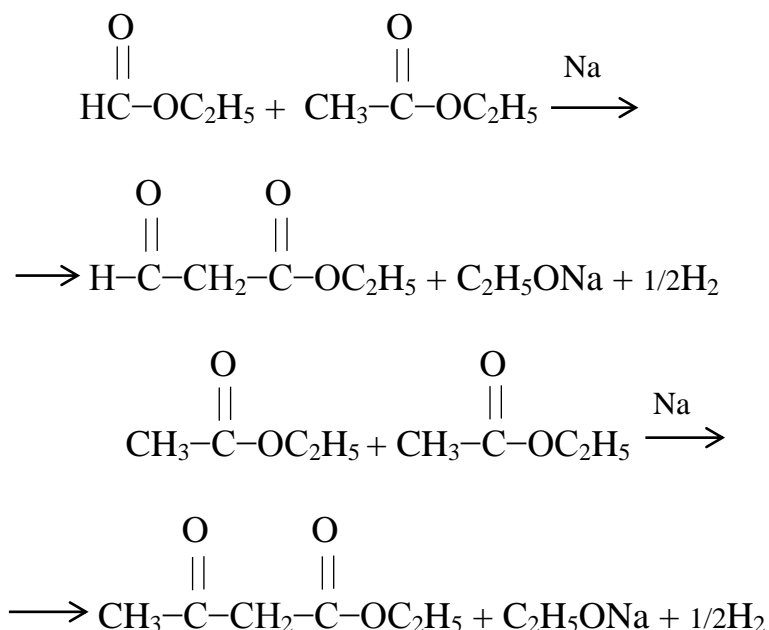
Piroüzüm kislotasyny sintetiki ýol bilen KHSO_4 –iň gatnaşmagynda çakyr kislotasyndan hem alýarlar. Bu reaksiýada çakyr kislotasy degidratasiýa sezewar bolup turşuja kislotasyňa, ol hem dekarboksilirlenip piroüzüm kislotasyňa öwürülýär:



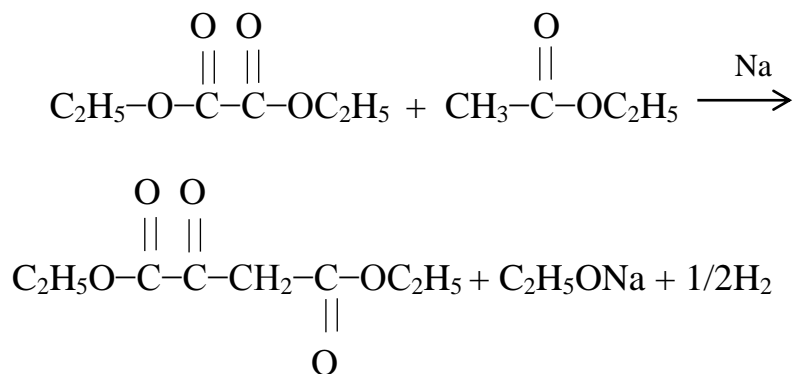
2.β-oksokislotalar. β-oksokislotalaryň çylşyrymly efirlerini gidrolizläp alnyp bilner:



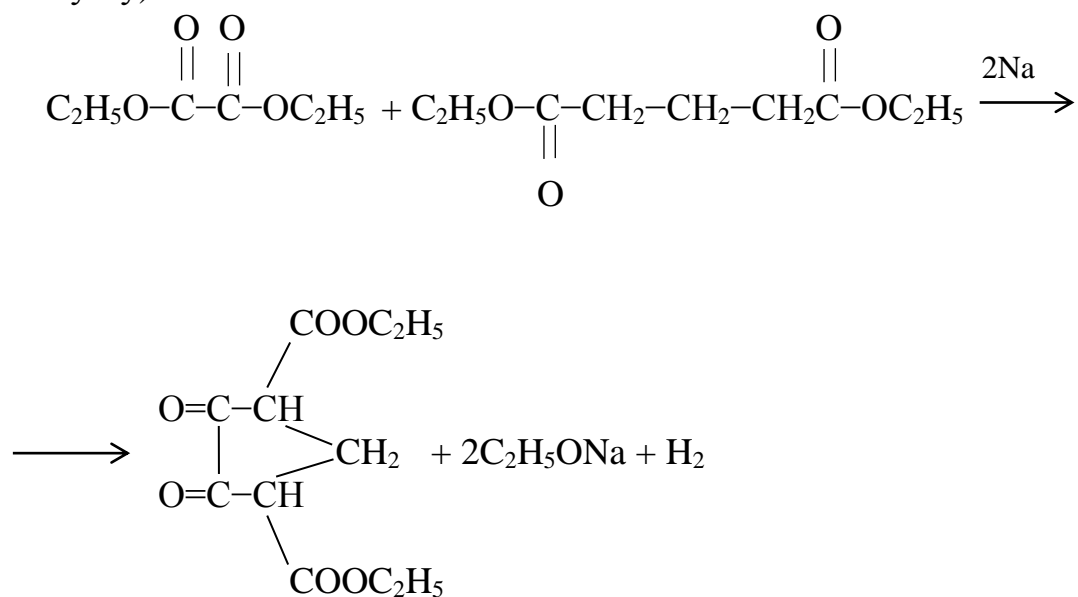
β-oksokislotalaryň özboluşly alnyş usullarynyň biri Geýter-Klaýzeniň çylşyrymly efir kondensasiýa reaksiýasydyr. Bu reaksiýada karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirlerine ýa-da iki sany dürli kislotalaryň çylşyrymly efirlerine natriý metalyny (ýa-da natriniň alkoholýatyny) täsir etdirýärler. Reaksiýanyň jemi deňlemelerini şeýle görnüşde aňladyp bolar:



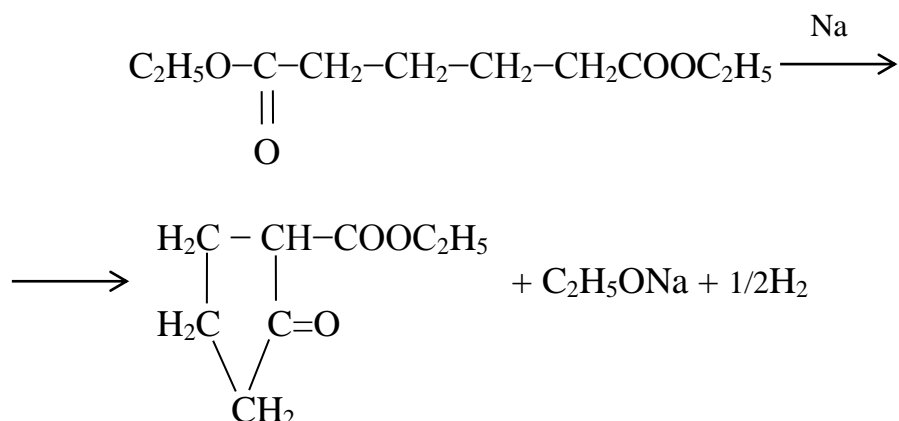
Çylşyrymly efir kondensasiýasyna iki esasly karbon kislotalarynyň efirleri bilen bir esasly karbon kislotalarynyň we iki sany dürli iki esasly kislotalarynyň efirlerini hem gatnaşdyryp bolýar:



Soňky ýagdaýda halkaly ketonkislotalar emele gelýär (Dikmanyň reaksiýasy):



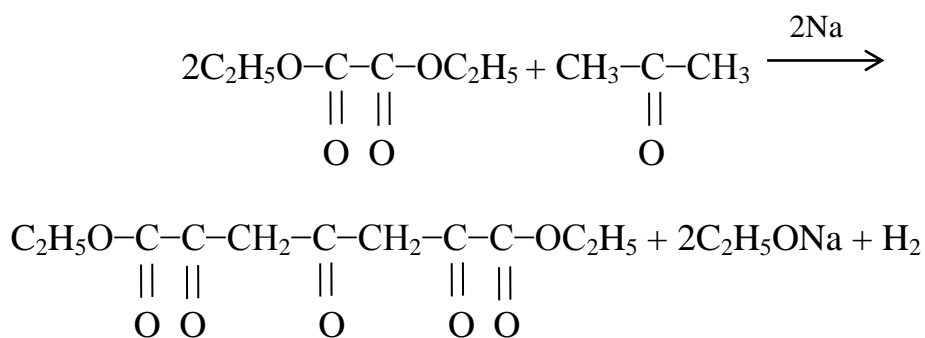
Uglerod atomlarynyň zynjyry uzyn bolan iki esasly karbon kislotalarynyň efirlerinde kondensasiýa hadysasy molekulanyň öz içinde amala aşýar:



β-oksokislotalar we olaryň duzlary durnuksyz, ýeňil dekarboksilirlenýärler. Şonuň üçin adaty β-oksokislotalaryň çylşyrymly efirleri ulanylýar.

Çylşyrymly efirleri ketonlar bilen kondensirläp β-diketonlary alyp bolýar. Eger turşuja kislotasynyň efirini ketonlar bilen kondensirleseň β-

ketonkislotalaryň efirleri alynýar. Emele gelen β -ketonkislotalaryň efirleri şol bir wagtyň özünde α -ketonkislotalaryň efirleridir, meselem:



asetonditurşuja kislotalaryň efiri

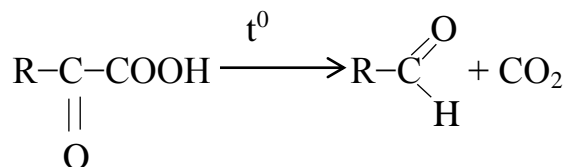
3. γ we δ -oksokislotalary deňişli gidroksikislotalary okislendirip alýarlar. γ -ketonkislotalaryň ýönekeý wekili bolan lewulin kislotalaryny ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)



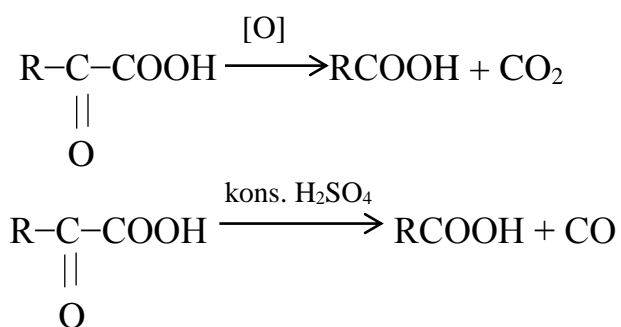
ketonkislotalarynyň efirleriniň natriý önümlerinden alyp bolýar. Lewulin kislotalaryny lewulozalary (fruktozalary) we beýleki geksozalary konsentirlenen duz kislotalary bilen gaýnadyp hem alyp bolýar (Lewulin ady şondan galadyr).

HIMIKI HÄSIÝETLERI.

1. α -gidroksikislotalara garanyňda α -oksokislotalar güýçlüdir. Gyzydrylanda ornutulmadyk kislotalara garanda ýeňil dekarboksilirlenýärler:



α -oksokislotalar nukleofil reagentler bilen reaksiýa girýär. Bular üçin okislenme we konsentirlenen kükürt kislotalarynyň gatnaşmagynda dekarbonilirleme häsiýetlidir:

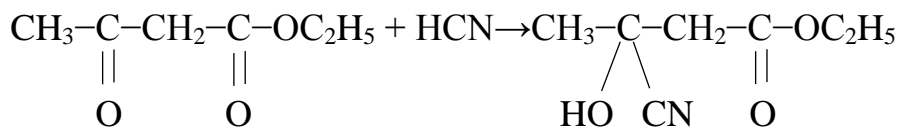


2. α -ýagdaýlarynda C-H ýa-da CH_2 toparlary saklaýan β -ketonkislotalarynyň ähli efirleri tautomer birleşmelerdirler. Mysal üçin, asetoksus efiri 2 tautomer görnüşde (keton we ýenol) bolup bilýär we dürli

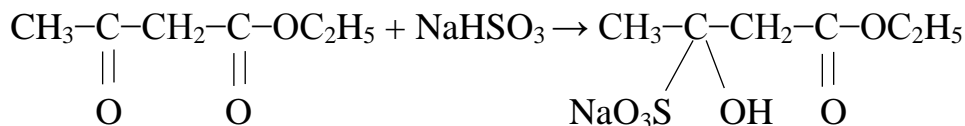
reaksiýalara gatnaşýar.

Keton görnüşiniň reaksiýalary:

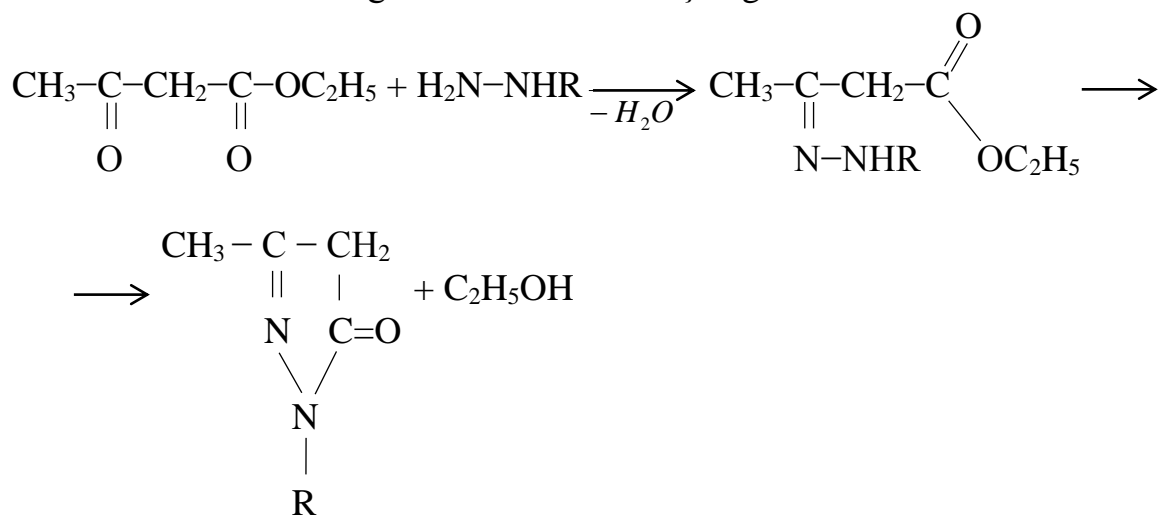
Sinil kislotasynyň asetouksus efirine birleşmegi:



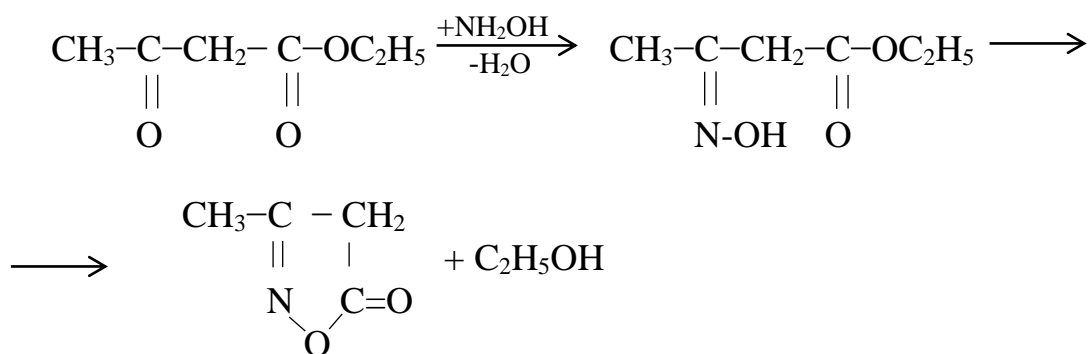
Natriý bisulfitiniň birleşmegi:



Gidrazinleriň we gidroksilaminiň birleşmegi:

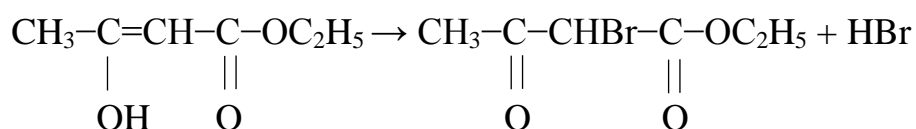


N-metilpirazolon

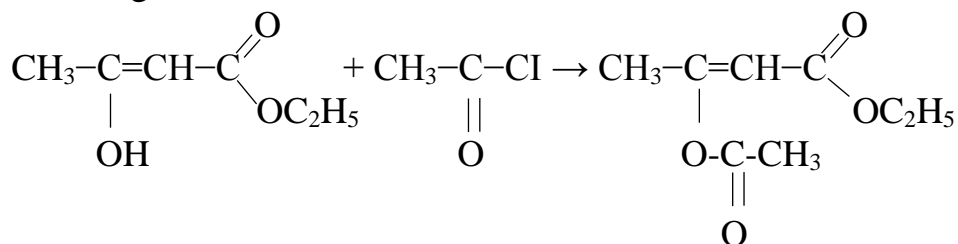


Ýenol görnüşdäki reaksiýalary:

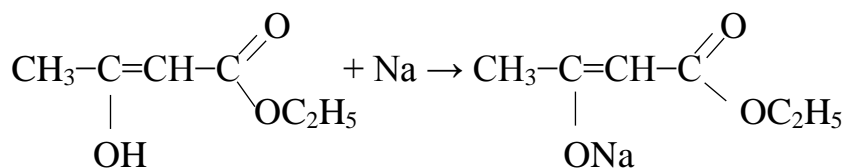
Bromyň birleşmegi:



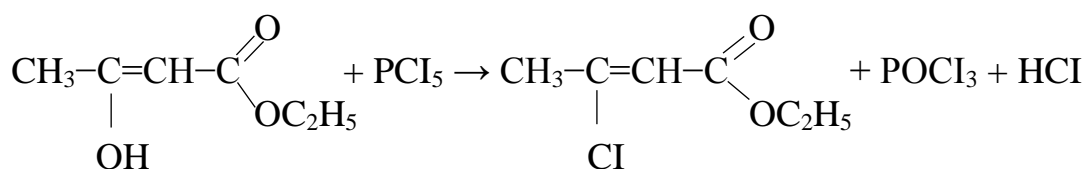
Piridin ergininde karbon kislotalarynyň hlorangidridleri bilen asilirlenmegi:



Natriý metalynyň täsiri:

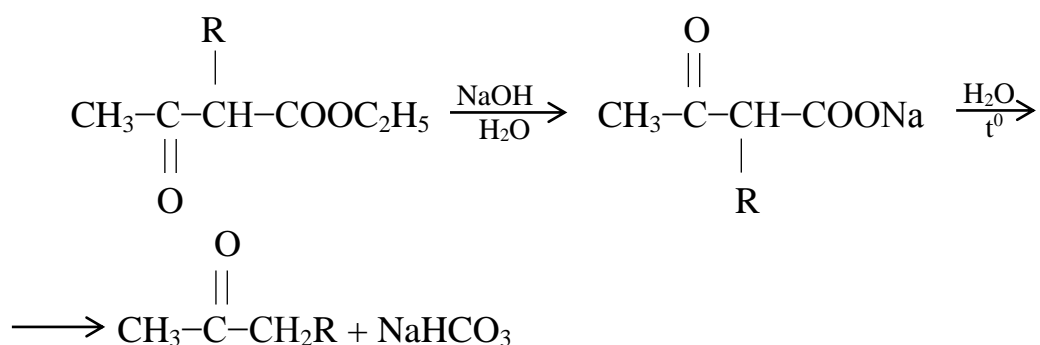


Bäş hlorly fosforyň (PCl₅) täsiri:

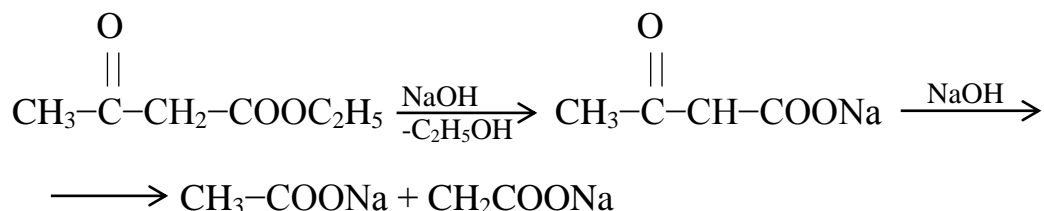


Asetouksus efiri we olaryň C – alkilönümleri adaty β-kislotalaryň häsiýetleri boýunça-da reaksiýalara gatnaşýarlar.

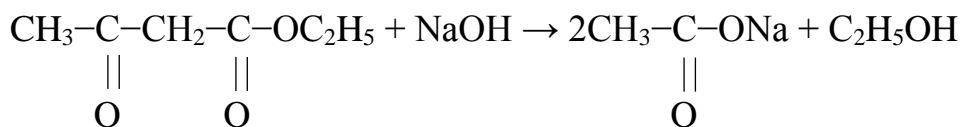
Suw ergininde oruntutujyly asetouksus efiri kislota ýa-da gowşadylan aşgar bilen gidroliz edilende dekarboksilirlenip keton emele gelýär. Asetouksus efiriniň bu reaksiýasyna keton dargamasy diýilýär:



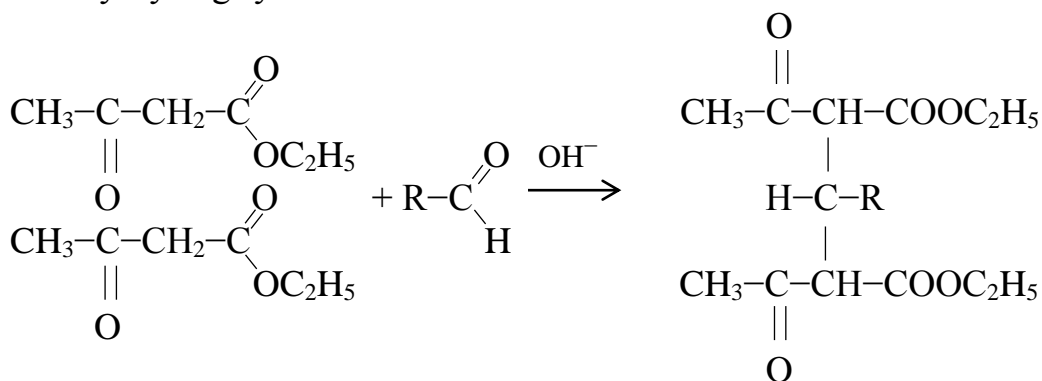
Güýçli aşgarlaryň (p^H~5) täsirinde asetouksus efiriniň karbonil we merkezi metilen toparynyň arasyndaky baglanyşyklarda dargama bolup geçýär we karbon kislotalarynyň duzlary emele gelýär:



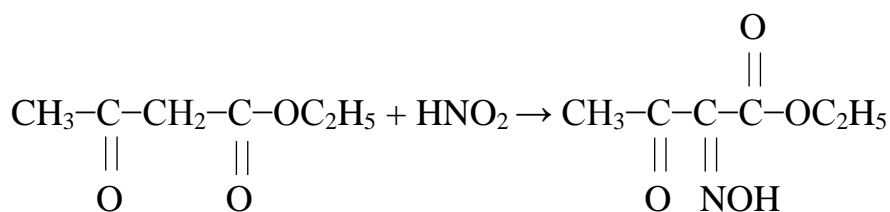
Meselem,



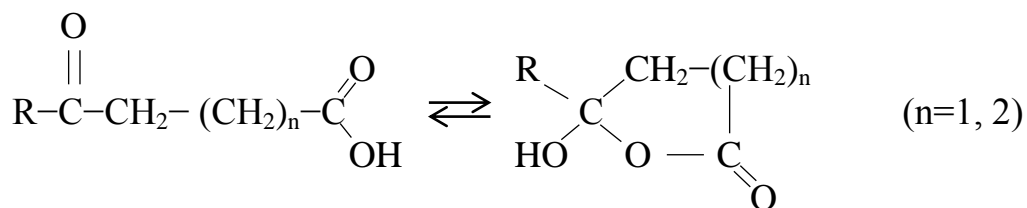
Şeýle görnüşli dargama kislota dargamasydyr. β -oksokislotalarynyň metilen ($-\text{CH}_2-$) toparynyň hereketjeň wodorod atomlarynda hem reaksiýa geçýär. Meselem, β -oksokislotalarynyň efirleri aldegidler bilen kondensasiýa reaksiýasyna girýärler:



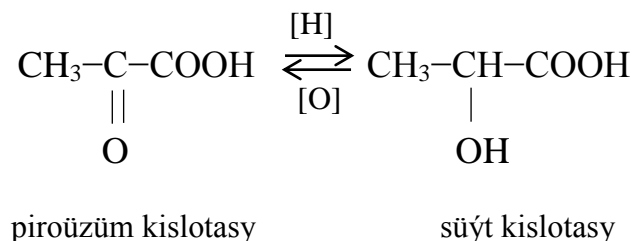
Azotly kislota bilen täsirleşýärler:



3.γ we δ-oksokislotalarda karbonil we karboksil toparlaryň arasy daş bolanlygy sebäpli, olara karbon kislotalarynyň we karbonil birleşmeleriniň ähli häsiýetleri mahsusdyr. Bir wagtyň özünde karboksil we karbonil toparlaryň birleşmeginden içkimolekulýar halkalaşma bolmagy mümkindir:



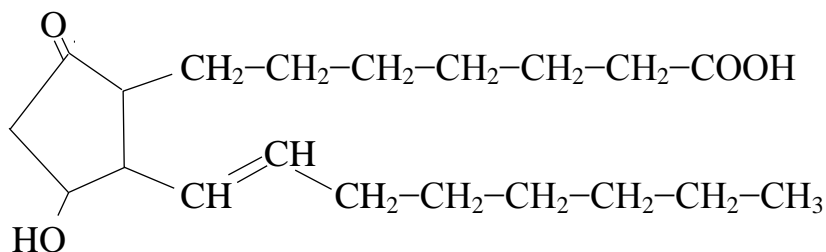
ULANYLYŞY. Glioksil kislotasy organiki sintezde ulanylýar. Ähmiýetli oksokislotalaryň biri piroüzüm kislotasydyr. Ol bedeniň ähli öýjüklerinde saklanýar. Onuň uly biokimiki ähmiýeti bardyr. Adam bedeni güýçli fiziki zähmete sezewar bolanda (uzak aralyga pyýada ýöremek ýa-da birden ylgamak we ş.m.) myşsalarda 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:



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 gidroksikislotalarydyr. Mysal üçin, prostaglandin E₁ :



Prostaglandiniň gurluşy 1962-nji ýylda kesgitlenildi, onuň ilkinji sintezi 1968-nji ýylda amala aşyryldy.

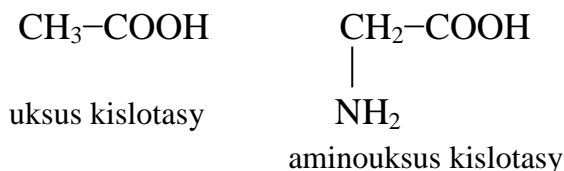
Bioregulýator (biosazlaýjy) hökmünde bedeniň ähli gerek ýerinde yzygiderlikli sintezlenýär. Olar iň gerekli işjeň biogen maddalaryrlar.

XIX BÖLÜM

AMINOKISLOTALAR

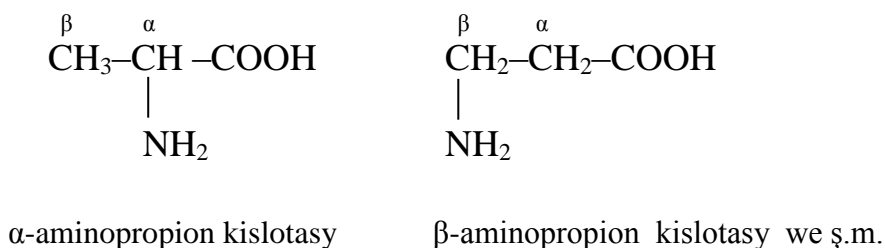
Molekulalarynda amino (-NH₂) we karboksil (-COOH) toparlaryny saklaýan azotly organiki birleşmelere aminokislotalar diýilýär.

Aminokislotalara karbon kislotalarynyň düzümindäki uglewodorod radikalýndaky bir ýa-da birnäçe wodorod atomlarynyň deregine aminotopar saklaýan önüm hökmünde-de seredip bolýar. Meselem,



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 ýerleşşi boýunça aminokislotalary α, β, γ -we ş.m. toparlara bölýärler. Meselem,



Möhüm α-aminokislotalar hökmünde aşakdakylary görkezmek bolar:

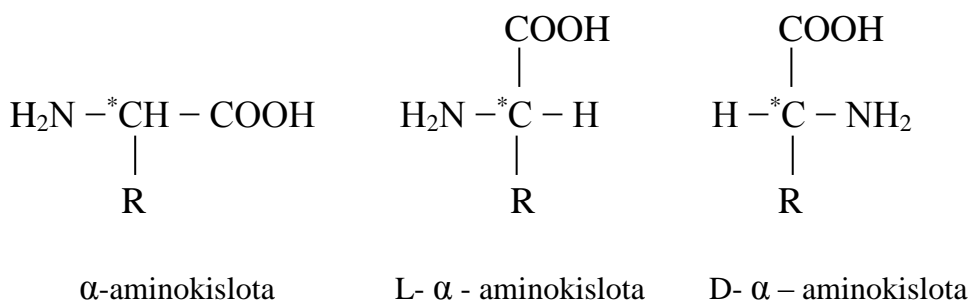
<i>Gurluşy</i>	<i>Ady</i>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glisin (aminouksus kislotasy)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Alanin (α-aminopropion kislotasy)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH--COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ NH}_2 \end{array}$	Walın (α-aminoizowalerian kislotasy)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--CH--COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Leýsin (α-aminoizokapron kislotasy)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Izoleýsin (β-metil-α-aminowalerian kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Treonin (β-oksi-α-aminoýag kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glutamin (α-aminoglutar kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Lizin (α, ε-diaminokapron kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Metionin (γ-metiltio-α-aminoýag kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Fenilalanin (β-fenil-α-aminopropion kislötasy)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{Indol} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Triptofan [β-(3-indolil)-α-aminopropion kislötasy]

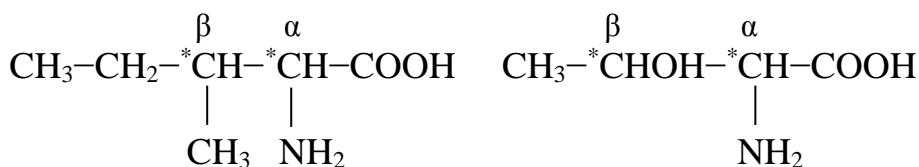
FIZIKI HÄSIÝETLERI WE MOLEKULALARYNYŇ GURLUŞY.

Aminokislotalar organiki eredijilerde kynlyk bilen, emma suwda bolsa ýeňil ereýän reňksiz kristal maddalardyr. Olaryň süýji tagamlary we ýokary eremek temperaturalary bardyr.

Aminouksus kislotalardan beýlekileriniň ählisi asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar, şonuň üçin hem olaryň molekulalary hiraldir. Olar iki sany optiki işjeň enantiomer we bir optiki işjeň däl rasemat görnüşinde bolup bilýärler:

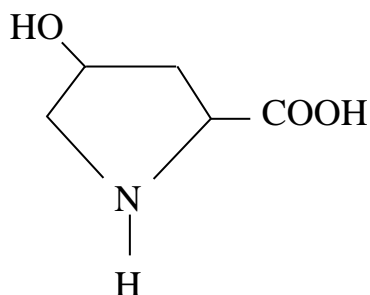


Izoleýsin, treonin, 4-gidroksiprolin ýaly α-aminokislotalar iki sany asimmetrik uglerod atomyny saklaýarlar:



izoleýsin

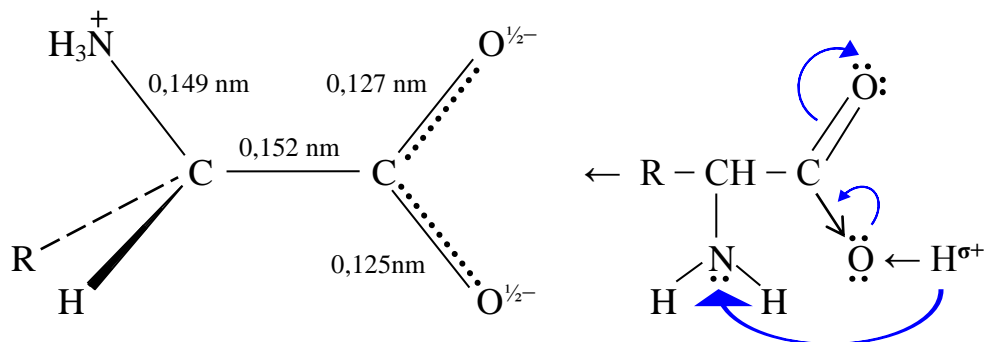
treonin



4-gidroksiprolin

Bu aminokislotalaryň hersi dört sany diastereoizomer görnüşinde bolup bilerler, olar iki jübüt enantiomer bolmak bilen, olaryň 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:



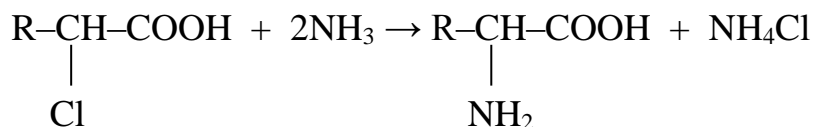
Diaminokarbon we aminodikarbon kislotalar hem içki duz bolan betainleri emele getirýärler. Olarda ikinji amino- ýa-da karboksil toparyň bolmagy, degişlilikde esas we turşy häsiýetleri ýüze çykarýar. Diaminokislotalaryň esaslyk häsiýeti ammiagyňky bilen deňdir, aminokarbon kislotalaryň turşulyk häsiýeti 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 - aminokislotaňy dürli usullar bilen bölüp alýarlar.

Aminokislotalary almagyň sintetiki ýollary dürli-dürlüdür. Olary almagyň umumy we aýratyn usullary bardyr.

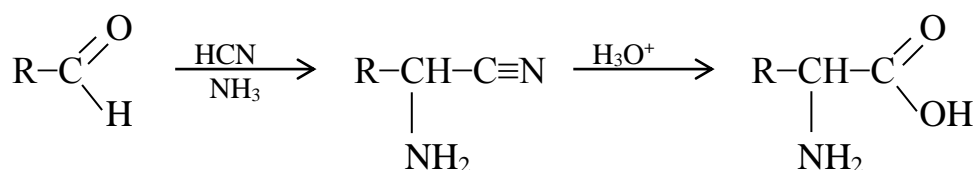
2. Aminokislotalary almagyň sintetiki ýollarynyň biri olaryň α -galogenkarbon kislotalarynyň ammiak bilen reaksiýasydyr. α -galogenkarbon kislotalary ýeňil täsirleşýärler:



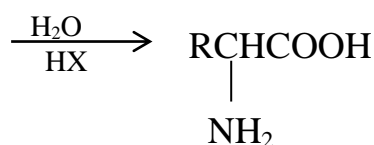
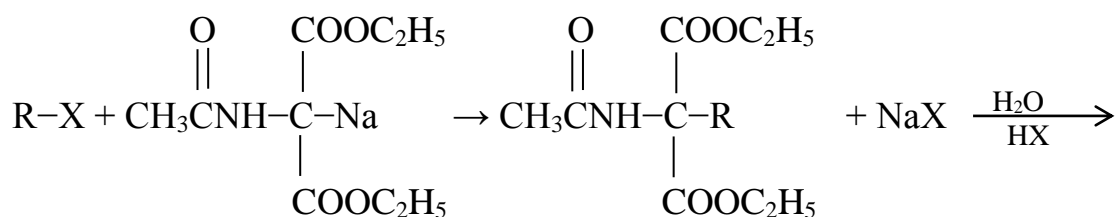
hloruksus kislotasy

α -aminouksus kislotasy

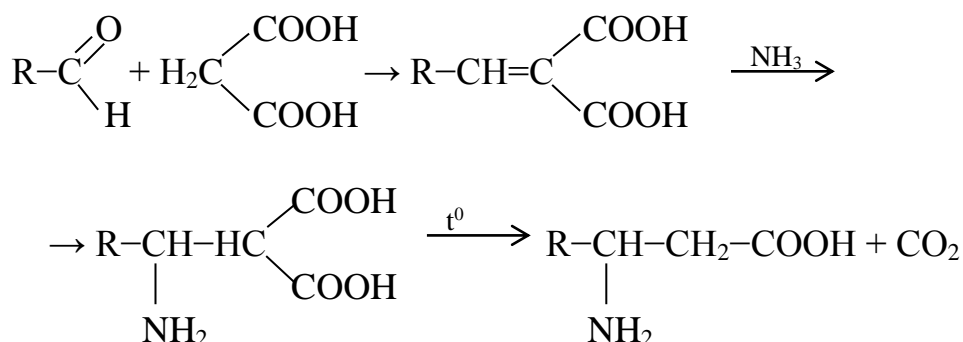
3. Aminokislotalary, aldegidlere ammiak bilen sianlywodorod täsir etdirip, emele gelýän önümi bolsa gidroliz edip hem alýarlar (Ştrekkeriň usuly):



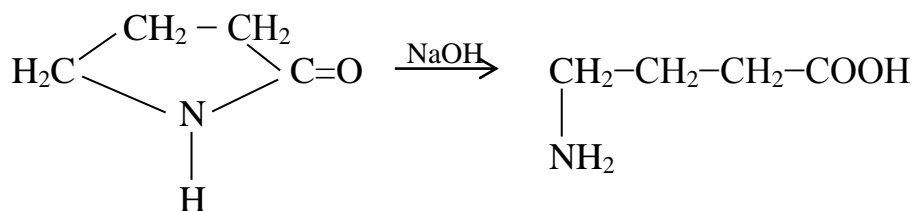
4. Asetilaminomalon efirini galogenuglewodorodlar bilen alkilirleýärler. Netijede emele gelen önümi gidroliz edýärler we dekarboksilirleýärler:



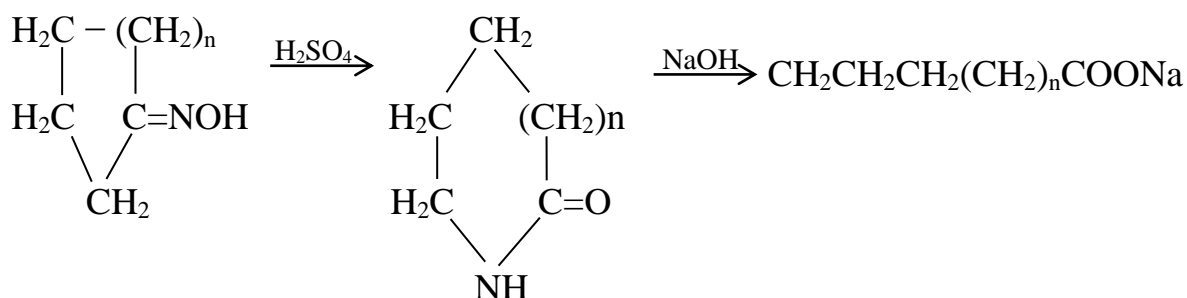
5. β -Aminokislotalaryň alnyşy. α , β -doýmadyk kislotalara ammiagy birleşdirip, β -aminokislotalary alyp bolýar (W.M. Rodionow 1926):



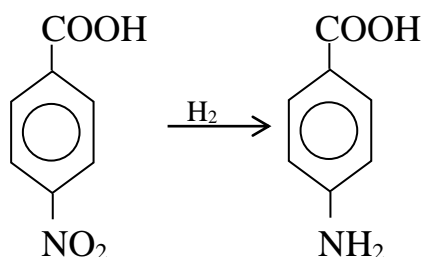
6.γ -Aminokislotalaryň alnyşy. γ –Butirolaktamlar turşy ýa-da aşgar gurşawda gidroliz edilende γ –aminokislotalar emele gelýär:



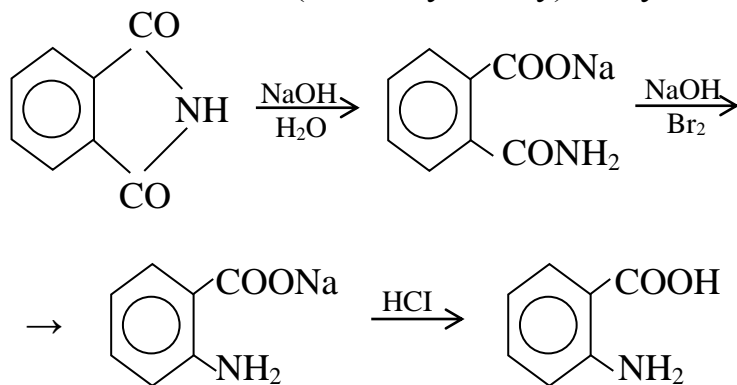
7. δ, ε-Aminokislotalaryň alnyşy. Oksimleriniň molekularynyň täzeden toparlanmasy (Bekman toparlanmasy) netijesinde amidler emele gelýär, olar hem gidroliz edilende δ, ε-aminokislotalary almak bolar:



8.Arenaminokarbon kislotalarynyň alnyşy. Aminokarbon kislotalarynyň adaty alnyş usuly ol hem nitroarenokarbon kislotalarynyň gaýtarylmagydyr:



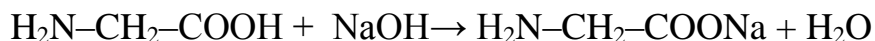
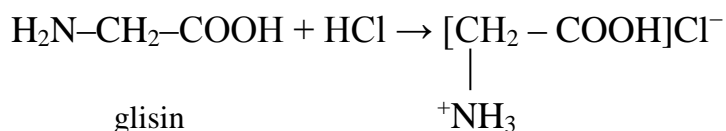
o-Aminobenzoý kislotalaryny almak üçin *o*-dikarbon kislotalaryny imidleriniň bölünmesini (Gofmanyň usuly) ulanýarlar:



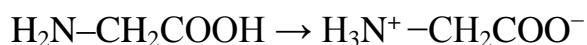
o-aminobenzoý kislotalasy

HIMI KI HÄSIÝETLERI. Aminokislotalar – bular organiki amfoter birleşmelerdir. Olar molekularynda 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:

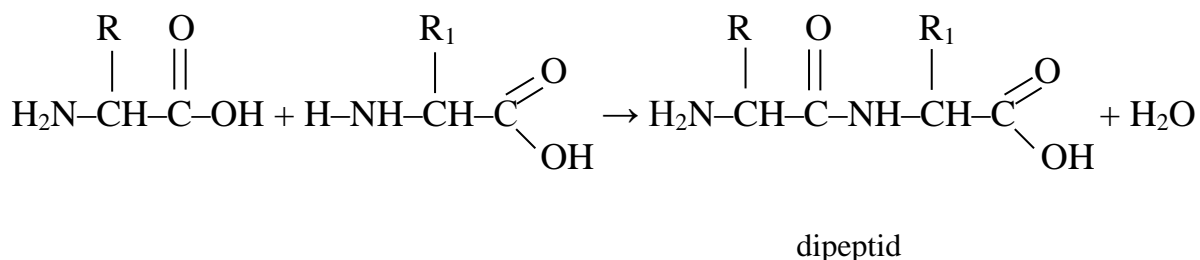


2. Aminokislotalar suwda eredilende, olardaky karboksil toparyň wodorod iony aýrylýar. Ol wodorod ion amino topara birleşip, *içki duz* emele getirýär. Ol duzuň molekulasy bipolýar ion görnüşindedir:

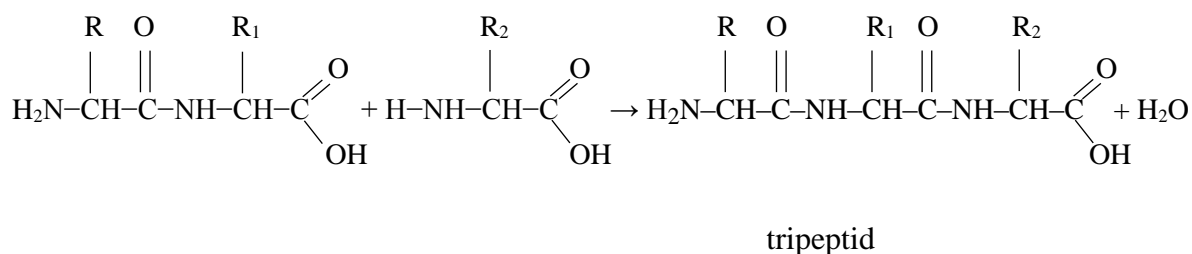


3. Karboksil we aminotoparlaryň bilelikdäki reaksiýalary.

a) Aminokislotalaryň özara täsirleşmegi netijesinde, suwuň molekulasy bölünip aýrylýar, netijede peptid baglanyşygy ($-\text{CO}-\text{NH}-$) bilen birleşen önümler – *peptidler* emele gelýär:



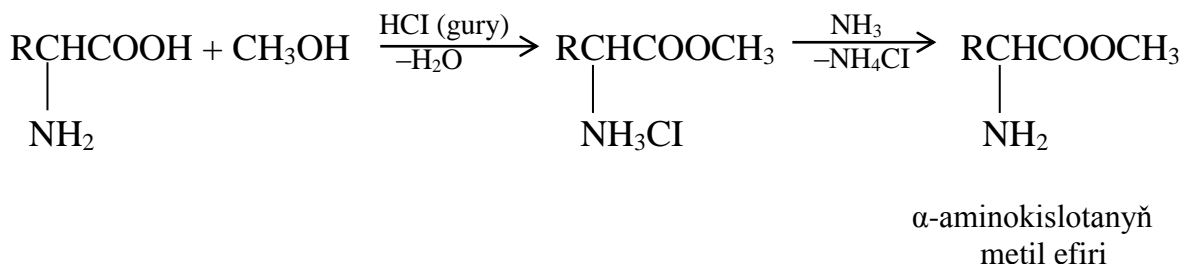
Emele gelen dipeptid aminokislotanyň ýene bir molekulasy bilen birleşip bilýär:



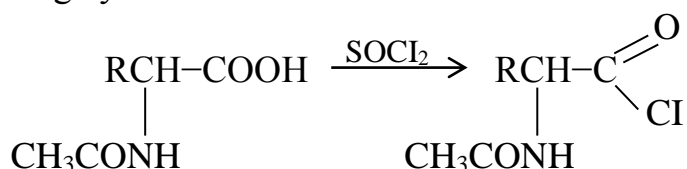
Peptid zynjyrynyň ösmegi dowam edip bilýär, netijede ýokary molekulýar massaly beloklar emele gelýär.

b) **Efirleriň emele gelmegi.** α-aminokislotalar turşy katalizatorlaryň gatnaşmagynda spirtler bilen eterifikasiýa reaksiýasyna girmäge ukyplydyrlar.

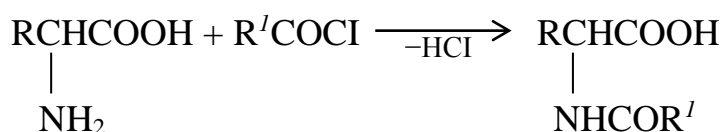
Netijede gidrohlorid görnüşinde çylşyrymly efirler emele gelýär. Arassa efiri almak üçin bolsa garyndyny gaz görnüşindäki ammiak bilen (ähli maddalar suwsyz bolmalydyr, sebäbi gidroliz geçmegi mümkin) işleýärler:



ç) **Galogenangidridleriň emele gelmegi.** Aminotopary goralan α-aminokislotalara kükürdiň oksidihloridi (tionilhlorid SOCl_2), ýa-da fosforyň oksidtrihloridi bilen täsir etdirilende, α-aminokislotalaryň hlorangidridleri emele gelýär:

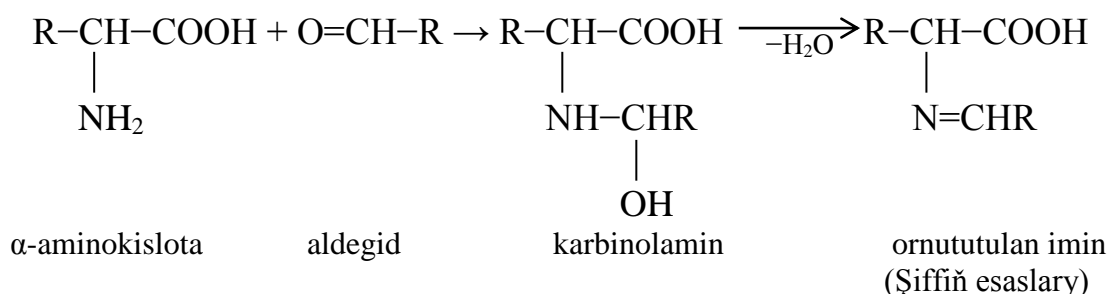


d) **N-asilönümleriň emele gelşi.** Aminokislotalar galogenangidridler ýa-da angidridler bilen asilirlenende N-asilönümler emele gelýär:



N-asilönümler ýeňil 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 ornuttulan iminler (Şiffiň esaslary) emele gelýär:



α-Aminokislotalaryň formaldegid bilen özara täsiri netijesinde α-aminokislotalary mukdar taýdan kesgitlemek bolýar, oňa formal titrlmek usuly diýilýär (Serenseniň usuly).

TEBIGATDAKY ÄHMIÝETI WE ULANYLYŞY.

Uzak wagtlap polipeptidleri we beloklary şol bir zat diýip hasaplapdyrlar, ýöne munuň beýle dældigi 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 mäsleri bilen süýt çykarmagy artdyrýar.

Janly bedenlerdäki beloklaryň sintezi üçin esasan α -aminokislotalar gerek. Ony bolsa adam we haýwan dürli beloklary saklaýan ýymitden alýar. Ýymitiň düzümindäki beloklar bedeniň ýymit siňdirilýän böleginde aýry-aýry aminokislotalara dargalýar.

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 ýymit hökmünde ulanylýar. Aminokislotalaryň önümleri sintetik-poliamid süýümleri, meselem, kapron almak üçin ulanylýar.

XX BÖLÜM

BELOKLAR

Beloklar – bular, özaralarynda amid (peptid) baglanyşygy ($-\text{CO}-\text{NH}-$) arkaly birleşen aminokislotalaryň galyndylaryndan ybarat bolan, tebigy polimerlerdir. Aminokislotalaryň galyndylaryndan duran, uzyn polimer zynjyrdan başga-da, beloklaryň makromolekulalarynyň düzümine başga organiki birleşmeleriň molekulalary hem girip biler.

Beloklar adam we haýwan iýmitiniň esasy düzüm bölegidir. Adama bir günün 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 ýeterlidir.

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, skleroproteinler – bular möhüm proteinlere degişlidir. Proteidler öz gezeginde proteinlerden düzümlendirler. 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 süýndürilendir, meselem, ýüpegiň fibriony, 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.

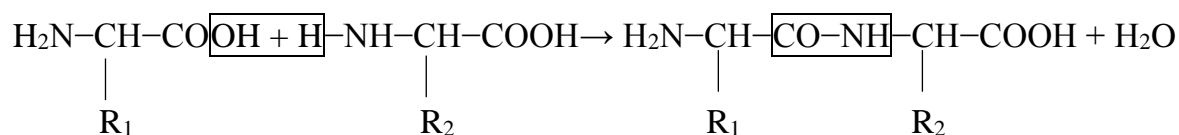
Beloklaryň düzümi we häsiýetleri.

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 däl, meselem, insulin gormonynyň molekulýar massasy 6500 deň, gripp wirusynyň belogynyňky – 320 000 000, ýumurtga belogy bolan albuminiňki – 45 800, gemoglobiniňki – 63 000, myşsadaki mioglobiniňki – 17 200, kazein

belogynyňky – 375 000 deňdir.

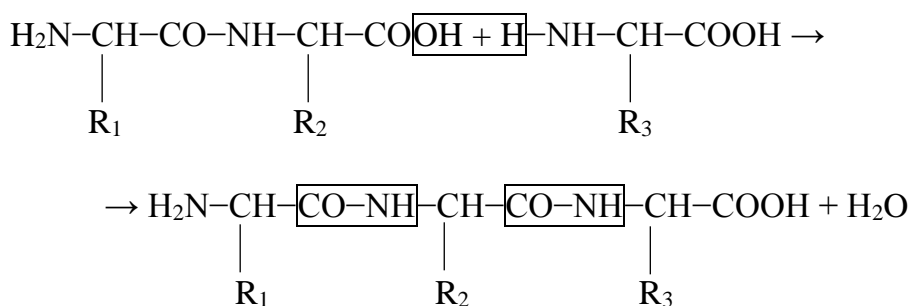
Beloklaryň aminokislota düzümini kesgitlemek üçin, olary turşy gurşawda gidrolize sezewar edýärler. Gidroliz netijesinde α -aminokislotalaryň garyndysy emele gelýär, ondan hem aminokislotalary özbaşdak bölüp almak bolar. Aminokislota garyndysy derňelende, häzirki wagtda esasan hromatografiýa usullaryndan peýdalanýarlar, ýa-da ýörite abzallary ulanýarlar.

Peptid ýa-da belok molekulasy, peptid (amid) baglanyşygyny emele getirmek bilen geçýän, α -aminokislotalaryň polikondensasiýasynyň önümi hökmünde şeýle şekillendirip bolar:



dipeptid

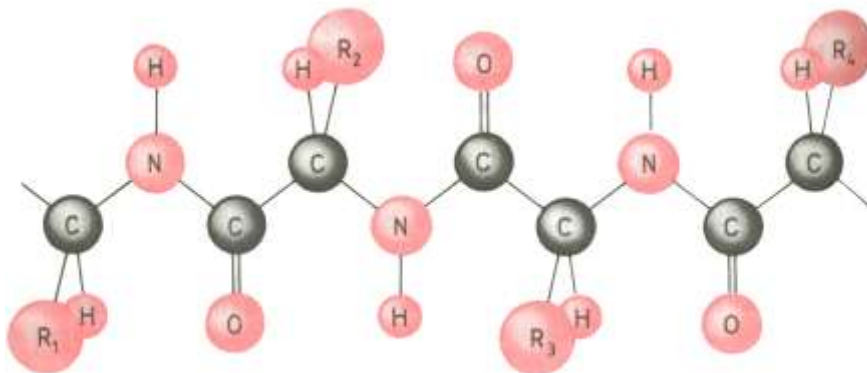
Emele gelen dipeptid aminokislotalaryň ýene bir molekulasy bilen täsirleşmä girip bilýär:



tripeptid

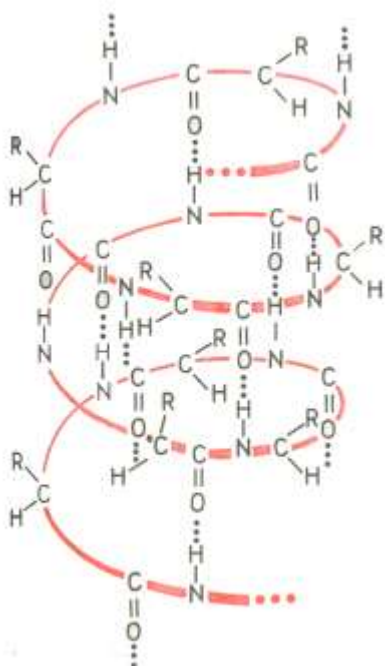
Beloklarda polipeptid zynjyry dört gurluşy emele getirýär.

Takyk yzygiderlilikde aminokislotalaryň polipeptid zynjyryny emele getirmeginden beloklaryň birlenji gurluşy emele gelýär (18-nji surat):



Surat 18. Belok molekulasyň 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):



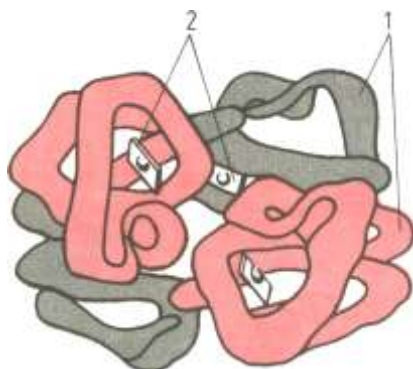
Surat 19. Belok molekulasyň ikilenji gurluşyna mysal.



Surat 20. Belok molekulasyň 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).



Surat 21. Belok (gemoglobin) molekulasyň dördülenji gurluşyna mysal. 1- polipeptid zynjyrlar; 2- gemiş 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 koagulyýasiýasyna ýagny, ilki bilen olaryň denaturasiýa sezewar bolmagyna, soň bolsa olaryň çökmegine alyp barýar. Koagulyýasiýa erginiň pH we erginde bar bolan duzlaryň konsentrasiýasyna baglylykda 60°C 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.

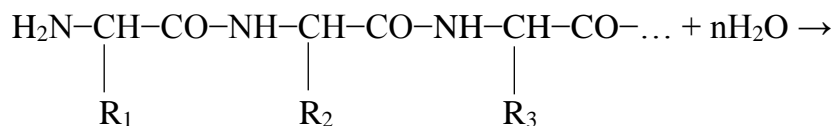
b) **Ksantoprotein reaksiýasy.** Beloklardaky aromatiki aminokislotalary – tirozini, triptofany, fenilalanini, tirozini we ş.m. açmaklyga mümkinçilik berýär. Aromatiki aminokislota galyndysyny saklaýan beloklar konsentirlenen azot kilotasy bilen sary reňk berýärler, eger-de ammiak gatnaşdyrsaň doýgun sary reňke öwrülýär. Bu reaksiýa fenilalaniniň we tiroziniň galyndylarynyň nitirlenmegi bilen baglydyr.

ç) **Millonyň reaksiýasy.** Beloklara $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ täsir etdirilende sary-goňur reňk emele gelýär. Ol tirozinde fenol toparynyň bardygyna şaýatlyk edýär.

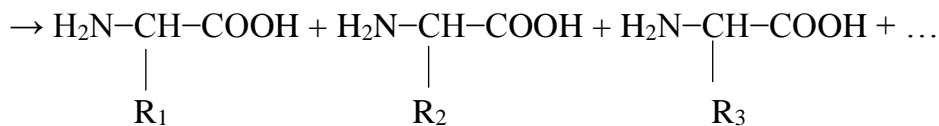
d) Beloklar gurşunyň duzlarynyň gatnaşmagynda, aşgar bilen gyzdyrylanda gara çökündini (PbS_2) emele getirýär. Ol bolsa belogyň düzüminde kükürt saklaýan aminokislotalaryň bardygyna şaýatlyk edýär.

e) Sistein galyndysyny saklaýan beloklar ammiak ergininde natriniň nitroprussidi bilen täsirleşip gyzyň reňkli önüm emele getirýärler.

5. Beloklaryň gidrolizi. Beloklar turşy ýa-da aşgar erginlerde gyzdyrylanda aminokislotalary emele getirýärler. Gidroliz önümlerini derňew edip, beloklaryň mukdar düzümini kesgitläp bolýar. Beloklaryň gidroliz reaksiýasyny umumy görnüşde şeýle görkezmek bolýar:



belok



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 tak fermenti bardyr.

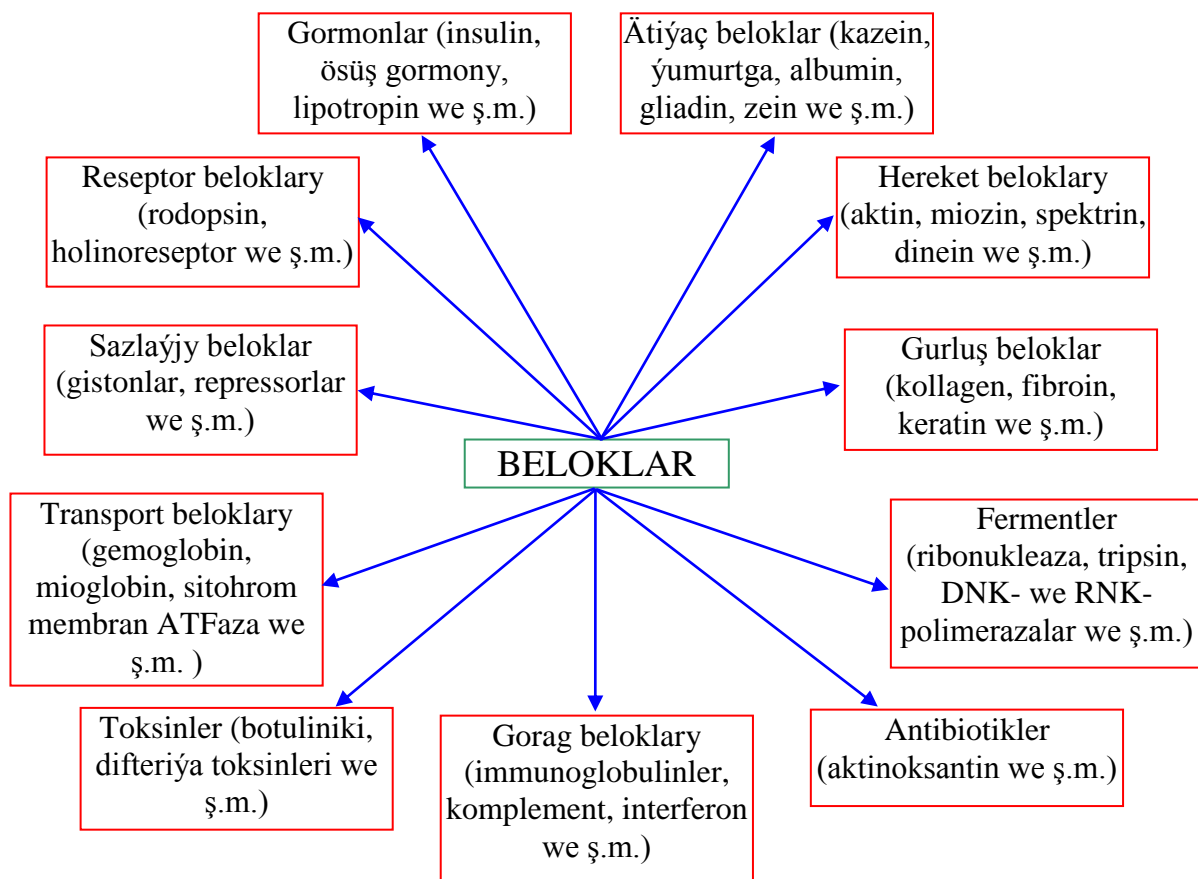
2.Käbir beloklar ulag bolup hyzmat edýärler. Meselem, ganyň düzüminde bolan gemoglobin öýjüklere kislorod gatnadýar, gemoglobin bolsa beden etinde kislorod ýygnaýar.

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.

Çyzgy 6. Beloklaryň biologik funksiýalary.



Beloklar aşgazanda aminokislotalara dargayarlar, 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 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 denaturirlenýärler. 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 örtüginini 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 önüni almakda ulanylýar.

Immun reaksiýalar, ýagny antigenler bilen antitelalaryň aralaryndaky reaksiýalar, ol ýa-da beýleki keseliň döremegine haýsy mikroorganizmleriň sebäp bolýandygyny kesgitlemek üçin ulanylýar.

Beloklary sintezlemek meselesi. Insulin belogynyň alnyşy we ulanylyşy.

Emeli ýol bilen belok almak meselesi XIX asyrdaky, haçan-da 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 BİRLEŞMELER

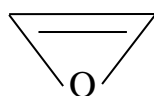
Uglerod atomlary bilen bir hatarda beýleki elementleriň atomlaryny saklaýan halkaly birleşmelere geterohalkaly birleşmeler diýilýär.

Geterohalkaly birleşmeleriň molekularynda 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 (gemogloblin, hlorofill), antibiotikleriň hem-de nuklein kislotalaryň düzümine girýärler. Şonuň üçin hem geterohalkaly birleşmeleriň biologiýada, lukmançylykda, oba hojalygynda ähmiýeti uludyr.

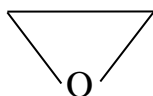
Geterohalkaly birleşmeler, halkanyň düzümine girýän geteroatomyň tebigatyna (azot-, kükürt ýa-da kislorod saklaýan geterohalkaly birleşmeler), halkadaky geteroatomlaryň sanyna, halkanyň sanyna (monohalkaly, bihalkaly we ş.m.) we halkadaky atomlaryň sanyna görä birnäçe toparlara bölünýärler.

Olaryň käbirlerine mysallar getireliň:

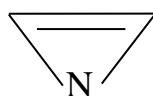
a) Üç üleşli (doýan we doýmadyk) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



oksiran,
okсахalkalypropen



oksiran,
etilenoksid

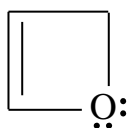


H
azirin,
azahalkalypropen

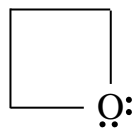


H
aziridin,
etilenimin

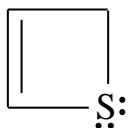
b) Dört üleşli (doýan, doýmadyk) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



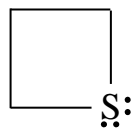
oksetin



oksetan

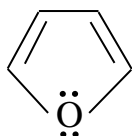


tietin

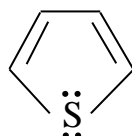


tietan

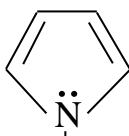
ç) Baş üleşli (doýan, doýmadyk, aromatiki) bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler:



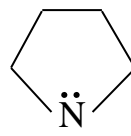
furan



tiofen

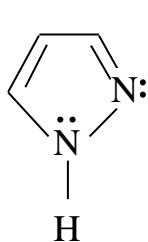


H
pirrol

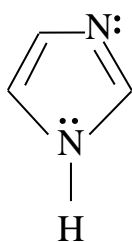


H
pirrolidin

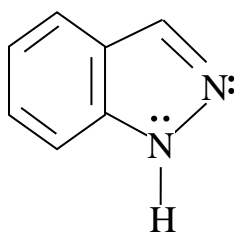
d) B         (do    , do  madyk, aromatiki) iki geteroatomly geterohalkaly birle  meler:



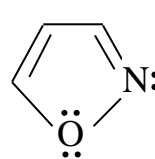
pirazol
1,2-diazol



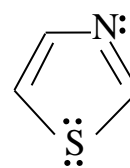
imidazol
1,3-diazol



indazol

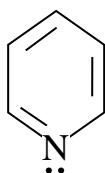


1,2-oksazol,
izoksazol

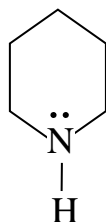


1,3-tiazol,
tiazol

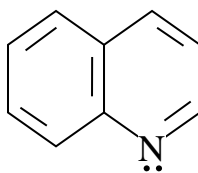
e) Alty          (do    , do  madyk, aromatiki) bir geteroatomly geterohalkaly birle  meler:



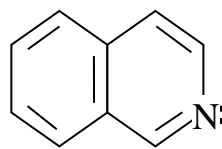
piridin



piperidin

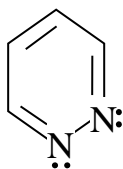


hinolin

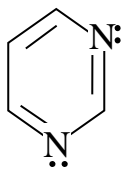


izohinolin

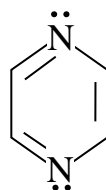
  )Alty          (do    , do  madyk, aromatiki) iki geteroatomly geterohalkaly birle  meler:



piridazin,
1,2-diazin



pirimidin,
1,3-diazin



pirazin,
1,4-diazin

21.1. B         BIR GETEROATOMLY GETEROHALKALY BIRLE  MELER

FIZIKI H  SI  ETLERI WE GURLU  LARY. Pirrol, furan, tiofen we olary                                , re  ksiz suwuklyklardyr. Pirroly   ga  namak temperaturasy 131  C, ol suwda d         ereme    , howada      garal    . Furan ga  namak temperaturasy 32  C bolan re  ksiz suwuklyk. Tiofeni   ga  namak temperaturasy 84  C de  dir.

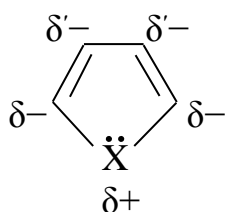
Olary   molekularyndaky uglerod atomlary we azot atomy sp^2 - gibrid         ndadyr. Uglerod atomlaryndaky gibrid d     orbitallardaky 4 elektron we

geteroatomdaky gibril däl orbitallardaky 2 elektron aromatik π -elektron sistemany emele getirýärler. Başgaça aýdanymyzda aromatik uglewodorodlaryň häsiýetleri ýaly häsiýetleri ýüze çykarýarlar. Ýüze çykarýan aromatik häsiýetleriniň ýokarlanyşy boýunça olary aşakdaky tertipde ýerleşdirmek bolar:



Geteroatomyň bölünmedik jübüt elektrony bar, ol elektronodonor hökmünde hereket edýär, halkanyň uglerod atomlarynda π –elektron dykzlyk ýokarlanylýar.

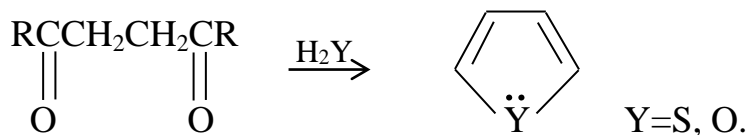
Pirrol, furan we tiofen elektronodonor birleşmelerdir, olaryň ionlaşma energiýalary benzolyňka garanyňda (9,24 eW) az. Pirrolyň, furanyň we tiofeniň molekulalaryndaky baglanyşyklaryň uzynlyklary dartyşan (soprýažen) ýagdaýyň emele gelendigine şaýatlyk edýärler. Sebäbi baglanyşygyň uzynlyklary adatydykdan 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.



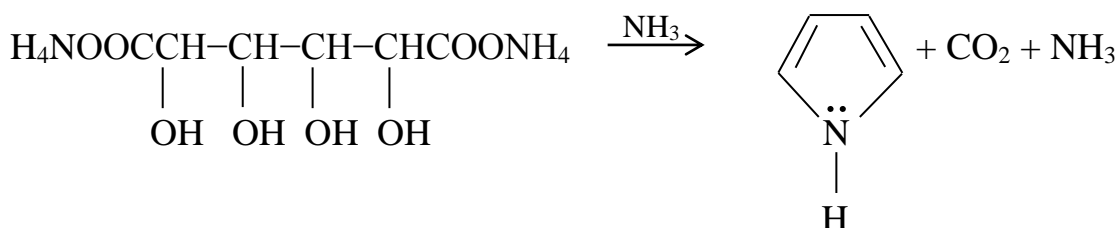
ALNYŞ USULLARY.

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.

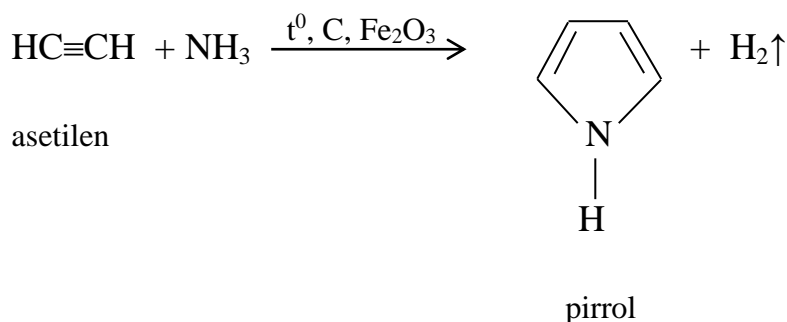
1. 1,4-dikarbonil birleşmelerden alnyşy. Dikarbonil birleşmeler nukleofil reagentler bilen özara täsirleşende baş ülüşli geterohalkaly birleşmeleri alyp bolýar:



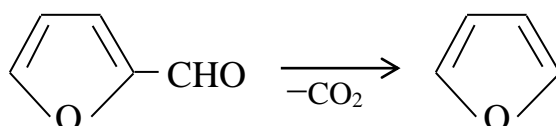
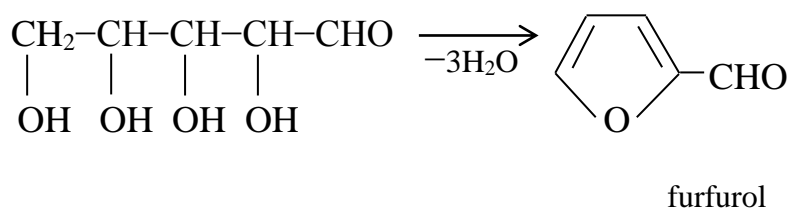
2. Aýratyn usullar arkaly alnyşy. Aldogeksozalar okislenende şekerli kislotalaryň ammoniý duzlary emele gelýär. Şol ammoniý duzlar hem gyzdrylanda pirrol alynýar:



Pirroly ammiak bilen asetilenden hem alýarlar:

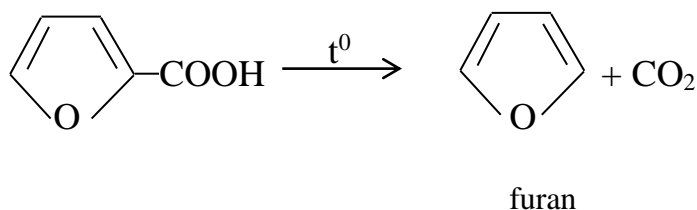
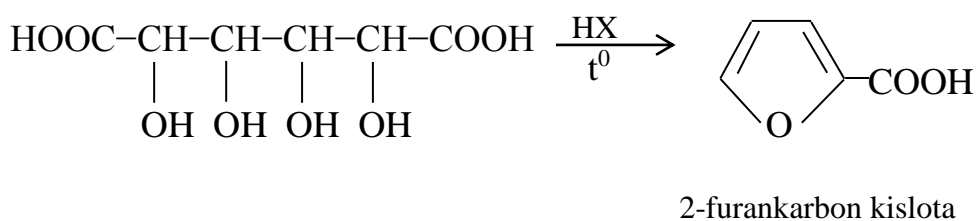


Aldopentozalar turşy gurşawda halkaly önüm bolan furfuroly (furan aldegidini) emele getirýärler. Furfuoldan bolsa furany almak bolar:

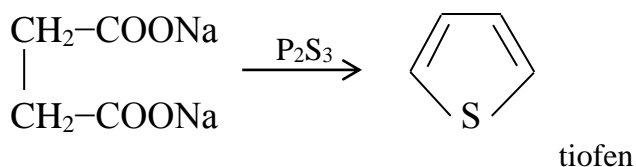


Şonuň üçin furfurol furany we onuň önümlerini almakda çig mal bolup durýar.

Furany almagyň ýene-de bir usuly, ol hem 2-furankarbon kislotanyň dekarboksilirlenmegidir. Ol kislota öz gezeginde şeker kislotalarynyň halkalaşmagyndan emele gelýär:

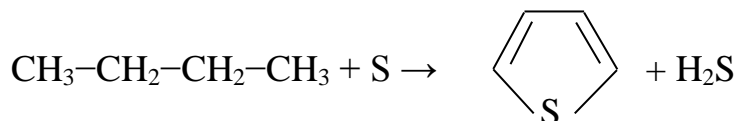


Ýantar kislotasynyň natriý duzuna üçkükürtli fosfory täsir etdirip tiofeni almak bolar:



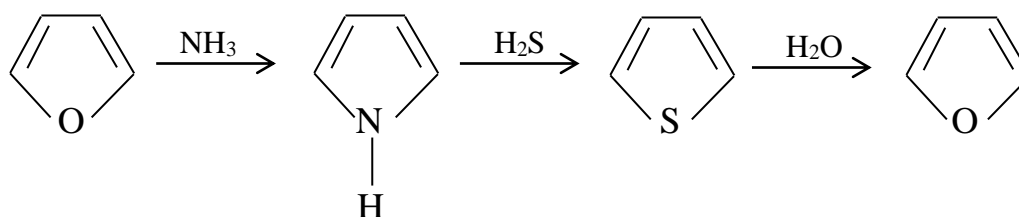
Tiofeni daş kömürden hem alýarlar.

Tiofeni almagyň senagat usullarynyň biri butany kükürdiň buglary bilen täsir etdirmeklikdir:



3.Özara öwrülişik reaksiýasy (Ý.K.Ýurýewiň reaksiýasy, 1936 ý.).

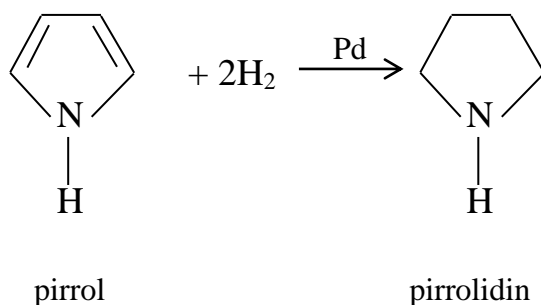
Al_2O_3 -niň katalizator bolup gatnaşmagynda, 400-500° C temperaturada furan ammiak bilen täsirleşip pirroly, pirrol kükürtwodorod bilen tiofeni, tiofen hem suw bilen täsirleşip furany emele getirýär. Bu öwrülişmeler başgaça hem bolup biler:



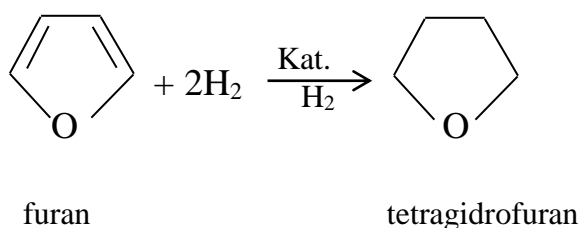
HIMIKI HÄSIÝETLERI WE ULANYLYŞY.

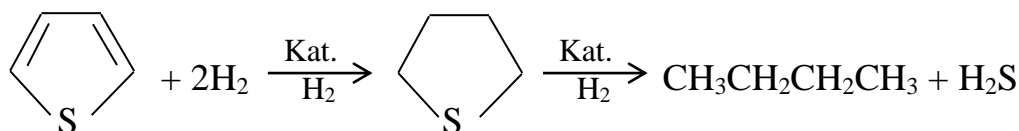
1.Pirrola, furana we tiofene degişli bolan umumy reaksiýalar.

a) Gidrirleme reaksiýasy. Gidrirleme reaksiýasy adaty katalizatorlaryň (Pt, Ni, Pd) gatnaşmagynda, gyzdyrylanda we basyşda amala aşyrylýar. Pirrol gidrirlenende tetragidroönüm bolan pirrolidin alynýar:



Furan gidrirlenende tetragidrofurany, tiofen bolsa tetragidrotiofeni emele getirýär. Käýagdaýlarda tiofeniň halkasynyň açylmagy hem bolup geçýär, netijede uglewodorod bilen kükürtwodorod emele gelýär:





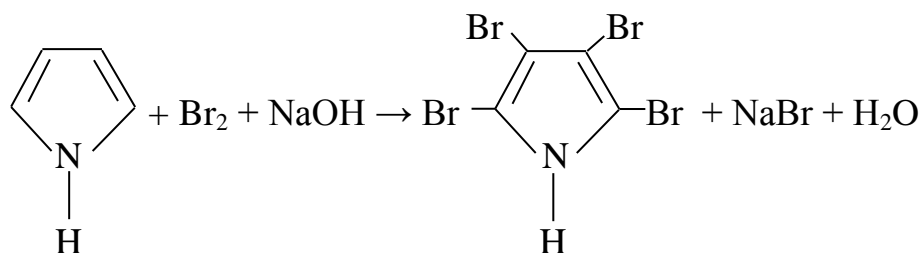
tiofen

tetragidrotiofen

2. Dürli elektrofil reagentler bilen täsiri.

a) Galogenirmek.

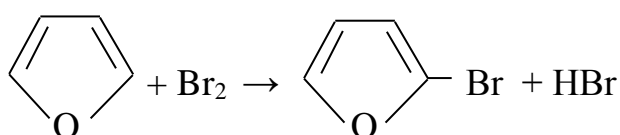
Pirrolyň galogenirlenmegi (bromlamak we ýodlamak) aşgar gurşawda amala aşyrylýar, netijede tetragalogenpirrol emele gelýär:



pirrol

2,3,4,5-tetrabrompirrol

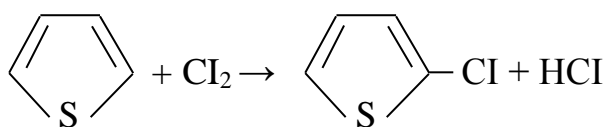
Furanyň aromatiki häsiýeti pirrola we tiofene garanda gowşak ýüze çykýar. Ol kislorod atomynyň elektrotrissatellik häsiýetiniň ýokarylygy bilen düşündirilýär. Netijede halkada π -elektron dykzlygyň deň paýlanylmagynyň derejesi peselýär. Ýöne furanda şol bir wagtyň özünde elektrofil oruntutma reaksiýasy ýeňil geçýär. Oruntutujy ýokary elektron dykzlygy bolan α -ýagdaýa barýar:



furan

2-bromfuran

Tiofen hakyky aromatiki birleşme. Onuň aromatiki häsiýeti pirrola we furana garanda has ýokarydyr. Elektrofil oruntutma haýal geçýär:

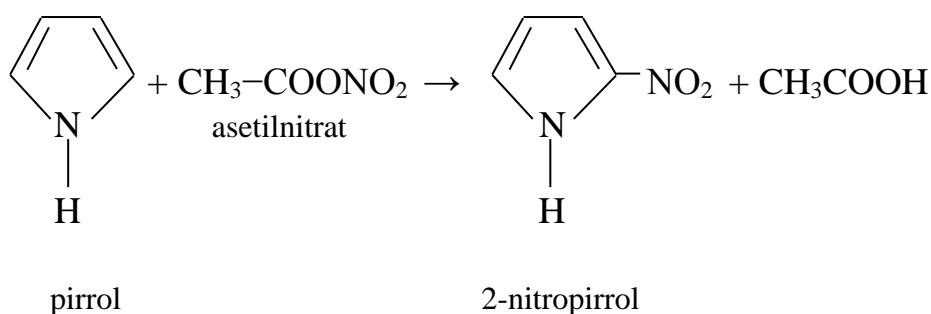


tiofen

2-hlortiofen

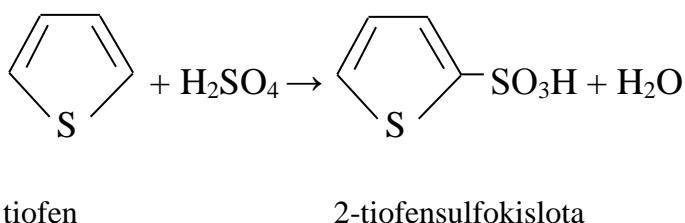
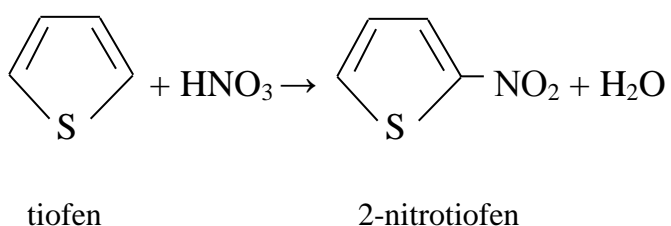
b) Nitrirleme we sulfirleme.

Pirrol mineral kislotalaryň täsirine duýgurdyr. Şonuň üçin nitrirlemek we sulfirlemek ýumşak şertlerde amala aşyrylýar:



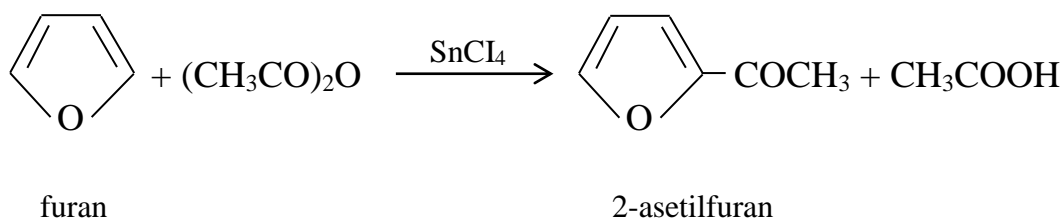
Furan halkasy mineral kislotalara durnuksyzlygy sebäpli ony azot we kükürt kislotalara garanda ýumşak reagentler bilen nitrirleýärler we sulfirleýärler. Meselem, piridinsulfotrioksid arkaly sulfirlemek gowy netije berýär. Nitrirleýji reagent hökmünde asetilnitraty ulanmak bolar (pirrolyň nitrirlenmek reaksiýasyna seret).

Tiofen mineral kislotalaryň täsirine durnuklydyr, şonuň üçin ol azot kislotasy bilen nitrirlenip, kükürt kislotasy bilen bolsa sulfirlenip bilner:



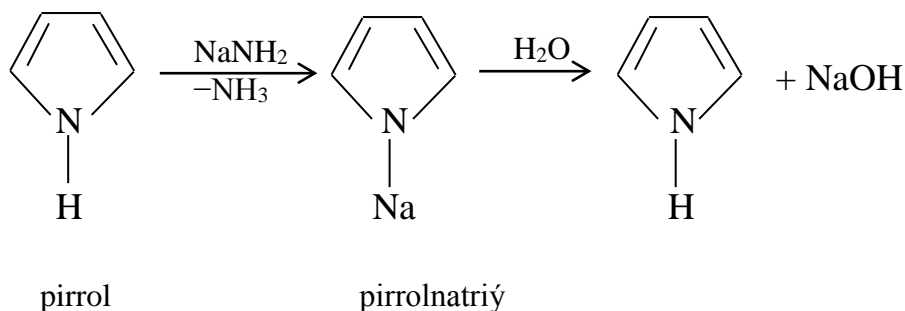
ç) Asilirllemek.

Furan Lýuisiň kislotalarynyň gatnaşmagynda kislota angidridleri arkaly asilirlenýärler:



Tiofeniň asilirlenmegi hem ýeňil 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:

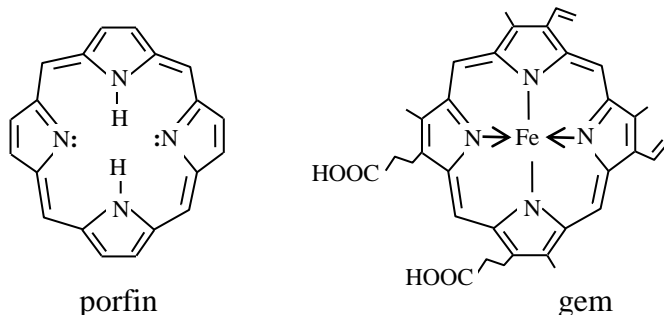


ULANYLYŞY.

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 ornututulan porfinler *porfirinler* diýip atlandyrylýar. Porfirine mysal hökmünde ganyň gemoglobiniň düzümine girýän *protoporfirini* görkezmek bolar. Onuň molekulasyndaky pirrol ýadrolarynda oruntutujy hökmünde metil, winil we β -karboksietil toparlary saklanýar.



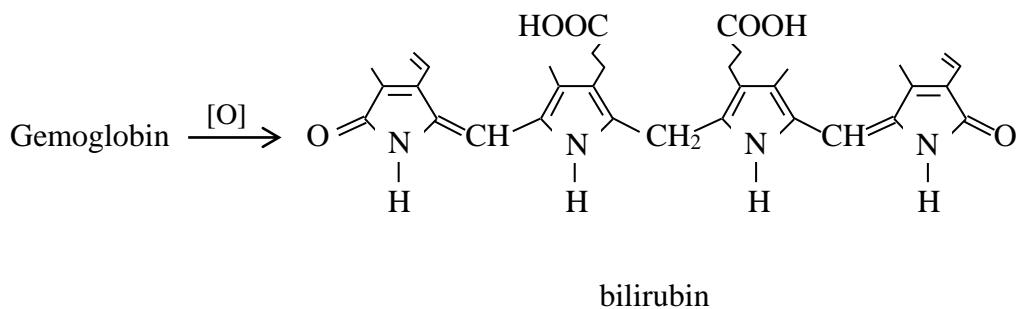
Porfirinler tebigatda metallar bilen kompleks görnüşinde bolýarlar. Porfiriniň magniý bilen emele getiren kompleksi hlorofil molekulasyň esasy bolup durýar. Ösümlükleriň ýaşyl pigmenti bolup durýan hlorofilleriň gurluşyny öwrenen alymlar R. Willstätter, M. Štoll we G. Fişerdir. Hlorofiller fotosintez hadysasynda esasy roly ýerine ýetirýärler, ýagny ýagtylyk energiýasyny himiki energiýa öwürýärler.

Porfirinleriň demir Fe (II) bilen emele getiren kompleksi gemdir. Öýkenden bedeniň her bir öýjüğine kislorody daşýan, ganyň gyzyly maddasy bolan gemoglobin, hromoproteiddir. *Hromoproteid* globin belogyndan we gyzyly reňke boýalan gemden ybaratdyr. Gemiň gurluşuny takykkan we onuň sintezini amala aşyran G. Fişerdir (1927 ý.). Gemde pirrol halkalarynyň dört sany azot atomlary tekiz kwadraty emele getirýärler, olaryň merkezinde bolsa

demir saklanýar. Gemiň okislenme önümi – *gemin* Fe (III) saklaýar.

Witamin B₁₂. 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 gelýär. Olaryň esasy wekili bolan *bilirubiniň* mämişi reňki bardyr.



Bilirubin we bilirubinoidler ödüň pigmentidir, olaryň bir bölegi peşew bilen bölünip çykýar we oňa sary öwürşgin 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. Furfurol 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-nitrofurfuoldiasetat emele gelýär.

5-nitrofurfuoldiasetat 5-nitrofurfuroluň önümlerini almakda başky madda bolup durýar. Ol önümler lukmançylykda we haýwan lukmançylygynda güýçli bakterisid hökmünde giňden ulanylýar.

Şunuň ýaly görnüşdäki has giň ulanylýan dermanlyk serişdelere *furasilin* we *furazolidon* degişlidir. Olar iriň-sowuklama kesellerinde gowy netije berýärler.

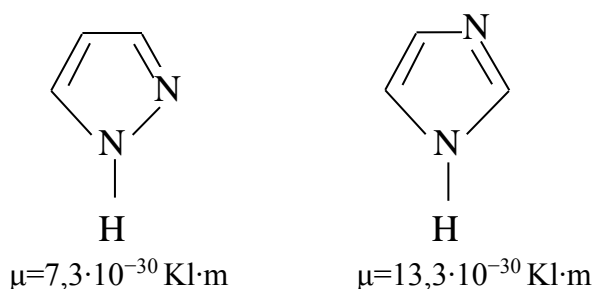
Tiofen organiki sintezde ulanylmak bilen, onuň birleşmeleri sowuklama garşy, antiseptik we belli bir ýerdäki agyryny aýryjy serişde hökmünde ulanylýan ihtiol melheminiň düzümine girýärler.

Tetragidrotiofeniň önümi hökmünde biotiniň (vitamin H) 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 sistemalarydyr. Azot atomynyň bölünmedik jübüt elektrony elektronodonor hökmünde hereket edýär. Olaryň molekulalarynyň dipol momentleri, esasan hem imidazolyňky ýokarydyr.

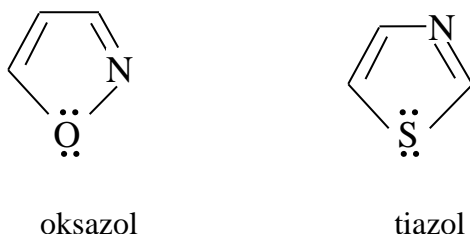


Pirazola garanda bularyň molekulalary has durnuklydyr.

Imidazol, eremek temperaturasy 90°C , gaýnamak temperaturasy 256°C 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 69°C , gaýnamak temperaturasy 187°C 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.



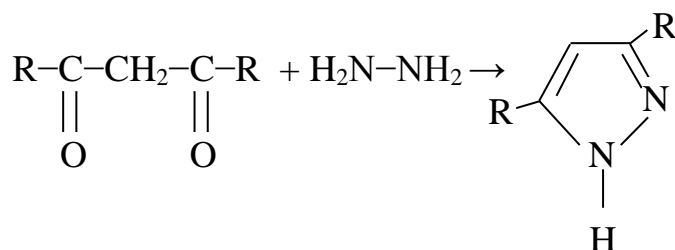
Tiazol piridiniň ysyny berýän reňksiz suwuklyk, gaýnamak temperaturasy 117°C .

Oksazol we tiazol elektrofil oruntutma reaksiýalaryna kynlyk bilen girýän gowşak esaslardyr. Alkilirleme bularda azot atomynda geçýär we N-alkiloksazol

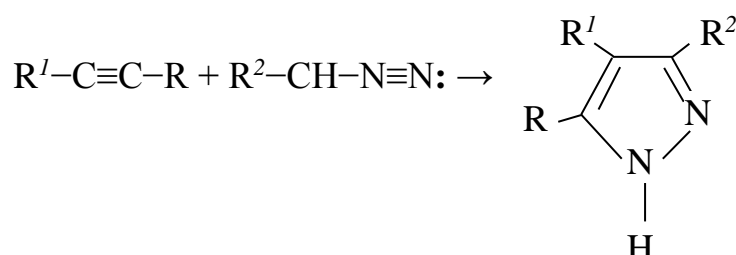
we N-alkiltiazol duzlary emele gelyär.

ALNYŞ USULLARY.

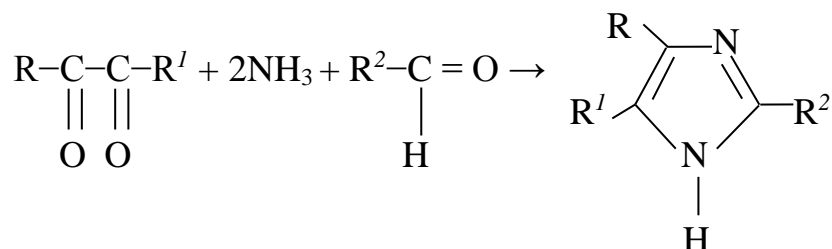
1.β-dikarbonil birleşmeler gidrazin ýa-da onuň önümleri bilen täsirleşip, pirazoly ýa-da onuň önümlerini emele getirýärler:



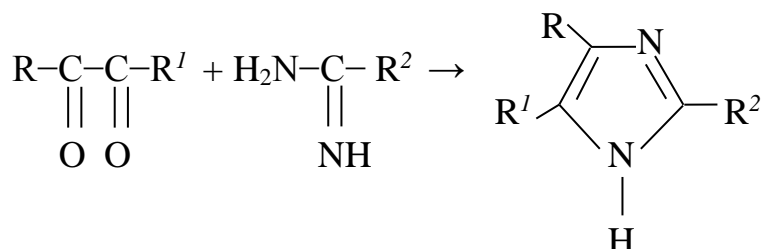
2.Asetilen we onuň önümleri diazoalkanlar bilen özara täsirleşip, pirazoly emele getirýärler:



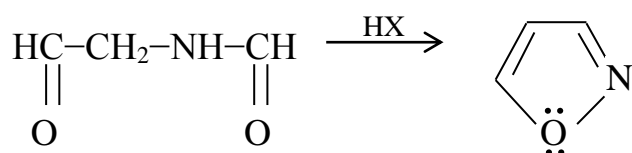
3.α-dikarbonil birleşmeler, ammiak we aldegidler özara täsirleşip imidazolyň önümini emele getirýärler:



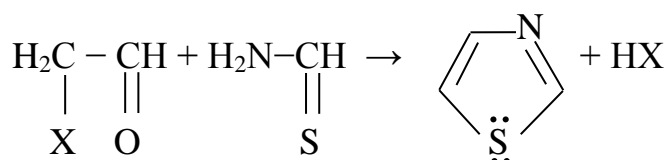
4. α-gidroksikarbonil birleşmeler amidinler bilen imidazolyň önümlerini emele getirýärler:



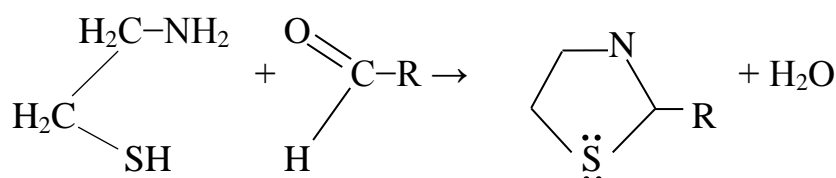
5.α-asilaminokarbonil birleşmeler kislotalaryň gatnaşmagynda halkalaşýarlar, netijede oksazol emele gelyär:



6. α -galogenkarbonil birleşmeler tioamidler bilen özara täsirleşip tiazoly emele getirýärler:

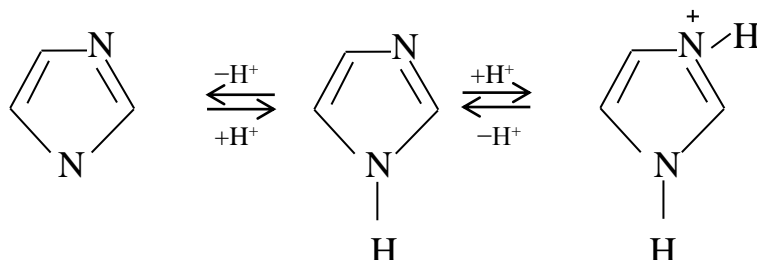


2-aminotiollar we aldegidler özara täsirleşende tiazolidinler alynýar:



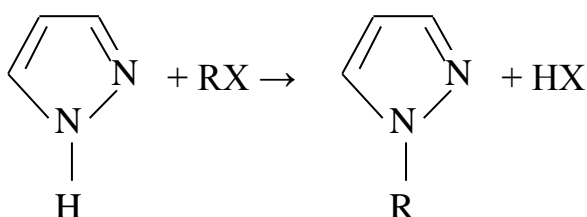
HIMIKI HÄSIÝETLERI.

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.



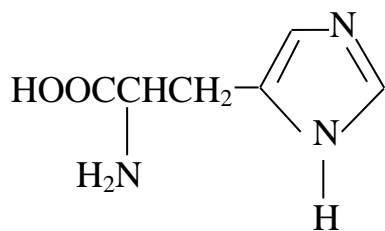
2. **Elektrofil reagentler bilen täsiri.** Elektrofil reagentler azot atomyna – pirazolda ikinji, imidazolda bolsa üçinji azot atomlaryna hüjüm edýärler. Netijede pirazol we imidazol kationlary emele gelýär. Emele gelen kationlar öz gezeginde güýçli elektrofilleriň täsirine sezewar bolup biler. Şular ýaly reaksiýanyň netijesinde nitrirlemäni, sulfirlemäni we galogenirlemäni amala aşyryp bolar.

Asilirleme reaksiýasy netijesinde N-ornututulan 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 gyrgyzny 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.

Witamin B₁ (tiamin) – suwda ereýän reňksiz kristal madda. Ol düzüminde iki sany geterolitiki halkany pirimidin we tiazol halkalaryny saklaýar. Ol ösümlüklerde 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.

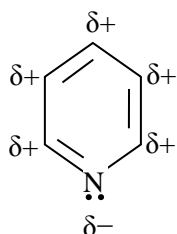
21.3. ALTY ÜLÜŞLI BIR WE KÖP GETEROATOMLY GETEROHALKALY BIRLEŞMELER

Alty ülüşli bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeleri benzolyň molekulasynda bir uglerod atomynyň ýerini, geteroatomyň (N, O, S) tutmagy netijesinde emele gelýän önüm hökmünde garmak bolar. Iki geteroatomlylarda bolsa iki sany uglerod atomynyň ýeri tutulýar.

FIZIKI HÄSIÝETLERI, GURLUŞY.

Piridin reňksiz, ýakymсыз ysly suwuklyk. Gaýnamak temperaturasy $115,5^{\circ}\text{C}$, suwda ereýär, zäherli.

Piridiniň halkasy benzol ýaly, 6π -elektronadan duran soprýažen sistema bolmak bilen, onuň molekulasynda uglerodyň bir atomy azot bilen çalşylandyr. Azot atomynyň jübüt elektrony soprýažen sistema gatnaşmaýar, ol elektronoakseptor häsiýeti ýüze çykarýar, onuň netijesinde bolsa piridiniň molekulasy polýardyr, uglerod atomlary bolsa kem-käsleýin položitel zarýadlanandyr.



$$\mu = 7,3 \cdot 10^{-30} \text{ Kl} \cdot \text{m}$$

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.

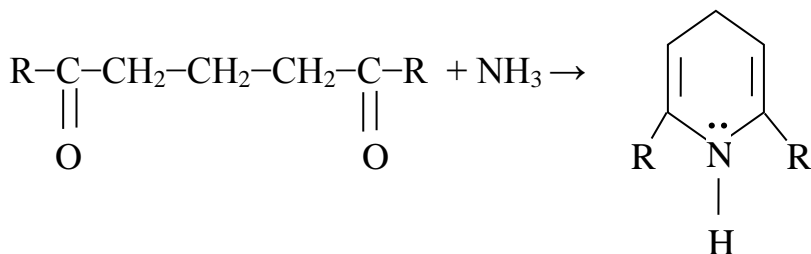
Piridiniň molekulasynda C–C baglanyşyklaryň uzynlygy benzolyňky bilen deňdir, şonuň ýaly hem piridiniň molekulasy durnuklydyr.

Pirimidin suwda ereýän reňksiz gaty madda, eremek temperaturasy 21°C , suwda ereýär. Onuň molekulasynda iki sany azot atomynyň bardygy sebäpli, iki jübüt elektron hem bardyr. C–C baglanyşygyň uzynlygy piridiniňkä we benzolyňka golaýdyr.

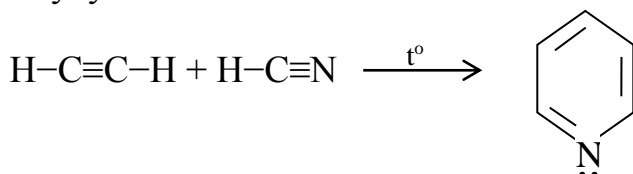
ALNYŞ USULLARY.

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.

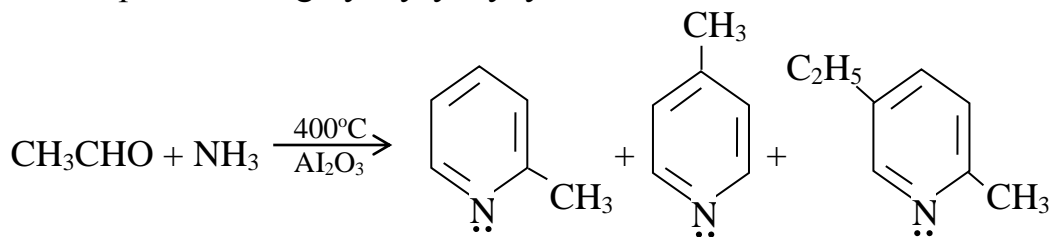
2. δ -Dikarbonil birleşmeler ýeňillik bilen halka emele getirmäge ukyplydyrlar. Netijede 1,4-digidropiridin emele gelýär:



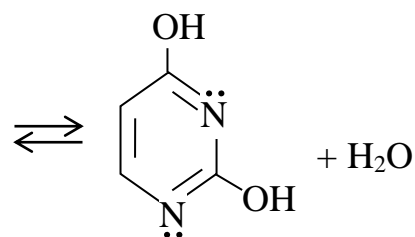
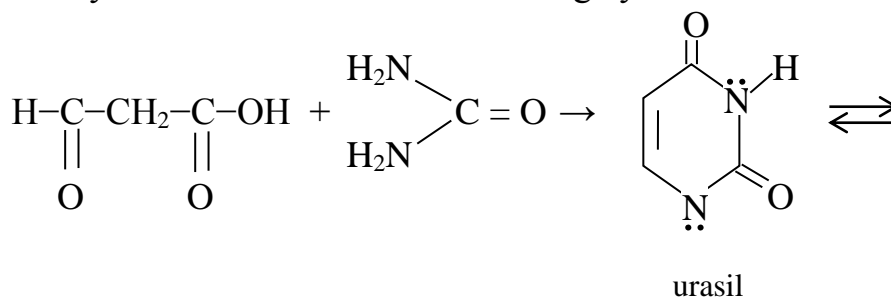
3. Asetilen bilen sianowodorodyň ýokary temperaturada özara täsirinde piridin alynýar:



4. Aldegidler bilen ammiak katalizatoryň gatnaşmagynda gyzdyrylanda hem dürli alkilpiridinleriň garyndysy alynýar:

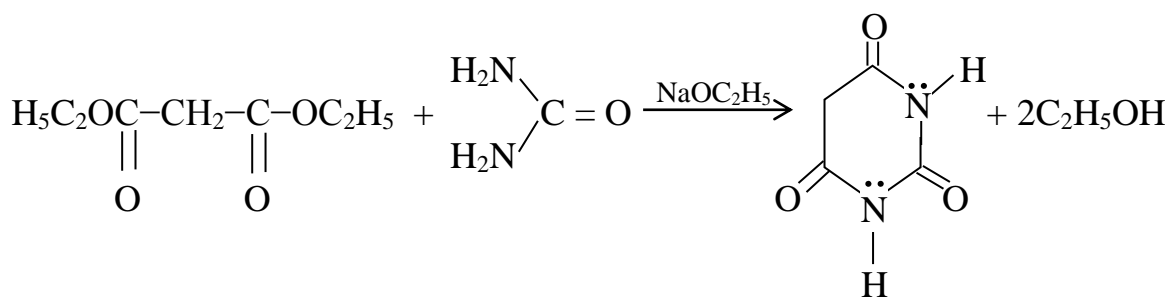


5. Moçewinanyň molekulasy β -dikarbonil birleşmeler bilen täsirleşende pirimidin ýa-da onuň önümleri alynýar. Meselem, formiluksus kislotasy bilen moçewinanyň özara täsirinden urasil emele gelýär:



2,4-digidroksipirimidin

Malon efiri we moçewina barbitur kislotasyny emele getirýärler:

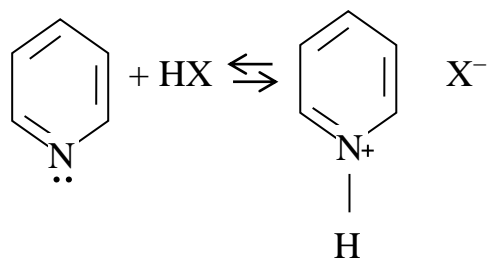


barbitur kislotasy

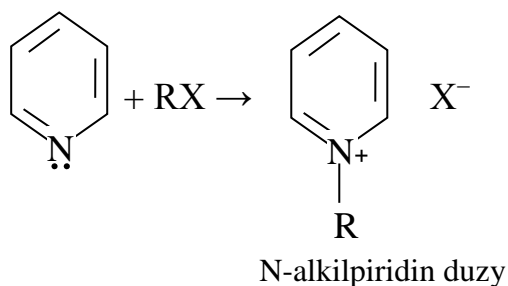
HIMIKI HÄSIÝETLERI.

Piridin we onuň önümleri üçin elektron dykzlyklaryň 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.

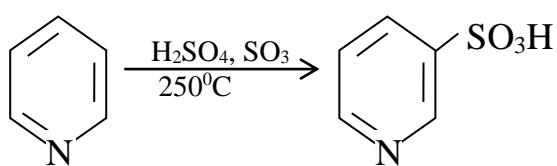
1. Esaslyk häsiýeti. Piridin we onuň gomologlary esas bolmak bilen, kislotalar bilen täsirleşip, piridin duzyny emele getirýärler. Piridiniň esaslyk häsiýeti aniliniňki bilen deňeçerdir:



2. Elektrofıl reagentler bilen täsiri. Elektrofıl reagentler azot atomynyň jübüt elektronyna birleşýärler:



Halkadaky elektrofıl oruntutma reaksiýasy kyn ýagdaýda (230-300°C) geçýär. Oruntutujy diňe β-ýagdaýa barýar:

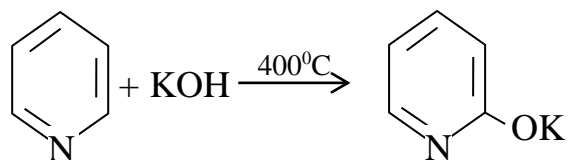


β -piridinsulfon kislotasy

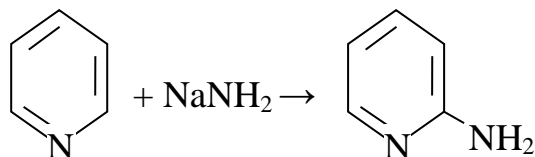
Piridin halkada nitrirleme we bromlama hem geçýär, olaryň hemmesi β-ýagdaýa barýar. α we γ ýagdaýlara göni elektrofıl oruntutma reaksiýasy amala aşmaýar. Ol diňe piridiniň N-oksadini ulanmak bilen geçýär.

3. Nukleofil reagentler bilen täsiri. Piridin we onuň gomology diňe güýçli nukleofil reagentler bilen täsirleşýärler.

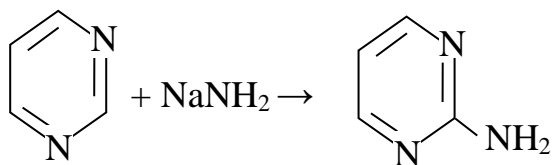
Aşgarlar piridin bilen diňe 400 °C temperaturada täsirleşýärler. Netijede, α-piridon duzlary emele gelýär:



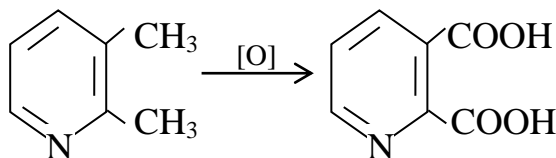
Natriý amidi piridin bilen 130 °C temperaturada täsirleşýär, netijede α-aminopiridin emele gelýär (A.E.Çiçibabin, 1914):



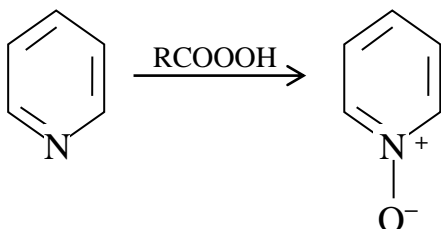
Pirimidin piridine garanda ýeňil täsirleşýär:



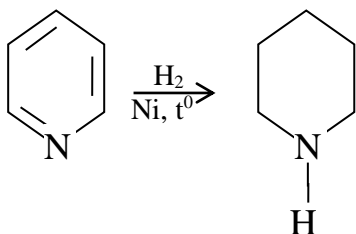
4.Okislenme reaksiýasy. Piridin halkasy okislendirijilere durnukly. Alkilpiridinler bolsa degişli kislotalara çenli okislenýärler:



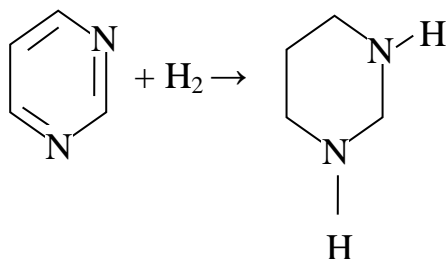
Peroksikislotalar bilen okislenme azot atomy boýunça geçýär, netijede piridiniň N-oksidi alynýar:



5.Gidrirleme. Piridin kynlyk bilen gidrirlenýär. Katalizatoryň gatnaşmagynda we basyşda gidrirlenende piperidin emele gelýär:



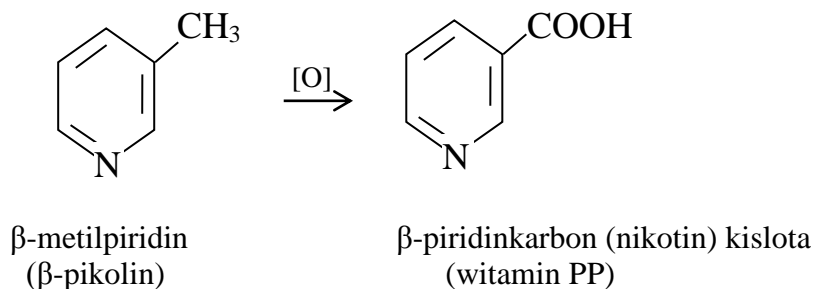
Pirimidin piridine garanda ýeňil gidrirlenýär, netijede geksagidropirimidin emele gelýär:



ULANYLYŞY.

Piridin erediji hökmünde we organiki sintez üçin (piperidini, aminopiridini, dermanlyk serişdelerini we ş.m. almakda) başky madda hökmünde ulanylýar.

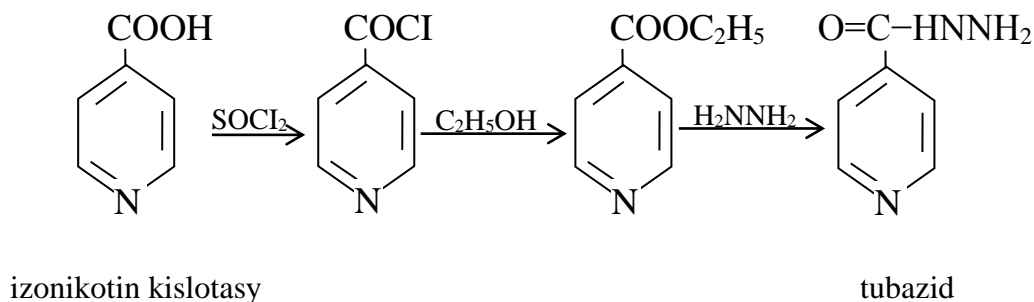
Pikolinler ýakymсыз ysly, reňksiz suwuk maddalardyr. Olar suwda gowy ereýärler. Organiki sintezde giňden ulanylýarlar. β -pikolin okislenende β -piridinkarbon, ýagny nikotin kislotasyna öwrülýär:



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.

Tubazid (izonikotin kislotasynyň gidrazidi) izonikotin kislotasy tionilhlorid, etanol we soňra gidrazin bilen yzygiderli işlenilende alynýar. Tubazid zäherli madda. Zäherliligini aýyrmak üçin ony aromatiki aldehyd bolan wanilin (4-gidroksi-3-metoksi-benzaldehid) bilen işleýärler, netijede gidrazon – ftiwazid emele gelýär.



Tubazid we onuň önümleri lukmançylykda inçekeseli bejermekde ulanylýar.

Piridoksin (witamin B₆) reňksiz kristal madda. Ol tebigy önümlerde saklanýar. Adam bedeninde piridoksinde piridoksal-5-fosfat emele gelýär, ol käbir beloklar bilen, aminokislotalaryň öwürilişigini çaltlandyryýan 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.

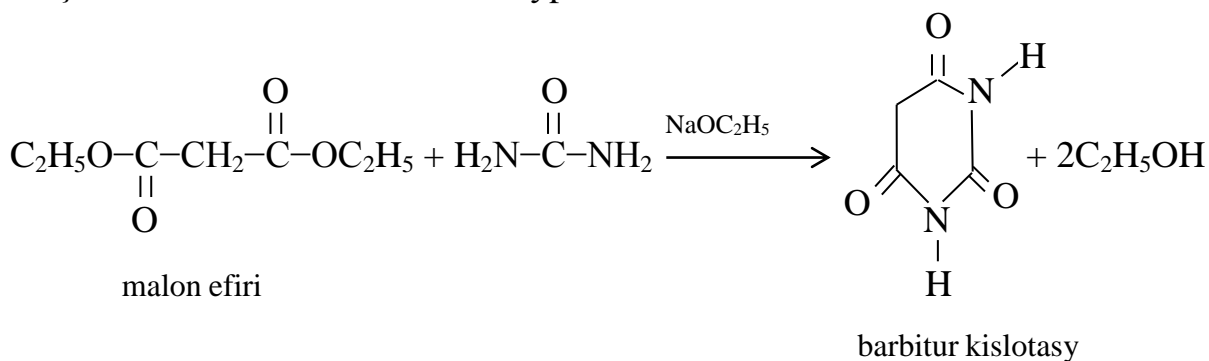
Timin (5-metilurasil) ýokary temperaturada ereýän kristal madda. Ol

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 kislotasyňa garanda hem güýçlidir. Ol natriý epoksidiniň gatnaşmagynda malon efiriniň moçewina bilen özara täsirinde alnyp bilner:



Onuň 5,5-diornututulan önümleri (barbituratlar) ukladyjy we tutgaýlyga garşy serişde hökmünde ulanylýar. Olara mysal edip weronaly, lýminaly we geksenaly görkezmek bolar.

21.4. NUKLEIN KISLOTALARY BARADA DÜŞÜNJE

Nuklein kislotalar (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.

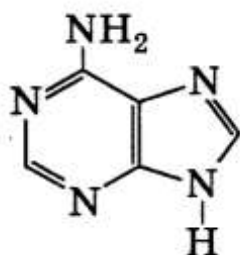
Nuklein kislotalary (latynçadan “nucleus” diýmek – ýadro) ilkinji gezek 1869-njy ýylda şweýsar himigi F. Mişer tarapyndan öýjük ýadrolaryndan tapyldy we bölünip alyndy.

Nukleotidiň görnüşine baglylykda nuklein kislotalarynyň iki görnüşü – ribonuklein kislotalar (RNK) we dezoksiribonuklein kislotalar (DNK) mälimdir. Olaryň tapawudy, molekulasyndaky monosaharid galyndylarynyň gurluşyndadyr.

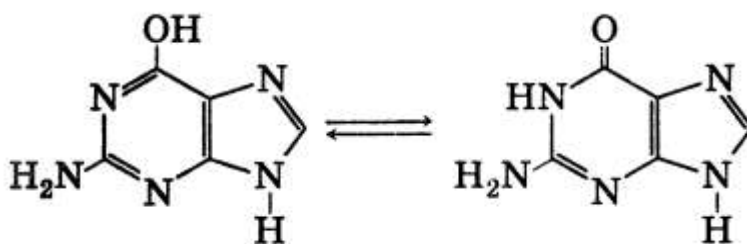
Şerte baglylykda RNK-nyň gidrolizi netijesinde düzüminde riboza we fosfor kislotasy bilen purin we pirimidin önümleriniň birleşmeleri, ýagny nukleotidler ýa-da düzüminde riboza saklaýan purin we pirimidin önümleriniň birleşmeleri – nukleozidler alynýar. Gidroliziň ahyrky önümi urasil, timin, sitozin, 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:

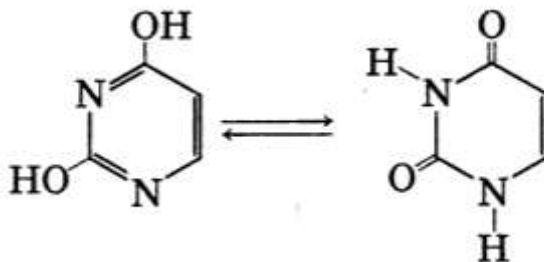


adenin
(6-aminopurin)

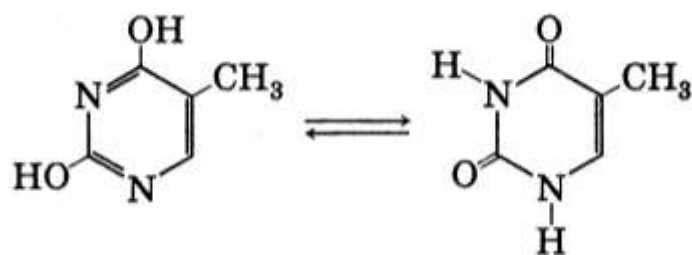


guanin
(2-amino-6-gidroksipurin)

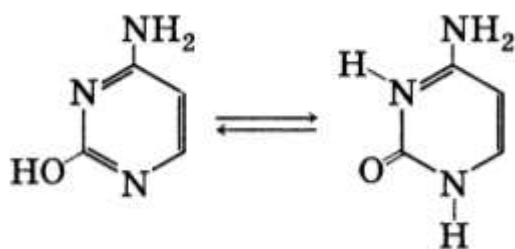
Pirimidin esaslary – bular nuklein kislotalaryň düzümine girýän pirimidiniň önümleridir: urasil, timin, sitozin:



urasil (2,4-digidroksipirimidin)



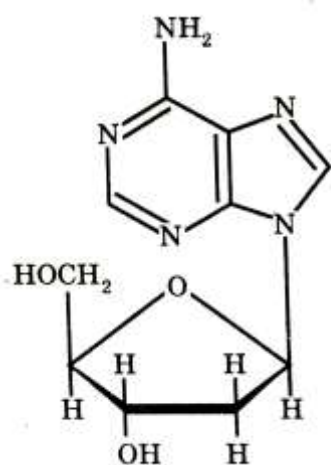
timin (2,4-digidroksi-5-metilpirimidin)



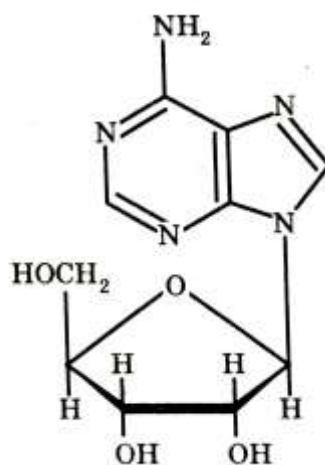
sitozin (4-amino-2-gidroksipirimidin)

Nukleozidler – bular molekulary riboza we dezoksiriboza galyndylary bilen baglanyşan, purin we pirimidin galyndylarynyň molekularyndan ybarat bolan tebigy birleşmelerdir.

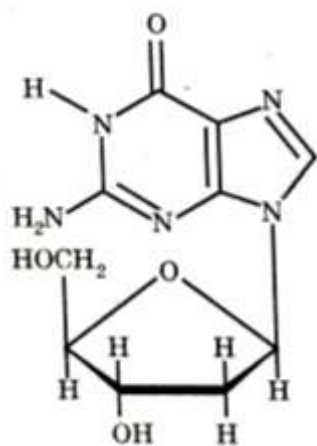
Purin nukleozidleri:



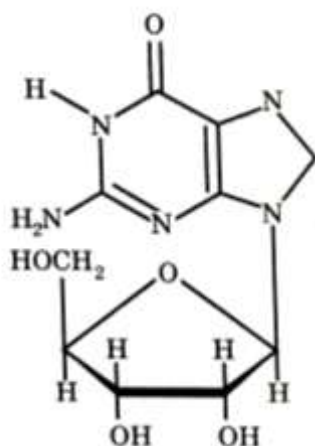
dezoksiadenozin



adenozin

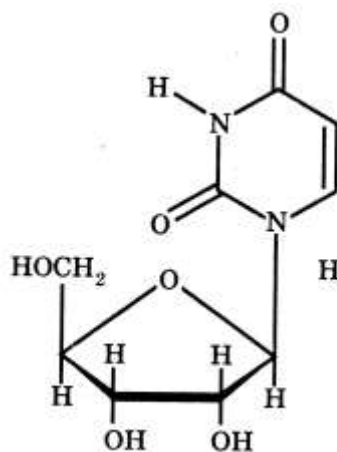


dezoksiguanozin

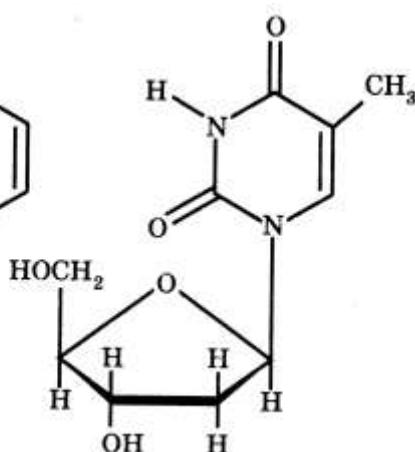


guanozin

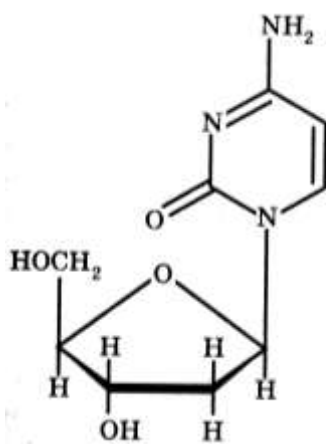
Pirimidin nukleozidleri:



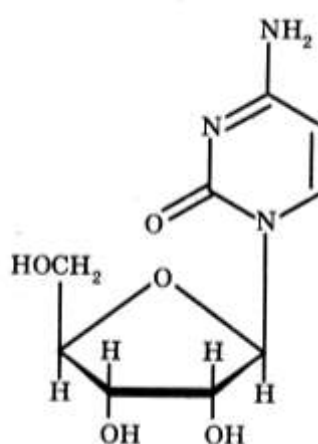
uridin



timidin

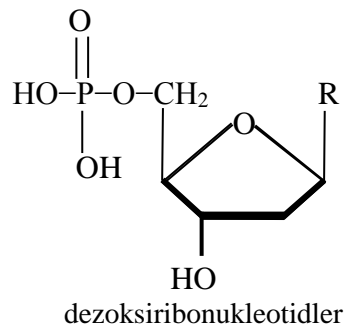
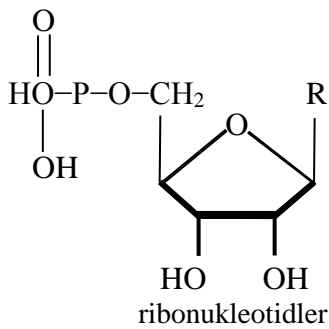


dezoksisitidin



sitidin

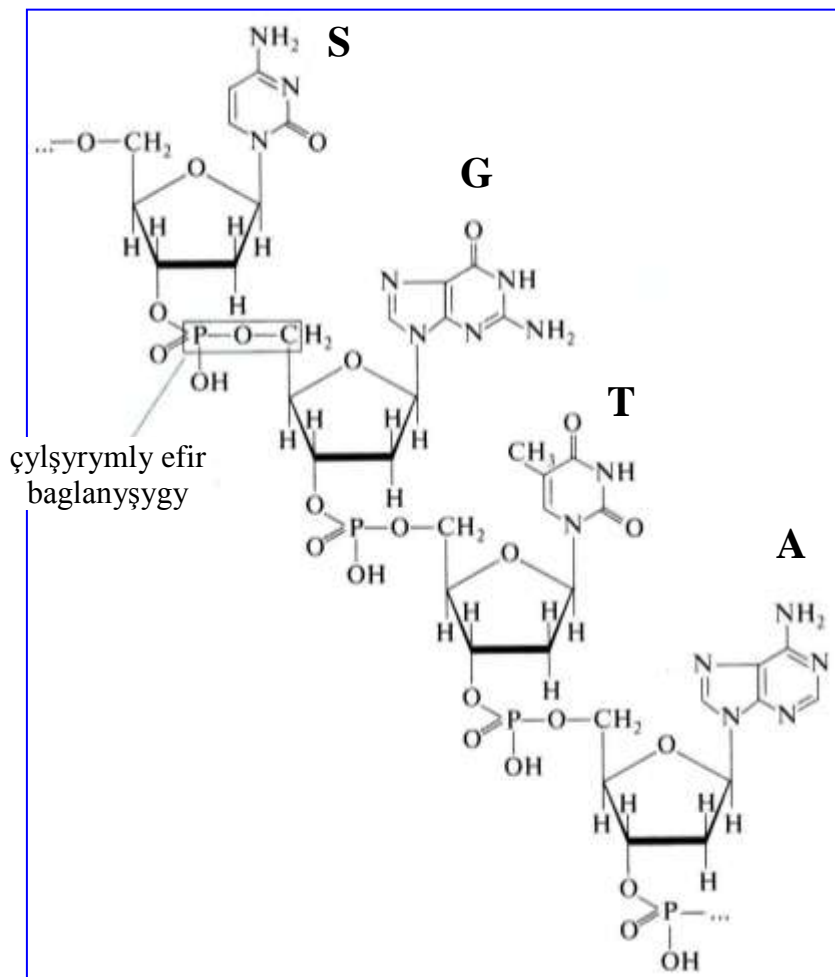
Nukleotidler – bular nukleozidleriň fosforly efirleridir. Olaryň molekulalarynda fosfor kislotasynyň galyndysy monosaharidiň uglerod atomy (üçünji ýa-da başnji) bilen baglanyşandyr. Monosaharidiň görnüşine baglylykda olar ribonukleotidlere we dezoksiribonukleotidlere bölünýärler.



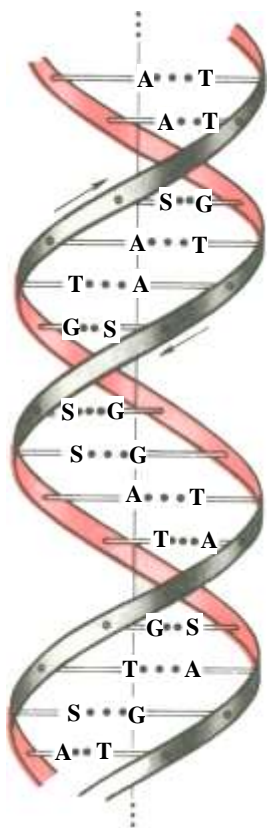
Nukleozidiň düzümine girýän azotly esasyň görnüşine baglylykda, pirimidin we purin nukleotidleri bardyr. Nukleotidler nuklein kislotalaryň we käbir fermentleriň düzüm bölekleridir. Köpsanly nukleotidleriň fiziologiki işjeňlik häsiýeti bardyr.

Nuklein kislotalaryň makromolekulalaryndaky nukleotidler, beloklaryň makromolekulalaryndaky aminokislotalar ýaly, özara berk yzygiderlilikde baglanyşandyrlar. Nukleotidleriň şol yzygiderliliği nuklein kislotalaryň birlenji gurluşyny häsiýetlendirýär.

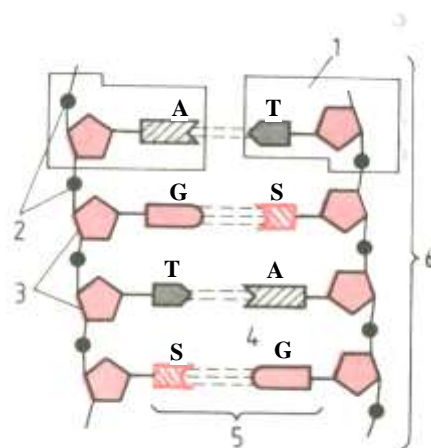
DNK-nyň we RNK-nyň makromolekulalary nukleotidleriň polikondensasiýasy netijesinde alynýar. Ol polikondensasiýa reaksiýasy netijesinde fosfor kislotasynyň galyndysy bilen ribozanyň ýa-da dezoksiribozanyň üçünji we başynji uglerod atomlarynyň gidroksil toparlarynyň arasynda çylşyrymly efir baglanyşyklary emele gelär. Meselem, DNK-nyň makromolekulasynyň gurluşynyň bir bölegini aşadaky 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 esasyň $-NH_2$ we $>NH$ toparlarynyň wodorod atomlary hem-de beýleki zynjyryň kislorod we azot atomlarynyň aralarynda ýüze çykýar.



Surat 22. DNK-nyň molekulasyňyň ikilenji gurluşynyň mysaly (ikileýin spiral).



Surat 23. DNK-nyň molekulasyňyň polinukleotid zynjyrynyň açylan görnüşindäki şekili. 1-nukleotid; 2- ortofosfor kislotasynyň galyndysy (ortofosfat); 3-pentoza (dezoksiriboza); 4-wodorod baglanyşygy; 5-komplementar organiki esaslaryň jübüti; 6- gantfosfatly esas.

Özaralarynda wodorod baglanyşygy arkaly birleşip, jübüt emele getirýän esaslary *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).

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

SINTETIK 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 sintetik (polietilen, kapron, sintetik 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 tehnika, 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 durýan – kremniorganiki polimerdir. Polimerleriň häsiýeti elementar zwenolaryň himiki gurluşyna, makromolekulalaryň gurluşyna, olardaky zwenolaryň mukdaryna baglydyr.

Sintetik usulda alnan polimerler monomerleriň tebigatyna baglylykda we sinteziň şertine baglylykda gaty (plastik) we elastik 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 (poliolefinler, teflon) dielektrik häsiýeti ýüze çykarýarlar. Şol häsiýetlere baglylykda olar elektro- we

radioteknikada konstruksiya we gorajjy (izolyasion) material bolup hyzmat edýärler.

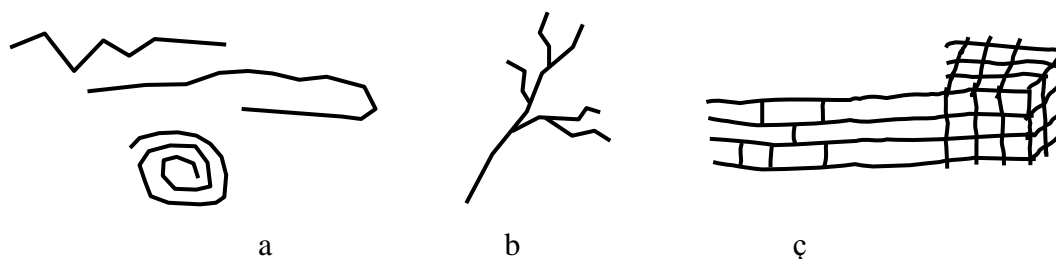
Polimerleriň ýylylygy geçirijiligi pes, şonuň üçin olar ýylylyk gorajjy hökmünde ulanylyp bilner. Birnäçe gowy häsiýetleri özünde jemlemek bilen, polimer materiallaryň ýetmezçilik häsiýetleri hem bar. Esasy ýetmezçiligi ýylylyga çydamlylygynyň pesligidir. Käbir aýratyn polimerler (kremniorganiki polimerlerden alnan materiallar, ftoroplastlar) 350°C çenli çydamlydyr, olaryň esasy bölegi $70\text{--}200^{\circ}\text{C}$ aralykda ýylylyga çydamlydyr, ýene-de 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 şöhesiniň täsirinde, ýokary temperaturada we beýleki kislorody işjeňleşdirýän täsirleriň netijesinde ýokarlanýar.

Değişli gurluşly polimerlere dürli birleşmeleri goşup, olaryň destruksiya durnuklylygyny gazanmak bolýar.

Eger-de polimer gyzdrylan 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 *termoreaktiv polimerler* ýa-da *reaktoplastlar* diýilýär.

Mehaniki häsiýetleri boýunça polimerler elastomerlere we plastiklere bölünýärler. Elastomerler örän maýyşgakdyr. Oňa mysal edip sintetik 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, sintetik polimerlerden bolsa pes basyşly polietileniň, kapronyň we beýleki köpsanly polimerleriň göni gurluşlary bardyr. Şahalanan gurluşly polimerlere meselem, ýokary basyşly polietilen, amilopektin degişlidir.

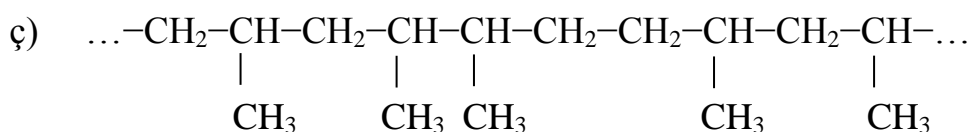
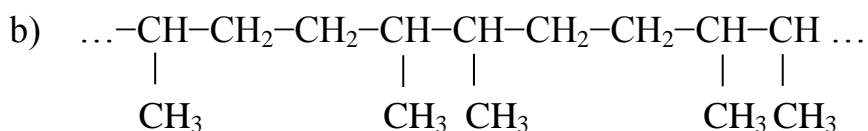
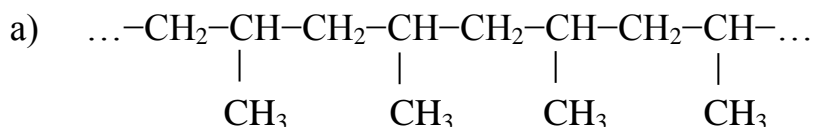


Surat 24. Makromolekulalaryň polimer zynjyrlarynyň gurluşlary: a- göni gurluşly; b- şahalanan; c- giňişlik gurluşly.

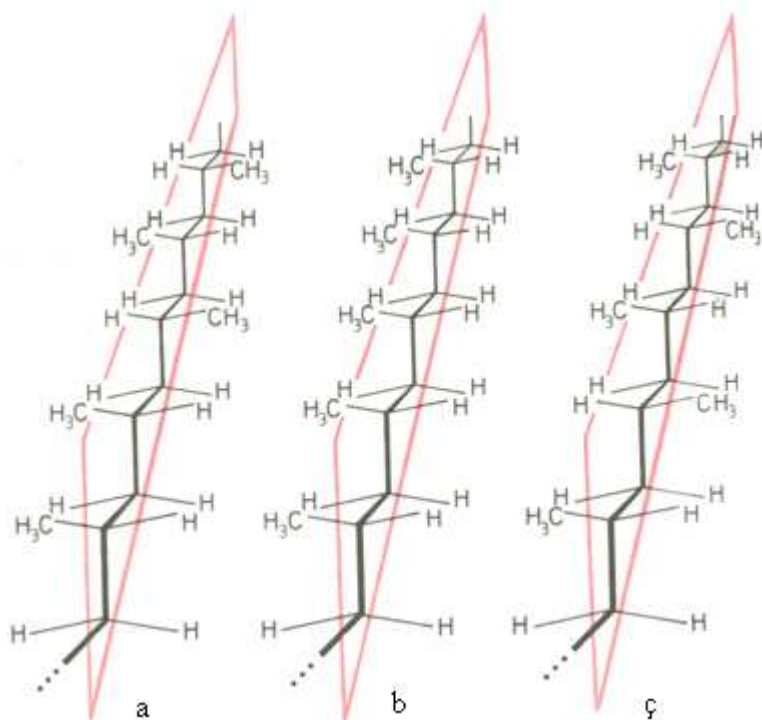
Giňişlik gurluşly polimerleriň uzyn makromolekulalary özaralarynda aýratyn atomlar ýa-da atomlar topary arkaly tikilendirler. Şeýlelikde olar tor

şekilli gurluşlary emele getirýärler. Olara ýüň, fenolformaldegid polimerler, rezin we beýlekiler degişlidir. 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 ýerleşişini we gaýtalanmak tertibi deňderejede amala aşýan bolsa, onda ol regulýar gurluşly bolýar.* Meselem, propilen polimerleşende sada zwenolaryň dürlüçe tertipde ýerleşmek ýagdaýyndaky makromolekulalaryň emele gelmegi mümkin:



Eger-de propileniň polimerleşmegi (a) we (b) boýunça geçse, onda regulýar gurluşly 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).



Surat 25. 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.

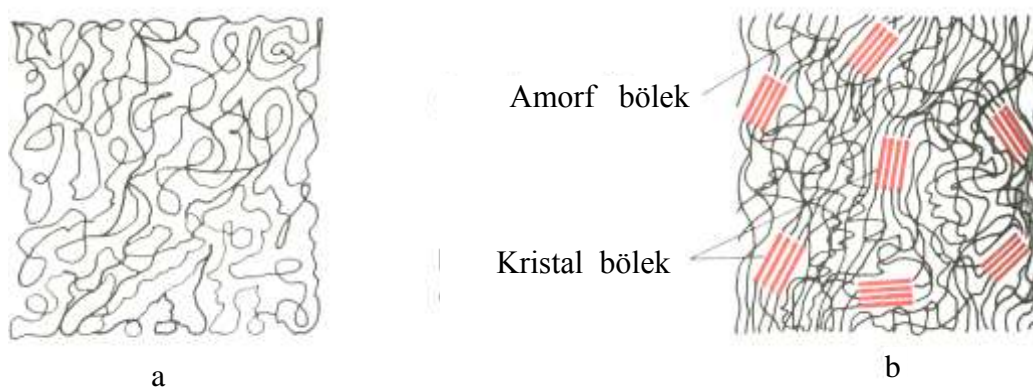
Gapdal toparlarynyň giňişlikde tertipli ýerleşiş ýagdaýlary bolan izotaktiki we sindiotaktiki polimerlere *stereoregulýar* polimerler diýilýär. Olaryň makromolekulalary dykyz ýerleşmäge we biri-birlerine örän ýakyn golaýlaşmaga ukyplydyrlar. Bu polimerler kristallaşmaga hem ukyplydyrlar. Şeýlelikde, 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, elastik 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 az-kem bozulmagy kristallaşma hadysasyna päsgelçilik döredýär. Şonuň üçin göni gurluşly polietilen, şahalanan zynjyrly polietilene garanda ýokary kristal ýagdaýa eýedir.



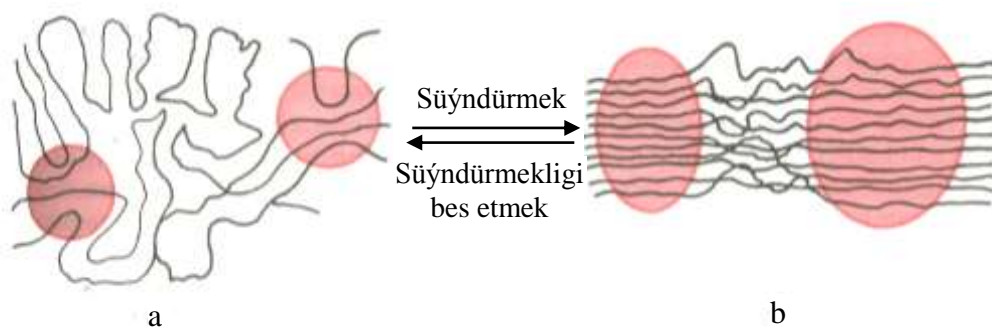
Surat 26. Amorf (a) we kristal (b) polimerleriň gurluşlarynyň şekili.

Sebäbi şahalanan zynjyrlar molekulanyň kristallaşmagyna päsgel berýärler, makromolekulalaryň arasyndaky tikiňler hem şonuň ýalydyr. Polimeriň makromolekulalary ýeterlik derejede maýyşgak, hereketjeň bolmalydyr, bu ýagdaý olaryň dykyz gurluşda ýerleşmegini ýeňilleşdirýär (27-nji surat).



Surat 27. 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).

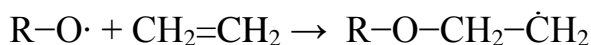


Surat 28. Süýndürilende şol bir elastomeriň kristallaşma derejesiniň ýokarlanmagy. a- süýndürilmezden öň; b- süýndürilenden soň. Suratdan süýndürilmezden öň elastomeriň amofdygy, süýndürilenden soň bolsa polimeriň ýokary kristallaşma eýe bolandygy görünýär.

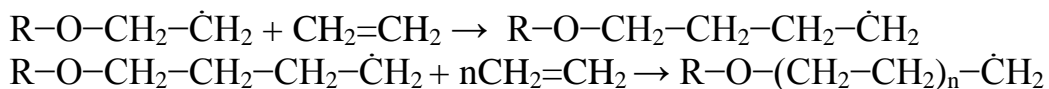
Kristal polimerleriň amorflara garanda ýokary berkligi bolýar. Kristal gurluşy polietilen, stereoregulýar polipropilen, kapron we ş.m. emele getirip bilerler.

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 ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 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 hökmünde adaty organiki peroksidler – $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ hyzmat edýär, olar ýeňillik bilen $\text{R}-\text{O}\cdot$ radikallara dargap bilýärler:



zynjyryň inisiirlenmegi



zynjyryň ösmegi

Iki sany polimer radikalyň birleşmegi netijesinde (rekombinasiýasynda) zynjyryň üzülmegi bolup geçýär.

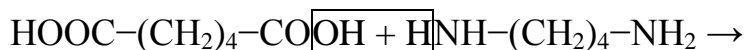
Ion polimerleşmegiň radikal polimerleşmekden tapawudy, reaksiýa ion emele getirmäge ukyply bolan katalizatoryň goşulmagydyr. Eger-de işjeň merkez kation bolsa, onda ol polimerleşmä kation polimerleşme, eger-de anion bolsa, onda anion polimerleşme diýilýär. Kation polimerleşmäni turşy gurşawda alýuminiý ýa-da bor hloridleriniň (Lýuisiň kislotalarynyň) katalizator bolup gatnaşmagynda geçirýärler. Bu hadysa protonyň monomeriň molekulasynda 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 trietilalýuminiiniň we titan tetrahloridiniň garyndysyndan durýar. Bu katalizatoryň ulanylmagy polimerleri almaklygyň ýoluny aňsatlaşdyrды. Meselem, şunuň ýaly katalizatoryň gatnaşmagynda polietilen alnanda ýokary basyşyň we temperaturanyň gerekligi hökman däl. Alnan polietileniň (pes basyşly polietilen) bolsa göni gurluşy, ýokary dykzlygy we kristallaşmasy hem-de ýokary eremek temperaturasy bolýar. Sigler-Nattyň katalizatorynyň ulanylmagy stereoregulýar tertipli polimerleriň sintezlenmegine hem mümkinçilik döredýär.

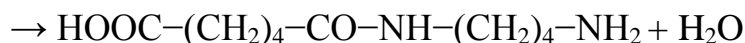
Polikondensasiýa reaksiýasy – bu monomeriň molekulalarynyň funksional toparlarynyň özara täsirleşmegi netijesinde ýokary molekulýar birleşmeleriň alynmagydyr. Polikondensasiýa reaksiýasy käbir maddalaryň bölünip çykmagy (H_2O , HCl , NH_3 , spirt we ş.m.) bilen amala aşýar.

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:



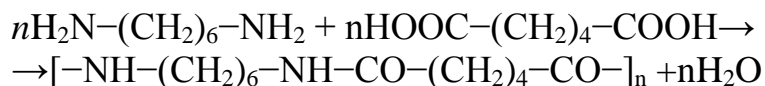
adipin kislotasy

geksametilendiamin



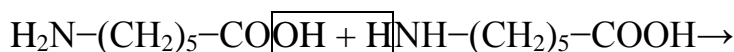
dimer

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 kislotalary birleşýär. Şeýlelikde ilki iki monomer özara birleşýär, soňra oňa üçünji, dördünji, başynji 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:



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:

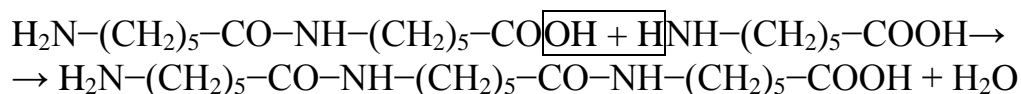


ϵ -aminokapron kislotalary



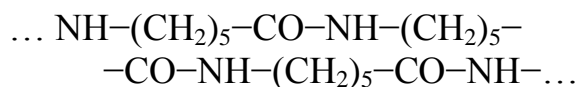
dimer

Soňra dimere ϵ -aminokapron kislotalarynyň üçünji molekulasy birleşýär:



trimer

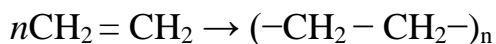
Monomeriň indiki birleşjek molekulasy *poliamid* (*kapron*) polimeriniň emele gelmegine getirýär:



poliamid (kapron)

Käbir polimerleriň alnyşy we ulanylyşy.

Polietilen – bu etileniň polimerleşmeginde alynýan polimerdir:

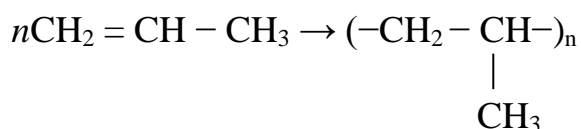


Etileniň radikal polimerleşmesini ýokary basyşda (120-150 MPa) we 300°C temperaturada geçirýärler. Radikal reaksiýada inisiator hökmünde kislorody ulanýarlar. Şeýle usul bilen polimerleşme derejesi takmynan 50 000 bolan ýokary basyşly polietilen alýarlar. Alnan polimeriň şahalanan gurluşy we pes dykzlygy bolýar.

Eger-de polimerleşme, etileniň TiCl_4 we $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ katalizatorlaryň suspenziýasyny saklaýan inert eredijiden goýberilmegi netijesinde amala aşyrylsa, onda hadysa 60°C temperaturada we 500 kPa basyşda geçýär. Bu şertlerde polimerleşme derejesi 30 000 çenli bolan, göni gurluşly polietilen alynýar. Alnan polimer (pes basyşly polietilen) ýokary dykzlyga, ýokary berklige eýedir we süýnmäge ukyplydyr.

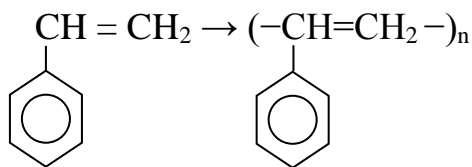
Polietilen – himiki taýdan ýokary durnuklylyga eýe bolan material. Ol termoplastik, ýylylygy ýaramaz geçirýär, gowy izolirleýji bolup hyzmat edýär. Polietilenden dürli görnüşdäki gaplary, elektroizolirleýjileri, şlangalary taýýarlaýarlar.

Polipropilen – bu propileniň polimerleşmeginden alynýan polimerdir:



Yzygider tertipli bolan gurluşly polipropileni alýuminiýorganiki katalizatorlaryň gatnaşmagynda ion polimerleşmesi netijesinde alýarlar. Bu plastmassanyň ýumşamak temperaturasy örän ýokary 170°C. Polipropilenden turbalar, himiki abzallar ýasalýar. Ol berk sintetiki süýümi almakda hem ulanylýar. Polipropilen süýümleriniň berkligi sebäpli dürli ýerlerde (balykçylaryň torlary, kanatlar) ulanylýar.

Polistirol – bu stirolýň (winilbenzolyň) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:

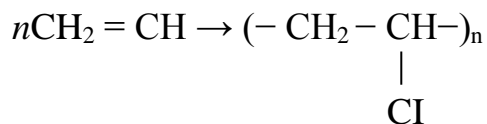


Eger-de stirolýň polimerleşmesini radikal mehanizmi boýunça geçirsek, onda kristallaşmaga ukyply bolmadyk, regulýar däl gurluşly polimer emele gelýär. Şonuň ýaly polistirol organiki eredijilerde ereýär, gyzdýrylanda ýumşayar. Ýöne, fenil toparlary polimer zynjyryndan bir gapdalda ýatýan stereoregulýar gurluşly polistirolýň gymmat häsiýetleri bardyr. Polimerleriň giňişlik gurluşy olaryň häsiýetlerine uly täsir edýär, meselem regulýar däl

gurluşly polimer 85°C temperaturada, regulýar gurluşly polimer bolsa 230°C temperaturada ýumşayar.

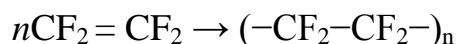
Polistirol arzan polimerdir, ony gaýtadan işlemek ýeňil, şonuň üçin ol gap-gaçlary, oýunjaklary ýasamakda giňden peýdalanylýar. Polistiroidan organiki aýnalaryň birnäçe görnüşleri ýasalýar. Polistirolyň beýleki monomerler bilen emele getirýän sopolimerleriniň gymmatly häsiýetleri bardyr. Meselem, stirolýň butadien bilen polimerleşmeginde butadienstirol kauçugy alynýar.

Poliwinilhlorid. Winilhloridiň (hlorlyeteniň) radikal polimerleşme reaksiýasy netijesinde regulýar gurluşly poliwinilhlorid alynýar:



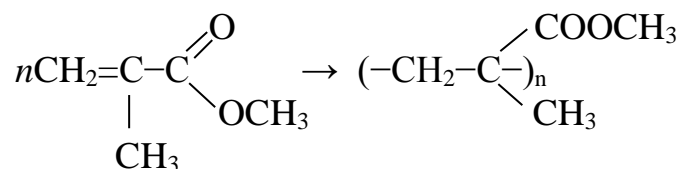
Öndürilişiniň mukdary boýunça bu polimer polietilenden soňda durýar. Poliwinilhloridiň (PWH) molekulýar massasy 300-400 müňe ýetýär. Adaty temperaturada PWH gaty we port bolýar. Ýöne, onuň düzümine plastifikatorlar (kynlyk bilen uçýan erediji) diýip atlandyrylýan ýörite maddalary goşup, ony ýumşadyp 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 esasyly hökmünde politetraftoretleni (ftoroplast, teflon) görkezmek bolar. Ol tetraftoretleniň radikal polimerleşmesi netijesinde alynýar:



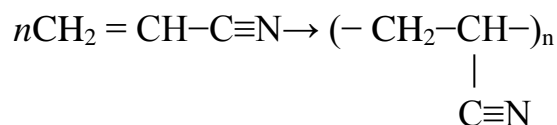
Ftoroplastlar ýokary temperatura durnuklydyrlar (teflon 327°C temperaturada ýumşap başlaýar, 425°C temperaturada hem dargap başlaýar). Olar himiki taýdan inertligi bilen tapawutlanýarlar, olara okislendirijiler, aşgarlaryň suwly erginleri, güýçli kislotalar täsir etmeýär, olar adaty organiki eredijilerde eremeýärler. Olar ýokary izolirleýjilik häsiýete eýedirler. Üst gatklary ftoroplastdan edilen materiallaryň üst gatklary 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 gatklaryny örtüji material hökmünde peýdalanylýar.

Polimetilmetakrilat – bu metakril kislotasynyň metil efiriniň radikal polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:



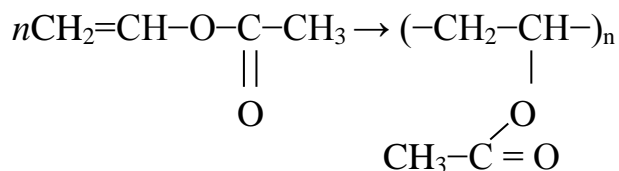
Polimetilmetakrilat – bu temperatura has durnukly we has gaty plastmassalaryň biridir, ony mehaniki taýdan gaýtadan işläp bolýar, onuň ýumşama temperaturasy 110°C, 300°C temperaturadan ýokarda bolsa dargap başlaýar. Bu plastmassanyň ýeňillik bilen görnüşini üýtgedip bolýar. Ondan organiki aýna hem ýasaýarlar.

Poliakrilonitril – akrilonitriliň (akril kislotasynyň nitrili) polimerleşmegi netijesinde alynýan polimerdir:



Bu polimerden ýagtylygyň täsirine durnukly örän berk sintetiki süýüm taýýarlanylýar. Ony ýelkenleri we tentleri ýasamakda ulanylýarlar. Poliakrilonitrilden emeli ýün bolan *nitron* süýümini öndürýärler.

Poliwinilasetat – uksus kislotasynyň winil efiriniň (winilasetatyň) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimerdir:

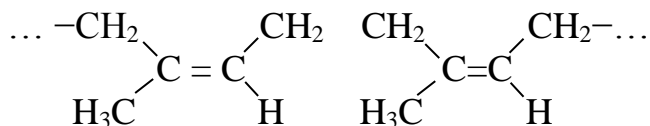


Bu polimeriň molekulýar massasy 0,5-den 1,6 mln. çenlidir, ol spirtde, çylşyrymly efirlerde ereýär, suwda we uglewododlarda eremeýär. Bu polimer senagatda we durmuşda giňden ulanylýan birnäçe sintetiki ýelimleriň esasy düzýär. Poliwinilasetatyň gidrolizi netijesinde suwda ereýän ýelimleriň esasy düzüm bölegi bolan poliwinil spirtini alýarlar.

22.2. SINTETIK KAUÇUKLAR

Kauçuklar – bular çatrymlaýyn alkadienleriň we olaryň önümleriniň polimerleşme önümleridir. Kauçuklaryň aýratyn tapawudy olaryň maýyşgaklygy, ýagny dartylandan soň öz görnüşini dikeltmegidir.

Natural kauçugy käbir tropiki agaçlaryň (meselem, Braziliýadaky geweýa agajy) şiresinden alýarlar. Ol şire, *lateks* diýip atlandyrylýan, suwly-emulsiýadyr. Natural kauçuk polimer zynjyrynyň *sis*-gurluşy bolan izopreniň göni gurluşly polimeridir:



Natural 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.

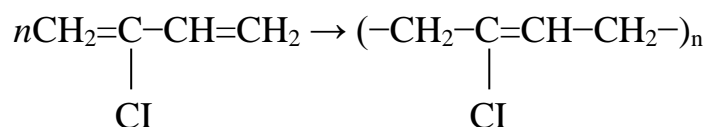
Kauçugyň wulkanlaşdyrylyşy. Kauçugyň kükürt bilen gyzdyrylmagy, onuň göni poliizopren makromolekulalarynyň disulfid köprüjikler arkaly özaralarynda berkidilmegine (tikilmegine) mümkinçilik döredýär. Makromolekulalaryň özara tikilmegi, gyzdyrylanda kauçugyň ýumşamagyna we sowadylanda kristallaşmagyna 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.

Sintetik kauçuklar – bular çatrymlaýyn alkadienleriň (esasan hem molekulalarynda dürli oruntutujylary bolan butadieniň önümleri) polimerleşmesi netijesinde alynýan polimer materiallardyr. Häzirki wagtda natural kauçugyň öndürilmegi, oňa bolan islegi kanagatlandyрмаýar. 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. Sintetik kauçuklar esasan hem dürli görnüşdäki awtomobilleriň tekerlerini öndürmekde hem-de rezin önümlerini öndürmekde ulanylýar.

Sintetik butadien kauçugy – bu butadien-1,3-iň polimerleşmesi netijesinde alynýar. Häzirki wagtda alýuminiýorganiki katalizatorlarynyň gatnaşmagynda göni, stereoregulýar gurluşy bolan sintetik butadien kauçugynyň alnyş usuly işlenip düzüldi.

Sintetik hloropren kauçugy – bu kauçuk hloropreniň (2-hlorbutadien-1,3-iň) polimerleşmegi netijesinde alynýan önümdir:

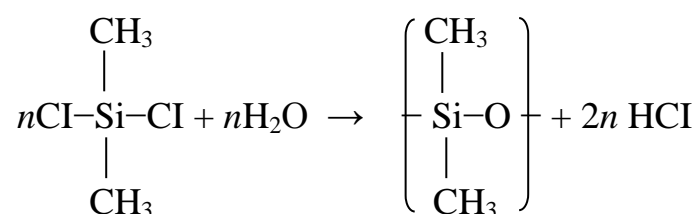


Bu kauçugyň has gymmatly häsiýetleriniň biri, onuň ýaglara we nebit önümlerine durnuklylygydyr (adaty kauçuklar şular bilen galtaşanda çişýärler we berkligini ýitirýärler hat-da eremekleri hem mümkin). Olardan ýaglary we

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.

Sintetik butadien-stirol kauçugy – bu butadieniň we stirolýň 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.

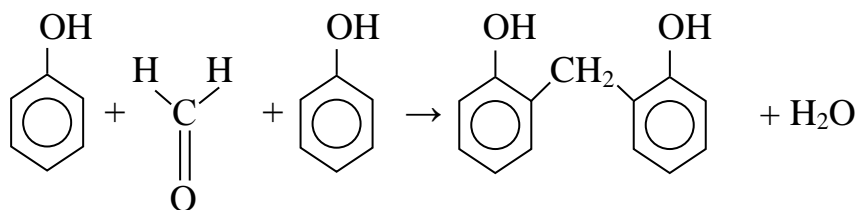
Silikon kauçuklary – bular kremniýorganiki polimerler bolmaklyk bilen, suwuň gatnaşmagynda dialkildihlorsilanlaryň polikondensasiýa reaksiýalary netijesinde alynýar:



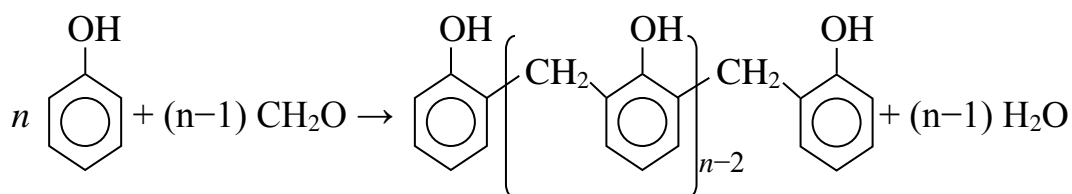
Şunuň ýaly polimerleriň göni gurluşly görnüşleri pes temperaturada doňmaýan hem-de ýokary temperaturalara çydamly şepbeşik suwuklyklardyr. Olary çalgý serişdeler hökmünde hem-de gidrawliki sistemalarda işçi suwuklyklar hökmünde ulanýarlar.

Eger-de polikondensasiýa reaksiýasy geçirilen wagty oňa üçhlorýalkilsilan 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 -60^0 -dan $+200^0\text{C}$ -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:



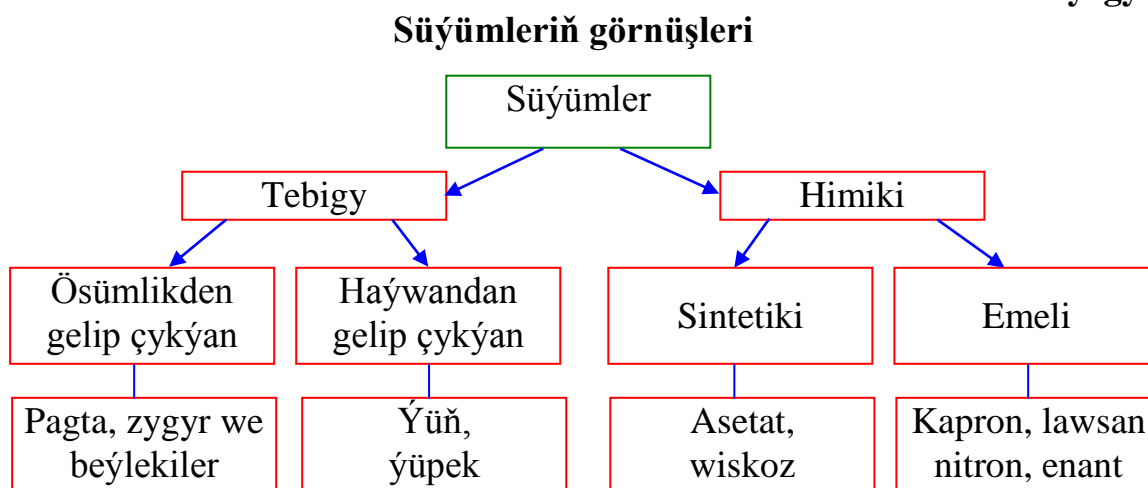
Polimeriň molekulýar massasy 1000 töwerege ýetende *rezol* diýip atlandyrylýan, gaty, ýantary ýada salýan, örän port polimer emele gelýär. Onuň organiki eredijilerdäki erginleri lak hökmünde ulanylýar. Eger-de rezoly 60-90°C çenli gyzdysak onda polimerleşme dowam edýär we üçölçepli tor şekilli polimer emele gelýär. Onuň makromolekulalary fenolyň *para*-ýagdaý boýunça birleşendirler. Alnan material termoreaktiv polimerdir, ol hiç-hili eredijilerde we gyzdurylanda 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. SINTETIK SÜÝÜMLER

Süýümler senagatda we durmuşda giňden ulanylýar. Olardan egin-eşikler, öý hojalygyna gerek bolan predmetleri öndürýärler.

Süýümleri tebigy we himiki ýaly görnüşlere bölýärler (çyzgy 6.). Süýümlerde polimeriň makromolekulalary biri-birlerine parallel tertipde ugrukdurylandyrlar.

Çyzgy 6.



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 islegiň 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.

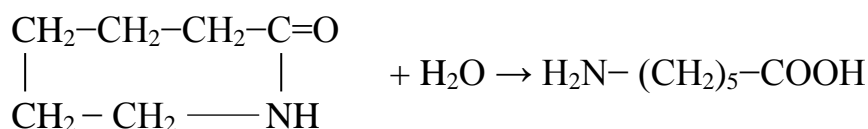
Asetat süýümi ýygirt bolmaýar, oňa bakteriýalar, güýe täsir etmeýär, onuň ýakymly ýalpyldysy bardyr, şonuň üçin ony dokma senagatynda trikotaž önümlerini, matalary almak üçin ulanýarlar. Asetat süýüminiň ýetmezçiligi hem onuň sürtülmä durnuksyzlygydyr, ol pagta süýümine garanda çyglylygy ýaramaz siňdirýär. Suw bilen öllenen asetat süýüminiň berkligi gowşaýar.

Wiskoz süýümi himiki taýdan işlenen sellýulozadyr. Ondan emeli ýüpek alýarlar. Ol inçe 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. Sintetik süýüm bolan kapronyň we lawsanyň ähmiýeti uludyr.

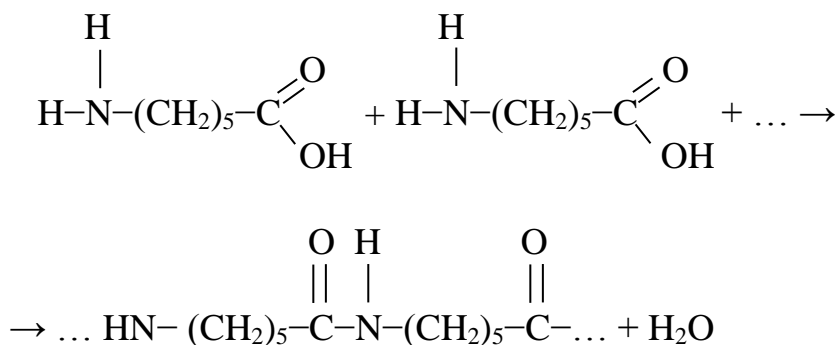
Kapron – bu ϵ –aminokapron kislotasyndan alynýan polimerdir. ϵ –aminokapron kislotany ϵ – kaprolaktamdan alýarlar:



ϵ – kaprolaktam

ϵ –aminokapron kislotasy

Bu kislotanyň polikondensasiýasy netijesinde göni gurluşy bolan polimer emele gelýär:



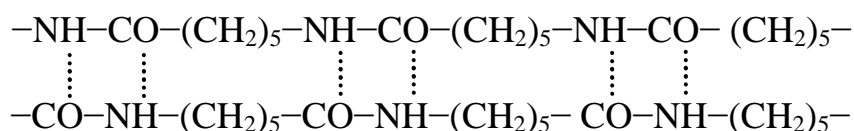
Polimeriň makromolekulasynyň gurluş bölegi bolup ε –aminokapron kislotasynyň molekulasyň galyndysy hyzmat edýär:



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 $>\text{NH}$ toparynyň we beýleki molekulanyň karbonil $>\text{C}=\text{O}$ toparynyň arasynda köpsanly wodorod baglanyşyklary emele gelýär, ol hem süýüme ýokary berkligi berýär:



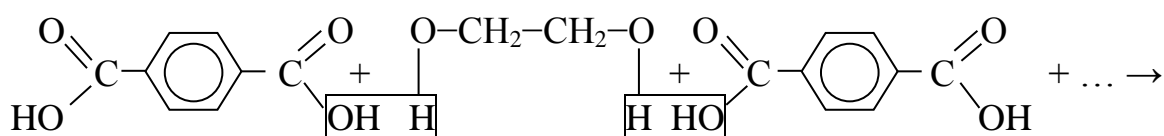
Kaprondan agramy 1 g, uzynlygy bolsa 9 km deň bolan gaty inçe sapak almak bolýar.

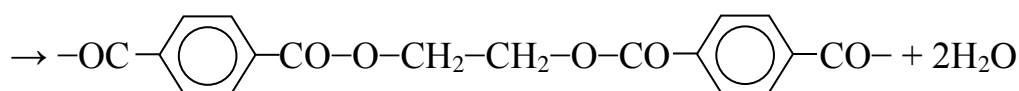
Kapron süýümini ulanmaga ýaramly edýän onuň möhüm häsiýetleri – onuň mehaniki berkligi, sürtülmä we köpsanly deformasiýalaryň täsirine durnuklylygy, ýokary maýyşgaklygy, uly bolmadyk dyklylygydyr ($1,14 \text{ g/sm}^3$). Süýüm özüne çyglylygy siňdirmeyär, şonuň üçin ol çygly ýagdaýda berkligini ýitirmeyär, 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 däl (gyzdyrylanda onuň berkligi peselýär, 215°C temperaturada bolsa ereýär), şonuň üçin kapron süýüminden edilen egin-eşikleri gyzgyn ütük bilen işlemek bolmaýar.

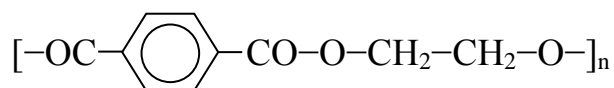
Kapron süýüminiň köp bölegi aýratyn berk bolan awtomobil we awiasiýa serişdeleriniň, kanatlaryň, konweýer lentalaryň we ş.m. önümçiligine harçlanýar. Bu süýüm matalary, halylary, emeli ýüňleri öndürmekde hem ulanylýar.

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 kislotalaryň we spirtiň molekulalarynyň galyndysyndan ybaratdyr:



Polimeriň ergininden kapron süýümine meňzeş *poliefir* süýümi bolan lawsany emele getirýärler. Ol könelmä durnukly, onuň ýokary berkligе еýе bolan häsiýeti, ýygırt-ýygırt bolmazlyk, ýagtylyga we gyzgyna çydamlylyk, dielektrik häsiýetleri, orta konsentrasiýaly kislotalara we aşgarlara durnukly bolan häsiýetleri bardyr, onuň eremek temperaturasy 255-265⁰ 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.

M A Z M U N Y

GIRIŞ	6
Organiki we organiki däl maddalar. Organiki himiýa dersi, onuň döreýşi.....	6
Organiki birleşmeleriň düzümi. Organiki himiýanyň ösüşi we ähmiýeti.....	7
 I BÖLÜM.	
ORGANIKI BIRLEŞMELERİŇ HIMIKI GURLUŞ NAZARYÝETI ...	9
1.1. Organiki birleşmeleriň himiki gurluş nazaryýetiniň ýüze çykmagynyň zerurlygy	9
1.2. Gurluş formulalar. Organiki birleşmeleriň gomologik hatary. Izomeriýa	12
1.3. Organiki birleşmeleriň toparlara bölünişi we atlandyrylyşy.....	14
1.4. Uglerod atomynyň elektron gurluşy we onuň aýratynlygy. Gibridleşme we gibrid orbitallary	17
 II BÖLÜM.	
ALKANLAR (doýan uglewodorodlar ýa-da parafinler)	20
2.1. Alkanlaryň gomologik hatary, gurluşy, atlandyrylyşy.....	20
2.2. Alnyş usullary.....	24
2.3. Himiki häsiýetleri.....	26
2.4. Alkanlaryň ulanylyşy.....	30
 III BÖLÜM.	
DOÝMADYK UGLEWODORODLAR	32
3.1 Alkenler (etilen uglewodorodlary). Atlandyrylyşy we izomerleri.....	32
3.2. Fiziki häsiýetleri we molekulalarynyň gurluşy.....	33
3.3. Alnyş usullary.....	36
3.4. Himiki häsiýetleri we ulanylyşy.....	38
3.5. Alkadienler (dien uglewodorodlar).....	44
3.6. Tebigy kauçuk.....	50
3.7. Alkinler (asetilen uglewodorodlary).....	51
 IV BÖLÜM.	
HALKALY ALKANLAR	61
4.1. Gurluşy we fiziki häsiýetleri.....	61
4.2. Alnyş usullary.....	63

4.3. Himiki häsiýetleri we ulanylyşy.....	66
---	----

V BÖLÜM.

ARENLER (aromatiki uglewodorodlar)	69
---	-----------

5.1. Benzol, onuň gurluşy. Aromatiklik nazaryýeti.....	69
5.2. Atlandyrylyşy, izomerleri we ugrukduryjylyk düzgüni	71
5.3. Alnyş usullary.....	74
5.4. Himiki häsiýetleri.....	76
5.5. Izolirlenen polihalkaly arenler.....	83
5.6. Kondensirlenen polihalkaly arenler.....	86

VI BÖLÜM.

UGLEWODORODLARYŇ TEBIGY

ÇEŞMELERI WE OLARYŇ GAÝTADAN IŞLENIŞI	92
--	-----------

6.1. Tebigy gaz.....	93
6.2. Nebitiň ugurdaş gazlary.....	93
6.3. Nebit.....	94
6.4. Koksohimiki önümçilik.....	98

VII BÖLÜM.

UGLEWODORODLARYŇ GALOGENLI

ÖNÜMLERI	99
-----------------------	-----------

7.1. Galogenli alkanlar.....	99
7.2. Galogenli alkenler we galogenli arenler.....	108

VIII BÖLÜM.

ELEMENTORGANIKI BIRLEŞMELER	114
--	------------

IX BÖLÜM.

UGLEWODORODLARYŇ GIDROKSIÖNÜMLERI	125
--	------------

9.1. Bir atomly doýan spirtler (alkanollar).....	125
9.2. Köp atomly spirtler.....	134
9.3. Alkenollar we alkinollar.....	137
9.4. Halkalyalkanollar.....	137
9.5. Fenollar.....	138
9.6. Arendiollar we arentriollar.....	143

X BÖLÜM.

ÝÖNEKEÝ EFIRLER	145
------------------------------	------------

10.1. Dialkil efirler.....	145
10.2. Halkaly, winil, alkilaril, diaril efirler.....	148

XI BÖLÜM.	
KARBONİL BİRLEŞMELER.....	154
11.1. Aldegidler we ketonlar.....	154
11.2.Doýan monokarbonil birleşmeler.....	155
11.3.Doýmadyk monokarbonil birleşmeler.....	164
11.4.Arenkarbonil birleşmeler.....	166
XII BÖLÜM.	
UGLEWODLAR.....	169
12.1. Monosaharidler.....	170
12.2. Disaharidler.....	177
12.3. Polisaharidler.....	180
XIII BÖLÜM.	
NITROBİRLEŞMELER.	186
13.1.Nitroalkanlar.....	186
13.2.Nitroalkenler we nitroarenler.....	191
XIV BÖLÜM.	
AMINLER.....	195
14.1. Alifatiki aminler.....	197
14.2. Aromatiki aminler.....	204
XV BÖLÜM.	
KARBON KISLOTALARY	211
15.1.Doýan monokarbon kislotalar.....	211
15.2. Doýmadyk we ýokary molekulýar karbon kislotalary.....	217
15.3.Arenmonokarbon kislotalar.....	218
XVI BÖLÜM.	
KARBON KISLOTALARYNYŇ	
FUNKSIONAL ÖNÜMLERI.....	223
16.1. Karbon kislotalarynyň galogenangidridleri-asilgalogenidler.....	226
16.2. Karbon kislotalarynyň angidridleri.....	229
16.3. Karbon kislotalarynyň ortoefirleri.....	231
16.4. Karbon kislotalarynyň amidleri.....	238
16.5. Karbon kislotalarynyň nitrilleri.....	241
16.6. Peroksikarbon kislotalary. Asilperoksidler.....	245
16.7. Çylşyrymly efirler.....	247
16.8. Ýaglar.....	255

XVII BÖLÜM.	
GIDROKSI (oksi) KISLOTALAR.	261
XVIII BÖLÜM.	
OKSOKISLOTALAR (aldehid we ketokislotalar).	267
XIX BÖLÜM.	
AMINOKISLOTALAR.	276
XX BÖLÜM.	
BELOKLAR	284
XXI BÖLÜM.	
GETEROHALKALY BIRLEŞMELER	291
21.1. Baş ülüşli bir geteroatomly geterohalkaly birleşmeler.....	292
21.2. Baş ülüşli iki geteroatomly geterohalkaly birleşmeler.....	300
21.3. Alty ülüşli bir we köp geteroatomly geterohalkaly birleşmeler.....	303
21.4. Nuklein kislotalary barada düşünje.....	309
XXII BÖLÜM.	
SINTETİK ÝOKARY MOLEKULÝAR	
MADDALAR WE OLARYŇ ESASYNDA POLIMER	
MATERIALARY	315
22.1. Ýokary molekulýar birleşmeler barada umumy düşüňjeler.....	315
22.2. Sintetik kauçuklar.....	325
22.3. Sintetik süýümler.....	328
MAZMUNY	332