РЕПРОДУКЦИЯ
ЗАПРЕЩЕНА
ОБЩЕСТВО

1076
0429

5
17-121

Б. А. ПАВЛОВ,
А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

ОРГАНИК ХИМИЯ КУРСИ

СССР Олий ва махсус ўрта таълим министрлиги химиядан ихтисос берадиган техникумлар учун дарслик сифатида рухсат этган

Русча дайта ишланган биринчи нашрига мувофиқ иккинчи нашри

Фундаментальная библиотека СамГУ
№

„Ўқитувчи" НАШРИЁТИ
ТОШКЕНТ — 1970

DENOV TADBIRKORLIK VA PEDAGOGIKA INSTITUTI ARM
№ 17252

Мазкур китоб Б. А. Павлов ва А. П. Терентьевнинг органик химия дарслигидаги дайта ишланган ва тўлдирилган нашридир. Бешинчи нашрига эрами радикаллар, хелат бирикмалар, органик перекисдар, ион алмашинувчи смолалар ва хроматография, ферроценлар, нуклеин кислоталар, стерол гормонлар ва бошқалар ҳақидаги янги материаллар киритилди. Юпори молекулали бирикмалар ҳамда пластмассалар, органик бўёқлар, дорилар ва инсектицидлар, органик бирикмаларнинг номенклатураси ва бошқа параграфлар илгаргидек қисқа ишланди.

Китоб химиядан тегишли бошланғич тайёргарликка эга бўлган ўқувчиларга мўлжалланган. Химия ўқитиш олий ўқув юртларининг химиядан бошқа ихтисосга оид турдаги ўқувчи студентлари ҳам фойдаланиши мумкин.

Таржимон—химия фанлари кандидати,
доцент ҚОЖИМУРОД ИГАМҚОШЕВ

2—6—3
Укит. 70.

РУСЧА НАШРИГА СЎЗ БОШИ

Органик химия курсини ўрганиш, одатда, ион бор ноорганик химия курсини ўрганишга қараганда қийинроқ бўлади. Бу фақат бой ҳол эмас. Анорганик химия синфлар тартиби ҳақида бир неча асосдан тузилган молекулалари билан фарқланадиган ҳолларни ўрганади. Анорганик моддалар кўпинча, сувда эрийди (ёки гидрофил хоссага эга бўлади), электрик ўзгаришлари осон катта тезлик билан ва ионли механизм бўйича боради. Органик химияда ўқувчи бирданига тегишлилар билан учрашиб мураккаб эа, кўпинча, энг кўзга ташланган механизм бўйича борувчи, тезлиги кам, турли-туман ноорганик эмасга ўхшаган ҳолатлар процессларга дуч келади. Ўқувчи бирикма ва реакцияларнинг одатланмаган классификациясини, жуда кўп янги тушунча, янги терминларни ҳамда ҳодисаларнинг номларини ўзлаштиради. Шунинг учун органик химиянинг бошланғич курсини ўрганишда бази эгаллаган материални мустаҳкамлаш ва янги ҳодисаларни, янги тамойилларни бир мезорда киритиш ҳамда ўрганилган материаллар ҳақида тўғри хулосалар билан системали равишда такрорлаб бориш муҳим аҳамиятга эга.

Ушбу дарслигда органик химиянинг ўқувчи учун энг бўлган асосий назариялари (тузилиш, изомерия ва бошқалар) ҳамда тажрибалар бирикмаларнинг хоссаларини оддий оддийлик бирикмалар мисолида ўрганиш бошланган. Химиявий тузилиш назариясининг асосларини ўқувчи чуқур ва системали равишда ўзлаштириб олиши керак. Радикалли бутун органик учун этиладиган қарашлар қатъий изчил. Алифатик структура формулалар ва уларнинг қисмларини (радикаллар ва функционал группаларни), гомологик қаторлар ва уларнинг қонуниятларини, изомерлик турлари синфлардаги бирикмаларнинг ўзаро бир-бирига айланишини тушуниш ва ўзлаштириб олиш муҳимдир.

Номенклатурани ўрганиш мустақил мақсадга эга эмас, аммо асосий курсни ўрганиш учун ҳам бирга керак. Шунинг учун ҳаракатда, асосан, тузилиш назарияси билан узвий боғлиқ бўлган жиҳатга номенклатурага бўлиб этилган. Номенклатурадаги ҳаракатлар охирида изчил синфларга бирлашган уни курснинг охирида ўзаш керакларини билиб олади.

Қейинги йилларга қатта аҳамиятга эга бўлган стереохимиявий тушунчалар ҳақидаги тушунча кенгайтирилган ҳаракатлар синфларга аста-секин киритиб борилган. Муайян оптикий тушунчаларнинг тараққиётини кўрсатиш мақсадида, баъзи ҳолларда «ро — систем» системасидан ҳам фойдаланилди (бу белгилар схемаларни проекцион формулалар билан эмас, балки ҳажм моделлари билан боғланган).

Ёш дарсликни электрик тасаввурлар билан тўлдиришни лозим топдилар. Органик химиянинг энг бир ўрганилган ўқувчида органик бирикмаларнинг

электрон тузилиши уларнинг ҳамма реакцияларини ўз-ўзидан шоҳлаб беради, деган нотўғри тушунча ҳосил бўлмаслиги керак. Бу ўқувчини реакцияларнинг ички энергиясини ўрганишдан чалғитади ҳамда ҳамма ҳосса ва реакциялар тушунарли, деган хато фикрга олиб келади.

Карбоциклик бирикмалар химиясида асосий эътибор ароматик бирикмалар ва улар учун хос бўлган электрофил ўрин олиш реакцияларига қаратилган. Гетероциклик бирикмалар бўлимида уларнинг синфлари ва муҳим вакиллари баён этилган. Бунда алифатик системадан битта бир боғ, битта қўшбоғ навбатма-навбат келадиган ва ароматик системага ўтганда бирикмаларнинг хоссавий хусусиятлари қандай ўзгаришига ўқувчилар диққатини жалб этиш лозим.

Органик реакциялар ҳамда моддаларнинг техникада ва турмушда кўлланилишини ўрганишда кундалик ҳаётга оид тавсиялар бўлган фикрларни кисқа қилиб тўпратиш катта аҳамиятга эга. Ўқувчида назарий билим билан иштиёқ чиқариш ва техника касалларига оралашда уларни боғлашнинг кўрсатувчи тўғри тасаввур ҳосил қилиш лозим.

Дарсликнинг биринчи нашрида Б. А. Поповкин 1951 йилда профессор А. П. Терентьев таҳрири ва кўшимчалари билан чиққан «Органик химия курси»нинг иккинчи қисми асос қилиб олинган. Китобнинг кейинги нашрига ҳар хил тузатишлар ва кўшимча кўшимчалар киритилди.

Дарсликнинг бешинчи нашри 1961 йилдаги нашрига қараганда тубдан қайта ишланди ва тўлдирилди. Эркин радикаллар, халқа бирикмалар, полимер бирикмалар, нов ахлатитирувчи скелетлар, хроматографик, стереоид гормонлар, нуклеин кислоталар ва бошқалар тўғрисида янги маълумотлар киритилди. Эскириб қолган ҳамда унча аҳамияти бўлмаган маълумотлар дарсликдан чиқариб ташланди. Юқори молекулали бирикмалар, органик бўёқлар, захар инсектицидлар ва бошқалар тўғрисида параграфлар киритилди ёки ёзилди.

Китобнинг ушбу бешинчи нашрини тайёрлашда, аввалги икки нашрдагидек, авторга Б. Г. Рухлядя катта ёрдам берди. У китобни бошдан-оёқ кўриб чиқди, қатор параграфларни қайтадан ёзди. Бунинг учун Рухлядяга самимий ташаккур изҳор қиламиз.

Органик моддалар, пластмассалар, каучуклар ва бошқаларнинг кўлланилиши ҳамда уларнинг саноатда олиниш усулларини баён этишда О. В. Корсунский катта ёрдам берди. Корсунский дарсликни биринчи марта кўриб чиқди ва айрим хато ҳамда нокисликларни тузатишлар ва кўшимча параграфларга кўшимчалар киритишга ёрдамлашди. Бунинг учун унга катта ташаккур билдирамиз.

СССР Фанлар Академиясининг
корреспондент аъзоси, профессор
А. ТЕРЕНТЬЕВ.

КИРИШ

1. ОРГАНИК ХИМИЯ

1. Органик химия фани ва унинг ўзига хос хусусиятлари. XIX аср бошларида «органик химия» деган ном ўсимлик ва ҳайвон организмлари таркибига кирувчи моддалар химиясига тааллуқли эди. Ёниш процессларини ўрганиш (Лавуазье) бу органик моддаларни элементар анализ қилиш усулларини ишлаб чиқишга имкон берди. Анализ натижаси кўпдан-кўп ва хилма-хил органик бирикмалар асосан углерод, водород, кислород ва азотдан иборат эканлигини кўрсатди.

Тирик организмлар дастлабки энг оддий анорганик моддалардан жуда мураккаб маҳсулотлар, масалан, клетчатка, ёғ, целлюлоза, крахмал, оқсил моддалар ва бошқалар ҳосил қилади.

Ўтган асрда химия фанида органик моддалар ҳосил қилиш усуллари кўп эди. Шунинг учун тирик табиатда «ҳаётий куч»— vis vitalis деб аталувчи куч борлиги билан боғлиқ бўлган мавҳум қонуниятлар амал қилади, деган илмий ҳосил бўлган эди.

Машҳур швед химиги Я. Берцелиус (1779—1848), 1827 йилда «тирик табиатда элементлар ўлик табиатдагига қараганда бошқача қонунларга бўйсунади», — деб ёзган эди. Шунинг учун у органик химияни «ўсимлик ва ҳайвонлардан ажратиб олинадиган ёки ҳаётий куч таъсирида ҳосил бўладиган моддалар химиясидир» деб таърифлади.

1811 йилда петербурглик химик К. С. Кирхгоф (1764—1833) крахмални суюлтирилган озроқ сульфат кислота билан қайнатиб, кўп миқдор крахмалли шакарга айлантириш мумкинлигини кўрсатди. Кирхгоф крахмалга оз миқдор солод (ундирилган дон) таъсир эттириб солод шакари ҳосил қилди. Реакциянинг охирги маҳсулоти таркибига кирмайдиган кам миқдордаги баъзи моддалар иштирокида химиявий реакциялар ҳаётга спирилладиган процессларни Берцелиус (1836) каталитик процесслар деб аташни таклиф этди.

Берцелиус фикрича, ҳаётий куч, тирик табиатда каталитик (грекча *катализ* — емиш, ҳалокатга олиб келиш деган сўздан олинган) куч вужудга таъсир этади.

Шундай қилиб, «витализм таълимоти» нуқтаи назаридан қараганда, органик химияни химиядан ажралиб кўлмайдиган алоҳида қонунлар таъсирида амалга ошадиган процессларни ўрганувчи бўлими сифатида ажратиш керак эди. Химиклар табиий органик моддаларга турли химиявий реакциялар таъсир эттириб, табиатда учрамайдиган жуда кўп маҳсулотлар ола бошладилар.

Аммо бу ҳали оддий моддалар таркиби ва хоссалари жиҳатидан табиий моддаларга ўхшар эди. Шунинг учун уларни ҳам органик моддалар деб аташга тўғри келди. Синтезга асосланган органик химия ана шундай пайдо бўлди ва ривожлана бошлади. Немис олими Ф. Вёлер (Берцелиуснинг шогирди) 1828 йилда оддий бўёқ билан мочевина ҳосил қилишга муваффақ бўлди. Бунда дастлабки ҳодда сифатида анорганик туз — калий цианид олинган бўлиб, у оксидланганда калий цианат ҳосил бўлади:

$$KCN + O \rightarrow KOCN$$

KOCN аммоний сульфат таъсирида парчаланганда аммоний цианат ҳосил бўлади, у қиздирилганда мочевинага айланади:

$$2KOCN + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{аммоний цианат}}{2NH_4OCN} \rightarrow \underset{\text{мочевина}}{(NH_2)_2CO}$$

Ўтган асрнинг биринчи ярми охирларига бориб, ўсимлик ва ҳайвонлар организмида бўладиган жуда кўп янги моддалар ажратиб олинди ва текширилди. Тирик организмларда учрайдиган янги бирикмалар супъий йўл билан ундан ҳам кўпроқ олинди. Бу синтезлар ва ўзгаришлар оддий анорганик усуллар билан қилинади.

Синтетик органик химиянинг муваффақиятлари натижасида витализмнинг таълимоти бутунлай асоссиз бўлиб қолди. Шунга қарамай, органик химияни химиянинг алоҳида бўлими сифатида ажратиш заруриятга келмасди, аммо энди бу зарурият бутунлай бошқа сабабларга кўра пайдо бўлган эди.

60-йиллар бошида органик химиядан иккита даргалик: Д. И. Менделеевнинг «Органическая химия» (1860) ва А. М. Бутлеровнинг «Введение к полному изучению органической химии» китоби (1864—1866) босилиб чиқди. Бу дарсликларнинг ёзилишида ҳам органик химияни химиянинг алоҳида бўлими деб қарашга мажбур қиладиган деярли бир хил мулоҳазалар келтирилади.

Углероднинг мураккаб бирикмалари, у табиий ёки синтетик бўлишига қарамай, бошқа бирикмалардан ўзига хос бир қанча белгилари билан фарқланади:

1. Органик бирикмалар (анорганик бирикмаларга қараганда) унча барқарор эмас, қиздирилганда осон ўзгаради ва ёнади. Аммо бу белгилар билан органик ва анорганик бирикмаларга аниқ чегара қўйиб бўлмайди.

2. Углерод водород, кислород ва азот билан бирикиб жуда кўп хил модда ҳосил қила олади. Углерод бирикмаларда ўзгарувчи валентлик хос бўлиб, бу ҳодиса анорганик бирикмаларда кам учрайди.

3. Органик химияда таркиби ва химиявий хоссалари жиҳатидан ўхшаш бўлган моддалар — гомологлар қатори бор.

Шундай қилиб, бирикмаларда углерод атомларининг кўпчилиги таркибида углерод бўлмаган бошқа бирикмалардан уларни ажратиб туради. «Органик бирикмаларнинг юқорида айтиб ўтилган хосса ва белгилари уларни анорганик бирикмалардан фарқ қилишга бирмунча имкон беради» (Менделеев). Бутлеров бирор модда таркибида углерод бўлганда уни органик моддалар жумласига киритиш учун етарли деб ҳисоблаган: «Таркибида углерод бўлган ҳамма моддалар органик химия соҳасига кириши керак ёки, тўғрироғи, уни *углеродли бирикмалар химияси* деб аташ лозим. Шубҳасиз, бу бирикмаларни тасниф этиш химиявий системада, ўқувчи ўз ўрнига эга бўлиши керак эди, аммо материалнинг кўплиги, бу моддаларнинг кўпчилигига, ўзига хос химиявий хусусияти фанда углеродли бирикмаларни бойи қилувчи янги соҳа вужудга келиши учун асос бўлади».

Менделеев, органик химия фанини таърифлар экан «Органик химия химиянинг углеродликнинг ўзгарувчан бирикмаларининг хоссалари ва ўзгаришларини (реакцияларини) ўрганиш билан шуғулланадиган бўлимидир»,— деб чеклаб ўтади.

Кейинчалик, Бутлеров химиявий тузилиш назариясини кашф этгандан сўнг, К. Шорлеммер органик химияни, «углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларя химияси» деб атади. Ў бу таъриф билан қуйидагиларни: а) углероднинг С—С-атомлардан иборат занжир ҳосил қила олишини; б) кўпчилик органик молекулаларда водород борлигини; в) водороднинг турли-туман бошқа атомларга (галоидларга О, S, N, P... га) алмашиниш оғир хусусиятини таъкидламоқчи эди.

Бу таъриф ўша вақтларда (1880 йилларда) жалғуб бўлган оддий тузилишли озгина кўп моддаларга, асосан, синтез қилиб олинган органик бирикмаларнинг хусусиятларини шубҳасиз тўғри ва яхши белгилаб беради. Бундай таъриф асосида органик бирикмаларнинг системасини генезис (пайдо бўлиш) принципида тузилган: ҳар бир мураккаб модда қандайдир углеводородлар водород атомларининг гетероатомлар ва турли функционал группалар билан алмашинишни натижасида келиб чиққан деб қаралади. Аммо жуда кўп гетероатомли (масалан, кремний, азот, кислород...) мураккаб бирикмалар учун Шорлеммер таърифи бир ёқлама бўлиб қолади. Бу ҳолларда Бутлеров ва Менделеев таърифлари тўғрироқ бўлади.

Демак, органик химия химия фанига алоҳида қисм бўлиб киради. Органик моддаларнинг физик ва химиявий хоссалари ҳамда уларнинг тузилиши уларда углерод атомларининг бирлиги билан белгиланади.

Ҳозирги вақтда биз углерод элементининг махсус хусусият-

ларини аниқроқ характерлаб ва замонавий нуқтаи назардан типик углеродли бирикмаларнинг бошқа элемент бирикмаларидан фарқлари кўриб чиқа оламиз. Бу фарқлар қуйидагилардан иборат:

1. Углерод элементлар даврий системасида типик металл ва металлмасларнинг ўртасида жойлашган. Унинг валентлиги тўрт ва кислородли икбатая бир хил бўлиб, 4 га тенг. Шундай қилиб, углерод даврли ҳамма бирикмаларида *тўрт валентли элементдир.*

2. Углерод кўпгина бошқа элементлар билан бирика олади. Углерод *атомларидан ташкил топган занжирлар* кўпинчасидаги мураккаб ва хилма-хил молекулалар ҳосил қила олиши айниқса характерлидир. Бу занжирлар тўғри чизиқ, тармоқланган ёки мураккаб ҳалқа тузилишига эга бўлади. Углерод атомлари орасидаги боғлар бир ёқлама, икки ёқлама ва учлик бўлиши мумкин.

3. Одатдаги шароитда бораётган типик химиявий ўзгаришларда углерод боғларининг бу системаси молекуланинг ўзига хос «углерод скелети» ҳосил қилади ва у бузилиб кетмайди. Парчаланиш ёки синтез қилиш реакциялари одатда шундай борадики, бунда боғлар узилганда ёки янги боғлар ҳосил бўлганда реакцияга қатнашаётган молекулалардаги бошқа боғлар узилмайди (*энг кам боғларнинг принципи*) (Бутлеров, 1861).

4. Ҳар хил бирикмалар элементлардан мураккаб молекулалар ҳосил қилиш хусусияти нуқтаи назаридан қараганда бундан бир хил таркибли молекула ҳар хил структурада, шу билан бирга турли хоссага эга бўлиши мумкин: *изомерия ҳодисаси* — углерод бирикмаларининг энг ҳарактерли хусусиятидир.

5. Углерод ион характеридаги тузга ўхшаш бирикмалар ҳосил қилмайди. Органик бирикмаларнинг, ҳатто, суюлган эритмаси ҳам электрнинг ёмон ўтказгичидир. Одатда, органик молекулалардаги боғлар — ковалент боғлар бўлади.

6. Органик бирикмаларнинг кўпчилигида водород бўлади. С—Н боғи деярли ҳеч қачон ион хусусиятига эга бўлмайди. Углерод билан боғланган кислород атомлари кислород (О—Н), азот (N—Н) ва бошқалар билан боғланган водородга нисбатан пассивдир. Молекуланинг углеводородли қисми гетероатомли (О, N, S, Р...) группаларга қарағанда катта барқарорлиги билан характерланади. Шунинг учун мураккаб органик бирикмаларнинг хоссаларини гетероатомли «функционал» группа билан алоқалайди.

2. Органик химия ва органик синтез саноати. Дастлаб тирик табиат маҳсулотларининг таркиби ва ўзгаришлари ҳақидаги фан сифатида пайдо бўлган органик химия кейинчалик углеродли моддаларни сунъий йўл билан олиш томонига қараб тараққий эта бошлади. Бу йўлда у ҳам назарий, ҳам амалий соҳада катта муваффақиятларга эришди.

Кўпчилик табиий органик моддалар мураккаб бирикмалардир, уларни ўрганишга ёш фанимиз кучи етмас эди. Олдинроқ моддалар: вино спирти, сирка кислота, бензол ва бошқалар билан ишлаганда дастлабки муваффақиятлар қўлга киритилди. Бу моддаларнинг тирик табиатда учрашайдиган кундалик-бўш янги бирикмалар олиш мумкин бўлди. Шундай қилиб, органик химия органик моддалар ҳақидаги фандан синтез йўли билан олинадиган моддалар тўғрисидаги фанга айланди.

Бу фаннинг тараққиётига асос бўлган омиллар нима? Органик химиянинг айрим соҳалари қайси йўналишда ва қандай тараққий этмоқда?

Органик химия тарихи инсоният тарихи билан, яъни эҳтиёжлар вужудга келиши, саноатнинг янги соҳалари пайдо бўлиши билан чамбарчас боғлиқ. Спиртлар ва сирка кислота энг содда саноатнинг маҳсулотларидир. Бизгача ҳодисаларнинг ўрганиш, шу саноат маҳсулотларидан фойдаланиш ҳисобига қўлга киритилган фойдали моддалардир. Сунъий равишда табиатдаги учун ярим материал бердик. Ёғ ва совун ишлаб чиқариш саноат «алифатик[1] қаторга киритилган органик бирикмалар химиясини тараққий эттириш учун туртки бўлди.

Ёритувчи газ ва кокс олиш учун тошкўмирни қуруқ ҳайдаш усулининг саноатда кенг қўлланилиши бу саноатнинг асосий (газлар) ва қўшимча маҳсулотларини ўрганиш зарурлигини туғдирди. 1825 йилда Фарадей ёритувчи газдан газ қувурларида суюқликка айланиб қолган бензолни ажратиб олди. Ҳозирлар кўп миқдорда ишлаб чиқилган тошкўмир смоласидан фойдаланиш проблемаси билан шуғулланишга жалб бўлдилар. Тошкўмир смоласи ҳайдалганда бензолдан ташқари, кўп ароматик углеводородлар: толуол, нафталин, антрацен, турли фенолар ва бошқа маҳсулотлар ажратиб олинади. Смоланинг қолдиғи қайта ишлаб, нитробирикмалар, аминлар ва бошқа бирикмалар олинади. Улар сунъий бўёқлар («анилин» бўёқлари), шунингдек моддалар сифатида ишлатилади. Кўмирни қайта ишлаш маҳсулотларидан фойдаланадиган қудратли саноат корхоналари вужудга келди.

Саноатнинг тараққий этиши сабабли амалий эҳтиёжлари ҳеч ҳал этиш зарурати чуқур назарий билимларни талаб қилди. «Ҳеч нарсадан кўра амалиёт яхши йўл»,— бу мантиқсиз ибора органик химияга жуда яхши қўлланишга бўлади.

Ҳозирги вақтимиз назариялашнинг бўлмаган ва тараққ-

[1] Шундай грекчадан бўлганлар биринчи, алифатик (грекча «алейфар» ёғ бўлади) бирикмалар дейилади.

қисқа бир неча асрлар ичида кимёгарларнинг зўр қизиқишларини талаб қилди. Бу иккала ҳолда ҳам кимёвий процессларни тушуниш, назарий равишда синтез қилиш, ҳали олинмаган моддаларни ва усулларнинг амалда ишлатилишини олдиндан айтиб бериш учун ишончли асос бўлди.

Органик кимёнинг бирор соҳасининг назарий жиҳатдан тараққий этиши амалий аҳамияти билан тенгбаҳодир. Углеводородлар ва, айниқса, органик катализ соҳасидаги тадқиқотларнинг тараққиёти кўп даражада жатер ёқилғисига саноатнинг талаблари билан боғлиқ. Бўёқ ва дорилар моддаларнинг янги қимматли хиллари топилиши уз навбатида, гетероциклик бирикмалар кимёси тараққиётини жуда тезлаштирди. Кимё саноатининг сунъий тола, синтетик каучук, пластмассалар олиш каби соҳалари кейинги 40—50 йил ичида вужудга келди ва жуда тараққий этди, шу билан бирга юқори молекулали органик бирикмалар кимёси ҳам пайдо бўлди ва тараққий этмоқда.

Бўлажак ҳуқувшунос-кимёгар ёки механик иморат қурилишдан, ёки бирор барча ишлаб олдин қурилиш материалларининг хоссаларини ва механика асосларини ўрганиши керак бўлганидек, кимёгар — органик моддаларнинг кимиявий молекулаларини ҳуқувшунослар ҳам дастлаб оддий мисолларда органик бирикмаларнинг хоссалари ва уларнинг кимиявий ўзгаришларини бошқарувчи қонунларини ўрганишлари лозим.

II. ОРГАНИК МОДДАЛАР БИЛАН ИШЛАШ

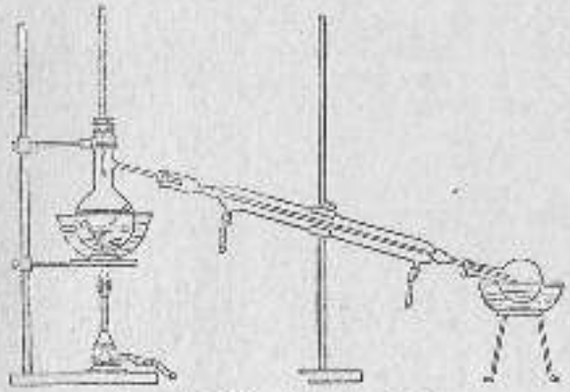
3. Органик моддаларни ажратиб олиш ва тозалаш. Органик моддаларни анализ қилиш ва текширишдан олдин соф ҳолда олиш керак. Табиий моддалардан ёки реакция маҳсулотларидан органик бирикмалар ажратиб олиш ва тозалашнинг асосий усуллари: ҳайдаш, эритувчиларда эритиб олиш (экстракция), кристаллга тушириш ва фильтрлашдир.

Ҳайдаш органик моддаларни тозалашнинг жуда кенг тарқалган усулидир.

Бирор суюқликни ҳайдаш учун у ён томонида шлангка найчаси бор, юмалоқ тубли колбага солинади (1-расм). Термометр колбага симобли жойи унинг ён томонидаги найчасидан бир оз пастроқ турадиган қилиб ўрнатилади, совитгичга эса тагидан юқорига қараб (қарши оқим принципида) совуқ сув юборилади. Суюқлик солинган колбанинг ичига бир учи капиллярланган капиллар пичоқ найчалар солинади. Капиллярлардаги ҳаво буғ ҳосил бўлишини осонлаштиради ва суюқлик бир меъёрда қайнайди. Капиллар найчалар ўрнига ғовакроқ шаклли майда тошак материаллар ишлатиш мумкин.

Қайнаш температураси жиҳатидан бир-биридан катта фарқ қиладиган моддалар аралашмасини ҳайдаш бўйича бошқа бир-биридан ажратиш ва аралашманинг таркибий қисмларини тоза-роқ соф ҳолда олиш мумкин.

Қайнаш нуқталари бир-бирига яқин бўлган моддалар аралашмасини ҳайдашда дефлегматор ёки ректификацион колонналаридан фойдаланиш анча фойдалидир. Оддий ректификацион колонналари ичига чўчоқлар ёки калта металл спираллар билан тўлдирилган шиша найчалардир. Ҳозирги вақтда қайнаш температуралари бир-биридан 1—2° гина фарқ қиладиган суюқликлар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш имконини берувчи ректификация колонналари бор.



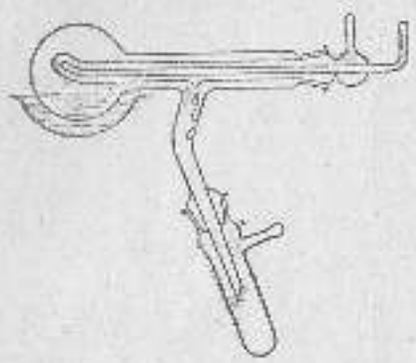
1-расм. Ҳайдаш учун асбоб.

Баъзи моддалар одатдаги босимда ҳайдалганда парчаланиб кетади, шунинг учун улар паст босим остида ҳайдалади. Босим қанчалик кам бўлса, модда шунчалик паст температурада қайнайди. Масалан, босим 760 дан 10—15 мм симоб устунигача камайтирилганда (бундай вакуум сув насослари ёрдамида ҳосил қилинади) қайнаш температураси, тахминан, 100° С дан 40° С гача пасаяди.

Камайтирилган босим остида ҳайдашнинг бир хил *молекулар ҳайдашдир*. Бундай ҳайдаш 0,001 *мм* симоб устунидан юқори бўлмаган босимда олиб борилади. Молекулар ҳайдаш учун суюқликда модданинг молекулалари орасидаги қайтмайдиган асбоб (2-расм) дан фойдаланилади, чунки бунда қиздирилайётган ва совийётган

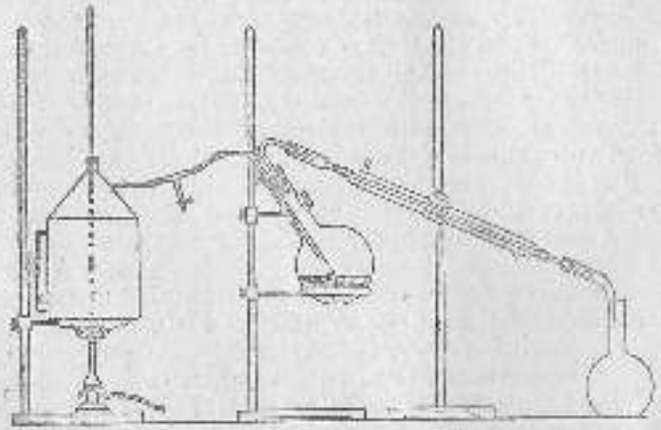
юза ораларидаги масофа жуда қисқа бўлади. Шу сабабли бу асбобда триглицеридлар (161-бетга қаранг) ва бензин шакарларини қайдаш мумкин бўлади.

Сувда кам эрийдиган ва 100°С атрофида етарли буғ эластиклигига эга бўлган моддаларни ажратиш учун улар сув буғи билан *қайдаладилар*. Қайдаш учун керак бўладиган сув буғи, одатда, буғ ҳосил қилувчи алоҳида қозонхонада олинади ва таркибида ажратиладиган модда бўлган аралашма солинган колбага пайчалар орқали юборилади; қайдалганда буғлар аралашмаси совитгичда конденсацияланади ва йиғгичга йиғилади. Сув буғи билан қайдаш асбоби 3-расмда кўрсатилган. Сув буғи билан қайдаш орқали кўпгина моддаларни аралашмаларидан ажратиш ва тозалаш мумкин.



2-расм. Қайдаш колбасидаги ясалган ва молекулалар қайнатда фойдаланиладиган асбоб.

Қайдаш усули кимё саноатининг кўпгина соҳаларида кенг қўлланилади. Масалан, спирт заводларида бижғиш процесси натижасида спиртлар аралашмаси ҳосил бўлади. Аралашма ректификация колонналарида таркибий қисмларга ажратилиб, етилган спиртлар, яъни этил спирт олинади; қолган «сивуха» мойлари (спирт олишда ҳосил бўладиган мойлар) аралашмаси яна ректификация қилинади ва ундан пропил, изобутил, изоамил спиртлар ажратиб олинади. Нефтни қайта ишлаш заводларида нефтни қайдаб, турли бензин фракциялари ва қайноқ суюқ моддалар: лигроин, керосин, солярь мойлар ва битумлар олинади.



3-расм. Сув буғи билан қайдаш учун ишлатиладиган асбоб.

Учувчан ва суви билан аралашмайдиган эритувчилар, масалан эфир, петролей эфир, хлороформ, углерод сульфид ва бошқалар ёрдамида моддаларни *ажратиб олиш (экстракция қилиш)* моддаларни тозалашнинг лабораторияда ва саноатда кенг тарқалган усулидир. Лаборатория практикасида ва ишлаб чиқаришда тажрибада экстракция ёрдамида ўсимликлардан эфир мойлари, алкалоидлар, замбуруғлардан турли антибиотиклар ажратиб олинади. Лабораторияда моддалар қуйидагича ажратиб олинади. Ажратиш воронкасига модданинг сувдаги эритмаси солинади, сўнгра унга аритувчи, масалан, эфир қўшилади ва воронканинг оғзи шиша пробка билан бекитилиб, қаттиқ чайқатилади. Бунда модда эфирда қисман эриб, сувдан ажралади. Воронкадаги суюқлик тиндирилса, икки қават ҳосил бўлади. Шундан сўнг воронка оғзидаги пробка олинади ва пастки қават (сув) жўмрак орқали, юқориги қават (эфир) эса воронка оғзидан бирор идишга қуйиб олинади.

Қуйиб олинган сув эфир билан яна ишланади. Агар модда эфирда яхши, сувда ёмон эрийдиган бўлса, бу ишни бир неча марта такрорлаб, модданинг дастлабки ҳаммасини эритмадан ажратиб олиш мумкин. Эфирли экстрактларнинг ҳаммаси бир жойга тўпланади ва поташ, ўювчи калий, суюқлантирилган кальций хлорид, қиздириб сувсизлантирилган натрий сульфат ёки магний сульфат қўшилиб қуритилади. Қуритилган эритма фильтрланади. Идишдаги эритмани қайлаб тузган сув ҳаммомига қўйиб эфир буғлатиб юборилади, қолган модда эса қайдаш ёки кристаллга тушириш йўли билан тозаланади. Қаттиқ моддалар Сокслет аппаратида экстракция қилинади (4-расм).

Лабораторияда ҳосилалари жиҳатдан бир-бирига яқин бўлган органик моддаларнинг мураккаб аралашмаларини иккита эритувчи билан фракциялаб экстракция қилиш усули кўп қўлланилмоқда. Бу жиҳатдан фойдаланиладиган асбоблар, одатда, автоматик равишда ишлайди.

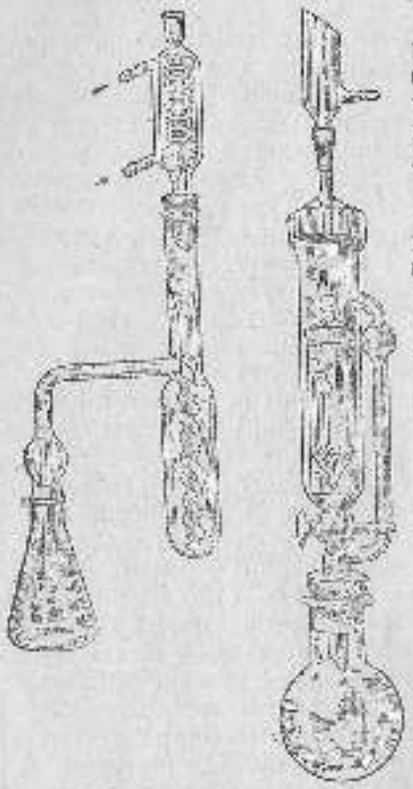
Кристаллга тушириш ва фильтрлаш. Икки ёки ундан ортиқ қаттиқ модда эриган қайноқ эритма совитилса, эритма айни температурада қайси моддага ўта тўйинган бўлса, ўша модда кристаллга тушади. Ажралиб чиққан кристаллар фильтрлаб олинади. Химия лабораторияларида фильтрлаш учун, кўпинча, текис-текис тўсиқли шиша ёки чинни воронкалардан фойдаланилади. Бу тўсиққа доира шаклидаги фильтр қоғоз қўйилади.

Воронка сўриш склянкасининг бўйнига пробка билан ўрнатилади (5-расм).

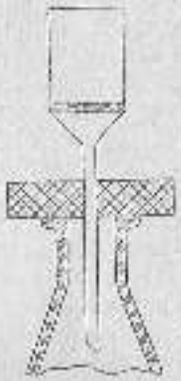
Идиш сув насосига уланади. Насос ишлаганда идиш ичидаги ҳаво сийраклантирилади ва фильтрлаш тезлашади.

Ҳозирги вақтда тўқималар эритмадан ажратиш учун, айниқса ҳажмлари кичик эритмалар ҳамда жуда хайда чўкмалар билан ишлаганда центрифуга ва ультрацентрифугалардан фойдаланилади.

4. Физикавий константаларни аниқлаш. Ҳар бир тоза модда маълум физикавий константалар билан характерланади. Улар моддани идентификация қилиш, яъни ушбу маълум модда билан бир хиллигини аниқлаш учун хизмат



4-расм. Сўриш аппаратлари.



5-расм. Сўриш воронкасининг қилиб олиш бўлакчаси.

қилади. Шу билан бирга, бирор физик константанинг ҳодда бир неча харта тегишлилигида ҳам ўзгармай қолиши, кўп ҳолларда бу модда тоза ҳолда олинганлигини кўрсатиши бўлиши мумкин.

Органик моддаларнинг физикавий константаларидан, кўпинча, суюқланиш ва қайнаш температуралари, солиштирма оғирлиги ва синдириш кўрсаткичи аниқланади.

Суюқланиш температураси. Моддани суюқланиш температурасини аниқлаш учун унинг қуруқ қилиб майдаланган, бир учи икки шарларига, диаметри 1—1,5 мм ли капиллар найчага солинади;

қуруқ қатламининг баландлиги 2 мм га бўлади. Капиллар термометрга (масалан, бир томчи сульфат кислота ёрдамида) синдирилади; бунда модда термометрнинг симобли қисмига иккинчи турши лозим. Термометр $\frac{1}{3}$ қисмигача концентрланган сульфат кислота (қайнаш температураси 350°С) тўлдирилган асбобга (6-расм) ҳаво ўтиб турадиган ўйиқ бир пробка орқали туширилади. Асбоб аста-секин қиздирилади ва модда суюқланиш бошланган температура белгилаб олинади. Агар модда таркибида қўшимча бўлмаса, у жуда кичик температура оралиғида (0,5—1°С), яъни бирдан суюқланиб кетади. Оз миқдордаги қўшимча ҳам моддани суюқланиш температурасини анча пасайтириб юборади; бундан ташқари, ҳолда соф эмас, балки маълум температуралар оралиғида суюқланади. Атмосфера босимининг ўзгаришн суюқланиш температурасига унча таъсир этмайди.

Қайнаш температураси. Моддаларнинг ҳайдаш йўли билан тозаланиш бир вақтнинг ўзида қайнаш температураси ҳам аниқланади. Агар суюқликлар аралашмаси бўлса, қайнаш вақтида суюқликнинг ҳайдаш температураси, кўп ҳолларда, бутунлай кўтарилиб кетади. Агар тоза модда ҳайдалаётган бўлса ҳайдаш вақтида термометр деярли бир хил температурани кўрсатиб туради. Атмосфера босимининг ўзгариши моддани қайнаш температурасига сезиларли даражада (оз ҳолларда 2—3°С) таъсир қилади. Шунинг учун қайнаш вақтидаги атмосфера босимини кўрсатиш лозим; агар бундай кўрсаткич бўлмаса, қайнаш температураси доимий атмосфера босимида (760 мм сим. уст.) аниқланган бўлади.



6-расм. Суюқланиш температурасини аниқлашга оид асбоб.

Моддаларнинг қайнаш температурасини Сивочобой усули билан аниқлаш учун бир томчи суюқлик етарлидир. Бунда суюқлик пастки учи ҳошиясимон ингичка пайчага (диаметри 2 мм атрофида) солинади ва ушбу пайчага юқоридан учи ёпиқлиги бекитилган жуда ингичка капиллар тушириларди. Суюқлик солинган пайча суюқланиш температурасини аниқлаш асбобининг термометрига 7-расмда кўрсатилгандек қилиб ўрнатилади. Сўнгра асбобнинг юқориси аста-секин қиздирилади. Капиллардан узлуксиз равишда пуфакчалар эриб боргандан сўнг қайнаш аниқланган ҳисобланади. Шундан кейин қиздириш тўхтатилади ва суфакчалар бирданига чиқиб қолган вақтдаги температура белгилаб олинади. Ана шу температура айни суюқликнинг қайнаш температураси бўлади.

Зичлик. Нисбий зичлик. Суюқ моддаларни зичлигига қараб характерлаш қулай. Зичлик жисм массасининг ҳажмига нисбати билан аниқланади: $\rho = \frac{m}{V}$, бунда m — масса, турли ҳисобитда, V — ҳажм $см^3$ ҳисобида; 0,01 г тача аниқлик билан ўлчанганда ҳажм $мл$ да ифодаланиши мумкин.

Амалда моддалар кўпинча, ечимий зичлиги маълум бўлган моддага нисбатан ўлчанади. Нисбий зичлик суюқликнинг сув зичлигига нисбати билан ифодаланади. Нисбий зичлик сиқиш (пикнометр усули) — 6 *мл* ли пикнометр ёрдамида аниқланади (3-расм). Дастлаб пикнометрга сиқилиши керак бўлган суюқлик солинади. Бунинг учун тарозида тортиб олинган пикнометр ингичка найчали воронка орқали суюқлик билан тўлдирилади ва температураси 20°С бўлган сувли идишга 20—30 минут солиб қўйилади. Сўнгра пикнометр фильтр қоғоз билан артилиб, тарозида тортилади. Пикнометрдаги тажрибаланаётган суюқликнинг оғирлиги ҳам худди шу йўл билан аниқланади. Суюқлик оғирлигининг шу ҳажмдаги сув оғирлиги нисбати айни суюқликнинг 20°С даги солиштирма оғирлиги d_4^{20} кўрсатади.



3-расм. Пикнометрлар.



4-расм. Пикнометр.

Одатда, моддаларнинг нисбий зичлиги 4°С даги сувнинг оғирлигига нисбатан ҳисобланиб қабул қилинган бўлиб, у тахминан 1 $г/см^3$ га тенг. Сувнинг 20°С даги зичлиги 0,9982 $г/см^3$ га тенг бўлгани учун нисбий зичлик қуйидаги формула билан топилади:

$$d_4^{20} = \frac{m}{v} \cdot 0{,}9982$$

бунда m — пикнометрдаги модданинг 20°С даги оғирлиги;
v — худди шунча ҳажм сувнинг айни температурадаги (20°С) оғирлиги.

Лабораторияда ва техникада суюқликларнинг зичлигини аниқлаш учун ареометр ва спиртометрлардан фойдаланилади.

3. **Органик моддаларнинг таркиби. Сифат анализи. Органик моддалар** таркибига, углероддан ташқари, кўпинча, водород, кислород ва азот киради; бу тўртала элемент *органогенлар* деб аталган. Органик модда молекуласига органогенлардан бошқа элементлар ҳам кириши мумкин.

Кўпгина оқсил моддалар таркибида олтингугурт бўлади; сутдаги казеин таркибида фосфор, қон гемоглобинида темир, хлорофилида магний элементлари бор. Таркибида галоидлар бўлган органик бирикмалар ҳар хил синтезларда кенг ишлатилади.

Элемент-органик бирикмалар жуда қизиқарли ва ўзига хос группани ташкил этади. Уларнинг молекулаларида турли элементлар, масалан, углерод билан бевосита боғланган металл атомлари бўлади.

Углерод ва водородни аниқлаш. Турли органик бирикмалар таркибида углерод борлигини катта-кичик қиздиришда ҳолда кўмирга айланишидан билиш мумкин. Пробиркада органик модда билан бирор оксидловчи, масалан, мис (II)-оксид билан аралаштириб қиздирилса, шу модда таркибида углерод ва водород борлигини аниқлашнинг умумий усулидир. Бунда органик модда таркибидаги углерод оксидланиб, карбонат ангидрид CO_2 га, водород эса сувга айланади:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 12CuO = 6CO_2 + 6H_2O + 12Cu$$

Ажралиб чиқаётган газ янги тайёрланган оҳакли сув солинган пробиркага юборилади. Пробирка тубида сувда эримайдиган оқ тусли — кальций карбонат $CaCO_3$ ҳосил бўлиши ажралиб чиқаётган газ карбонат ангидрид эканлигини билдиради. Озроқ суюқ мис сульфат ($CuSO_4$) (уни оқ порошок ҳолида олиш учун мис купоросининг кўк кристалларини қиздирилади) солинган қуруқ пробиркага газ юборилса, ўзи билан ёпиш маҳсулотлари орасидаги сувни олиб кетади. Суюқ мис сульфат сувни тезда ўзига бириктиради ва яна мис купоросининг кўк кристалларини ҳосил қилади:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Азотни аниқлаш. Азотни аниқлаш учун озроқ органик модда калий ёки натрий хлорид билан қаттиқ қиздирилади. Бунда калий (ёки натрий) органик модда таркибидаги бир қисм углерод ва азот билан бирикиб, калий цианид KCN (ёки натрий цианид NaCN) ҳосил қилади. Ҳосил бўлган масса сувда эритилади ва унга икки валентли темир тузларининг эритмаси, масалан, темир купороси $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ва уч валентли темир бирикмасининг (темир хлорид $FeCl_3$) эритмаси қўшилади. Кислота қўшилгандан сўнг берлин лазурининг тўқ кўк чўкмаси ҳосил бўлади.

Лазурнинг ҳосил бўлиш қуйидаги реакцияларга асосланган. Дастлаб темир купороси ҳажда калий цианид ўртасида ал-

Фундаментальная
DENOV TADBIRKORLIK VA PEDAGOGIKA INSTITUTI ARM № 13282

мишмиш реакциясини беради, натижада темир циани $Fe(CN)_2$ ва калий сульфат K_2SO_4 ҳосил бўлади:

$$2KCN+FeSO_4=Fe(CN)_2+K_2SO_4$$

Ҳосил бўлган темир цианид қолган калий цианид билан реакцияга киришиб, калий ферроцианид $K_4Fe(CN)_6$ ни беради. Бу эса темир хлорид билан реакцияга киришиб, кўк рангли бирикма — берлин лазури ни ҳосил қилади:

$$4FeCl_3+3K_4Fe(CN)_6=Fe_4[Fe(CN)_6]_3+12KCl$$
берлин лазури

Модда таркибида азот кўп бўлса, берлин лазури пўлатга тушади, агар азот оз бўлса, модда фақат кўк-яшил рангга киради.

Олтингугуртни аниқлаш. Олтингугуртни аниқлаш учун органик модда, худди азотни аниқлагандек, натрий металли билан қиздирилади. Бунда натрий олтингугурт билан бирикиб, натрий сульфид ҳосил қилади. Ҳосил бўлган сариқ суюқ эритилади ва эритмага кўргошин нитрат $Pb(NO_3)_2$ ёки натрий нитропруссид $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ эритмаси қўшилади.

Кўргошин нитрат натрий сульфид билан реакцияга киришиб, қора рангли чўкма PbS ни беради:

$$Pb(NO_3)_2+Na_2S=2NaNO_3+PbS$$

Натрий нитропруссид натрий сульфид билан реакцияга киришиб, қизғиш-бинафша ранг ҳосил қилади.

Галогенларни аниқлаш. Галогенларни Бейльштейн усули билан аниқлаш асос. Бунинг учун органик модда мис (II)-оксид билан горелка аланғасида қиздирилади. Мис (II)-оксидининг кислороди органик модда таркибидаги углерод ва водородни оксидлаб, карбонат ангидрид ва сувга айлантиради; мис эса галоген билан бирикади. Масалан, хлороформ $CHCl_3$ билан бу реакциялар қуйидагича бориши мумкин:

$$2CHCl_3+5CuO=5CuCl_2+2CO_2+H_2O$$

Ҳосил бўлган мис хлорид горелка аланғасида учиб, алангани яшил рангга бўяйди. Яшил рангнинг пайдо бўлиши органик бирикмада галоген борлигини кўрсатади.

Степанов усулида галогенни аниқлаш учун текширилаётган модда мис тўғрисининг эритмаси натрий металли билан қиздирилади. Натрий спиртнинг гидроксил группасининг водородини ажратиб чиқаради. Бу водород ажралиб чиқиш вақтида галоид атомларини ажратиб, ионли шаклга айлантиради:

$$C_2H_5OH+Na=C_2H_5ONa+H$$
$$CHCl_3+6H=3HCl+CH_4$$
$$C_2H_5ONa+HCl=C_2H_5OH+NaCl$$ ва ҳоказо.

Реакция тугагандан сўнг эритма сув билан суюлтирилади, унга нитрат кислота ва кўкуш нитрат эритмаси қўшилади. Бунда кумушнинг галоидли тузи — ўзига хос шиқ чўкма ҳосил бўлади.

$$HCl+AgNO_3=AgCl+HNO_3$$

Кислородни аниқлаш. Углерод, водород, азот, олтингугурт ва галогенларни аниқлаш унчалик қийин эмас. Кислородни аниқлаш анчагина мураккаб бўлиб, кўпинча, унинг бирлик тўғрисида миқдорий анализ натижалари асосида фикр юритилади.

Масалан, миқдорий анализ натижасида бирор модда таркибида 58,5% углерод, 4,1% водород ва 11,4% азот борлиги ҳамда бошқа элемент йўқлиги аниқланса, 100% та етмай қолган миқдор кислород ҳисобланади.

Бизнинг мисолимизда:

$$58,5+4,1+11,4=74\%$$

демак, бу моддада таркибида $100-74=26\%$ кислород бор.

Шундай қилиб, органик бирикма таркибидаги айрим элементларни аниқлаш унчалик бу бирикмани ёндириш, оксидлаш, натрий металли билан қиздиришга оргсак ҳам анча углерод, водород, азот ва бошқа элементлар сифат томонидан аниқлаш учун қулай бўлган оддий моддаларга айланади.

6. **Миқдорий анализ.** Органик модда таркибидаги айрим элементларнинг миқдорини аниқлаш элементар анализ деб аталади. Асосий органогенлар — C, H, N, O ни аниқлаш учун кўпинча, маълум миқдорда тортиб олинган модда эритиб дейлик бўлган ишқа ёки хлорид кайда ёндирилади. Макроанализда ўлчаш учун 0,15—2 г, микроанализда эса 2—5 мг модда олинади. Микроанализларда кам миқдордаги модда билан ишлаш ва анализларни анчагина тез ўтказиш кўпгина бўлади. Элементар анализ қилинадиган асбоблар ва керакли ҳисоблаш органик химиядан алоҳида қўлланмаларда берилган. Шунинг учун бу ерда биз бирор элементни аниқлаш принципи тўғрисидагина қисқача тўхталиб ўтамиз.

Углерод ва водородни аниқлаш. Анализ тортиб олинган органик модда мис (II)-оксид билан қиздирилганда (кислород этишмаганда) карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади. Сув С- ёки P- ангидрид кальций хлорид ёки магний перхлоратда $Mg(ClO_4)_2$ (перхлатон) ютилади; бу ҳолларда сувни жуда тез боғлаб олади. Карбонат ангидрид эса ишқорларда ўзини калийнинг қуюқ эритмасига ютилади, бунда шундай реакция бўлади:

$$2KOH+CO_2=K_2CO_3+H_2O$$

U-симон найча тажрибадан олдин ва кейин тарозида тортилиб, ҳосил бўлган сувнинг миқдори топилади. Калий-аппарат вазнининг ортиши карбонат ангидрид миқдорини кўрсатади. Бу натижаларга қараб, текширилаётган моддадаги углерод ва водороднинг процент миқдорини аниқлаш мумкин.

Азотни аниқлаш. Органик модда таркибидаги азотни турли усуллар билан аниқлаш мумкин. Тарозида тортиб олинган модда Дюма усули билан мис (II)-оксид солинган найчада карбонат ангидрид оқимида ёндирилади. Азот бунда элементар ҳолда (N_2) ажралиб чиқади ва оксидланишидан ҳосил бўлган (H_2O ва CO_2) ўзини калийнинг қуюқ эритмаси солинган асбобга (азотометрга) ўтказилади. Ундаги калий сув ва карбонат ангидрид(и)ни ютиб қолади. Азот эса ўз ҳажми бўйича аниқланади.

Кьельдаль усули кўпроқ қўлланилади. Бунда тарозида тортиб олинган модда кучли сульфат кислота билан қайнатилади; кислота ҳолдаги даставвал кўмирга айлантиради ва сўнгра ёндиради, ўзи эса қисман SO_2 га қайтади. Азот аммоний сульфатга айланади. Оксидлаш процесси тугагандан сўнг эритма кўп миқдор билан ишқорланади. Ажралиб чиқаётган аммиак маълум концентрациядаги хлорид ёки сульфат кислота эритмасига ютдирилади.

Кислородни аниқлаш. Юқорида айтиб ўтилганидек, кислород «қолдиқ» бўйича аниқланади. Аммо кислородни «тўғри» аниқлаш усуллари ҳам таклиф қилинган. М. О. Корицкий ишлаб чиққан усулда тарозида тортиб олинган модда кварц найча ичида азот оқимида қиздирилади. Парчаланиш маҳсулотлари қизиб қизарган кўмир устидан ўтказилади, бунда ҳамма кислород углерод (II)-оксидга айланади. V ваз (V)-оксид ёрдамида миқдорий жиҳатдан аниқланади. Бу аниқлаш 130°С да олиб борилган бод (V)-оксиднинг углерод (II)-оксид билан қайтарилишига асосланган.

$$I_2O_5+5CO=5CO_2+I_2$$

Йод тиосульфат билан титрлаб аниқланади.

Галогенлар ва олтингугурт(ни) аниқлаш. Тарозида тортиб олинган модда қаттиқ деворлик, оғзи капиллярлик шиша найча ичида солинадиган оғирлиги 1,5 га тенг бўлган оддий кислота билан қуқуни нитрат эритмасида қиздирилади. Нитрат кислота органик модда таркибидаги углерод ва водородни оксидлаб карбонат ангидрид ҳамда сув ҳосил қилади, галоид эса ёмон эрувчи чўкма (AgCl, AgBr, AgJ) ҳолида ажралиб чиқади. Чўкма фильтрланади, ювилади, қуритилади ва тарозида тортилади.

Олтингугурт ҳам галогенларга ўхшаб аниқланади, бунда фақат қуқуни нитрат қўшилмайди. Олтингугурт бром эритмасида оson оксидланади, шунинг учун модлага тоза калий бромиднинг бир неча кристалл қўшилади. Нитрат кислота олтингугуртни сульфат кислотагача оксидлайди; ундан барий хлорид қўшилиб, барий сульфат ҳолида тўқтирилади. Барий сульфат чўкмаси фильтрланади, ювилади, 500°С да қиздирилади ва тарозида тортилади. Галоид ҳамда олтингугуртни аниқлашнинг бу усулини Карпус таклиф этган.

7. **Модданинг энг оддий формуласини аниқлаш.** Миқдорий анализ модданинг процент таркибини кўрсатади. Моддада турли элементларнинг процент миқдори маълум бўлса, модда таркиби(ни) процентларда эмас, балки атом бирликларда қандай ифодалаш, яъни унинг химиявий формуласини қандай тузиш мумкин?

Анализ натижасида бир модданинг таркибида 79,20% углерод, 15,07% кислород, 5,73% водород борлиги аниқланган, яъни углерод, кислород ва водороднинг миқдори 79,20:15,07:5,73 каби нисбатда деб фараз қилайлик.

Модданинг энг оддий формуласини тузиш учун молекуласига кирган турли элемент атомларининг миқдорини кўрсатувчи сонлар нисбатини билиш керак. Бу нисбатни топиш учун элементларнинг процент миқдорини ифодаловчи сонларни атом оғирликларига бўлиш керак, чунки элементларнинг атом оғирлиги қанча катта бўлса, топилган процент миқдорига шунча кам атом тўғри келади. Углероднинг атом оғирлиги 12, кислороднiki 16, водороднiki 1,01 (яхлитланган) бўлгани учун қуйидаги сонлар чиқади.

$$\frac{79,20}{12}=6,6 \qquad \frac{15,07}{16}=0,942 \qquad \frac{5,73}{1,01}=5,67$$

Демак 0,942 кислород атомига 5,67 водород ва 6,6 углерод атоми тўғри келади. Аммо модда молекуласида атомлар каср сонда бўлмайди. Шунинг учун 0,942 кислород атомига эмас, балки 1 кислород атомига қанча атом углерод ва водород тўғри келишини топамиз. Бунинг учун юқоридаги сонларни 0,942 га тақсимлаб топамиз[1]:

$$\frac{6,6}{0,942}=7 \text{ (углерод атомлари сони)}$$

$$\frac{5,67}{0,942}=6 \text{ (водород атомлари сони)}$$

$$\frac{0,942}{0,942}=1 \text{ (кислород атомлари сони)}$$

[1] Атомлар миқдорини кўрсатувчи сонларнинг энг кичигида бўлиши тегишли. Бизнинг мисолимизда энг кичик сон кислород атомлари миқдорини кўрсатувчи сондир.

Демак, моддаанинг молекуласида кислороднинг 1 атомига углероднинг 7 атоми ва водороднинг 6 атоми тўғри келади. бу моддаанинг таркибини C_7H_6O формула ифодалаш кумкин.

8. Молекулар оғирликни аниқлаш. Бир модда молекуласида кислороднинг 1 атомига углероднинг 7 ва водороднинг 6 атоми тўғри келишини, яъни унинг таркибини C_7H_6O формула билан ифодалаш мураккаблигини тенглик. Аммо $C_{14}H_{12}O_2$, $C_{28}H_{24}O_4$, $C_{21}H_{18}O_3$ каби моддалар молекулаларида ҳам 1 атом кислородга 6 атом водород ва 7 атом углерод тўғри келади; бу моддалар бир хил процент таркибга эга. Демак, C_7H_6O биз эълолга олган модда учун биргина формула бўлмай, балки бошқа формулалар ҳам бўлиши мумкин экан, аммо бу ҳаммасидан оддий формула ҳисобланади. Бу формулаларнинг қайси бири айни моддаанинг ҳақиқий формуласи эканлигини топиш учун моддаанинг молекуляр оғирлигини аниқлаш керак. Углероднинг атом оғирлиги 12, кислороднинг 16, водороднинг 1 бўлгани учун C_7H_6O формулага моддаанинг молекуляр оғирлиги 106 ($12\times7+6+16$), $C_{14}H_{12}O_2$ икки эса 212 га тенг бўлади, ва ҳоказо.

Авогадро қонунига биноан, молекуляр оғирлик водород *йўлича* газнинг (ёки бугнинг) зичлигини икки марта кўпайтириб топилади: $M=2d$.

Биз олган мисолда водородга нисбатан зичлик 53 га тенг бўлса, молекуляр оғирлик 106 ва моддаанинг формуласи C_7H_6O бўлади; агар газнинг водородга нисбатан зичлиги 106 бўлса, молекуляр оғирлик 212, моддаанинг формуласи $C_{14}H_{12}O_2$ бўлади ва ҳоказо.

Агар модда бутун айланмаса, унинг молекуляр оғирлигини эритувчида эритманинг қайнаш температурасининг ошиши ёки қотиш температурасининг пасайишига қараб аниқланади.

Шундай қилиб, элементлар атоми ва молекулар оғирлигини аниқлаш фақат умумий «молекулярр» формулани тузишга имкон беради. Кўпчилик тоза органик моддалар устя химиявий анализ шу билан тугайди. Органик химияда бегта молекуляр формулага доимо ҳаммадан аввал физик ва химиявий хоссаларга эга бир хил бўлган бир неча модда («изомерлар») тўғри келади. Бу моддаларнинг молекулалари бир-биридан атомларининг бирикиш тартиби билан фарқ қилади: улар турли «химиявий тузилиш»га эга бўлади. Химиявий тузилиш нима ва уни аниқлаш усуллари қандайлигини кўйидаги бўлимдан билиб оламиз.

III. ХИМИЯВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

9. Радикаллар ҳамда типлар назарияси. Қозон университетининг профессори Александр Михайлович Бутлеров 1861 йилда органик бирикмаларнинг химиявий тузилиши назариясининг асосий қоидаларини биринчи бўлиб баён қилди. А. М. Бутлеров кашф этган химиявий тузилиш назариясининг аҳамиятини билиб олиш учун бу назария пайдо бўлмасдан олдинги даврдаги органик химиянинг назарий тушунчалари билан танишиб чиқиш лозим.

Органик химиянинг дастлабки назариялларидан бири Берцелиуснинг *электрохимиявий дуалистик* ҳақидаги таълимоти (1820—1840) бўлган. Берцелиус турли элемент зарядлари ёки бўлган зарралар бир-бирига қандай тортилса, химиявий бирикмаларда атомлар ҳам худди шундай тортилиб туради деб тушунтирган. Мураккаб моддаанинг молекуласи қарама-қарши зарядли икки қисмдан иборат. Бундай ҳарат туз, кислота ва асослар электролизини кузатиш натижасида пайдо бўлган. Кислород энг электроманфий, ишқорий металл атомлари эса энг электромусбат элемент деб ҳисобланган. Олтингугурт кислород билан бирикиб, манфий зарядли кўп молекула — сульфат ангидрид SO_3 ҳосил қилади. Металл оксидларида — натрий ва калий оксидларида — мусбат зарядлар кўп. Бундан натрий сульфат $(Na^+O)\text{-}(SO_4^-)$ тузидаги молекулалар деган натижа келиб чиққан.

Бу туз эритмасига доимий электр тоқи юборилса, у ўзини ишқор ва сульфат кислотага парчаланади, чунки Na_2O зарраси мусбат зарядли бўлгани учун манфий зарядли катодга, (SO_4) эса анодга қараб йўналади.

Кўпчилик органик бирикмалар эритмаси электр токини ўтказмайди. Шунинг учун улар тузилишини электрохимиявий дуализм кўкуни назаридан тушунтириш катта қийинчиликларга дуч келди. Аммо Берцелиус ҳар бир органик бирикма, оддий тузлар каби, турли зарядга эга бўлган мураккаб радикаллардан тузилган деб қатъий туриб олди. Бундай органик мураккаб радикаллар калций оксид, сульфат ангидрид SO_3 ва бошқалар каби эркин ҳолатда бўлиши мумкин.

Бундай мураккаб радикалларни қидириш, ўрганиш ва ажратиб олиш органик химиянинг муҳим илмий вазифаларидан бири ҳисобланган.

Органик бирикмаларнинг ўрганиб борилиши билан жуда кўп кузатишларни радикалларини бу назарияси жуғтлаш имкониятидан тушунтириб бўлмай қолди. Унинг ўрнига Жерар[1] — Лоранинг

[1] Франция олими Шарль Жерар (Ch. Gerhardt) (1816—1856) Страсбургда туғилиб, шу ерда ишлаган. Бу олим А. Лоран (1807—1853) билан бирга унитар назарияси, типлар назарияси, органик бирикмаларни систематикасини тузиб чиқди. Унинг температурасат жадвалида кислоталарнинг ярмида аниқлаган, эквивалент бирор радикалга алмашган элементлар (фосфонилид, ацетонилид, бензоилид) ва сульфозамидлар олишни кўрсатиб ўтган эди.

(1840—1860) *унитар назарияга* тайёр бўлди. Бу янги таълимот бўйича, органик бирикма молекуласи қарама-қарши зарядланган заррачалардан тузилган эмас, балки бир бутундир. Органик бирикмалар учун айниқса характерли бўлган қўш алмашиниш реакцияларида молекулалар иккари бўлмаган ва эркин ҳолда мавжуд бўлмайдиган, фақат реакция вақтида тайёр бўлувчи *радикаллар* қатнашмайди. Характерли реакцияларига қараб, ҳамма органик бирикмалар бир неча типга киритилади.

Масалан, таълимдан органик бирикмаларга анчагина таъсир этадиганда ҳосил бўлувчи ҳамма аминлар мураккаб аммиаклар типини ҳосил қилади:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Углеводород билан хлор реакцияси ҳам водород билан хлор реакцияси типида боради:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Шунинг учун углеводородлар водород типига, галоидли бирикмалар эса водород хлорид типига киритилди.

Спиртлар, кислоталар, эфирлар сувнинг ҳосилалари, улардаги битта ёки иккита водород атоми органик қолдиқларга алмашган деб қаралади:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

сув спирт сирка кислота эфир

Шундай қилиб, оддий органик бирикмаларнинг қуйидаги асосий типлари олинди:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

водород типи водород хлорид типи сув типи аммиак типи

1838 йилда А. Кекуле ҳам бир тип — метан типини тавсия қилди, унга бир қатор бирикмаларни киритиш мумкин эди:

$$C\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. \quad C\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. \quad C\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ O \end{matrix}\right. \text{ ва бошқалар.}$$

метан хлорли хлороформ хлорпикрин фосген

Метан типига углеводородларни ҳам киритиш мумкин эди. Шунга қарамай, 60-йиллар бошларида кимёгарлар ўртасида C_2H_6 бирикмаси икки атомли ёки икки асосли деган қатъий фикр бор эди:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \quad \text{ва} \quad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$$

этил гидрат метилметан

Шундай қилиб, дастлаб органик бирикмалар ўз хоссалари жиҳатдан анорганик, лекин ҳақиқатда бир бирикмаларга ўхшайди деб эътироф этганлар. Аммо тезда хоссалари унчалик бундай типларга тўғри келмайдиган органик бирикмалар топилди. Бундай бирикмаларга, масалан, глицерин киради: унинг молекуласида бир эмас, учта сув қолдиғи — ОН бор. Гликоль молекуласида иккита сув қолдиғи бор. Диаминлар аммиакнинг иккита бирикиш молекуласига ўхшайди.

Энди «*қўшалоқ типлар*» бор деб қабул қилишга тўғри келди:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

сувнинг молекуласи водород хлорнинг молекуласи сувсиз этилен

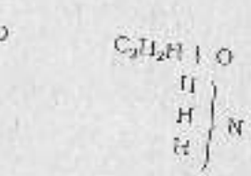
Ҳақиқатда кам учрайдиган анорганик моддаларга масалан, сульфат ангидрид, водород хлоридни ҳисобга олмаганда ўша вақтдаги органик бирикмаларнинг барчасини эътироф эта бошладилар.

Кейинчалик икки хил типга киритиш мумкин бўлган энг мураккаб органик бирикмалар топилди. Масалан, хлорсирка кислота сув типида ёки водород хлорид типида реакцияларга киришади. Шундай қилиб, «*аралаш типлар*» ҳақидаги таълимот пайдо бўлди:

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_2O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

сув ва водород хлоридининг аралаш типи (хлорсирка ва хлорсирка кислота)

Хлорпирка кислотага аммиак таъсир эттирилса, аммиостирка кислота ҳосил бўлади; уни сув ва аммиакнинг аралаш типига киритишга тўғри келади:



Бу бирикмаларнинг анорганик прототипи ҳақиқатда йўқ; сув ва водород хлориднинг аралаш типи — бу водород хлориднинг сувдаги эритмаси (лаборатория шароитидаги хлорид кислота) эмас. Аммосирка кислотанинг хоссалари ҳам аммиакнинг сувдаги эритмаси хоссаларига ўхшамайди. Модомики, бошланғич типлар ҳақиқатда ҳеч нарсалар экан, органик бирикмаларнинг типик формулалари ну бирикмалар молекуласининг ҳақиқий тузилишини ифодаласин зарурми?

Жерар ва унинг тарафдорлари бу саволга салбий жавоб бергав. Типик формулалар — мақсадга мувофиқ формулалар бўлиб, улар фақат химиявий ўзгаришларнинг ўхшашликларга нисбатан равишда кўрсатади. Бундай ўзгаришлар кўп бўлиши мумкин, шунинг учун битта бирикманинг бошқа бундай формулаларда бир нечтаси тўғри келади. Жерар ва унинг издошлари фикрича, химиявий хоссаларнинг ўрганиш орқали молекуланинг ҳақиқий тузилишини аниқлаш мумкин эмас.

Философик асосланишсиз олиб келувчи бундай хулоса шунчалик ўтуғ ҳам қизиқарлик, типлар назарияси ўз тараққиётида химиянинг ҳақиқий жамғармасига айланганлиги учун жуда катта асос бўлди.

60-йилларда тўғри назария пайдо бўлишга ўтиш асосий фикрлар вужудга келган эди. Авзалга эквивалентлар ўрнида ҳақиқий атом оғирликлар ишлатила бошлади; элементларнинг валентлиги тўғрисидаги тушунча пайдо бўлди. Органик химиянинг янги назарияси кратчилигида нотаниш олимлар Архибальд Кекуле Жерар ва Ярлик немис олими Август Кекуленинг ишлари (1858—1860) жуда катта роль ўйнади. Улар углерод ва бирикмаларида доимий валентликка эгалигини аниқладилар; Кекуле 1858 йили органик бирикмаларнинг энг тиғиз — метан типини таклиф қилди ва углероднинг углерод занжирларни ҳосил қила олишини кўрсатди. Аммо бу айрим факт ва ҳолдалар ягона назарий системага со-

Августа Кекуленинг янги назарияси Александр Михайлович Бутлеров[1] яратди.

А. Бутлеровнинг химиявий тузилиш назарияси. Янги таълимотнинг асосий ғояларини биринчи марта А. М. Бутлеров 1861 йил 19 сентябрда Шпенерда немис табиатшунослари ва врачлари съездининг йиғилишида баён этган.

А. Бутлеров *«Органик бирикмаларнинг химиявий тузилиши тўғрисида»* деган докладида *«Органик бирикмаларнинг химиявий тузилиши ва моддаларнинг кимёвий хоссаларини улардаги атомларнинг ўзаро таъсири билан боғлиқлиги»* ҳақидаги фикрларини асослаб берди. Бутлеров назариясининг асосий қоидаларини ана шу. Мураккаб модда молекуласида атомлар ҳамма вақт қандай ҳолда бўлмасин, улар бир-бирига таъсир этади; бу таъсир қанча кучли бўлса, молекула шунча барқарор бўлади. Молекуладаги атомларнинг бир-бирига таъсирини Бутлеров *химиявий тузилиш* деб атади.

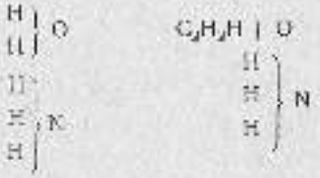
Бутлеров назариясининг аниқлиги мумкинми? Бу саволга Бутлеров ўзининг тузилиши ҳақидаги таълимоти билан ижобий жавоб берди: «Химиявий тузилиш ҳақида фикр юритиш учун биринчи навбатда *элементларнинг хоссаларини*, Органик химияда, бошқа ҳар қандай фандагидек, ҳодиса ўзларга хос қонунларга бўйсунади. Бу қонунлар ҳам ўзларига хос фарқли ўзларга эга.

---

[1] Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) Қозон губерниясининг Чистополь шаҳрида туғилган. У гимназияда ва, айниқса, студентлик йилларида Қозон университетининг профессори Н. Н. Зинин раҳбарлигида ишлаган. 1851 йили А. М. Бутлеров ўзининг дастлабки ишларини олиб бориш учун Петербургга кўчиб, Петербургга кўчади. Бутлеров эса К. Клаус ўрнига Қозон университетига профессор бўлиб қолиб, у ерда ишлаган. Клаус фақат химик бўлиб қолмай (у рутения кашф этган) балки унга табиатшунос ҳам эди. Бутлеровнинг ёзишича, Клаус «Россия фаунасининг кушандалари, катта оғизда эди. Александр Михайлович магистрлик диссертациясини 1857 йил «Осий кислотанинг органик бирикмаларга ўхшаш ҳосилалари ҳақида» деган темада ёзди (1851).

1857 йили Бутлеров Қозон университетида Клаус ўрнига профессор бўлиб ишлаган. Бутлеров «Эфир мойлари ҳақида» номли диссертациясини Петербург университетида ёқлади. 1857—1858 йилларда Бутлеров Германия ва Францияда кўпгина лабораторияларда бўлиб, Вюрц лабораториясида у метилен йодид CH_2I_2 ва этилен йодид $C_2H_4I_2$ ни синтез қилди. Бутлеров Қозон лабораториясида давом эттирди. А. М. Бутлеров ишларининг муҳим томони шундаки, у биринчи бўлиб органик моддаларнинг молекуласини ташкил этувчи атомларнинг ўзаро таъсирини ўрганишга киришди. Бутлеров изобутилен C_4H_8 ҳосил бўлишини исботлади. Аммо бу углеводород сульфат кислота таъсир эттирилганда эркин радикал ҳисобига CH_3 эмас, балки C_4H_9 қолдиғи ажралиб чиқиши ва бу қолдиқ иккинчи молекула изобутилен билан бирикиб, октилен (иккиламчи октил спирт) ҳосил қилиши кўрсатилган. Бутлеров органик кислоталарнинг синтезини ҳам ишлаб чиқди. Бутлеров органик химия курсидан дарс берди ва бу фаннинг назарий асосларини ишлаб чиқди. 1869 йили Бутлеров Д. И. Менделеев таклифи билан Петербург университетининг профессори қилиб сайланди. У 1874 йилда Академик этиб сайланган.

Хлорсирка кислотага аммиак таъсир эттирилса, аминосирка кислота ҳосил бўлади; уни сув ва аммиакнинг аралаш типига киритишга тўғри келади:



Бу бирикмаларнинг анорганик протитини ҳақиқатда кўп; сув ва водород хлориднинг аралаш типи — бу водород хлориднинг сувдаги эритмаси (яъни одатдаги хлорид кислота) эмас. Аминосирка кислотанинг хоссалари ҳам аммиакнинг сувдаги эритмаси хоссаларига ўхшамайди. Модомики, бошланғич типлар ҳақиқатда ҳўл нарсалар экан, органик бирикмаларнинг типик формулалари шу бирикмалар молекуласининг ҳақиқий тузилишини ифодаланиши зарурми?

Жерар ва унинг тарафдорлари бу саволга салбий жавоб берган. Типик формулалар — маҳсадга мувофиқ формулалар бўлиб, улар фақат химиявий ўзгаришлардаги ўхшашликларни шартли равишда кўрсатади. Бундай ўзгаришлар кўп бўлиши мумкин, шунинг учун битта бирикманинг ўзига бундай формулалардан бир нечтаси тўғри келади. Жерар ва унинг издошлари фикрича, химиявий хоссаларини ўргатиш орқали модда молекуласининг ҳақиқий тузилишини аниқлаш мумкин эмас.

Философик агностицизмга олиб келувчи бундай хулоса шунинг учун ҳам қизиқарлики, типлар назарияси ўз тараққиётида химиянинг ҳақиқий жамуоқин ривожлантириш учун жуда катта асос бўлди.

60-йилларда тўғри назария пайдо бўлиши учун асосий фикрлар дунёга келган эди. Аввалги эквивалентлар ўрнида ҳақиқий атом оғирликлар ишлатила бошланди, элементларнинг валентлиги тўғрисидаги тушунча пайдо бўлди. Органик химиянинг янги назарияси яратилишида шотланд олими Арчибальд Кюпер ва йирик немис олими Август Кекуленинг ишлари (1858—1860) жуда катта роль ўйнади. Улар углерод ўз бирикмаларида доимий валентликка эгалигини аниқладилар; Кекуле 1858 йили органик бирикмаларнинг янги типи — жами типини таклиф қилди ва углероднинг углерод занжирлари ҳосил қила олишини кўрсатди. Аммо бу айрим факт ва қоидалар янада назарий системага со-

линади. Бундай янги назарияни Александр Михайлович Бутлеров[1] яратди.

10. **Бутлеровнинг химиявий тузилиш назарияси.** Янги таълимотнинг асосий қоидаларини биринчи марта А. М. Бутлеров 1861 йил 19 сентябрда Шпейерда немис табиатшунослари ва врачлари съездида сўзлаган докладида баён этган.

«Мураккаб моддаларнинг химиявий табиати уш модда таркибига кирувчи оддий қисмларнинг табиати, уларнинг миқдори ва химиявий тузилиши билан белгиланади», — Бутлеров назариясининг асосий қоидаси ана шу. Мураккаб модда молекуласини ташкил қилган ҳамма атомлар бир-бирига таъсир этади; бевосита бириккан атомлар орасидаги ўзаро таъсир жуда кучли; бошқа атомлар воситаси билан боғланган атомлар ўртасидаги ўзаро таъсир эса кучсизроқ бўлади. Молекуладаги атомларнинг бирикиш тартиби билан белгиланувчи ўзаро таъсирнинг тақсимланишини Бутлеров *химиявий тузилиш* деб атади.

Химиявий тузилишни аниқлаш мумкинми? Бу саволга Бутлеров ижобий жавоб берди: «Химиявий тузилиш ҳақида фикр юритиш учун бизнинг ҳозирги билимларимиз етарли».

Углерод бирикмаларининг изомерланиши. Органик химияда, анорганик химиядан фарқли ўлароқ, изомерия ҳодисаси жуда катта аҳамиятга эга.

---

[1] Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886) Қозон губерниясининг Чистополь шаҳрида туғилган. У гимназияда ва айниқса, студентлик йилларида химияга қизиқиб қолади. Қозон университетининг профессори Н. Н. Зинин лабораториясида студент А. М. Бутлеров ўзининг дастлабки экспериментларини олиб борди. 1849 йили Н. Н. Зинин Петербургга кўчади, Бутлеров эса К. Клаус лабораториясида ишлай бошлади. Клаус фақат химик бўлиб қолмай (у рутенийни элементини кашф этган), балки ўта табиатшунос ҳам эди. Бутлеровнинг биринчи комил иши химияга бевосита бўлмаган,—«Волга-Дон флорасининг кузги-қиш капалаклари» деган темага оид. Александр Михайлович магистрлик диссертациясини химияга оид «Органик моддаларнинг органик бирикмаларга оксидловчи таъсири ҳақида», деган темада ёзди (1851).

1862 йили Бутлеров Қозон университетида Клаус ўрнига профессор бўлди. Унинг «Ўзаро шайлари ҳақида» номли диссертациясини Александр Михайлович Москва университетида ёқлади. 1867—1868 йилларда Бутлеров чет элга командировкага борди, Германия ва Франциядаги кўпгина лабораториялар билан танишди. Вюрц лабораториясида у метилен йодид CH_2I_2 олди ва уни химиявий жиҳатдан текширишга киришди. Бу текширишлар натижасида Қозон лабораториясида давом эттирди. А. М. Бутлеров метилен йодидга мис таъсир эттирилганда эркин радикал метилен CH_2 эмас, балки этилен углеводороди C_2H_4 ҳосил бўлишини исботлади. Бу иш устидан ёзилган Бутлеров чемоли анъанавий полимерлиги («полимерлик») ҳақида, унга оддий таъсир этиниб, сунъий шакар модда — «метилентан» (1861) олинди.

Бутлеров органик химия курсини дарс берди ва бу фаннинг назарий асосларини ишлаб чиқди. 1868 йили Бутлеров Д. И. Менделеев таклифи билан Петербург университетининг профессори қилиб сайланди. У 1874 йилда академик бўлди.

Юқорида айтиб ўтилгандек, углерод бирикмаларида битта хоссалар формуласи физикавий ва кимиявий хоссалари билан фарқ қиладиган бир нечта бирикмага тўғри келади. Бу ҳодиса изомерия ва оф қилинган эди. 1830 йили Берцелиус бу ҳодисага *изомерия*[1] деган ном берди. Углеродлинг, хатто, анча оддий бирикмаларида ҳам бир нечта изомер бор. Масалан, C_4H_{10} таркибига жавоб берадиган 20 дан ортиқ модда бор, улар физик ва кимиявий хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарқ қиладди ва баъзан турли синфга мансуб бўладди; уларнинг бирлари — кислоталар (кей ва кислой кислоталар), бошқалари — нейтрал моддалардир (масалан, диоксан). $C_4H_8O_2$ таркибга 80 та модда тўғри келади. Бундай мисолларни кўплаб келтириш мумкин.

Бутлеровнинг кимиявий тузилиш назарияси изомерия сабабларини тўғри тушунтиришга имкон берди.

Бутлеров молекулалар бир хил молекулалар таркибли бўлса ҳам, молекулалардаги атомларнинг бирикиш тартиби турлича деб кўрсатади: «Изомерия ҳодисасини бирикиш усулларининг хар хиллигига биланнгина тушунтириш мумкин». Бошқача қилиб айтганда, молекулалари бошқа-бошқа тартибдаги фарқ изомериянинг сабабчисидир.

Кимиявий тузилишнинг асосланишига асосий ғоялар. Тузилиш назарияси тарафдорларига қарама-қарши ўлароқ, Бутлеров ҳар бир бирикманинг фақат битта тузилиш формуласи бўлиши мумкин, у шу модданинг асосий хоссаларини кўрсатадиган экан деб таъкидлайди.

«Ҳар эҳтимолга кўра, моддаларнинг химиявий тузилишга тўғрилигини ҳулосаси яхлит, уларнинг синтетик йўл билан олинишини ўрганиш, кўпинча, паст температурада ва, умуман, химиявий ҳаракатлар анча-анча ҳаракатланиб, бирданига кузатиш мумкин бўлган шароитда амалга оширилдиган синтезлар билан асосланг мумкин». Бу ғоя ҳаётга доим қўлланилади. Юқорида кўрсатилган тажрибада, одатда, бир ёки бир неча боғ узилади: радикаллар ва ҳалқалар (бумарлинг турлитипи ўзгармайди) қайталаб тақсимланади.

Бунга қўйидагилар характерли мисол бўлади. Вюрц реакцияси билан углеводородлар олиш, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил бўлиш реакциялари, металл-органик бирикмалар ёрдамида, халоид эфири иштирокида синтезлар ва бошқалар.

«...Аналогик реакциялар ҳам химиявий тузилишни аниқлашга ёрдам бериши мумкин. Масалан, бирор хосил кўплаб тажрибалар натижасида парчаланса, ундан ҳосил бўлган оддий модда ва қолдиқлар (радикаллар) шарчаларни ҳаррача ичида тайёр ҳолда турган эди деб қабул қилиш керак бўлади».

Табиий бирикмалар тузилишини ўрганиш тадқиқотларнинг дастлабки босқичлари, одатда, мураккаб моддани систематик равишда парчалашдан бошланади. Ёлғиз, пахталар, оқсиллар, табиий каучук, витаминлар, антибиотиклар ва бошқа кўплаб бирикмаларнинг тузилиши ана шу йўл билан ўрганилади.

Бу ҳодисалар аниқланганига 60 йилдан кўпроқ вақт ўтди. Органик химиянинг ривожланиш тарихи уларни фақат тасдиқлади ва тўлдирди. Албатта, *«ички ва ёлғироқлар принципига»* бўйсунувчи реакциялар билан бир қаторда, радикаллар структурасининг маълум даражада ўзгаришга олиб борадиган реакциялар ҳам ўрганилди. Аммо бу ўзгаришлар ҳам муайян қонуният асосида борган.

Бутлеров ўша даврда физикавий усулларидан кенг фойдаланишни тавсия эта олмади, чунки бунинг учун керакли материал йўқ эди ва у вақтларда физика кейинги босқичларга эга эмасди. Аммо Бутлеров моддаларнинг тузилишини аниқлаш учун уларнинг физик хоссаларидан фойдаланиш мумкинлигини пайқаган эди. У ёзган «Введение к полному изучению органической химии» деган дарслигида катта бир боб шуни ана шу масалаларга бағишлаган.

Органик моддаларнинг оптик ва электрик хоссаларини ўрганиш замонавий фанга кўпгина молекулалардаги атомларнинг нисбий жойлашишини тез ва аниқ билишга ёрдам қилибгина қолмай, балки атомлар орасидаги боғларнинг кучланганлик назарий жиҳатдан характерлаш ва атомлар ўртасидаги масофани ҳисоблаш бирликларда ҳисоблаш имконини ҳам берди.

Бутлеровнинг «...физикавий хоссаларни ўрганиш химиявий тузилишни аниқлашда катта аҳамиятга эга бўлади» деган сўзлари бежиз айтилган сўзлар эди.

Бу хоссалар ҳозир ёки органик химияда физикавий усулларни қўлланиш билан ҳисоб — диполь моментлари, молекулар рефракцияси, кутбланиш технологик бирининг аниқлаш билан танишиб чиқинг.

Йога таълимотининг тарқалишида Казанда (1864—1865) босилган ва кейинчалик деярли тилга тарқалиб қолинган (1868) «Введение к полному изучению органической химии» деган китоб айниқса катта аҳамиятга эга бўлди. Унда Бутлеров органик бирикмаларнинг ҳамма синфларига қўлланилиши мумкин бўлган ўз назариясини системали равишда ва, шарқтда яхлитлаб чиқиб, небатлаб борди. Шу таълимотдан фойдаланиб маълум ҳолларда моддаларнинг химиявий тузилишини аниқлаш мумкинлигини кўрсатди.

---

[1] Грекча «изомерос» — «тенг қисмлардан тузилган» деган маънони билдиради.



Бутлеров бир қатор янги органик моддалар, ҳатто, бирикмаларнинг бутун бир синфларини ҳосил қилиш мумкинлигини олдиндан айтиб берди.

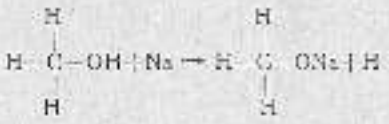
Унинг кейинги экспериментал тажрибаларида Бутлеров олдиндан айтган бирикмаларининг айримларини: мумкин бўлган иккита бутаннинг иккинчисини (изобутан, 1867 йил); учламчи спиртларнинг биринчи вакилини (триметилкарбинол, 1864 йил), триметилсирка кислотани (1872) синтез қилди.

Унинг шогирдлари (В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Г. Е. Вагнер, А. П. Попов ва бошқалар) олиб борган кенг натижаларида Бутлеров назариясига асосан мавжуд бўлиши мумкин бўлган кўпгина янги бирикмалар синтез қилинди.

Химиявий бирикмаларда атомларнинг ўзаро таъсири. Бирор атомнинг химиявий характери ва реакцияларидаги хоссаси шу атомнинг табиати ҳамда унинг молекуладаги ҳолати билан белгиланади.

Масалан, метил спиртидаги водород атомлари реакцияга киришиш қобилияти жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади.

Тўртта водород атомидан фақат биттаси — гидроксил группа водороди — натрий металлига алмашиниш олади:

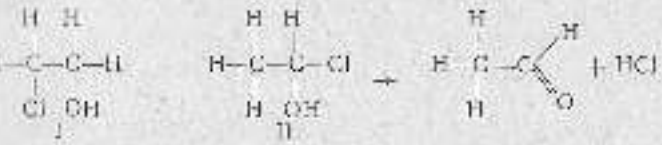


Водород билан бевосита боғланган электроотрицательлиги атомларигина катта таъсир кўрсатиб қолмай, балки у билан қўшни (кўшилганда боғланган) атомлар ҳам таъсир этади.

Этил спирт ва сирка кислота таркибида гидроксил группалар бор, аммо бу группалардаги водород атомлари ўз хоссалари жиҳатдан ҳар хилдир. Бунга сабаб шуки, сирка кислотада гидроксил билан кислород атомлари боғланган:



Атомлар бир-бирига қанчалик яқин турса, уларнинг ўзаро таъсири шунчалик кучли бўлади. Масалан, (I) тузилишли этилхлоридларни жуда бақарор, унинг (II) тузилишли изомери бақарор бўлиб, ўз-ўзидан водород хлоридни ажратиб чиқаради:



Молекулалардаги атомларнинг ўзаро таъсирини кўрсатувчи мисоллар химияда жуда кўп учрайди. Атомларнинг ўзаро таъсири тўғрисидаги таълимот Бутлеров назариясининг асосий негизидир.

Бизга ўрганишга Бутлеров ва шогирдларининг кўп ишлари бағишланган. Масалан, В. В. Марковниковнинг докторлик диссертацияси (1869) «Химиявий бирикмаларда атомларнинг ўзаро таъсири масаласига доир материаллар» деб аталади. Углеводородларнинг қўшбоғга бирикиши тўғрисидаги Марковников кашф этган қонуниятлар дарсликнинг тегишли жойида баён қилинади.

Шундай қилиб, Бутлеров кашф этган химиявий тузилиш назарияси ҳақида гапирилар экан, қуйидагиларни янгиқ тасаввур эта билиш керак:

Дастлабки қоидалар:

1. Атомлар ва улардан тузилган молекулалар реал мавжудлар.

2. Модда молекулаларининг тузилишини тажриба билан аниқлаш мумкин.

Назариянинг асосий қоидалари:

3. Моддаларнинг хоссалари уларнинг сифат ва миқдорий таркиби ҳамда молекулаларининг химиявий тузилиши билан аниқланади.

4. Химиявий тузилиш — молекуладаги атомларнинг бирикиш тартибидир. Ҳар бир модда учун унинг химиявий тузилишини кўрсатадиган фақат битта формула бўлиши мумкин.

5. Атомларнинг ўзаро таъсир қилиш принципи: бир молекулага бирикқан атомлар бир-бирига таъсир қилади. Бевосита боғланган атомлар бир-бирига кўп таъсир кўрсатади, бевосита боғланмаган атомлар ўртасидаги таъсир анча кучсиз бўлади.

Химиявий тузилишни аниқлаш усуллари:

6. Химиявий тузилишни моддаларнинг химиявий ўзгаришларини текшириш йўли билан аниқлаш мумкин. Қулай шароитда борадиган химиявий процессларда «қолдиқларнинг» тузилиши ўзгармайди (эски яхлит ўзгариш принципи).

7. Химиявий тузилишни ўрганишда элементлар валентлигининг доимийлиги ва бир хил атомларнинг (айниқса С—С) занжир ҳосил қилиш олиши ҳақидаги тасаввурлар бўлим беради.

Тузилиш назарияси янги янги имкониятлар:

8. Гомология ва изомериянинг ҳақиқий равишда тушунтириш, яъни органик моддалар ва уларнинг хоссаларини олдиндан айтиб бериш.

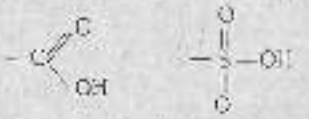
9. Органик бирикмаларнинг умумий ягона классификациясининг яратилиши.

10. Химиявий тузилиш назариясини ишлаб чиқиш натижасида Бутлеров «Органик химиянинг ўрганишга кириш» номли дарслигини ёзди (1864—1866). У китобда Бутлеров янги тасаввурлар нуқтаи назаридан бутун органик химиянинг мазмунини ёйиб қлиб берди.

Олинган қонуниятлар ва ҳодисалар ҳозирги вақтда химиявий боғ тўғрисидаги билимларимизнинг чуқурлашиши билан тобора тасдиқланмоқда.

11. Органик бирикмаларнинг классификацияси. «Агар моддаларни ифодалаш ёки ажратишда уларнинг химиявий тузилишидаги ўхшашлик ва фарқ асос бўлса, ҳамда уларнинг табиатга тегишли қисмларининг табиати, миқдори ва химиявий тузилиши билан аниқланса, химиявий классификация табиий бўлади»— Бутлеров органик бирикмаларнинг илмий классификациясига шундай талабларни қўйган эди. Демак, тузилиш жиҳатдан ўхшаш бўлган бирикмаларни бир синфга киритиш керак.

Таниш реакцияларда С—С ва С—Н боғлари кам ўзгаради, улар химиявий жиҳатдан пассивдир. Шунинг учун органик бирикмаларнинг химиявий характери молекуладаги галоид, кислород, азот каби атомлар мавжудлиги билан белгиланади. Масалан, таркибида

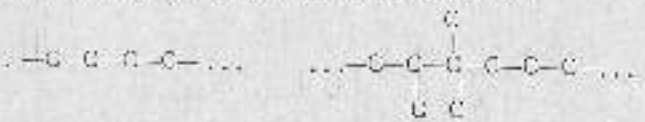


группалар бор бирикмалар кислоталардир; NH_2 группаларнинг бўлиши эса асос хоссаларини беради.

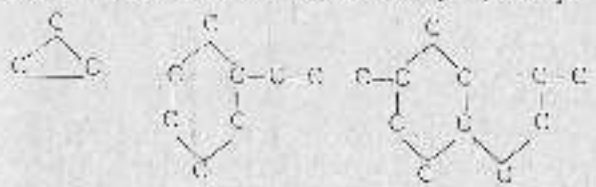
Бундай группалар *функционал группалар* дейилади. Шундай қилиб, мураккаб органик моддаларни углеводород қисми, айниқса углеродлар занжири — *углерод скелети* — унинг энг мустаҳкам ва кам ўзгарувчан қисмидир.

Бирикмаларнинг асоси бўлган углерод скелетига қараб, органик химия уч қисмга бўлинади.

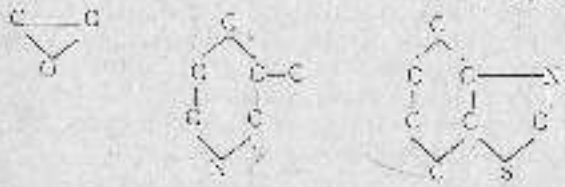
А. Ациклик (алифатик) бирикмалар — бундаги углерод скелети тўғри ёки тармоқланган занжир шаклидаги бевосита бирикган углерод атомларидан тузилган.



Б. Карбоциклик бирикмалар, булар молекуласидаги углеродлар ҳалқа шаклидаги занжирлари бор:



В. Гетероциклик бирикмалар, булар молекуласидаги таркибида углеродлар ташқари, бошқа элемент атомлари ҳам бўладиган ҳалқа шаклидаги системалар мавжуд бўлади.



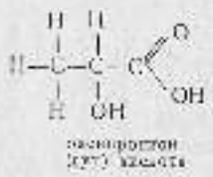
Бунда ҳосил бўлган бирикмалар бир қатор ўзига хос хусусиятларга эга.

Ҳар бир қисмдаги бирикмалар, таркибидаги функционал группаларга қараб, синфларга бўлинади.

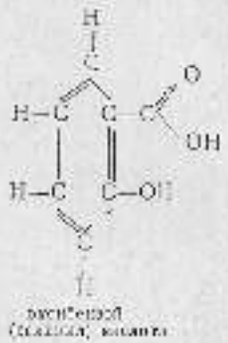
Тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар энг оддий бирикмалардир.

Мураккаб бирикмаларни бирор углеводороднинг битта ёки бир неча водород атоми тегишли атом ёки атомлар группаси билан алмашинишидан ҳосил бўлган деб тасаввур қилиш мумкин. Синфлар ҳам бундай пайдо бўлади: оксибирикмалар — таркибида битта ёки бир неча ОН группаси бўлган бир атомли ёки кўп атомли спиртлар; оксобирикмалар — булар таркибида C=O группалар бўлади (альдегидлар ва кетонлар); таркибида карбоксил группалар COOH бўлган карбон кислоталар ва бошқалар.

Органик бирикма молекуласида ҳар хил функционал группалар ҳам бўлиши мумкин. Буларга оксикислоталар мисол бўлади:



оксипропион (сут) кислота



оксибензой (салицил) кислота

Бу функционал группаларнинг ҳар бири, асосан, ўз кимиявий хусусиятини сақлаб қолиш билан бирга, бошқа группаларга ҳам таъсир қилади; бошқа группа атомлари эса бунга ҳам таъсир этади.

Шундай қилиб, органик бирикмаларнинг классификацияси структура формулалар билан ифодаланган моддаларнинг тузилиши, ўхшашлиги ва фарқларига асосланади: классификация генетикдир, яъни айни мураккаб бирикманинг оддий углеводородлар келиб чиқишини (генезисини) кўрсатади.

Ана шу характерли белги асосида Шорлеммер, юқорида айтиб ўтилганидек (9-бет), органик химияни углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари химияси деб атаган.

Биринчи қисм.

УГЛЕРОД АТОМЛАРИ ОЧИҚ ЗАНЖИР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ БИРИКМАЛАР

I боб. УГЛЕВОДОРОДЛАР

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

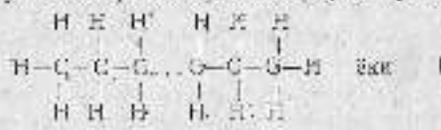
Молекулаларидаги углерод атомлари ўзаро оддий бог орқали боғланган углеводородлар тўйинган углеводородлар ёки парафинлар дейилади, бунда углерод атомларининг ўзаро боғланишига сарф бўлмаган валентлик бирликлари водород атомлари билан тўйинган бўлади.

12. Тўйинган углеводородларнинг гомологик қатори. Энг оддий тўйинган углеводородлар қуйидагилардир:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
метан	этан	пропан	бутан	пентан

Булардан сўнг шу қаторда C_6H_{14} (гексан), C_7H_{16} (гептан), C_8H_{18} (октан), C_9H_{20} (нонан) ва бошқалар ҳамда яна мураккаброқ, масалан, $C_{20}H_{42}$ (гексакозан), $C_{70}H_{142}$ (гептаконтан) лар келади. Бу қаторнинг ҳар бир аъзоси ўзидан олдинги аъзодан CH_2 группа билан фарқ қилади.

Химиявий тузилиши жиҳатдан ўзаро ўхшаш бўлиб, таркиби бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 группа билан фарқ қиладиган бирикмалар *гомологлар* дейилади. Гомологлар группаси *гомологик қатор* ҳосил қилади. Юқоридаги мисолда тўйинган углеводородлар, яъни парафинларнинг гомологик қатори келтирилган. *n* та углерод атомидан тузилган тўғри занжирли тўйинган углеводород бор деб фараз қилайлик:



Бу углерод атомларининг ҳар бири водороднинг иккита атоми билан боғланган. Бундан ташқари, икки четкадаги углерод атомлари яна биттадан водород атоми билан боғланган. Демак, барча водород атомларининг сони $2n+2$ га тенг бўлиб, тўйинган углеводородларнинг умумий таркибини C_nH_{2n+2} формула билан ифодалаш мумкин. Бу формула гомологлар занжирли тўйинган углеводородлар учун ҳам қўлланиши мумкинлигини кейинчалик кўрамиз.

Тўйинган углеводородлар бошқа углеводородларга қарағанда водородга жуда бой бўлиб, уларнинг молекулаларидаги ҳар бир углерод атоми имкон қадар кўпроқ водород билан бирикқан. Яъни улар *водород атомлари тўла тўйинган*. Шунинг учун ҳам улар *тўйинган углеводородлар* дейилади.

Тўйинган углеводородларнинг номи «ан» қўшимчаси билан тугайди. Углеводород номининг биринчи қисми C_n дан бошлаб, углерод атоми миқдорини кўрсатувчи грекча сонлардан олиб қўшилади. Масалан: углеводород C_2H_{12} — нетан, C_6H_{14} — гексан, C_7H_{16} гептан, C_8H_{18} — октан, C_9H_{20} — нонан ва ҳоказо.

Қаторнинг олдинги аъзосига CH_2 группа қўшилиши билан молекула таркибида бўладиган миқдорий ўзгаришлар модда сифатлари жиҳатдан ҳосил бўлишига олиб келади. Бу ҳол табиатнинг умумий қонуни — миқдорнинг сифатга ўтиш қонуни учун энг яхши мисолдир.

Бу қонун ҳаммамизнинг ҳаммамиз жўн ифодасини топади. Энгельс: «Ҳисобга олдаларнинг миқдорий таркиби ўзгариши натижасида бўладиган сифат ўзгаришлари тўғрисидаги фан деб аташ мумкин»,— деб ёзган эди.

Парафинлар гомологик қаторини ўрганишда Шорлеммер[1] хизмати катта. Шорлеммернинг парафин углеводородларини ўрганишдаги ишларини баҳолаб, Энгельс бундай деган: «Парафинлар ҳақидаги ҳозирги билимларимиз Шорлеммер номи билан чамбарчас боғлиқ. У парафинлар группасига кирувчи ўта даврда маълум бўлган бирикмаларни ўрганди, бир турни иккинчи турдан ажратди, Шорлеммер уларнинг кўпларини биринчи марта соф ҳолда олди. Назарий жиҳатдан мавжуд бўлиши керак, лекин ҳақиқатда ҳали топилмаган углеводородларни топди ва синтез қилди. Шундай қилиб, у ҳозирги замон назарий органик химиясининг асосчиларидан бири бўлиб қолди».

13. Углеводород радикаллари (алкиллар). Углеводород молекуласидан битта водород атоми тортиб олинса, *бир валентли радикал* ҳосил бўлади. Бу радикалларни эркин ҳолда ажратиб

[1] Карл Шорлеммер (1834—1892) Германияда туғилган, 1858 йили эса Англияга кўчиб кетган. 1874 йилдан бошлаб, Манчестерда органик химия профессори бўлган. У коммунист. Биринчи Интернационал аъзоларидан. Ф. Энгельс ва К. Маркснинг дўсти эди. К. Шорлеммер тўйинган углеводородларни ўрганиш ва синтез қилишдаги ишлари билан танилган. У ўз тадқиқотлари билан органикнинг нозик назарияси бор деган фикрнинг йўқотилишига ва изомерия ҳақида изомерия ҳам дипотия $CH_3—CH_3$ формулага эгалиб бериши мумкинлигига Шорлеммернинг бу ишлари катта назарий аҳамиятга эга бўлиб, органик химия тарихида муҳим роль ўйнаган. Унинг (Россия империясида фаолият) хизмат даражаларида жуда ҳашаҳур эди. Шорлеммернинг энг машҳур «Органик химиянинг ривожланиши ва ривожланиши» деган китоби 1937 йилда рус тилига таржима қилинган.

олиш мумкин эмас[2], лекин радикаллар ҳақидаги тушунчадан мураккаб углеводородлар ва бошқа органик бирикмаларга ном беришда фойдаланиш мумкин. Радикалларнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номидаги — ан қўшимчаси ўрнига — ил қўшимчасини қўшиб айтилади.

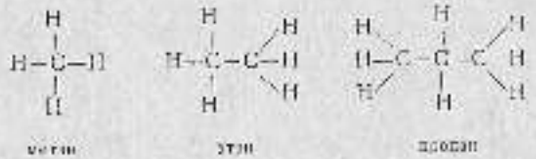
Углеводород		Радикал	
CH_4	метан	$—CH_3$	метил
C_2H_6	этан	$—C_2H_5$	этил
C_3H_8	пропан	$—C_3H_7$	пропил
C_4H_{10}	бутан	$—C_4H_9$	бутил
C_5H_{12}	пентан	C_5H_{11}	амил
C_6H_{14}	гексан	$—C_6H_{13}$	гексил
C_7H_{16}	гептан	$—C_7H_{15}$	гептил

C_5H_{11} нинг ҳосилаларини нотўғри тармоқланган занжил деб аталишига сабаб шуки, радикалларнинг номи углеводородлар номидан олдин пайдо бўлган. Улар тегишли спирт молекуласидан келиб чиқади (метил, этил — аниқ спирт). Худди шунинг учун ҳам барча углеводород радикаллари қўшимча, умумий ном билан алкиллар деб аталади.

Радикаллар номидан фойдаланиб, кўпгина органик бирикмаларга ном бериш мумкин:

CH_3J метил йодид
C_2H_5Br этил бромид
$C(CH_3)_4$ тетраметилметан ва бошқалар.

14. Тўйинган углеводородларнинг тузилиши. Ҳар бир тўйинган углеводороднинг гомологик қаторда ўзидан олдин турган углеводороднинг бир водородини метил группасига алмаштириш йўли билан ҳосил қилиш мумкин. Натижада молекуланинг таркиби CH_2 (метилен) группага ўзгаради. Шу усул билан метандан этан ва этандан пропан ҳосил қиламиз:

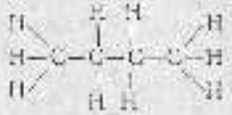


метан этан пропан

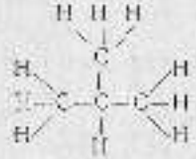
Метан ҳамда этил молекулаларидаги водород атомлари тенг қимматга эга, шунинг учун бу водородларнинг қайси бирини метил радикали билан алмаштиришнинг фарқи йўқ. Бу — парафинларнинг гомологик қаторидаги биринчи уч углеводороднинг изомерлари йўқлигини кўрсатади. Лекин пропан молекуласида ҳамма водород атомлари бир хил қимматга эга эмас.

[2] Ҳозирги вақтларда эркин радикалларнинг ҳосил бўлиш ва давомийлик вақтлари бўлиши мумкинлиги тўғрисида кейинроқ, 1503-бетдан кўрсатилган.

Икки чеккадаги углерод атомлари билан боғланган водород атомлари ўз ҳолати бўйича ўртадаги углерод атоми билан боғланган водород атомларидан фарқ қилади. Шунинг учун пропан молекуласидаги водородларни метил группасига икки хил усул билан: ўртадаги углерод атомига бириккан водород атомини ёки икки четдаги углерод атомлари билан боғланган водородни алмаштириш мумкин. Четдаги углерод атомлари билан боғланган водородни алмаштирсак, нормал бутан ҳосил бўлади:



Ўртадаги углеродга боғланган водород метил группасига алмаштирилса изобутан ҳосил бўлади:

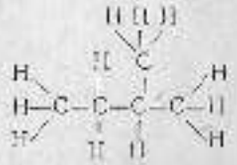


Иккала модданинг таркиби бир хил формула C_4H_{10} билан ифодаланади: нормал бутан ва изобутан изомерлар ҳисобланади. Бутаннинг изомерлик 1867 йилда А. М. Бутлеров синтез қилди ва шу билан бутан изомериясини кашф этди.

Нормал бутан молекуласида икка хил водород атоми бор; буларнинг бир хили занжирнинг икки чеккасидаги CH_3 группаси, иккинчи хиллари эса ўртасидаги CH_2 группаси таркибига киради. Шунга асосан нормал бутандан C_5H_{12} таркибли икки углеводород — нормал пентан ва изопентанлар ҳосил қилиш мумкин:



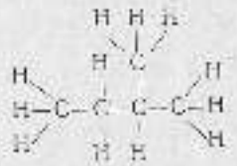
I
нормал пентан



II
изопентан

Изобутан молекуласида биз яна икки хил қийматга эга бўлган водород атомларини кўрамиз: булардан тўққизтаси бутунлай бир хил жойлашган CH_3 группаси таркибига киради ва ўз ҳолати билан ўнинчи водород атомидан фарқ қилади.

Шунинг учун изобутандан ҳам иккита углеводород ҳосил қилиш мумкин:



III
изопентан



IV
тетраметилметан

Юқорида келтирилган тўртта структура формуладан иккитаси (II ва III) бутунлай бир хилдир. Шундай қилиб, C_5H_{12} таркибли углеводород учун уч хил изомер бўлиши мумкин (ҳақиқатан ҳам шундай): нормал пентан, изопентан, тетраметилметан. Охирги номнинг келиб чиқишига сабаб шуки, тетраметилметанни метан CH_4 молекуласидаги барча водородларнинг метил группага алмашишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин.

Гомологик қаторнинг кейинги аъзоларига ўтган сари назарий жиҳатдан мумкин бўлган изомерлар сони жуда тез ўсиб боради:

Молекуладаги углерод атомлари сони	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Изомерлар сони	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	803

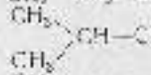
Бу параграфда келтирилган структура формулаларда молекуладаги ҳамма атомларнинг бирикиш тартибини аниқ кўрсатиб турибди. Органик химияда кўпинча, структура формулаларни ифодалашнинг бошқа усули ҳам қўлланилади — фақат углерод атомлари орасидаги боғлар чизиқча[1] билан кўрсатилади:

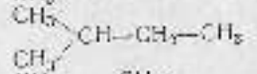
Этан CH_3-CH_3

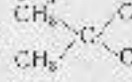
Пропан $CH_3-CH_2-CH_3$

Бутан $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

Пентан $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Изобутан 

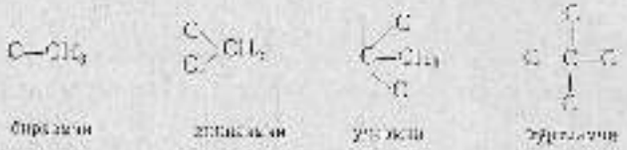
Изопентан 

Тетраметилметан 

[1] Эски адабиётда баъзан чизиқча ўрнига нуқта қўйилган, масалан, $CH_3 \cdot CH_3$

Тўғри занжирли углерод бирикмалари (масалан бутан, пентан) *нормал тузилишли* бирикмалар; агар занжир тармоқланган бўлса, *изотузилишли* бирикмалар (масалан изобутан, изопентан) дейилади.

Бирор углерод атоми бошқа битта углерод билан боғланган бўлса *бирламчи*, иккита билан боғланган бўлса *иккиламчи*, учта билан — *учламчи* ва тўртта билан боғланган бўлса *тўртламчи* углерод атоми деб аталади.



Юқоридаги мисолларда бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи углерод атомлари қора ҳарф билан ажратиб кўрсатилган.

Нормал тузилишли углеводородлар молекуласида фақат бирламчи ва иккиламчи углерод атомлари бўлади. Изотузилишли бирикмалар молекуласида учламчи ва тўртламчи углерод атомлари бор. Изобутан молекуласида учламчи углерод атоми уч валент боғини бошқа учта углерод билан ва бир валент боғини водород билан бирикишга сарф қилади. Қолган углерод атомлари бир валент боғини учламчи углерод атоми билан бирикиш учун ва бошқа уч валент боғини учта водород билан боғлаш учун сарф қилади. Шунинг учун изобутан молекуласида битта учламчи ва учта бирламчи углерод атоми бўлади.

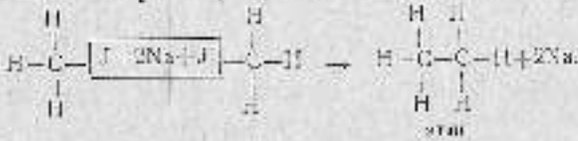
15. Тўйинган углеводородларнинг табиатда учраши ва олиниши. Тўйинган углеводородлар табиатда жуда кўп тарқалган.

Нефтнинг баъзи турлари таркибида тўйинган углеводородлар жуда кўп бўлади (66-бетга қаранг). Қаттиқ ҳолдаги тўйинган углеводородлар битум, асфальт, озокерит (тог мум) сарғиш асосий таркибий қисмидир. Спектрал анализ маълумотларида кўрсатилишича Юпитер, Сатурн, Уран ва Нептун каби йирик планеталарнинг атмосферасида жуда кўп метан бор.

Тўйинган углеводородларни лабораторияда олиш учун галоид алкиллар натрий металли билан қиздирилади. 1855 йилда кашф этилиб *Вюрц*[*] *реакцияси* деб аталган бу усул ҳозг кадар

[*] Адольф Вюрц (A. Wurtz), француз химиги (1817—1884 йиллар). Органик химия соҳасида унинг катта ишлари жуда кўп. Вюрц тўйинган углеводородларни синтез қилиш реакциясини (галоид алкилларга натрий таъсири), тўйинган углеводородларнинг амин бирикмаларини олиш ва эфирлаш реакцияларини кашф этган. 1853 йилда Вюрц икки атомли спиртларнинг биринчи вакили — этиленгликолни синтез қилган.

аҳамиятга эга. Қуйида ихтиёрий ҳосил келтирилади: метил йодидга натрий металли таъсир эттириб, этан C_2H_6 олиш мумкин.*

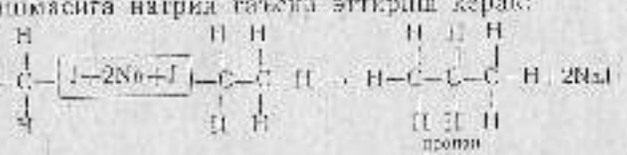


Бу ерда натрий атомлари метил йодидининг икки молекуласидан биттадан йод атомини тортиб олади. Бунда углерод атомларида биттадан валент боғи бўшаб қолади; бу боғлар ўзаро бирикиб, этан молекуласини ҳосил қилади.

Бундай схема анчагина мураккаб бўлган реакция механизмини очиқ кўрсатиб бера олмайди. Масалан, П. П. Шорыгин ва бошқа химикларнинг текширишларидан маълум бўлдики, Вюрц реакциясида олдин натрий атоми галоид алкилдаги галоидни сиқиб чиқаради ва ҳосил бўлган натрий-этилга бирикиш иккинчи галоид алкил молекуласи билан реакцияга киришиб, углеводород ҳосил қилади:

$$CH_3J + 2Na + NaO{-}CH_2{-}N:$$
$$CH_3{-}Na + J{-}CH_2{-}N: \rightarrow N:J + CH_3{-}CH_3$$

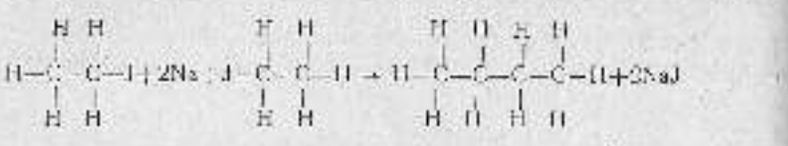
Бу усул билан пропан C_3H_8 олиш учун этил йодид ва метил йодид аралашмасига натрий таъсир эттириш керак:



Вюрц реакцияси билан ҳар хил углеводородларнинг тузилишини аниқлаш мумкин. Маълумки, оддий шароитда борадиган химиявий реакцияларда радикалларнинг тузилиши ўзгармай қолади. Демак, Вюрц реакциясида ҳосил бўлган углеводородларнинг тузилиши реакция учун олинган галоид алкилларнинг тузилишига боғлиқ бўлади. Мисол учун бутаннинг тузилиши қандай аниқланганлигини келтирамиз. Бутаннинг C_4H_{10} иккита изомери (нормал бутан ва изобутан) маълумлигини юқорида айтилган эди. Бу иккала модда ҳам газ бўлиб, нормал бутан — 0,5°С да, изобутан эса — 11,7°С да суюқликка айланади.

Этил йодидга натрий металли таъсир эттирилганда фақат нормал бутан тузилишга эга бўлган углеводород ҳосил бўлиши мумкин:

* Равшанки, реакцияда этил (икки молекула метил йодидидан) ва бутан (икки молекула этил йодидидан) ҳам ҳосил бўлади.



Тажриба кўрсатишича, ҳосил бўлган бу углеводород —0,5°С да қайнайди. Демак,—11,7°С да суюқликка айланадиган углеводород изобутан тузилишга эга бўлиши керак.

18. **Тўйинган углеводородларнинг физикавий хоссалари.** Баъзи тўйинган углеводородларнинг физикавий хоссалари 1-жадвалда кўрсатилган.

Жадвалдан кўриниб турибдики, содданинг бешта углеводород ҳамда ацетиленнинг пасмери — тетраметилметан одатдаги температурада газ, кейинги углеводородлар суюқлик бўлиб, $C_{16}H_{34}$ дан бошлаб қаттиқ моддалардир. Молекуладаги углерод атоми сонининг ортиши билан углеводородларнинг қайнаш ва суюқланиш температураси ҳам ошиб боради. Одатда, тармоқланган занжирли углеводородларнинг қайнаш температураси нормал занжирли изомерларининг қайнаш температурасидан пастроқ бўлади. Аксинча углеводородларнинг занжири қанчалик кўп тармоқланган бўлса, суюқланиш температураси шунчалик юқори бўлади. Масалан, $(CH_3)_4C$—$C(CH_3)_3$ формулали октан +100,6°С да суюқланса, нормал октан $CH_3(CH_2)_6CH_3$—56,8°С да, яъни 157,4°С паст температурада суюқланади.

Тўйинган углеводородларда молекулар оғирлик ортиши билан суюқланиш ва қайнаш температурасининг кўтарилиб боради.

Бу қоидани, албатта, бир хил тузилишли углеводородлар учунгина қўллаш мумкин.

Метан ва этан ҳидсиз ҳисобланади. Суюқ углеводородларнинг ўзига хос ҳиди бор, қаттиқ углеводородлар ҳидсиз бўлади.

Ҳамма углеводородлар сувда деярли эримайди; уларнинг зичлиги бирдан кам.

17. **Тўйинган углеводородларнинг химиявий хоссалари.** Тўйинган углеводородлар химиявий инертлиги билан фарқ қилади, яъни улар одатдаги температурада оксидланмайди ҳамда концентрланган сульфат кислота каби кучли реагентлар билан реакцияга киришмайди. Буларнинг парафинлар (parum affinis) — актсизлар деб аталишига ҳам сабаб шу. Батафсил текширишлар натижасида тўйинган углеводородларга фақат асослар, кучли ўртача минерал кислоталар ҳамда оксидловчиларнинг сувдаги эритмаларининг таъсир этмаслиги маълум бўлди. Парафинлар бирлакки реакцияларга киришга олмайди, чунки бу бирикмаларда углерод ботиғининг ҳаммаси тўйинган бўлади. Лекин тўйинган углеводородлар хлор ва бром билан реакцияга осон киришиб, тегишли галоид бирикмалар ҳосил қилади. Бу реак-

1-жадвал

Тўйинган углеводородларнинг физикавий хоссалари

Атом	Формула	Оддий шароитда (0°С ва 760 мм сим. уст.) ҳолати	0°С температурада		Зичлиги, d^{20}_4 (сувга нисбатан)
			эриш	қайнаш	
Метан	CH_4	Газ	—182,6	—161,5	0,416 (—161, 5° С)
Этан	C_2H_6	»	—183,3	—88,5	0,5462 (—88, 5° С)
Пропан	C_3H_8	»	—187,6	—42,1	0,5824 (—42, 1° С)
н-Бутан	C_4H_{10}	»	—138,3	—0,5	0,6078 (20° С)
Изобутан	C_4H_{10}	»	—159,6	—11,7	0,6072 (20° С)
н-Пентан	C_5H_{12}	Суюқлик	—130,8	+36,07	0,6261 (20° С)
Изопентан	C_5H_{12}	»	—159,8	+27,9	0,6194 (20° С)
Тетраметилметан	C_5H_{12}	Газ	+16,6	+9,5	0,613 (0° С)
н-Гексан	C_6H_{14}	Суюқлик	—95,3	+68,7	0,6604 (20° С)
н-Гептан	C_7H_{16}	»	—90,6	+98,4	0,6838 (20° С)
н-Октан	C_8H_{18}	»	—56,9	+125,7	0,7026 (20° С)
н-Нонан	C_9H_{20}	»	—53,8	+150,8	0,7177 (20° С)
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	»	—28,7	174,0	0,7298 (20°С)
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	»	+10	+270,5	0,7688 (20° С)
н-Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	»	+18	+287,5	0,7736 (20° С)
н-Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	Қаттиқ модда	+22,1	+303	0,7767 (22,4° С)
н-Гексакоптан	$C_{26}H_{54}$	»	+56,2	+391,7 (100 мм сим. уст. босимда)	—
н-Гектан	$C_{100}H_{202}$	»	+115	+309 (0,0001 мм сим. уст. босимда)	0,7845 (100,6°С)

ёруғлик қуёшнинг қизил тушган нури таъсирида ҳатто, одатдаги температурада ҳам содир бўла олади.

Метанга хлор таъсир эттирилганда бир атом хлор метандан бир атом водородни суриб олади, хлорнинг қолган атоми эса водород ўрнига ўтиради. Реакция натижасида хлорид ва водород хлорид ҳосил бўлади:

$$CH_3H + Cl{-}Cl \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

метил хлорид

Эркин радикаллар иштирокида борадиган реакциялар. Агар газ ҳолидаги хлор ва водородни оддатдаги температурада қоронғида аралаштирсак, реакция жуда секин боради. Ҳаракатчан реакциянинг тезлатиш учун аралашмани қиздириш ёки унга ёруғ нур тушириш керак. Маълум бўлишича, бундай шароитда хлорнинг нейтрал молекулалари иккиклик ёки ғуғлик электронини этиб, эркин атомлар ёки радикалларга парчаланади:

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \rightarrow :\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}:$$

Радикалда электронлар сони тоқ бўлади, улар электр зарядга эга эмас. Радикаллар иштирокида борадиган реакциялар *радикал реакциялар* деб аталади. Атом ёки радикаллар яна қайтадан Cl_2 молекуласини ҳосил қилиши (бунда энергия ажралиб чиқади) ёки водород молекуласига таъсир этиши мумкин. Хлор атоми водород молекуласининг парчаланиб, HCl молекуласини ҳамда водороднинг эркин атомини ҳосил қилади:

$$\cdot\ddot{Cl}: \rightarrow H{:}H \rightarrow H{:}\ddot{Cl}: + H\cdot$$

Атомар водород, ўз навбатида, хлор молекуласига таъсир этади, бунинг натижасида яна хлорид хлорнинг молекуласи ҳамда атомар хлор ҳосил бўлади. Шундай қилиб, *парчаланиш олиб бориш мумкин бўлган занжирли реакция вужудга келади.*

Хлорнинг тўйинган углеводородлар, масалан, метан билан ўзаро реакцияси худди шунга ўхшаш боришга мумкин. Эркин қолдаги хлор атоми метан молекуласидан водород атомини тортиб олиб, HCl ҳамда эркин радикал ҳосил қилади:

$$:\ddot{Cl}: + H{:}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\ddot{C}}}{-}H \rightarrow :\ddot{Cl}:H + \cdot\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\ddot{C}}}{-}H$$

Бунда водород ва хлор орасидаги реакцияда бўлгани каби, энергия ажралиб чиқади. Бу парча занжирнинг тезлиги органи натижасида газ ҳолидаги аралашмани портлаб кетишга олиб келиши мумкин. Эркин қолдаги метил ёки, умуман, углеводород радикаллари секундлаб жуда кам учрашларга қарамасдан, улар хлорлаш реакциясида қатнашиши ёки ўзаро бирикиши мумкин. Радикал реакциялар занжирли икки занжирли учрашганда, радикал ҳалқа деворига ёки бирор бошқа аралашмага тўқнашганда узилиши мумкин.

Занжирли реакцияларнинг кашф этилиши ва ўрганилиши (Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари) хлор ёрдамидаги органик моддалар, оксидланиш, полимерланиш реакцияларини ва бошқаларни тушунишда катта аҳамиятга эга бўлди.

Метил хлорид ҳосил бўлиши билан реакция тўхтаб қолмайди, балки бошқа водородлар ҳам хлорга алмашинишда давом этади ва натижада ҳар хил бирикмаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

$$CH_3H + Cl{-}Cl \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

метилхлорид

$$CH_2H{-}Cl + Cl{-}Cl \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

хлороформ

$$CHCl_2{-}H + Cl{-}Cl \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

тетрахлорметан

$$CCl_3{-}H + Cl{-}Cl \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Метан ва хлор аралашмасига қуёш нури тўғридан-тўғри таъсир этганда реакция портлаш билан боради ва водород хлорид ҳамда углерод ҳосил бўлади:

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + C$$

Хлорнинг органик бирикмалардаги водород билан алмашиниш ҳоссасини хлорланиш ҳисоблаш олиб ташланди. 1785 йили рус академиги Т. Е. Ловиц ва ундан кейинроқ М. Фарадей олиб борган тажрибалар кашф этган.

Сульфат кислота одатдаги температурада тўйинган углеводородларга таъсир этмайди; тутовчи сульфат кислота билан қиздирилганда углеводородларга таъсир этиб, сульфокислоталар ҳосил қилиши мумкин. Бунда реакция икки тузилишли (молекуласида CH группа бор) тўйинган углеводородлар билан анча осон боради.

Юқори температурада сульфат кислота углеводородларни оксидлайди ва карбонат ангидрид ҳамда сув ҳосил қилади.

Газсимон сульфохлоридлар олиш учун, хўжалик сульфохлорлаш реакциясидан фойдаланилади. Нефтнинг асосий таркибига углеводородлардан иборат бўлган керосин фракциясига сульфид ангидрид ва хлорнинг эквимолекуляр аралашмаси юборилади. Бу аралашма ёруғда тўлқинлари (бунинг учун ультрабинафша нур бериши сабаб газлари билан ёритилади. Нур таъсирида хлор молекуласидаги ҳосил бўлган хлор атомлари реакцияни бошлаб юборади

$$R{-}CH_3 + SO_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + R{-}CH_2{-}S(=O)_2{-}Cl$$

Реакция натижасида сульфохлоридлар аралашмаси ҳосил бўлади. Булар совун воситалари олиш учун фойдаланилади.

Нитрат кислота тўйинган углеводородлар билан одатдаги температурада деярли реакцияга киришмайди, юқори температурада эса оксидловчи сифатида таъсир этади. Бироқ М. И. Ко-

нозалов[1] кўрсатишича, суюлтирилган нитрат кислота углеводородлар билан юқори босим остида қиздирилганда нитробирикмалар ҳосил қилади. Масалан, метанга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилганда деярли фақат нитрометан ҳосил бўлади.

$$CH_4 + HO{-}NO_2 \rightarrow CH_3{-}NO_2 + H_2O$$

Тўйинган углеводородлар газ фазада ҳатто 130—175°С да нитрат кислота буғлари ёки азот (IV)-оксид ёрдамида осон нитрланади. Ҳозирги вақтда тўйинган углеводородларни газ фазасида нитролаш учун саноат ускуналари бор.

Қаттиқ бихромат билан концентрланган сульфат кислота аралашмаси ёки калий перманганат каби *оксидловчилар* одатдаги температурада парсал этилган тўйинган углеводородларга таъсир этмайди. Таркибида учламчи углерод атоми бўлган углеводородлар анча осон оксидланади. Тўйинган углеводородлар юқори температурада ҳавода ёниб, CO_2 ва H_2O ҳосил қилади:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Углеводородлар (айниқса, қаттиқ ҳолатдаги углеводородлар) ўртача температурада ҳаво кислороди билан оксидланиб, молекуласида камроқ углерод бор кислородли бирикмаларга айланади, бинобарин, бир вақтнинг ўзида углеводород молекуласи ҳам оксидланади, ҳам парчаланади.

Шундай қилиб, тўйинган углеводородларнинг гомологик қатори аъзолари бир-бирига ўхшаш тузилган бўлиб, CH_2 группаси билан бир-биридан фарқ қилади. Уларнинг таркибини бир умумий формула билан ифодалаш мумкин. Гомологик қатор аъзоларининг хоссалари бир-бирига яқин бўлиб, молекуласидаги углерод атомлари сони ошиши билан бу хоссалар, маълум қонуният асосида ўзгаради. Бундан органик химияни ўрганишда гомологик қатор тушунчаси қанчалик аҳамиятли эканлиги кўриниб

[1] Михаил Иванович Коновалов (1858—1906) 1882 йили Москва университетини тамомлаган, 1886—1899 йилларда Москва Қишлоқ хўжалиги институтининг ва 1899 йилдан кейин Киев Политехника институтининг профессори бўлган. Коноваловнинг диссертацияси Кавказ нефтининг таркибини ўрганишга бағишланган эди. У нефтни ҳосилаларини адсорбция, тозалаш ва синаш методларини ишлаб чиқди, бром ва азотнинг нефтенларга таъсирини ўрганди. 1888 йили Коновалов суюлтирилган нитрат кислота тўйинган углеводородлар билан қиздирилганда нитробирикмалар ҳосил бўлишини аниқлади. Унинг бу ишлари «Нитрат кислотанинг тўйинган углеводородларга нитрловчи таъсири» номли докторлик диссертациясида умумлаштирилган (1893). У таклиф этган усул билан ҳозирги кўп ҳолда нитробирикмалар олиш ва уларни текшириш мумкин бўлди. М. И. Коновалов нитробирикмалардан оксимлар (175- бет), альдегид ва кетонлар, нитритлар синаш усулларини ишлаб чиқди. Коновалов нитролаш реакциясидан углеводородларнинг тузилишини аниқлашда кенг фойдаланди. У нитробирикмаларни бир-биридан ажратиш ва тозалаш усулларини ишлаб чиқди.

туради. Гомологик қаторнинг асосий хоссалари ҳақида тасаввур ҳосил қилиш учун ўлтиниг бирор вакилларк хоссаларини ўрганиш кифоя. Органик моддаларни гомологик қаторлар асосида классификациялашни француз олими Жерар таклиф этган.

18. Метан. Метан CH_4 кўпинча, битқоқлик газ ёки кон гази деб ҳам юритилади. Унинг битқоқлик тубида ҳосил бўлишига сабаб шуки, бу ерда баъзи микроблар таъсирида целлюлозанинг метанли бижғиши содир бўлади. Қават қайтарувчи ҳайвонларнинг ошқозонида целлюлозанинг парчаланиши ҳам метанли бижғишдир, шунинг учун улар нафасидан чиқаётган ҳаво таркибида ҳам метан бўлади. Одам ҳамда ҳайвонларнинг ичак ва пайдаги газ таркибида ҳам метан бор. Тошкўмир қатламларидан чиқадиган газнинг 80—90% и метандан иборат. Метан ёғоч, торф ва тошкўмирни қуруқ ҳайдаш процессида ҳосил бўлади, шунингдек, табиий ва ёритувчи газлар таркибида ҳам метан бор.

Метанни юқори температурада тўғридан-тўғри элементлардан синтез қилиш мумкин:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

Масалан, водородли атмосферада электродлари углероддан бўлган вольт ёйи орасида метан ҳосил бўлади. Қорақуя чўктирилган никель кукуни водород билан 475°С да газлар аралашмасининг 51 процентга яқини метан бўлади. Бу реакцияда никель катализатор ҳисобланади. Бу катализатор ёрдамида 250—400° С да карбонат ангидрид ва углерод (II)-оксиднинг ҳам метанга қайтариш мумкин:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Лабораторияларда метан натрий ацетатни ишқор билан қиздириш орқали осонлик олинади:

$$CH_3{-}\boxed{COONa + NaOH} + H \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Алюминий карбидга сув таъсир эттириб, метан олиш ҳам жуда қулай усул ҳисобланади:

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

Метан рангсиз ва ҳидсиз газ бўлиб, сувда ёмон эрийди, рангсиз аланга бериб ёнади, унинг ҳаво билан аралашмаси аланга олганда кучли портлайди.

Одатда, метан табиий газлар олинади (43 ва 56- бетларга қаранг). Табиий газдан ҳосил олиш ҳозирги замон органик ҳимиясининг энг муҳим фойдаланиш усулларидан бири ҳисобланади. Бу усулнинг моҳияти шундаки, табиий газ таркибидаги метан ва бошқа углеводородлар ҳар хил усуллар билан ажратиб олинади. Ҳосил қилинган маҳсулотлар эса органик синтезда ишлатилади. Масалан, метан ва бошқа углеводородларнинг хлорланиши натижасида CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 ва бошқалар олиш учун ишлатилади. Бу

маҳсулотларнинг ҳаммасидан энига саноатида кўп фойдаланилади.

18. Алканларнинг реакцияларининг умумий белгилари. Углеводородларнинг юқорида келтирилган реакциялари асосида бир қанча умумий хулосалар чиқариш мумкин. Бу хулосалар кейинчалик худди шулар каби турли реакцияларнинг боришини тушунтириш учун ёрдам беради. Бу биринчи навбатда, кўпланиб қолишга реакцияларига тааллуқлидир.

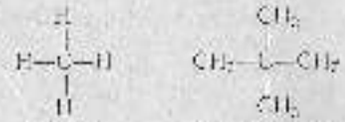
Бу реакциялар натижасида бирорта оддий ва жуда барқарор заррачик бирикув ҳам ҳосил бўлишини пайқаш осон. Масалан: хлорлашда —HCl. Ваорд реакциясида — NaBr, натрий ацетатдан метан олишда Na_2CO_3, нитробирикмалар олишда H_2O ҳосил бўлади. Худди шу моддаларнинг ҳосил бўлиши иссиқлик энергияси ажралиб чиқишига ва реакциянинг боришига йўналтирилишга сабабчи бўлади. Мисол учун, метаннинг хлорланишига сабаб хлорнинг водородга ўз электронларини бериб HCl ҳосил қилишга интилишидир, термодинамика нуқтаи назаридан қараганда метил хлорид (CH_3Cl) фақатгина «қўшимча маҳсулотдир».

Шундан учун қуйидаги реакциялар термодинамика нуқтаи назаридан бўлиши мумкин эмас:

$$CH_3Cl + HCl \rightarrow CH_4 + Cl_2$$
$$CH_3Cl + HCl \rightarrow CH_2Cl_2 + H_2$$

Қўпол хатоларга йўл қўймаслик ҳақида органик химиядаги процессларни яхши тушуниш учун реакцияларнинг ҳаммаси маҳсулотларини ёзишни доимий машқ қилиб боришлари керак.

20. Органик бирикмаларнинг Женева номенклатураси. Органик бирикмалар жуда кўп бўлганлиги сабабли, уларнинг номенклатураси тўғрисидаги масала муҳим аҳамиятга эга. Органик бирикма молекуласи таркибига кирувчи атомлар сонини кўрсатиш билан бирга шу модда молекуласининг тузилишини тўғрисида тасаввур қилиш имконини берадиган ва структура формуласи аниқ ҳолда осон ёзиладиган, қилиб ёзилишга керак. Масалан, «тетраметилметан» деган нок метаннинг ҳар бир водородини тўртта метил группага алмаштириб ҳосил қилинган моддани кўрсатади:



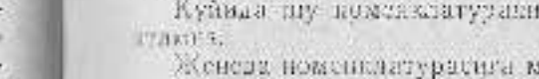
метан тетраметилметан

Тетраметилметан сингари оддий моддалар рационал номенклатурага киради. Моддаларни номлаш қоидалари бирикмаларнинг ҳаммасини ёзиб чиқиш учун умумий бўлиши керак.

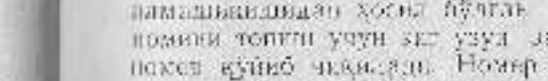
1892 йили Женева шаҳрида бўлиб ўтган химия жамиятлари вакилларининг халқаро йиғилишида ишлаб чиқилган номенклатура энг қулай ва универсалдир. Бу номенклатура Женева номенклатураси ёки систематик номенклатура деб аталади.

Қуйида шу номенклатуранинг асосий принципларини баён этамиз.

Женева номенклатурасига мувофиқ, аввал, яъни тўғри занжирли тўйинган углеводородлар, метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан ва ҳоказо (грек сонлари бўйича) деб номланган. Бу углеводородларнинг ҳосилалари номини учун ана шу углеводородлар номи асос қилиб олинади. Тармоқланган занжирли углеводородни номлаш учун, у молекула углеводороддан ҳосил бўлган деб қаралади, бунда тармоқланган занжирли углеводороднинг *энг узун занжири* асос қилиб олинади. Масалан, изогептан

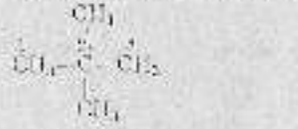


гексаннинг (энг узун занжир) битта водороди метил группага алмашинишидан ҳосил бўлган деб қаралади. Углеводороднинг номини топиш учун энг узун занжирдаги углерод атомларига номер қўйиб чиқилади. Номер қўйишни тармоқланган занжир яқин турган томондан бошлаш керак:



Шундай қилиб, изогептан Женева номенклатураси бўйича, 2-метилгексан деб аталади.

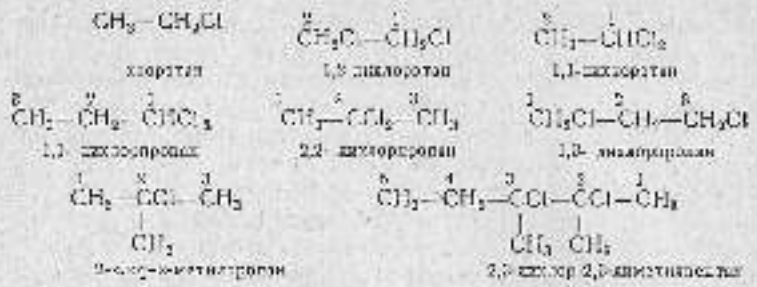
Тетраметилметан молекуласининг ўртадаги углерод атомига бириккан тўртта водород CH_3 группага алмашинишидан ҳосил бўлганлиги учун, Женева номенклатураси бўйича, 2,2-диметилпропан дейилади:



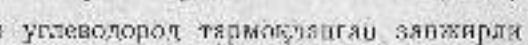
2,2-диметилпропан

Тўғри занжирда жойлашган углерод атомлари ён занжирларни ҳосил қилади. 2,2-диметилпропан молекуласидаги икки метил группа ён занжирларидир.

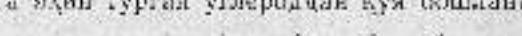
Юқоридаги қоидалар галогенли бирикмаларни номлаш учун ҳам қўлланилади. Мисоллар келтирамиз:



Агар углеводород тармоқланган занжирли бўлмаса, номер галогенга яқин турган углероддан кўра бошланади:



Шунинг учун, бирор модданинг формуласи бошқача тартибда ёзилса ҳам, номи бир хилгинча қолаверади. Масалан, қуйидаги иккала формула ҳам 1,1-дихлорпропанни ифодалайди:



Женева номенклатураси бўйича тўйинган углеводородларнинг умумий номи *алканлар* деб аталади.

21. Органик бирикмалар тузилишининг электрон схемаси. Анорганик химия курсларида баён этилган Коссель назариясига (1916) мувофиқ, химиявий бирикмалар ҳосил бўлишида баъзи элементларнинг атомлари валент электронини беради ёки олади. Буниг натижасида атомларда электр заряди пайдо бўлади, яъни атомлар ўз атрофида саккиз электронган тузилган мустаҳкам қобиқ ҳосил қилиб, ионларга айланади.

Натрий атомининг ташқи электронларини × билан, хлорникини нуқта билан (× ва нуқталарнинг қиймати бир хил, улар фақат тушунтириш учун келтирилган) белгилаб, натрий ва хлорнинг бирикиш процессини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Натрий атоми бир электронини бериб, ион электронига ўхшаган электрон қобиққа эга бўлган мусбат ионга айланади, хлор атоми эса бир электрон қабул қилиб, хашфий газга айланади, бу ионнинг ташқи электрон қобиғи аргонникига ўхшаш бўлади. Ҳосил бўлган икки қарама-қарши ионлар ўртасидаги ўзаро тортишув кучлари бирикмани ҳосил қилади. Бунда натрий атоми мусбат валентга, хлор эса манфий валентга эга бўлиб реакцияга киришади.

Элементлардаги бундай боғ *гетерополяр* (электровалентли ёки ионли) *боғ* деб аталади.

Молекулалари ионлардан тузилган моддалар *ионли бирикмалар* дейилади.

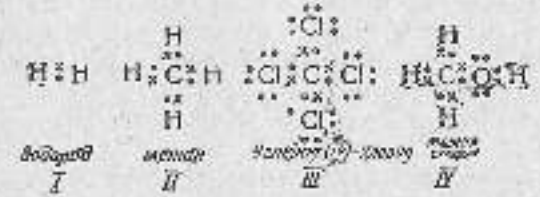
Ионли бирикмаларда Коссель назарияси кўп фактлар билан тасдиқланган. Ионли бирикмаларнинг кристалик панжаралари атомлардан эмас, балки ионлардан тузилганлиги турли усуллар билан исботланган. Бундай бирикмаларнинг суюлма эритмаларида электролитик диссоциация юз беради ва ионлар бир-биридан ажралиб, мустақил равишда ҳаракат қилади.

Шу билан бирга, диссоциланмайдиган, яъни ионларга парчаланиш қобилиятига эга бўлмаган кўп моддалар ҳам маълум. Водород H_2, кислород O_2 ҳамда органик бирикмаларнинг кўпчилиги ана шундай моддаларга мисол бўла олади. Органик бирикмаларда ҳеч вақт углерод ионлари топилган эмас.

Бундай бирикмалардаги боғ *қопланишган* ёки *ковалент* боғ дейилади.

Ковалент боғ назариясини, дастлаб, 1916 йили Льюис таклиф этган. Бу назарияга биноан, электронларнинг жуфтлашган системаси ҳосил қилинган ҳолларда атомлар барқарор молекулаларга бирлашади. Атомлардаги валент электронлар бошқа атомга батамом ўтиб кетиш йўли билан эмас, балки бу электронларнинг умумлашуви натижасида барқарор молекула ҳосил бўлади.

Бунда ҳам бир атомнинг ташқи электронларини × билан, иккинчисиники нуқта билан белгилаб, қуйидаги схемани ҳосил қилиш мумкин:



Юқоридаги формулалардан кўриниб турибдики, бу молекулаларда углерод, кислород, хлор атомларининг ташқи боғи саккиз электронган ёки электронлар октетидан тузилган бўлиб, ҳар икки электрон биттадан боғ ҳосил қилган. Битта ковалент боғнинг пайдо бўлиши учун икки электрон керак бўлганлиги сабабли, ҳар бир атом ўзига энг кўпи билан тўртта бошқа атомни бириктириши мумкин. Акс ҳолда, бу атомда боғлиқ атомлар билан бирлаштирган электронларнинг сони саккизтадан ошиб кетади. Октет қоидаси углерод, азот ва кислородларга жуда мувофиқ келади. Лекин баъзи бир элементлар бу қоидага бутунлай бўйсунмаслиги мумкин.

Органик бирикмаларнинг ионларга парчаланишига қаралганда реакцияга киришиш қобилиятига ҳамда физик хоссаларига таъсир этади.

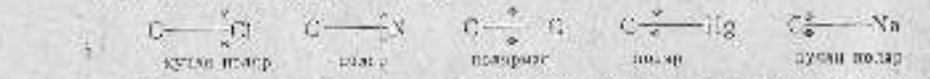
Ионларга парчаланадиган моддалар ўртасидаги реакциялар ионлар ўртасидаги реакциялардан иборат бўлиб, бу реакциялар амалда жуда тез боради. Органик моддалар ионларга парчаланмаганлиги учун, уларнинг реакциялари секинлик билан боради, яъни реакция вақти секунд билан эмас, балки соатлар билан ўлчанади. Кўп ҳолларда бу реакциялар фақат юқори температураларгина тез боради.

Қарама-қарши зарядлар орасидаги тортишиш кучи, масалан, натрий хлорид кристалидаги натрий ва хлор ионларининг тортилиш кучи, органик эритмалар кристалларидаги тортишиш кучидан анча кўп бўлгани учун, хлоридлик бирикмаларнинг суюқланиш температурасига нисбатан органик бирикмаларнинг суюқланиш температураси анча паст бўлади.

22. Диполь моментлар. Ҳар бир оддий ковалент боғ икки атом учун умумий бўлган бир жуфт электрон билан амалга оширилади. Иккала атом бир-бири билан мутлақо тенг қонунлар бўлган тақдирдагина, бу жуфт электрон иккала атомга баб-баравар тегишли бўлади. Бундай ҳолда водород сон этил молекуласида кўриш мумкин:

Ҳар хил атомлар боғланганда электрон жуфти бирор атомга қараб силжийди ва атомлар ўртасидаги боғ қутбланган бўлади. Ўзига электронларни кучлироқ тортиш хусусиятига эга бўлган атом қисман манфий зарядли бўлиб қолади.

Агар икки атом орасидаги боғнинг қутбланганлигини пунктир равишда бу атомларни боғловчи сизиқ устидаги электронлар жуфти билан кўрсатсак, қуйидаги схема келиб чиқади:



қутби ионер | галоид | водородли | металлорг | ионли

Шундай қилиб, молекулалардаги боғлар ўзининг қутбланганлигига қараб фарқ қилади. Бу эса молекулаларнинг реакцияга киришиш хусусияти ҳар хиллигининг сабабларидан биридир.

Қутбланганлик даражасини миқдорий томондан характерлаш учун диполь момент ҳақида тушунча киритилган. Маълум масофада турган иккита тенг, аммо қарама-қарши $+e$ ва $-e$ зарядлардан тузилган система *диполь* деб аталади. Диполь заряд миқдори e ни зарядлар орасидаги масофа l га кўпайтиришдан ҳосил бўлган μ *диполь момент* билан характерланади:

$$\mu = e \cdot l$$

Водород H_2 ва азот N_2 молекулаларида мусбат ва манфий зарядларнинг «электр оғирлик марказлари» бир нуқтага тўғри келади, чунки электрон жуфти иккала атомга баравар тегишли бўлади. Бундай молекулаларнинг диполь моменти йўқлигидан улар қутбланмаган молекулалар қаторига киради.

Кўп моддаларнинг молекулаларида манфий ва мусбат зарядларнинг «электр оғирлик марказлари» бир-бирига тўғри келмайди. Бундай молекулалар диполь моментга эга бўлади ҳамда қутбланган молекулалар деб аталади (9-расм). Электроннинг заряди $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ электростатик бирликка тенг, диполь момент эса молекуланинг диаметрига — 10^{-8} см га яқин бўлгани учун диполь момент 10^{-18} га тенг. Диполь момент, физик химия курсида батафсил баён қилинганидек, модданинг диэлектрик доимийлиги билан температура орасидаги боғлиқликдан ҳисоблаб топилади. Бу боғлиқлик тажриба йўли билан аниқланади.



Ионер | Қутбланган | Қутбланмаган

9-расм. Молекулаларнинг схемаси

Қуйида баъзи моддаларнинг диполь моментлари келтирилган:

	$\mu \cdot 10^{18}$		$\mu \cdot 10^{18}$
Водород	0	Метан	0
Азот	0	Этан	0
Карбонат ангидрид	0	Пропан	0
Углерод сульфид	0	Гексан	0
Водород сульфид	0,1	Метил хлорид	1,87
Сульфит ангидрид	1,61	Метилен хлорид	1,59
Сув	1,86	Хлороформ	1,05
Аммиак	1,5	Тетрахлорметан	0

Қутбланмаган молекулалар электр майдонида қутбланади, яъни диполга айланади. Ташқи майдаги электр кучлари таъсирида молекула таркибидаги зарядларнинг силжиши сабабли қутбланган молекула диполга айланади. Электр майдонининг кучлари таъсирида бундай диполлар ана қутбланмаган молекулага айланади. Электр майдони таъсирида ҳосил бўлган диполь *индукцияланган* ёки *электр қутбий индукцияланган диполь* дейилади.

Доимий диполь моментга эга бўлган молекулалар ҳам қутбланиши мумкин. Агар бундай диполлар ташқи электр майдонига тушиб қолса, улар электр майдони куч чизиқлари йўлига бурилишга ҳаракат қилади (10-расм). Шу билан бирга, молекула қутбланиш қутбланишга уринади, яъни доимий диполь моментга индукцияланган диполь момент қўшилади.



10-расм. Қутбланган молекулаларнинг электр майдонига жойлашиш тасвири.

Дипол моментларнинг миқдорини билган ҳолда зарраларнинг жойлашиш характери ҳамда молекула тузилишининг симметрияси ҳақида тасаввур ҳосил қилиш мумкин. Баъзан бу нарса молекулада атомларнинг жойлашган тўғрисида фикр юритиш имконини беради.

Бир неча мисол келтирамиз.

1. Карбонат ангидрид CO_2 ва углерод сульфид CS_2 молекулалари қутбланмаган молекулалардир. Цинабарин, бу моддаларнинг молекулалари тўғри чизиқли симметрияга эга бўлиши керак (11-расм).



а *б*

11-расм. Карбонат ангидрид (*а*) ва углерод сульфид (*б*) молекулаларининг тузилиш схемаси.

2. Сув молекуласининг дипол моменти бор. Демак, бундай молекула тўғри чизиқли симметрик тузилишга эга бўлиши мумкин эмас. Сув молекуласида водород атомлари кислород атоми билан ўзаро бурчак (110° га яқин бурчак) ҳосил қилиб жойлашган (12-расм).

3. C—Cl боғлар кучли қутбланган бўлишига қарамай, тетрахлорметан CCl_4 молекуласи қутбланмаган молекулалар. Дипол моментнинг йўқлиги CCl_4 молекуласи қандай тузилганлигини (текислигидами ёки тетраэдр шаклидами) тўғридан-тўғри билдирмаса ҳам унинг молекуласининг симметриклиги кўриниб турибди.



12-расм. Сув молекуласининг тузилиш схемаси.

Кейинчалик, турли бирикмаларни баён қилаётганимизда моддаларнинг хоссаларини тушунтириш ва молекулаларда атомларнинг жойланишини аниқлаш мақсадида дипол моментдан бир неча бор фойдаланамиз. Қутбланган моддаларнинг, одатда, қутбланган эритувчиларда эриб, қутбланмаган эритувчиларда эримаслиги, қутбланмаган моддаларнинг эса қутбланмаган эритувчиларда эриши химик учун амалий жиҳатдан жуда муҳим факторлардан биридир.

НЕФТЬ ВА ТАБИИЙ ГАЗЛАР

Углеводородлар табиатда кўп тарқалган. Ер пўстлоғида углеводородлар аралашмаси нефть, табиий газ, асфальт, озокерит ҳолида учрайди.

23. **Нефтнинг таркиби ва унинг табиатда учраши.** Нефть тўқ жигар ранг, мойсимон суюқлик. Химиявий таркиби жиҳатидан нефть углеводородлар аралашмасидан иборат ва, шундай қилиб, углеводородларнинг асосий табиий манбаидир. Нефтлар жойига қараб таркиби жиҳатдан бир-биридан фарқ қилади. Лекин ҳаммасининг таркибида ҳам ҳар хил миқдорда тўйинган, циклик ҳамда ароматик углеводородлар бўлади.

Нефтлар таркибига қаттиқ, суюқ ва газсимон углеводородлар киради. Газсимон углеводородлар ер тубидан нефть гази ёки табиий газ ҳолида ажралиб чиқади. Нефтлар, асосан, парафинли нефтлар (таркибида асосан суюқ углеводород бўладиган) ҳамда асфальтли (таркибига қаттиқ углеводород бор) нефтларга бўлинади.

Нефтлар таркибида углеводородлардан ташқари, кислородли, олтингугуртли ва азотли бирикмалар ҳам бўлади.

24. **Нефтнинг пайдо бўлиши.** Нефтнинг пайдо бўлишини тушунтиришга оид турли назариялар таклиф этилган. Биринчи гуруҳ назарияларда нефть анорганик бирикмаларнинг ўзгаришга натижасида, иккинчи гуруҳ назарияларда эса ўсимлик ва ҳайвонларнинг қолдиқларидан ҳосил бўлган дейилади. Биринчи гуруҳ назариялларга нефтнинг космик пайдо бўлиши ва Д. И. Менделеев назарияси киради.

Нефтнинг космик пайдо бўлиши назариясига биноан, нефть таркибидаги углеводородлар ер пайдо бўлишининг дастлабки вужудга келиш даврида водород ва углероддан ҳосил бўлган. Бу назария бошқа планеталар атмосферасида кўп миқдорда метан борлигидан далолат беради. Д. И. Менделеев фикрича, нефть металл карбидларига (жумладан, темир карбидга) сув таъсир этиши натижасида ҳосил бўлган. Ер шарининг марказий таркиби, асосан, металл карбидларидан иборат. Ҳақиқатда, металл карбидлари сув ёки суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, метан ва ацетилен ҳосил қилади. Темир карбиди ва карганасимон чўян сув билан реакцияга киришиб, нефтга ўхшаш углеводородлар аралашмасини ҳосил қилади. Бу фактлар Менделеев назариясини тасдиқласа ҳам, бу назария ҳозир деярли қўлланмайди, чунки нефть таркибида азотли бирикмалар борлиги ҳамда унинг оптик активлиги (139-бет) нефтнинг органик моддалардан ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

Нефтнинг органик бирикмалардан ҳосил бўлганлиги тўғрисидаги назариянинг тарафдорлари кўп. Баъзи олимлар нефть денгиз ҳайвонларининг қолдиқларидан, бошқа бирлари денгиз сув ўтларининг қолдиқларидан, яна баъзилари эса ер юзидаги ўсимликларнинг қолдиқларидан ҳосил бўлган деб ҳисоблайдилар. Энглер балиқ мойини босим остида қайдаб, суюқ углеводородларнинг нефтга ўхшаш аралашмасини ҳосил қилган. Н. Д. Зелинский юқори молекулали спиртлар (спиртлар), карбон кислоталар хамда ўсимлик ва ҳайвонлардан олинган моддаларни алюминий хлорид иштирокида парчалаб, нефтсимон маҳсулотлар

ҳосил қилган. 1934 йили Грейбс нефть ўсимлик ва ҳайвон қолдиқларидан ҳосил бўлганлигини исботлади. У 29 хил нефтни текширib, нефтга хлорофилл ва темир хосилаларини биринчи топди. Ўсимлик хосилалари хлорофилланмаган 20 хилдан ортиғини топган. Нефть қисман ҳайвон, қисман ўсимлик қолдиқларидан пайдо бўлган деб тахмин қилиш мумкин. Нефть ҳосил бўлиши учун денгиз ва океанларда жуда кўп миқдорда учрайдиган денгиз сув ўтлари ва майда организмлар ҳам манба бўлган бўлиши эҳтимол.

25. Нефтни қайта ишлаш маҳсулотлари ва уларнинг ишлатилиши. Нефть ердан бир *миллионлаб* учун ишлатиладиган бирламчи ягона манбадир. Нефтдан турли механизмларни мойлаш учун ишлатиладиган суюқ мойлар ҳам олинади. Бундан ташқари, нефтдан сўнгги вақтларда синтез йўли билан ҳар хил синтетик материаллар — пластмассалар, каучуклар, тўқималар, синтетик эритувчилар, спиртлар, кислоталар, бошқа моддалар ва бошқа кўпгина қимматбаҳо маҳсулотлар олиш учун хом ашё сифатида фойдаланилмоқда. Нефтни қайдаш — нефтни қайта ишлашнинг энг кўп қўлланиладиган усулидир. Қайдаш натижасида олинган маҳсулотлар олтингугурт ва сассиқ ҳосил қилувчи моддалардан ҳажмий кўп бўлиб тозаланади.

Нефтни қайдаётганда чиқадиган биринчи фракция — *нефтнинг бензини* ёки *газолин* дейилади. Газолин қайта ҳайдалиб, авиацион бензин, биринчи сорт, иккинчи сорт бензин ва бошқалар олинади. Газолиннинг энг оғир қайнайдиган қисми *петролей эфири* дейилади. 150° дан 300°С гача температурада қайнайдиган фракция турли сортлардаги *керосинлар* олиш учун ишлатилади. Нефтнинг газолин ва керосин ҳайдалиб бўлган қолдиғи *мазут* дейилади. Мазут қисман ёқилғи сифатида ишлатилади. Мазутдан ҳайдаш йўли билан *соляр мойи* (бундан қисман *осветил мойи* тайёрланади) ҳамда турли механизмлар учун *сурков мойлари*: вазелин мойи, цилиндр мойи, машина мойи олинади. Сурков мойларини олиб бўлингандан кейинги қолдиқ — *гудрон* дейилади. У йўлларни асфальтлаш учун ишлатилади. Гудрон қиздирилган сув билан ёки ҳаво ёрдамида эмулсия, унинг таркибидаги углеводородлар аўкислаб ва сунъий асфальт ҳосил бўлади. Айрим нефтлардан енгил ва қаттиқ углеводородларнинг аралашмаси бўлган *озокерит* олинади. Небитнинг баъзи сортларидан *парафин* деб аталувчи қаттиқ углеводородлар ҳам олиш мумкин. СССР да Грозный ва Ғарбий Украина нефтлари парафинга бой.

Автомобиль ва авиация транспортларининг тараққий этиши натижасида нефтнинг паст температурада қайнайдиган фракциялари — бензинга кўпайтирилган талаб ортди. Бироқ нефтни тўғри ҳайдаш орқали кўпи билан 20% дан ортиқроқ бензин олинади. Бу нефть қазиб чиқаришдаги маҳсулотлардан олинадиган

бензин миқдорини оширувчи махсус технологик процессларни ишлаб чиқиш заруратини туғдирди.

Бундай процесслардан бири нефть билан бирга чиқадиган кўплаб газлардаги бензинни ажратиб олишдир.

Нефть газларидан бензин олиш учун улар катталиги босим остида сиқилади ва совитгичлар орқали ўтказилади, бунда бензинлар суюқ ҳолга ажралиб чиқади. Бензинлар эриган бензин ҳам ажратиб олиш учун газ конс ва солар мойи орасидан ўтказилади, бунда бензин солар мойида эриб кетади, кейин эса ундан ҳайдаб олинади. *Газобензин* деган ном ҳам ана шундан келиб чиққан.

Нефть ва газларда бензинлар ҳамма вақт ҳам қайнаш температураси паст бўлади. Бу учун нефть таркибидаги углеводородларнинг молекулалари паст температурада қайнайдиган енгил углеводородларнинг молекулаларига парчаланади, яъни бензинга айланади. Масалан, декан $C_{10}H_{22}$ углеводороди гексан C_6H_{14} ва гексенга C_4H_8 ажралиши мумкин:

$$\underset{\text{қайнаш температураси 174°С}}{C_{10}H_{22}} \rightarrow \underset{\text{қайнаш температураси 69°С}}{C_6H_{14}} + \underset{\text{қайнаш температураси минус 6°С}}{C_4H_8}$$

Бу реакцияда бошқача характердаги парчаланиш ҳам рўй бериб, натижасида нефтдан кокс ҳосил бўлади:

$$C_{10}H_{22} \rightarrow C_6H_{14} + 4C$$

Бундан ташқари, крекинглаш процессида кўп миқдорда этилен ва бошқа кичик молекулали олефинлар (пропилен, бутилен, амиленлар) ҳосил бўлади. Нефтни крекинглаш усули биринчи саноат усулларидан Я. Г. Шухов кўрган.

Техникада *термик крекинглаш* ва *каталитик крекинглаш* процесслари маълум. Термик крекинглашда углеводород молекулалари юқори температура таъсирида (450°С ва ундан юқори) парчаланади, бунда процесс юқори босимда олиб борилади.

Тажриба учун олинган хом ашё ва қандай маҳсулот олишни кўзлашга қараб, процесс турли шароитда амалга оширилади. *Газ фазада* крекинглаш процесси паст босим (1—5 ат.) да 550—600°С температурада олиб борилади. *Суюқ фазада* крекинглаш процесси анча юқори босим (20—70 ат.) ва пастроқ температу

Крекинг сўзи инглизча бўлиб, «парчалаш» деган маънони билдиради.

рада (450—500°С) боради; бунда реакцияга киришаётган ва реакция натижасида ҳосил бўлаётган углеводородларнинг бир қисми суюқ фазада бўлади.

Каталитик крекингда углеводородларнинг парчаланиш процесси катализаторлар иштирокида боради, бунда температура газ фазадаги крекингга нисбатан пастроқ (450—500°С) ҳолда босим атмосфера босимига яқин бўлади. Бу процесс фақат газ фазада олиб борилади. катализатор сифатида, кўпинча, турли алюмосиликатлар ишлатилади. Каталитик крекинг аппаратлари анчагина мураккаб ва қиммат бўлади, лекин бу усул кўп миқдорда юқори сифатли бензин олиш имконини беради.

Нефть маҳсулотларини кимёвий йўл билан ишлаш усулларидан айниқса кўп тарқалган *каталитик риформинглаш* процессидир. Бу процесслар натижасида олинган углеводородлар молекуласининг тузилиши бутунлай ўзгариб кетади, аммо углерод атомларининг сони деярли ўзгармайди.

Нефтни қайта ишлашнинг бундай усуллари нефтдан олинадиган бензин миқдорини 80% гача оширади; ҳозирги вақтда қўл бензинларнинг асосий қисми шу йўл билан олинмоқда.

Кетма-кет олиб бориладиган кимёвий қайта ишлаш йўли билан нефть углеводородларидан бир қанча кимёвий бирикмалар: турмушда фойдаланиладиган буюмлар тайёрлашда ҳамда ҳозирги замон техникаси ривожлантирилишда катта аҳамиятга эга бўлган маҳсулотлар — тўйинмаган углеводородлар, спиртлар, кислоталар, эфирлар, альдегидлар олинади. Масалан, крекинг газлари таркибида учрайдиган этилен хлор билан ўзаро бирикиб, дихлоретан ҳосил қилади; дихлорэтан эса поливинилхлорид олиш учун хом ашёдир. Этилен катализаторлар таъсирида гидратация қилиниб, турли кимёвий процесслар учун муҳим хом ашё бўлган этил спирти олинади. А. М. Бутлеров ва Н. Горинов кашф этган бу реакция ҳозирги вақтда ҳам техникада муҳим аҳамиятга эга.

28. Суюқ суюқ ёқилғи. Баъзи мамлакатларда нефть запаси кам бўлгани учун 20 ва 30-йилларда тошкўмирдан суюқ ёқилғи олишнинг техник усуллари ишлаб чиқилди. Бу усуллардан бири тошкўмир ёки қўнғир кўмирнинг оғир хайдалган суспензиясини темир катализатор иштирокида 400°С да ва 200—300 атмосфера босим остида водород билан қиздириш эди. Бунда углерод гидрогенизацияга учрайди, яъни углероднинг водород билан бирикмаси ҳамда синтетик нефть ҳосил қилувчи углеводородлар пайдо бўлади.

Иккинчи усул 1908 йилда Е. И. Орлов кашф этган реакцияга асосланган. Бу усулда углерод (II) оксид билан водород катализаторлар (Ni, Pb) сиртидан ўтказилганда этилен ва бошқа тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади. Е. И. Орлов реакцияга асосан 1925 йилда Фишер ва Тропшлар суюқ ёқилғи синтез қилишнинг техник усулини ишлаб чиқдилар. Улар углерод (II)-оксид ва водород аралашмаси билан катализаторлар иштирокида 200—300° да қиздирилса, тўйинган углеводородлар ҳосил бўлишини кўрсатдилар. Катализатор сифатида кобальт, никель, темир металларининг (кобальт, никель, темир) бетга моддалар билан аралашмаси қўлланилади.

Углерод (II)-оксид ҳамда водороддан молекулари оғирлиги ҳар хил бўлган суюқ ва қаттиқ углеводородлар ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$xCO + 2xH_2 \xrightarrow{Co\ ва\ Ni} (CH_2)_x + xH_2O$$

$$2xCO + xH_2 \xrightarrow{Fe} (CH_2)_x + xCO_2$$

Ҳосил бўлган тўйинмаган углеводородларнинг (62-бетга қаранг) кўп қисми водородни бириктириб тўйинган углеводородларга айланади.

Бу усул билан олинган синтетик бензин — синтин, асосан, нормал занжирли тўйинган ва тўйинмаган углеводородларнинг аралашмасидан иборат.

27. **Табиий газлар. Асфальтлар.** СССР да нефть чиқадиган районларда ёнувчи газлар кони кўп. Буларга Саратов, Дашава, Ставрополь, Ухта ва бошқа газ конлари мисол бўла олади. Табиий газларнинг таркибида, асосан, метан (90—98%) ва камроқ миқдорда этан, пропан, бутан бўлади. Табиий газлар таркибида аралашма ҳолида (баъзан, бир неча процентгача) инерт газ — гелий ҳам учрайди.

Табиий газ энг яхши ёқилғи бўлиб, у кул қолдирмай ва углерод (II)-оксид ҳосил қилмай тўла ёнади. Унинг иссиқлик бериш қобилияти жуда юқори (11000—12000 *ккал/м³*) бўлиб, бошқа ёқилғилардан анчагина фарқ қилади (тўғинғич иссиқлик бериш қобилияти — 4700—5100, тошкўмирники 6000—8000, керосиники — 10000 *ккал/кг* га тенг). Газ фақат тиқилдиган ерларда фойдаланилмай, балки қувурлар орқали узоқ масофаларга ҳам юборилади, масалан, Саратов — Москва, Дашава — Киев—Москва, «Дружба» нефть қувури Польша, ГДР ва бошқа жойларга боради.

Метан 1400—1500°С гача қиздирилиб, водород ва углерод (қорақуя ҳолида) олинади:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

Шундай йўл билан олинган қорақуя кўп миқдорда лак-бўёқ саноатида ҳамда каучукка қўшиш учун резина саноатида ишлатилади.

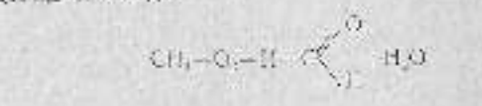
700—800°С температурада катализатор (жигисзатга чўкти-

ди (никель) катализатори иштирокида метан сув буғи билан реакцияга киришиб, синтез-газ ҳосил қилади:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Синтез-газ синтетик метил спирт олиш учун хом ашёдир (131-бетга қаранг).

Табиий газни азот оксидлари иштирокида қисман оксидлаб, формальдегид олинади:



Формальдегиддан эса метил спирт CH_3OH (131-бет) ва бошқалар олиш мумкин.

Асфальт молекулаларида ўн олти ва ундан ҳам кўп углерод атоми бор углеводородлардан иборат. СССРда Сахалинда табиий асфальтнинг йирик конлари бор. Айрим жойларда асфальт ровак тош жинсларига singdirilган ҳолда учрайди. Масалан, Сирдарё ва Кавказда асфальтли оҳактошлар учрайди.

Асфальт изолятор, лак ва томларга силадиган толь тайёрлашда ишлатилади; асфальтнинг кўп қисми йўл қурилишига сарфланади.

Озокерит (тоғ мўми) асосан, углерод атомлари тармоқланган занжирли тўйинган қаттиқ углеводородлардан иборат. Юқорида кўрилган ўтмишдош, тармоқланган занжирли углеводородларнинг суюқланиш температураси нормал тузилишдаги жисмларга қараганда юқорироқ бўлади. Озокеритнинг суюқланиш температурасининг нисбатан юқори эканлигининг сабаби шу.

Озокерит дезинфекция оқибатида оксидланмайди.

Озокеритли газлар, *церезин* олинади. Церезин қоғозларни мумлашда, газларни жуда тақалмаслашда фойдаланиладиган жестика ҳамда пломбалаш материалларини тайёрлашда ишлатилади.

ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

Углерод атомлари сони тўйинган углеводородлар молекулаларидаги углерод атомлари сони билан тенг, водород атомлари сони эса икки бўлган углеводородлар *тўйинмаган углеводородлар* деб аталади.

Углеводородларнинг умумий формулалари:



ва ҳоказо.

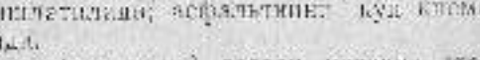
Водородлар сони $(2H)_4$ билан фарқ қиладиган углеводородлар қатори *гомологик* қатор деб аталади. Масалан:

Бундай қаторда тўйинмаганлик даражаси ортиб боради.

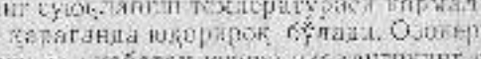
Бир қўш боғли углеводородлар. Алкенлар (олефинлар)

28. Қўшбоғ. Парафинларга нисбатан икки атом водород кам бўлган тўйинмаган углеводородларда биттa ҳўшбоғ бўлади. Бундай углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n}. Бу қаторнинг энг оддий вакили этилен C_2H_4 дир.

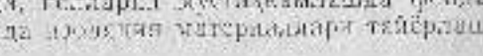
Этиленнинг энг характерли хусусияти унинг бирикиш реакцияларига осон киришишидир; масалан, унинг молекуласи икки атом галогенни бириктириб олиш хусусиятига эга:



бўл (катализаторлар иштирокида) унга икки атом водород бирикади:



Этиленнинг иккинчи ўзига хос хусусияти унинг осон оксидланишидир. Этиленнинг секин-аста (масалан, Е. Е. Вагнер усули билан калий перманганат эритмасида) оксидланишида тегишлича этиленгликол ҳосил бўлади:



Этан $CH_3—CH_3$ молекуласида ҳар бир углероднинг уч валент боғи уч атом водород билан ҳамда тўртинчи валент боғи иккинчи углерод билан боғланган. Этанга нисбатан этилен молекуласида водород иккита кам бўлиши сабабли, этиленда углерод-ларнинг икки бўш валент боғи бўлиши керак. Бунда бўш валент боғ икки хил жойлашган бўлиши мумкин:

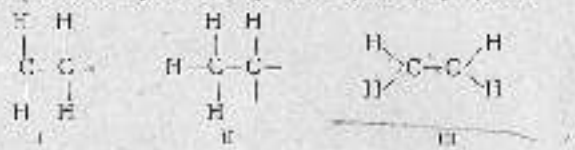
1) ҳар бир углерод атомида биттадан бўш валент боғ бор (I формула);

2) иккала бўш валентлик битта углерод атомида тўпланган (II формула).

---

[1] Метилен CH_2 эркин ҳолда учрамайди. Метилен ҳосил қилиш жараёни бўлган барча реакцияларда ҳамма вақт икки валентли эркин тарибли углеводород — этилен C_2H_4 ҳосил бўлади.

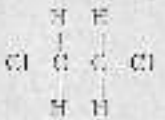
Шунингдек, углеродлардаги бўш валентлик ўзаро бир-бири билан боғланган, яъни этилен молекуласида углеродлар қўш боғ орқали бирикқан бўлиши мумкин (III формула).



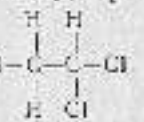
I II III

Бу формулалардан қайси бири этилен тузилишини ифодалайди?

Этилен молекуласига хлор ёки бромнинг бирикиши бўш валентлар ёки қўшбоғнинг узилиши ҳисобига бориши мумкин. Агар этиленнинг тузилиши I ёки III формулалар билан ифодаланса, этилен ва хлордан ҳосил бўлган модда $C_2H_2Cl_2$ нинг тузилиши қуйидагича бўлмоғи керак:

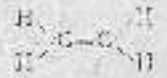


Агар этилен II формулага ўхшаш тузилган бўлса, у хлор билан бошқача тузилишли модда ҳосил қилиши керак:

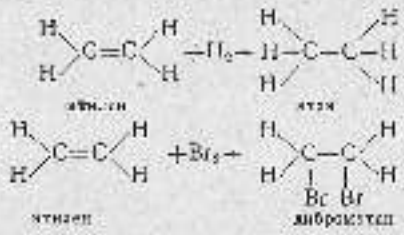


Бундай тузилган модда сирка альдегид $CH_3—CHO$ ва фосфор (V)-хлориддан ҳам ҳосил бўлади. Сирка альдегиддан ҳосил бўлган галоид бирикманинг формуласи $CH_3—CHCl_2$ бўлиши керак. Сирка альдегиддан олинган галоид бирикма этилендан олинган галоид бирикмадан фарқ қилади. Демак, этилендан олинган дихлорэтаннинг формуласи $CH_2Cl—CH_2Cl$ бўлади керак, яъни II формула этиленнинг молекула тузилишини ифодалмайди.

Этилен фақат икки атом галоид ёки водородни бириктириб олади. Фақат бир атом галоидни бириктириш ҳолати бирор марта ҳам кузатилмаган. I формулага асосан бу ҳодисани, шунингдек, иккала бўш валент боғ нима учун хлорни бирданига бириктириб олишига тушуниб етиш қийин. Шунинг учун этилен молекуласидаги углеродларнинг бўш валент боғлари бир-бири билан ўзаро қўшбоғ ҳосил қилади деган хулоса келиб чиқади:



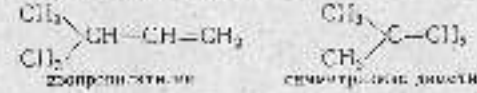
Этиленга водород ёки галоид таъсир этилганда этилендаги қўшбоғнинг узилиши ҳисобига водород ёки галоид атомлари бирикади.



Этиленнинг симметрик тузилишда эканлигини 1868 йили А. М. Бутлеров ва М. Осокинлар аниқлаган.

29. Олефинларнинг номенклатураси. Метандан тўйинган углеводородларнинг гомологик қатори келиб чиққани каби, *этилендан ҳам этилен углеводородлар ёки олефинларнинг*[1] гомологик қатори ҳосил бўлади. Бу қаторнинг ҳар бир аъзоси ўзидан олдинги ва кейинги аъзосидан CH_2 группа билан фарқ қилади. Этилен молекуласидаги ҳамма водородларнинг қиймати тенг бўлгани учун, ундаги водороднинг хоҳлаган атомини алмаштирсак, метилэтилен $CH_2=CH—CH_3$ ҳосил бўлади. Метилэтиленда уч хил водород бўлиб, улар CH_3 га алмаштирилса, учта олефин: этилэтилен $CH_3=CH—CH_2—CH_3$, симметрик диметилэтилен $CH_3—CH=CH—CH_3$ ва симметрикмас диметилэтилен $(CH_3)_2C—CH_2$ ҳосил бўлади. Бу углеводородлар бир-бирига изомердир. Этилэтилен ва симметрик диметилэтиленларнинг изомерияси нормал занжирда қўшбоғнинг турли жойда туриши орқали пайдо бўлади. Учинчи изомер эса юқоридаги икки изомердан фарқли равишда тармоқланган занжирли бўлади. Амилен (пентен) C_5H_{10} ва гексен C_6H_{12} учун бундан ҳам кўпроқ изомер маълум.

Илгари этилен углеводородларнинг номи тегишли спирт номидан олинар эди: этил спирти — этилен, амил спирти — амилен. Этилен углеводородларнинг изомерлари этилен молекуласидаги водородларнинг қандай алкил группа билан алмашганига қараб номланади, масалан:



[1] XVIII асрда Голландияда этилендан этилен хлорид олинган бўлиб, у ерликлар бўлаётган учун «Голландия хлоридларининг каттаси» деб аталган. Бундан этилен учун ёғсимон ҳосила қилувчи газ» деган ном келиб чиққан.

Этилен углеводородларнинг номи Женева номенклатураси бўйича «ен» қўшимчаси билан тугайди. Шунингдек, қўшбоғли биринчи углероднинг номери кўрсатилади. Нокасрлар қўшбоғ яқин турган томондан бошланади:

этен $CH_2=CH_2$

пропен $CH_2=CH-CH_3$

бутен-1 $CH_2=\overset{1}{C}H-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3$

бутен-2 $CH_3-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_3$

2-метилпропен-1 $\overset{1}{C}H_2(\overset{2}{C}H_3)=\overset{3}{C}H_2$

Этилен углеводородларнинг умумий номи *алкенлардир*.

Ҳозир ҳам баъзи углеводород радикаллари тегишли спиртга мос келадиган эски ном билан айтилади:

$CH_2=CH-$ винил

$CH_2=CH-CH_2-$ аллил

30. Олефинларнинг олиниш усуллари ва тузилиши. 1. Олефинлар кўпгина органик бирикмаларни қуруқ ҳайдаш йўли билан ҳосил қилинади. Шунинг учун улар кокс газида ва нефтнинг крекинг газида учрайди. Суюқ фазали крекинг процессида ҳосил бўлган газларнинг 15 процентга тўйинмаган углеводородлардан иборат. Крекинг гази эса олинган ҳом ашёга нисбатан 8% чамасида ҳосил бўлади.

2. Олефинлар спиртлардан сувни тортиб олиш йўли билан юқори температурада катализатор (Al_2O_3) иштирокида парчалаш йўли билан олинади:

$$H_2C(OH)-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

этанол этен

3. Галоид бирикмаларга ўювчи калийнинг метил ёки этил спиртдаги эритмасини таъсир эттириб, олефин олишнинг асосий усули ҳисобланади. Ишқорнинг сувли эритмасини ишлатиш мумкин эмас, чунки бунда галоид гидролизланиб, гидроксил группага алмашинади:

$$C_2H_5-Br + KOH \rightarrow C_2H_5-OH + KBr$$

Демак, бу реакцияда ишқорнинг спиртдаги эритмасидан фойдаланилса, яъни галоид бирикмаларга галоид водородни тортиб олиш ва натижада олефин ҳосил бўлади:

$$H_2C(Cl)-CH_2-CH_3 + KOH \rightarrow CH_2=CH-CH_3 + KCl + H_2O$$

1-хлорпропан пропен

$$H_2C(Cl)-CH(CH_3)-CH_3 + KOH \rightarrow CH_2=C(CH_3)-CH_3 + KCl + H_2O$$

1-хлор-2-метилпропан 2-метилпропен

Бунда бод калий билан, кўшни атомдаги водород эса ишқорнинг гидроксил группаси билан бирикади. Бу процесс умумий қонда бўлиб, доим водород ва галоид икки қўшни углерод атомларидан олинади.

31. Олефинларнинг физик ва химиявий хоссалари. Этилен, пропилен, бутилен — газлар; гомологик қаторнинг кейинги аъзолари — суюқлик; $C_{15}H_{30}$ дан бошлаб эса қаттиқ моддалардир (12-жадвалга қаранг.)

Олефинларнинг эритувчиларда тегишли тўйинган углеводородларнинг эритувчиларидан кўпроқ. Тўйинган углеводородларда кўрганимиздек, молекуладаги углерод атомларининг сони ошиши билан эритувчиларда, суюқланиш ва қайнаш температуралари ортиб боради. Қўшбоғ занжирларнинг ўртасида бўлган олефинларнинг қайнаш температураси пастроқ, масалан, 3-метилбутен-1 + 20,1°С да қайнаса, 2-метилбутен-2 38,6°С да 2, 4, 4-триметилпентен-2 эса 100,4°С да қайнайди.

Олефинлар қаторида, тўйинган углеводородлар қаторидагидек молекулят оғирлиги ошиши билан суюқланиш ва қайнаш температуралари ортиб боради. Бошқа углеводородлар каби, олефинлар ҳам сувда кам эрийди. Олефинларнинг бўғлари ўзига хос ўткир ҳидли бўлади.

Этилен углеводородлар турли реакцияларга жуда актив киришади. Кўпгина реакцияларда қўшбоғ билан боғланган углеводород атомлари қатнашади. Бошқа моддаларни бириктириб олиш қобилияти олефинлар учун энг характерли хусусиятдир. Бунда қўшбоғда углерод атомлари орасидаги боғлардан бири узилади ва бўшаган валент боғларига бошқа атомлар ёки группалар бирикади.

1. 150—200°С температурада бир молекула олефин майдаланган никель иштирокида икки атом водородни бириктириб олади (*Сабатье реакцияси*).

$$CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

этан

Қуқун ҳолидаги платина ёки палладий иштирокида бу реакция одатдаги температурада ҳам боради. Тўйинмаган углево-

дородларга водородларни бирикиши *гидрогенланиш* ёки *гидрогенизация реакцияси* дейилади.

2. Олефинлар галогенларни, айниқса хлор ва бромни жуда осон бириктириб олади.

Қўшбог ҳисобига икки атом галоид бирикади:

$$CH_3-CH=CH_2+Br_2 \rightarrow \underset{1,2\text{-дибромпропан}}{CH_2Br-CHBr-CH_3}$$

Бу реакциядан қўшбоғни сифат ва миқдор жиҳатидан аниқлаш учун фойдаланилади.

3. Олефинлар галоидводородлар билан реакцияга жуда осон киришади (бир молекула олефин бир молекула галоидводородни бириктиради):

$$CH_3=CH-CH_2-H-J \rightarrow \underset{\text{изопропил йодид}}{CH_3-CH(J)-CH_3}$$

Бу реакцияда водород водородга бой бўлган углерод атомига бириб бирикади. Бу қоидани В. В. Марковников[1] томонидан кашф этилган бўлиб, *Марковников қоидаси* деб аталади.

Марковников қоидаси абсолют қийматга эга эмас. Баъзи ҳолларда, масалан, пероксидлар хусусиятига эга бўлган моддалар иштирокида водород бромид бирикиши бу қоидага бўйсунмайди. Масалан, винил бромид $CH_2=CHBr$ пероксидлар иштирокида водород бромид билан бирикиб, фақат 1,1-дибромэтан CH_3-CHBr_2 ҳосил қилади, яъни реакция Марковников қоидасига биноан боради, пероксидлар эса йўқ бўлса, 1,2-дибромэтан CH_2Br-CH_2Br ҳосил бўлади.

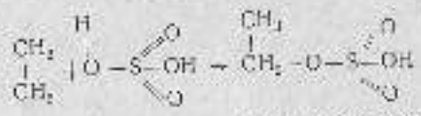
[1] Владимир Васильевич Марковников (1838—1904). Пензада Назаров (Горький) гимназиясида тугаллаган. У Казан университетида (1858—1860) олий маълумот олган. Университетни тугатгач, А. М. Бутлеров лабораториясида ишлаган. У Бутлеров таълимотини мустаҳкамлаш ва ривожлантириш учун кўп хизмат қилди. В. В. Марковников бутлеровларнинг структура назариясида олдиндан айтилган бир қатор янги бирикмаларни синтез қилди ҳамда этилен углеводородларга бромнинг турли тузилишдаги изомер галоидводородларнинг бирикиш механизмини ўрганди. Марковников номини ва оксиян, ҳидроксиян кислоталарни синтез қилиш, қўш боғга бирикмаларни галоидводородларнинг бирикиш механизмини ўрганиш Марковников номини «Химиявий тузилиш тўғрисидаги таълимот таркибига олиб кирди. «Органик бирикмаларнинг изомерлари ҳақидаги» магистрлик диссертацияси, 1865 й., «Химиявий бирикмаларда атомларнинг ўзаро таъсирига оид материаллар» докторлик диссертацияси, 1869 й.) каби асарлари катта илмий аҳамиятга эга. Унинг «Химиявий муносабат принципи» (1904) деган ҳамиявий реакциялар динамикаси тўғрисида чуқур фикрлар бор. Марковников 1880 йилни бошлаб, Кавказ нефтларининг таркибини ўрганишга киришди. Марковников биринчи бўлиб нефтларда кўп миқдор циклопарафинлар борлигини кўрсатди ва уларга «нафтенлар» деб ном берди.

7-жадвал

Олефинларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Зичлиги, г/см³ (суюқланиш температурасида)
Этилен, этен	$CH_2=CH_2$	−169,2	−103,7	0,560 (суюқланиш температурасида)
Пропилен, пропен (пропилен)	$CH_3-CH=CH_2$	−185,2	−47,7	0,5193 (суюқланиш температурасида)
Этилметилметан, 2-метилбутен-1	$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH_2$	−135,5	−6,3	0,7051 (суюқланиш температурасида)
Изобутилен, 2-метилпропен-1	$(CH_3)_2C=CH_2$	−140,9	−6,9	0,5942 (суюқланиш температурасида)
Пропилметилэтилен, 2-метилпентен-2	$CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$	Суюқланмайди	+38,0	0,6800 (суюқланиш температурасида)
Метилизопропилэтилен, 2,3-диметилбутен-1	$CH_2=C(CH_3)CH(CH_3)_2$	Маълум эмас	31,2	0,6941 (суюқланиш температурасида)
1-Фенилпропен, аллилбензол	$C_6H_5CH_2CH=CH_2$	+17,6	804,6	0,7858 (суюқланиш температурасида)

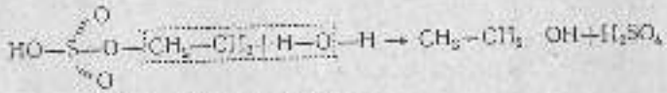
4. Олефинлар концентрланган сульфат кислота билан реакцияга киришиб, сульфат кислотанинг нордон эфирларини ҳосил қилади:

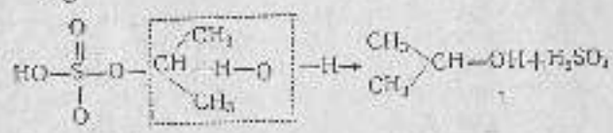




Бунда водород водородга боғ бўлган углерод атоми билан бирикади.

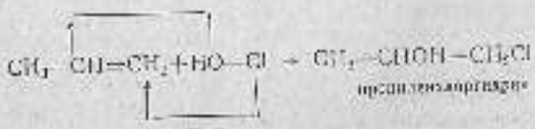
Алкилсульфат кислоталарни сульфат кислотанинг ҳосиласи деб қараш мумкин; бунда сульфат кислотанинг битта водород атоми алкил билан алмашинган. Алкил сульфат кислоталар сув билан гидролизланиб, спиртлар ҳосил қилади:



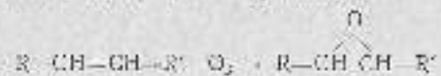


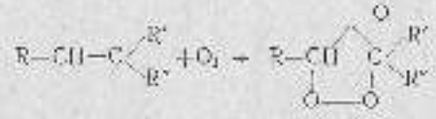
Бу реакциядан саноатда пахс газидаги ва этилен газидаги олефинлардан спирт олишда фойдаланилади. Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, 1873 йилдаёқ А. М. Бутлеров билан Б. Горянновлар сульфат кислота 160°С атрофида этилен билан реакцияга киришишини аниқлаганлар. Ҳамда бу факт кейинчалик катта амалий аҳамиятга эга бўлишини уқтириб ўтганлар. «Агар ер ости газларида этилен кўпроқ бўлганда эди, у спирт олиш учун энг яхши хом ашё бўларди»,— деб ёзган эди Бутлеров. Хозирги пайтда кремний газларида жуда кўп қимматбаҳо маҳсулотлар олиш учун ажойиб хом ашё сифатида ишлатмоқда.

5. Олефинлар гипохлорит кислотани бириктиради; бунда водород кам углерод атомига гидроксил группа, бошқасига хлор бирикади:



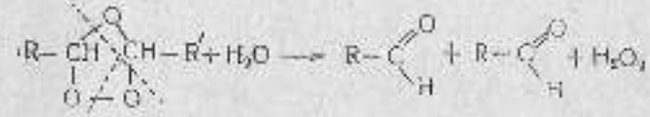
6. Олефинларнинг тетрахлорметандаги эритмасига озон таъсир эттирилса, озонидлар ҳосил бўлади:

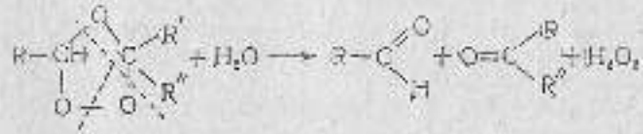




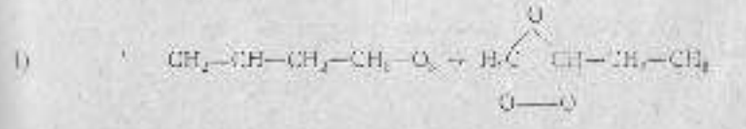
Бу формулалардан кўриниб турибдики, озон таъсирида кўш боғ бутунлай узилиб кетади. R, R′ ва R″ ҳарфлар билан турли углеводород радикаллари белгиланган. R ўрнига масалан, CH_3—, R′ ўрнига эса C_2H_5—ёки R ўрнига C_3H_7—, R″ ўрнига эса C_2H_{11}— радикалларини ёзиш мумкин, бу билан реакциянинг хусусияти ўзгармайди. Химиявий формулаларни бундай умумлашган ҳолда ёзиш кейинчалик кўп ўқрайди.

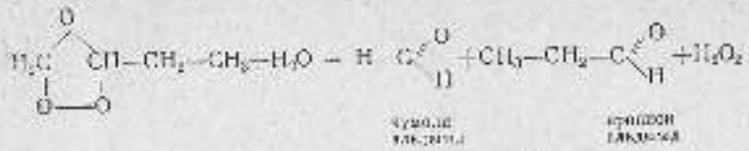
Озонидлар сув таъсирида водород пероксид ҳамда альдегид ёки кетонларга парчаланади:

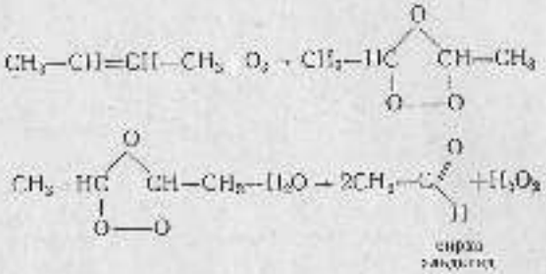


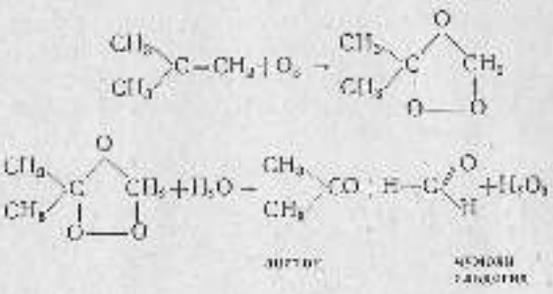


Агар озон таъсир эттирилаётган молекулада кўш боғ ёнидаги углерод водород билан боғланган бўлса, озонид парчаланганда альдегид, углерод водород билан боғланган бўлмаса, кетон ҳосил бўлади. Чунки молекула доим кўш боғ ўрнидан узилади. Бу барча оксидланиш маҳсулотларини ўрганиш натижасида кўш боғ турган жойни аниқлаш имконини беради. Бунга бир-бирига изомер бўлган уч хил бутеннинг оксидланишни мисол бўла олади:









Юқоридаги схемалардан кўриниб турибдики, оксидланиш натижасида биринчи ҳолда — чумоли ва пропион альдегидлар, иккинчи ҳолда сирка альдегид, учинчи ҳолда эса ацетон ва чумоли альдегид ҳосил бўлади.

7. Олефинлар калий перманганатнинг суюлтирилган сувдаги эритмаси таъсирида аста-секин оксидланса, қўш боғли углеродларга кислород ва сув бирикади:



Натижада молекуласида иккита гидроксил бўлган спирт, яъни *гликоллар* ҳосил бўлади.

Бу реакцияни Е. Ф. Ватнер[1] топган.

[1] Егор Егорович Ватнер (1849—1903) Қозон университетида ишлаган. Кейин Петербург ва Варшавада ишлаган. Тўйинмаган бирикмалар ва терпенлар устидаги ишлари билан шуҳрат қозонган.

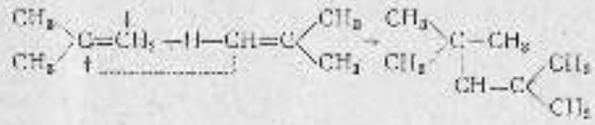
Олефинлар кучлироқ оксидланса, молекула кўпроқ турган жойдан парчаланиб кетади:



8. Битта олефиннинг молекулалари бир-бири билан бирикиши мумкин. Масалан, бутилен C_4H_8 дан қуйидаги углеводородлар C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$ ва ҳоказолар олинади.

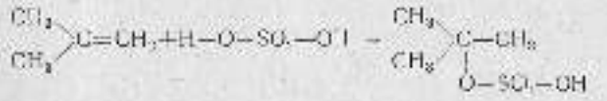
Бир неча молекулаларнинг бирикиши натижасида битта мураккаб молекула ҳосил бўлиш процесси *полимерланиш* ҳосил бўлган жойда эса *полимер* дейилади.

Иккита бир хил молекуланинг ўзаро бирикиши натижасида димер ҳосил бўлади. Масалан, икки молекула изобутиленнинг бирикиши натижасида 2, 2,4-триметилпентен ҳосил бўлади.

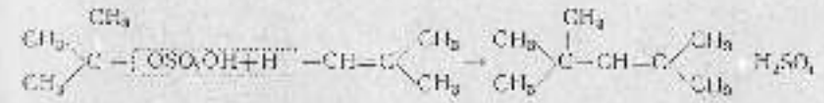


Қўшбоғли углеводородга иккинчи углеводород молекуласи бирикаётганда водород атоми водородга бой бўлган углерод билан боғланади, бошқа углерод атомига эса молекуланинг колган қисми бирикади.

Бу реакция сульфат кислота, рух хлорид ва бошқа моддалар иштирокида боради. Сульфат кислота таъсир эттирилса, оралиқ маҳсулот сифатида бутилсульфат кислота ҳосил бўлади:

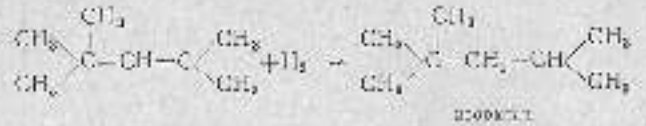


сўнгра бу кислота углеводороднинг иккинчи молекуласи билан реакцияга киришади:



Изобутилен (2-метилпропен) нефтнинг крекинг газлари таркибида бўлади. Изобутиленни полимерлаб олишда димер катализатор иштирокида водород билан қайтарилганда, 2,2,4-три-

метилпентанга айланади. Бу жодда техникада *изооктан* деб аталади:



изооктан

Саноатда изооктан олиш катта аҳамиятга эга. Чунки изооктан ички ёнар двигателлар учун юқори октан сонига эга бўлган яхши сифатли ёқилғи тайёрлаш мақсадида бензинга қўшилади.

Идеал ёнар двигателларда ёнилғи детонациясиз ўтади, яъни ёнилғининг молекуласи ҳаво тўла қисилганда олдин парчаланиб кетиши керак. Бензин нормал ҳолда двигатель цилиндр ичкарисида электр учқун ёрдамида ёнади. Двигатель поршенининг бошқа ички томонида газ аралашмасининг кучли қисилишидан ташқил топган қўшимча детонацияга сабаб бўлади. Детонация бўлганда ёнилғи бутлари тўла ёнмайди, улардан (CO)-оксид ва водород ҳосил бўлади. Мотор кучли товуш ва кўп тутун чиқаради ва ўзидан. Бу эса двигателнинг тез ишдан чиқишига, айрим ҳолларда, портлашга сабаб бўлади. Двигателнинг детонацияга мойиллиги қанча кам бўлса, газлар аралашмасини сиқишга шунча кўпроқ ҳаво олиш, яъни демак двигатель қувватини ошириш ҳам осон кечади. Бензиннинг детонацияга мойиллиги сетан сони билан ифодаланиб, у нормал двигателларда аниқланади. Изооктаннинг октан сони 100 га, нормал гептаннинг сони эса нол деб шартли равишда қабул қилинган. Бунда 25% изооктан ҳамда 75% гептандан иборат аралашманинг октан сони 25 га тенг бўлади ва ҳоказо. Сўнгра шу усулда тайёрланган аралашма ва топширилаётган бензиннинг детонацияга кобилияти бир-бири билан таққосланади. Детонация кобилияти бир хил бўлган тегишли аралашмадаги изооктаннинг процент миқдори шу бензиннинг октан сонини кўрсатади. Масалан, агар аралашмада 85% изооктан бўлса, детонация қобилияти шу аралашмага мос келадиган бензиннинг октан сони 85 га тенг бўлади. Агар бензиннинг октан сони 130 дан юқори маълум., 115 бўлса. Бундай бензиндан октан сони 100 бўлган бензин тайёрлаш учун 15% гептан қўшиш керак бўлади.

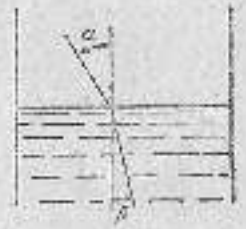
Бензиннинг октан сони қанчалик катта бўлса, унинг сифати шунчалик яхши бўлади. Бензинга изооктан қўшилса, двигателнинг қуввати ва тежамлилиги ортади. Баъзи ёнилғиларга бир оз антидетонатор (масалан, тетраэтилқўрғошин) қўшиш — сетан сонини оширишнинг иккинчи усулидир. (118-бетга қаранг).

Реактив двигателлар пайдо бўлмасдан олдин юқори октанли ёнилғи проблемаси «ёнилғи ягона» эди. Лекин бу проблема ҳозир ҳам поршенли самолётлар ва автомобиллардаги ички ёнар двигателлари учун ўз аҳамиятини йўқотгани йўқ.

Сетан сони углеводородларнинг тузилишига боғлиқ. Нормал парафинларнинг сетан сони тармоқланган занжирли углеводородлар, этилен ва нафтен бирикмаларининг сетан сонидан анча кам бўлади. Масалан, цетаннинг сетан сони 0 бўлса, унинг изомерларида 3-метилгептаннинг 52, 2,2 диметилбутаннинг — 93 га тенг; циклогексаннинг октан сони — 80, бензолники — 98. Изооктаннинг бензин ва нефтдаги (тўғридан-тўғри) бирга ҳосил бўладиган октан сони 115 га тенг (шафтли тўғри ҳайдаб олинган бензиннинг октан сони 60—80 га тенг бўлади).

Қўшбоғ молекулаларнинг энг актив ҳайдовчи, яъни учун реагентлар, биринчи галда, шунга таъсир этади.

Олефинлар бромни тез рангсизлантиради — бу тўйинмаган углеводородларнинг ажойиб учун энг характерли реакциядир. Шунингдек, молекуласида кўш боғ бор моддалар ҳам бром суви билан чайқатилганда бром суви рангсизланади. *Бром — углеводлар қўшилишдаги қўшбоғлик миқдорини учун реактивдир.* Калий перманганат ва содасининг сувдаги эритмаси қўшбоғ учун иккинчи реактив бўлади. Тўйинмаган бирикмалар шу эритма билан эритилса, эритманинг ранги йўқолади ва марганец (IV)-оксидининг қўнғир чўкмаси ҳосил бўлади (Е. Е. Вагнер реакцияси).



13-расм. Шунинг учун қисилишда тегишли.

Қўшбоғи бўлмаса ҳам осон оксидланувчи ҳосилалар (альдегидлар, спиртлар) калийперманганатни эритмасини рангсизлантиради.

32. Спектрни кўрсаткич. Молекулар рефракция. Суюқ ҳосилаларни таърифлаш учун нур спектрини кўрсаткичи катта аҳамиятга эга.

Нур тушиш бурчаги синусининг (α) нур синиш бурчаги синусига (β) нисбати спектрни кўрсаткичи дейилади (13-расм):

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

Айни температурада бу миқдор тўлқин узунлиги бир хил нурлар учун доимий бўлади ва нур қандай бурчак остида тушаётганга боғлиқ бўлмайди. Одатда, температура ва нур тўлқинининг узунлиги олинганда ҳосиланинг спектрни кўрсаткичи кокаида. Шунинг учун спектрни кўрсаткичи билан температура ва нур тўлқинининг узунлиги доим бирга кўрсатилади. Нур тўлқинларнинг узунлиги миллимикронларда (*мμк*), ангстрем Å (0,1 *мμк*) ёки кўпда спектр чизиқларининг тўлқин узунлигини кўрсатувчи лотин ҳарфлари билан ифодаланади:

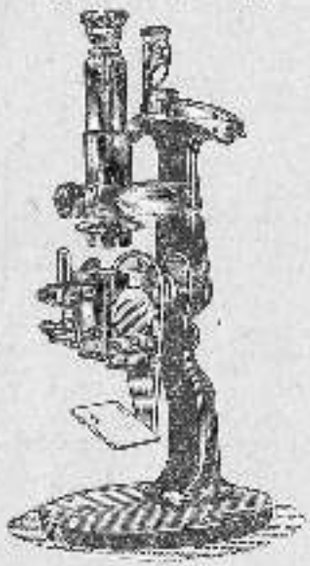
Na (натрий спектрининг сариқ чизиғи) 589 *мμк*
D (натрий спектрининг сариқ чизиғи) 589 *мμк*
Hβ (водород спектрининг кўк-яшил чизиғи) 486 *мμк*

Химик лабораторияларида спектрни кўрсаткични аниқлаш учун одатда Аббе (14-расм) ёки ИРФ-23 типидаги рефрактометрлар ишлатилади. Бу рефрактометрларнинг тузилиши шундайки, қуёшдан ёруғлик билан ёритилганда натрий электрининг *D* чизиғи (589 *мμк*) тўлқинига мос келувчи спектрни кўрсатки-

чиқ бигланади. Кўпинча, синдириш кўрсаткичи 20°С да аниқланади. Бундай ҳолда синдириш кўрсаткичи n_D^{20} ёки n_{20}^{20} билан ифодаланади.

Синдириш кўрсаткичини рефрактометр ёрдамида аниқлаш учун энг-уч томчи суюқлик кифоя.

Нур синдириш кўрсаткичи моддаларнинг таркиби ва химиявий тузилишига боғлиқ.



14- расм. Рефрактометрнинг ташқи кўриниши.

Мисол учун айрим моддаларнинг n_D^{20} миқдори келтирилади:

α-C_4H_9Cl	1,4015
α-C_4H_9Br	1,4398
α-C_4H_9I	1,4998
$(C_2H_5)_2O$	1,3539
α-C_4H_9OH	1,3991

Шундай қилиб, бу физик константа органик моддаларни таърифлаш ва уларнинг тозалигини аниқлаш имконини беради. Шунингдек, бу константа асосида синдириш кўрсаткичи анчагина фарқ қиладиган икки модда аралашмасининг таркибини аниқлаш мумкин.

Синдириш кўрсаткичи n, солиштирма оғирлик d ва молекуляр оғирлик M ни бир умумий формулага боғловчи физик константа *молекуляр рефракция* MR деб аталади:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Ҳар бир модда учун молекуляр рефракция ўзгармас миқдор бўлиб, у температурага боғлиқ эмас, чунки температура ўзгариши билан n ва d ларнинг бири кўпайса, иккинчиси камаяди; натижада уларнинг миқдори ўзгармасдан қолаверади.

n ва d бир хил температурада аниқланган бўлиши керак. MR_D белгиси n спектрнинг D чизиғи учун аниқланганлигини билдиради.

Молекуляр рефракция модданинг табиати, яъни таркиби ва химиявий тузилиши билан аниқланади. Текширилаётган моддани n ва d лари маълум бўлса, юқоридаги формула асосида молекуляр рефракцияни аниқлаш мумкин, бундан ташқари молекуляр рефракция атом рефракциялари йиғиндисига ҳисобланиб ҳам топилади. Атом рефракциялари эса таркиби ва тузилиши маълум бўлган моддаларнинг молекуляр рефрактцияларини ўртачаси бўйи билан аниқланади.

Қуйида атом рефракцияларнинг миқдорини топиш йўлини кўрсатамиз. Бирикмаларнинг гомологик қаторларида, масалан, тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторидаги бир аъзодан иккинчи аъзога ўтилганда молекуляр рефракция доимий бўлиши сонга ўзгаради. Бу миқдор (кўпи спектрнинг D чизиғи учун) ўртача 4,618 га тенг бўлиб, CH_2 группа рефракциясидир.

n-гептан C_7H_{16}нинг молекуляр рефрактцияси 34,544 га тенг. Бу миқдордан фойдаланиб, углерод ва водородларнинг атом рефракциясини ҳисоблаб топамиз:

$$4{,}618 \times 7 = 32{,}326 \qquad 34{,}526 - 32{,}326 = 2{,}200$$

Демак, водороднинг атом рефракцияси 1,109 га, углероднинг атом рефракцияси эса 4,618 − 2,200 = 2,418 га тенг экан.

Шундай йўл билан бошқа элементларнинг атом рефракцияларини ҳам топиш мумкин. Бунда кислороднинг атом рефракцияси кислород С—О (карбонил кислороди), С—ОН (гидроксил кислороди) ёки С—О—С (эфир кислороди) группада эканлигига боғлиқ.

Қуйида айрим элементларнинг атом рефракциялари келтирилган (аниқланган бир неча натижаларининг ўртача миқдори олинган):

	Натрийнинг D чизиғи		Натрийнинг D чизиғи
Углерод	2,418	Хлор	5,967
Водород	1,100	Бром	8,865
Карбонил кислороди	2,211	Йод	13,900
Гидроксил кислороди	1,663	С=С қўшбоғ инкременти	1,733
Эфир кислороди	1,635	С—С уч боғ инкременти	2,398

Тўйинган бирикмаларнинг тажриба йўли билан топилган молекуляр рефракцияси ҳар доим атом рефракциялари йиғиндисидан кўп бўлади. Масалан, ацетиленнинг C_2H_2 молекуляр рефракцияси 24,83 га тенг бўлиб, ҳисобланганда 23,00 чиқади. Углеродлар орасидаги қўшбоғ сабабли молекуляр рефракциянинг ортиғига *қўшбоғнинг инкременти*[1] дейилади. Уч боғ молекуляр рефракцияни янада кўпроқ оширади. Шундай қилиб, углероднинг атом рефракцияси унинг тўйиниш даражасига боғлиқ.

Молекуляр рефракцияни аниқлаш моддаларни идентификациялаш учун катта аҳамиятга эга. Шу билан бир вақтда, молекуляр рефракция структура формуласининг тўғрилигини текшириш учун восита ҳамдир; структура формулага қараб атом рефракциялари ва инкрементлар йиғиндисидан топилган молекуляр рефрактцияга тажрибада топилган молекуляр рефрактцияга

[1] Латинча *инстементум* — орттириш демакдир.

тенг (ёки яқин) бўлса, бу ана шу жисмларнинг структура формуласи тўғрилигини кўрсатувчи энг яхши далил бўлади.

33. Этилен. Этилен C_2H_4 кокс гази ва нефтнинг крекинг газларида учрайди. Лабораторияда этилен концентрланган сульфат кислота ёрдамида этил спиртдан сувни сиқиб чиқариш йўли билан олинади:

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$$

Бунинг учун спирт билан концентрланган сульфат кислота аралаштирилади. Дастлаб этилсульфат кислота ҳосил бўлади:

$$H-CH_2-CH_2-\overset{\curvearrowright}{O}+H-O-SO_2-OH \xrightarrow{t^\circ} H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH$$

Кизитилса, бу кислота этилен ва сульфат кислотага парчаланади:

$$H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

Этилен билан бирга бошқа моддалар ҳам ҳосил бўлади, чунки сульфат кислота ва спирт қизитилганда бир вақтнинг ўзида бир неча параллел реакциялар боради. Масалан, бир молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиқиши билан борадиган (этилен ҳосил бўлиш) реакциядан ташқари, икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиқиш процесси ҳам боради ва натижада оддий эфир ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH_2-OH+H-O-CH_2-CH_3 \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

Нихоят, сульфат кислота бир атом кислород бериб, спиртни карбокат ангидрид ва сувгача оксидлаши мумкин. Сульфат кислотанинг ўзи эса беқарор сульфит кислота H_2SO_3 га айланади. Бу кислота сульфит ангидрид ва сувга парчаланади:

$$SH_2SO_4=6H_2SO_3+6O$$
$$6H_2SO_4=6SO_2+6H_2O$$
$$C_2H_5OH+6O=2CO_2+3H_2O$$

$$C_2H_5OH+8H_2SO_4=2CO_2+8SO_2+9H_2O$$

Шундай қилиб, сульфат кислота ва спиртнинг ўзаро таъсири натижасида этилсидрид сульфати эфир, сульфит ангидрид ва карбонат ангидридлар ҳосил бўлади.

Бу мисолдан кўриниб турибдики, органик модда бошқа органик ёки анорганик модда билан бир вақтнинг ўзида бир неча ҳар хил реакцияга киришиши мумкин. Бу реакциялар натижасида ҳар хил маҳсулот ҳосил бўлади. Реакция шароитини (температура, босим, олинган моддаларнинг нисбати, катализатор ва бошқаларни) ўзгартириб, бу реакцияларнинг бирортасини кучайтириш мумкин. Масалан, 170°C да этилсульфат кис-

лота парчаланиб, этилен ҳосил қилади, 140°C да эса этил спирт билан реакцияга киришиб эфир ҳосил қилади.

Этилен — газ, —103°C да суюқликка айланади, —169,2°C да қотади; сувда деярли эримайди, металга нисбатан ёруғ аланга бериб ёнади, ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилади. Этилен полимерланиш қобилиятига эга:

$$nC_2H_4 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

бунда n — полимерланиш даражасини кўрсатади (n 1000 ва ундан катта бўлиши мумкин).

Юқори молекуляр толкэтилен сариғи-оқ мутузга ўхшаш, эластик, енгил ва сувсуққа чидамли моддадир. Водород фторид каби концентрланган кислоталар, шунингдек, ишқорлар полиэтиленга таъсир этмайди.

Сўнгги йилларда этиленнинг водород атомларини қатор атомларини (галогенларни) бошқалари билан алмаштириш имконини берадиган комплекс металлорганик катализаторлар олинди. Бундай катализаторларнинг энг кўп фойдаланилайтганларидан бири триэтилалюминий $Al(C_2H_5)_3$ ва титан (IV)-хлорид $TiCl_4$ аралашмасидир. Бу икки бирикманинг ўзаро таъсири натижасида этиленнинг полимерланишини температура қатнаш қолдиқ жараёнда эритувчи-органик жисмлар ҳосил бўлади. Бу катализатор ёрдамида олинган полиэтилен нормал тузилишли тўғрисига чизиқсимон полимердир. У юқори босим остида ҳосил қилинган полиэтиленга қараганда қаттиқ ва эластик бўлиб, юқори температура таъсирига чидамлидир.

Полиэтилен ҳар хил ҳосилга эга бўлгани учун турли соҳаларда ишлатилади. Полиэтилен кабеллар изоляцияланиш радио техника, радиотехника, телевидение ва бошқалар учун энг яхши материаллардан биридир. Ундан трубалар ишланади, турли идишлар, ҳар хил материалларга лабораторияда ва турмушда қўлланиладиган кўпгина буюмлар тайёрланади.

Бундан ташқари, этилен синтетик маҳсулотлар ишлаб чиқаришда фойдаланиладиган спирт, этилен оксиди, оддий хлорид ва бошқа бирикмалар олиш учун ҳам кенг ишлатилади.

Этилендан этил спирт ва турли қаттиқбоғли эритувчилар олинади. Оғиргугурт хлоридга этилен таъсир эттириб, заҳарловчи модда — иприт олинган (170-бетга қаранг).

Ҳаво компрессор этилен атмосферасига қўйилса тезроқ пишади. Бунинг учун ҳавода озроқ этилен бўлиши кифоя. Хозирги вақтда этилен кўп мевалларнинг пишишини тезлатиш учун кўп ишлатилмоқда.

Теломерланиш. Теломерланиш — яқинда кашф этилган ва техникада ишлатиладиган процесс бўлиб, у этиленни полимерлашнинг бир усулидир. Агар этилен ва CCl_4 аралашмасига бензоил пероксид ёки эркин радикаллар ҳосил қилиб тарқалиб оладиган бирор модда қўшилса, қуйидаги процесс содир бўлади:

$$R\cdot + CCl_4 \rightarrow RCl + CCl_3\cdot$$

CCl_3 радикаллари этиленнинг занжирли полимерланиш реакциясини бошлаб беради:

$$CCl_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow CCl_3-CH_2-CH_2$$

$$CCl_3-CH_2-CH_2 + CH_2=CH_2 \rightarrow CCl_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$$ ва ҳоказо.

Шу занжир CCl_4 янги бошқа молекуласи билан учрашгандан ўсишдан тўхтайди:

$$CCl_3-(CH_2-CH_2)_n-+CCl_4 \rightarrow CCl_3-(CH_2-CH_2)_n-Cl+CCl_3$$

CCl_3 радикали янги занжир ҳосил қилади. Полимерланиш натижасида ҳосил бўлган занжирнинг икки томонида эритувчи молекуласининг галоидининг тутган қуйи молекулар маҳсулотлар *теломерлар* дейилади. $n=2, 3, 4 \ldots 15$ бўлган теломерлар олинган. Теломерларни гидролиз ёки аммонолиз йўли билан оксикислоталар ва аминокислоталарга айлантириш мумкин:

$$COOH(CH_2-CH_2)_nOH \qquad COOH(CH_2-CH_2)_nNH_2$$

34. Изобутилен (2-метилпропен) $CH_2=C(CH_3)_2$ рангсиз газ бўлиб (қайнаш температураси $-6,9°C$), нефтни қайта ишлашда ҳосил бўлган газлардан олинади. Уни биринчи марта 1868 йилда А. М. Бутлеров синтез қилган. Изобутилен рух хлорид, бор фторид, алюминий хлорид таъсирида полимерланади. Полимерланиш прогрессига қараб, турли молекулар оғирликка эга бўлган полимерлар — суюқ, қаттиқ ва эластик материаллар ҳосил бўлади. Ўртача молекуляр оғирлиги 100 000 дан 500 000 гача бўлган *полиизобутилен* техникада қўлланилади. У химиявий жиҳатдан барқарор ва сув ўтказмайдиган бўлиб, металларни коррозиядан сақлаш учун фойдаланилади.

Изобутиленнинг 2—3% изопрен билан ҳосил қилган сополимери — *бутилкаучук* техникада айниқса катта аҳамиятга эга. Бутилкаучук газ ўтказмайдиган энг яхши материал бўлгани учун ундан автомобиль шиналарининг камералари, камерасиз шиналарнинг ички қавати ва турли резина буюмлар тайёрланади.

Учбоғли углеводородлар (алкинлар)

35. Ацетилен углеводородларнинг тузилиши ва олиниши. Учбоғли углеводородларнинг энг оддий вакили ацетилен C_2H_2 бўлиб $H-C\equiv C-H$ дир.

Ацетилен молекуласидаги водород атомларини алкил группага алмаштириб, молекуласида битта учбоғ бор углеводородларнинг гомологик қаторини ҳосил қилиш мумкин. Уларнинг ички Женева номенклатурасида ун билан тугайди:

Ацетилен — этин		$CH\equiv CH$
Метилацетилен — пропин		$CH\equiv C-CH_3$
Этилацетилен — бутин-1		$CH\equiv C-CH_2-CH_3$
Диметилацетилен — бутин-2		$CH_3-C\equiv C-CH_3$

ва ҳоказо.

Ацетилен углеводородларнинг водородлари тегишли тўйинган углеводородларникидан тўртта кам бўлгани учун, уларнинг таркибини C_nH_{2n-2} умумий формула билан ифодалаш мумкин.

Кўпчилик органик моддаларни қуруқ ҳайдаш натижасида ацетилен углеводородлар ҳосил бўлади. Улар 1861 йилда Сеннин кўрсатганидек, икки атом галоидли бир моддалардан водород галоиднинг молекуласини тиқариб юборип йўли билан олинади:

$$CH_2Cl-CH_2Cl+2KOH = CH\equiv CH+2KCl+2H_2O$$

Бундай галоид бирикмалар олефинларга галоидлар бириктириш натижасида ҳосил бўлгани учун, бу реакция қўш боғли бирикмалардан уч боғли бирикмаларга ўтиш имконини беради:

$$CH_2-CH-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CHCl-CH_3 \xrightarrow{2NaOH} CH\equiv C-CH_3$$

Ацетилен углеводородлари кўп химиклар ўрганган. Айниқса бу соҳада А. Е. Фаворский[1] ва Н. Д. Зелинский ижодий мактабининг пиллари оламга машҳур.

36. Ацетилен углеводородларнинг хоссалари. Ацетилен ва метилацетилен — газ, кейинги гомологлари суюқлик, юқори гомологлари қаттиқ моддалардир. Ацетилен углеводородларнинг қайнаш температураси тегишли тўйинган углеводородларникига қараганда юқорироқ бўлади. Масалан, *н*-пентан $36°C$ да, пентин-1 эса $39,7°C$ да қайнайди.

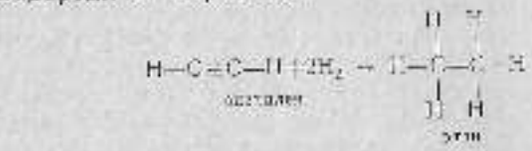
---

[1] Алексей Евграфович Фаворский (1860—1945) А. М. Бутлеровнинг кўзга кўрингган ўқувчиларидан бирлари. У ацетилен углеводородлар ва уларга олинадиган кислоталарга оид жуда кўп ишлар қилган. У ацетилен ҳамда алкен углеводородларнинг изомерланишини ва бир-бирига ўтишини кашф этди ва ўрганди. Фаворский ацетиленга ўхшаш ҳалқий циклоалканга спирт таъсир эттириб, ҳалқий типил эфирлар олиш усулини топди. Кейинчалик шу моддалар билан ҳамкорликда янги эфирларга синтез қилишнинг саноат усулларини ишлаб чиқди. (М. Ф. Шостаковский.) Унинг шогирдлари (С. Г. Петрович) билан биргаликда олиф эттан ацетилен ва ацетилен углеводородларнинг кетонлар билан берадиган реакциялари саноатда катта кўлланилмоқда. Бу усул билан синтетик каучук олишда ишлатиладиган изопрен ҳосил қилиш мумкин.

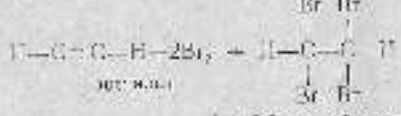
1902 йилдан бошлаб А. Е. Фаворский Петербург университетининг органик кимё кафедрасида ишлади. 1923 йилда СССР Фанлар Академиясининг ҳақиқий аъзоси қилиб сайланди. Унинг шогирдлари орасидан кўпгина машҳур химиклар етишиб чиқди (С. В. Лебедев, Б. В. Бызов, И. Н. Назаров ва бошқалар).

Ацетилен углеводородлар этилен углеводородларга қараганда ҳам тўйинмаганроқ бўлади. Шунинг учун ацетилен углеводородлар биринчи реакцияларга осон киришади. Уларнинг молекулаларга тўрт атом водород ёки галоидлар, ёки икки молекула водород галогенидни бириктириб олиш қобилиятига эга.

1. Водороднинг бириктириб олиши:

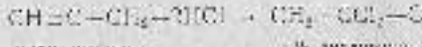


2. Галоидларнинг бирикиши:

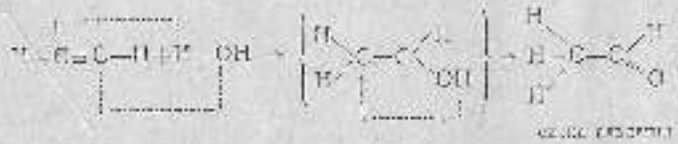


1, 1, 2, 2-тетрабромэтан

3. Водород галогенидлар Марковников қоидасига биноан бирикади[1]:

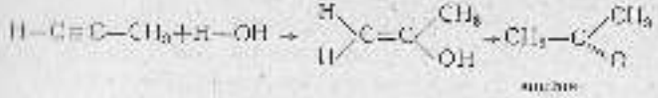


4. Катализатор сифатида икки валентли симоб тузи ва сульфат кислота қошилса, унга ацетилен юборилса, у бир молекула сувни бириктириб олиб, сирка альдегид ҳосил қилади. Бу реакция 1881 йили М. Г. Кучеров[1] томонидан топиб этилган бўлиб, ҳозир ҳам техникада сирка альдегид олиш учун қўлланилади. Сирка альдегидни оксидлантириб сирка кислота эмасдан. Бундай шароитда ацетилен гомологлари кетонлар ҳосил қилади. Кучеров реакциясининг схемасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



[1] Михаил Григорьевич Кучеров (1850—1911) Петербург технологик институтининг профессори эди. У ўзининг лабораторияда қилган ишларини 1875 йилда бошлаган. Сирка альдегид ҳосил қилиш реакциясини 1881 йилга олиб этган.

Кучеров кейинги йилларида ацетиленнинг ва фенилацетиленнинг ҳам симоб бирикмаларини, лекин бунда тегишли кетонлар ҳосил бўлишини кўрсатди. У олиганлар ва симоб тузларининг ўзаро таъсири процессларини текширган.



Дастлаб, тўйинмаган спирт ҳосил бўлади, лекин А. П. Эльтеков кўрсатганидек, кўпбоғ ёнида гидроксил группаси бўлган спиртлар альдегид ёки кетонларга айланади.

5. Ацетилен углеводородлар оксидловчилар таъсирида осон оксидланади. Углерод занжири кучли оксидловчи таъсирида уч боғи жойидан узилади.

6. Агар ацетилен углеводородларидаги учбоғли углеродда водород атоми бўлса, бу металл билан алмашишга хусусиятига эга бўлади. Масалан, кумуш нитратнинг аммиакли эритмасидан ацетилен ўтказилса, оқ чўкма — кукуни ацетиленид $Ag—C\equiv C—Ag$ ҳосил бўлади. Мис (I)-хлориднинг аммиакли эритмаси худди шунга ўхшаш ацетиленид ҳосил қилади. Кукуни ацетиленид ва мис ацетиленидлар қуруқ ҳолда қиздирилганда ёки бироз зарба билан урилганда самга портлайди.

Металл ацетиленидларга кислоталар таъсир эттирилса, яна ацетилен ажралиб чиқади:

$$Ag—C\equiv C—Ag+2HNO_3 \rightarrow H—C\equiv C—H+2AgNO_3$$

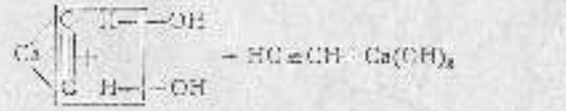
7. Ацетилен углеводородлар полимерланиш хусусиятига эга. Масалан, ацетилен бир валентли мис тузлари (катализатор) иштирокида жуда ажойиб маҳсулот $CH\equiv C—CH=CH_2$ винилацетилен ҳосил қилади. Уни ацетилен атомидаги бир водород атомининг винил $—CH=CH_2$ радикалига алмашиниш натижасида ҳайдаб бўлган деб қараш мумкин.

Винилацетилен синтетик каучуклардан бир турини олишда оралиқ маҳсулотдир.

Бунда ацетиленнинг қайнаш температураси 5°С.

37. Ацетилен. Ацетилен кўпгина органик бирикмаларни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўлади. 1860 йилда Бертлотнинг элементлардан ацетиленни синтез қилиши (водород атмосферасида жойлашган кўмир электродлар орасидаги вольт ёйида ацетилен ҳосил қилиши) энг оддий углеводородларнинг биринчи синтези эди.

Яқин вақтларгача ацетилен кальций карбидга сув таъсир эттириб олинар эди:



Бу реакцияни Вёлер 1862 йилда кашф этган бўлса ҳам, у фақат кальций карбидни эмкор печларда оҳак ва кокслаш олиш усули топилгандан кейингина жиддий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Ҳозирги вақтда эса ацетиленга табиий газлардан ва нефтни крекинг қилиб олиш усуллари кўпроқ қўлланилмоқда. Метан юқори температура (1400°С) зонасида жуда қисқа вақт ичида (секундниг юздан бир улушида) ацетиленга айланади:

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$$

Реакция жуда эндотермик бўлиб, ацетиленни техникада олиш методлари иссиқлик ҳосил қилиш усуллари билан бир-биридан фарқ қилади, масалан, биринда иссиқлик вольт ёйи ёрдамида, иккинчисида эса *реакция олиб бориладиган* аппарат метаннинг бир қисмини ёқиш йўли билан ҳосил қилинади ва ҳоказо. Худди шу йўл билан, яъни бир оз вақт температураларда, юқори углеводородлардан пропан, бутан ёки нефтнинг енгил қисмларидан ҳам ацетилен олиш мумкин. Углеводородлардан ацетилен олиш реакцияси жуда мураккаб. Бу реакция натижасида кўп миқдорда турли қўшимча маҳсулотлар — этилен, қўрақум қолдиғи углерод, ацетиленнинг гомологлари ҳосил бўлади. Газлар аралашмасини айрим компонентларга ажратишга оид ишлаб чиқилган усуллар ацетиленни анча соф ҳолда олишга имкон беради.

Ацетилен — рангсиз газ, соф ацетиленда эфир ҳиди келади. Кальций карбиддан олинган ацетиленга одатда водород фосфид ва водород сульфид аралашган бўлгани учун, у ғайрисоф бўлади. Ацетилен суюқ ҳолга анча оғир эрийди, ёпиқ сувоқланади, — 83,6°С да қайнайди.

Ацетиленда метан ва этилендан кўра углерод кўп бўлгани учун, у металл ва этилендан қаратилда ёруғ ва тутовчи алангада бўриб ёнади. Агар махсус ацетилен горелкаларида ацетилен кўп ҳаво билан аралаштирилиши сабабли, бўр алангада беради, тутамайди.

Ацетилен ёнганда, кислород етарлича бўлганда, жуда юқори, ҳатто водород ёнгандагидан ҳам юқорироқ температура ҳосил бўлади, шунинг учун ацетилен кислород билан аппаратларда пайвандлашда ва металларни қирқишда кўп фойдаланилади.

Сиқилган ва айниқса, суюқ ацетилен сал тегиб кетилса ҳам портлайди. Шунинг учун у босим остида ацетонда эритилиб, ғўлат баллонларда сақланади ва ташилади. Ацетиленнинг портлаш хусусияти унинг эндотермик модда эканлиги билан ва водород ёнгандагидан кўпроқ иссиқлик ажралиб чиқиши ва водород ёнганда кўпроқ углерод билан водородга парчаланганда 1 кило моддадан 54,8 ккал иссиқлик ажралиб чиқади.

Ацетилен ҳаво билан жуда осон портлаши аралашмалар ҳосил қилади; бундай аралашмалар таркибида 3% дан 84% гача ацетилен бўлса, портлаш хусусиятига эга бўлади.

Ацетилен бир қанча химиявий бирикмалар синтезда дастлабки маҳсулот сифатида жуда кўп ишлатилади. Кучсиз реакцияси асосида ацетилен сирка альдегидга айлантирилиб, ундан уч нафтада, сирка кислота ва бошқа бирикмалар олинади. Ацетиленга олинадиган *тетрахлорэтан* $CHCl_2-CHCl_2$ ва *трихлорэтилен* $CHCl=CCl_2$ (бу тетрахлорэтанни оҳак билан қўшиб қайнатиб олинади) ёғ ва алкалоидлар учун энг яхши эритувчидир.

$$CH\equiv CH + 2Cl_2 \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2-тетрахлорэтан}}{CHCl_2-CHCl_2}$$

$$2CHCl_2-CHCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{трихлорэтилен}}{2CHCl=CCl_2} + CaCl_2 + 2H_2O$$

Бу лар бошқа эритувчиларга қараганда қийин ёнади. Шунинг учун ёнғинга хавфсиздир. Улар ёғларни экстракция қилишда ва металларни ёғсизлантиришда ишлатилади.

Ацетилен каучукни синтез қилишда (69-бет) ва полихлорвинил пластмассалар олишда (105-бет) жуда кўп ишлатилади.

Ацетилен атомлий хлорид кислотасида (хлорлаштирувчи) симоб хлоридни ўтказилса, хлорвинилдихлорарсин ҳосил бўлади:

$$HC\equiv CH + ClAsCl_2 \xrightarrow{HgCl_2} \underset{\text{люизит}}{Cl-CH=CH-As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}}$$

Люизит биринчи жаҳон урушида кимёвий уруш сифатида ишлатилган.

Люизитни ёрдамчи ҳидли суюқ киритилади. Нормал ўлчаш, у терида бирикиш ҳам пайдо қилади: шунинг учун организмни заҳарлайди ва яллиғлантиради.

Иккита қўш боғли углеводородлар. Каучук.

38. Иккита қўш боғли углеводородларнинг тузилиши ва хоссалари. Ҳар бир қўшбоғ молекуладаги водород сонини икки атомга, ушбу эса тўрт атомга камайтирганг учун иккита қўш боғли углеводородларнинг таркиби тегишли ацетилен углеводородлари таркиби билан бир хил бўлади, яъни уларнинг таркиби C_nH_{2n-2} формула билан ифодаланади.

Женева номенклатурасида бу углеводородларнинг номи — *диен* қўшимчаси билан тугайди, бошқа углерод атомлари билан қўш боғ орқали бирикмаган углерод атомлари рақамлар билан кўрсатилади.

Иккита қўш боғли углеводородларнинг қуйидагилари катта аҳамиятга эга:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

бутадиен-1,3

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

3-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-CH_2$$

2,3-диметилбутадиен-1,3

Бутадиен, этил диэтинил $CH_2=CH-CH=CH_2$ газ бўлиб, $-5^\circ C$ да суюқланади; 2-метилбутадиен-1,3, яъни изопрен суюқлик бўлиб, $34^\circ C$ да, диметилбутадиен $70^\circ C$ да қайнайди.

Изопрен табиий каучукни қуруқ ҳайдаш натижасида жуда кўп миқдорда ҳосил бўлади ва полимерланиб, каучукка айлана олади.

Бутадиен ва изопренда қўшбоғли углерод атомлари ўзаро оддий боғ билан боғланиб туради:

$$-\overset{1}{C}-\overset{2}{C}=\overset{3}{C}-\overset{4}{C}-$$

Битта оддий боғ, битта қўшбоғ навбатма-навбат келадиган бундай системага коньюгирланган қўшбоғлар деб аталади.

Бундай қўш боғли (коньюгирланган) молдалар характерли хусусиятга эга: бу моддалар бирикиш реакциясига киришганда, бирикаётган атом биринчи ва тўртинчи углерод атоми билан боғланади, натижада иккинчи ҳамда учинчи углеродлар орасида янги қўшбоғ пайдо бўлади:

$$\overset{1}{C}H_2=CH-\overset{4}{C}H=CH_2+Br_2\rightarrow BrCH_2-CH=CH-CH_2Br$$

бутадиен-1,3 1,4-дибромбутен-2

Битта оддий боғ, битта қўшбоғ навбатма-навбат келадиган қўшбоғли бирикмаларнинг бу хусусиятини тушунтириш учун илмис олим Тиле[1] 1899 йилда ўз назариясини таклиф этди. Бу назарияга мувофиқ, қўшбоғ билан боғланган ҳар ҳайси углерод атомида бириктириб олиш хусусияти бўлади, чунки қўшбоғ ҳосил бўлаётганда углерод атомининг валентлиги тўла сарф бўлмайди ва қолдиқ, яъни парциал валентлик сақланиб қолади. У шартли равишда пунктир билан ифодаланади:

$$\text{—}CH_2=CH_2\text{—}$$

[1] Қўш боғнинг тузилиши ва коньюгирланган қўш боғлар ҳақидаги қизиқарли замонавий тушунчалари тўғрисида 226-бетга қаранг.

Парциал валентлик кучлари бром атомларини ўзига тортади, углерод атомлари ўртасидаги иккинчи боғ узилади ва бўшаган валентликлар ҳар қайсиси бром билан тўйинади.

Дивинил молекуласида ҳам ҳар бир углерод атомида парциал валентлик бор:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Иккинчи ва учинчи углерод атомларининг парциал валентлиги бир-бирини ўзаро тўйинтириб, натижада қисман қўшбоғга ўхшайдиган боғ ҳосил бўлади. Бу қўшбоғни оддий қўшбоғдан ажратиш учун, у ёйсимон чизиқ билан белгиланиб кўрсатилади:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Шундай қилиб, биринчи ва тўртинчи углерод атомларида боғланмаган парциал валентликлар қолади ва уларга бром атомлари бирикади. Бунда биринчи ва иккинчи ҳамда учинчи ва тўртинчи углерод атомлари орасидаги иккинчи боғ узилади. Иккинчи ва учинчи углерод атомларининг бўшаган валентликлари ўзаро бирикиб, кўп боғ ҳосил қилади ва буларнинг ҳар қайсисида парциал валентлик сақланиб қолади:

$$CH_2Br-\underset{\displaystyle 2,3\text{-дибромбутен-2}}{CH=CH}-CH_2Br$$

Шуни айтиб ўтиш керакки, Тиле қоидаси умумий характерга эга эмас, айрим ҳолларда бирикиш одатдагича бўлади, яъни қўш боғ узилгач жойга бошқа атом бирикади.

Масалан, юқорида кўрсатилган процесс билан бир қаторда қуйидаги реакция ҳам боради:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2Br-\underset{\displaystyle 2,3\text{-дибромбутен-1}}{CHBr-CH=CH_2}$$

Бром кўпроқ олинса, галоид иккала қўш боғни ҳам бирикади:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+2Br_2\rightarrow \underset{\displaystyle 1,2,3,4\text{-тетрабромбутан}}{CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br}$$

Коньюгирланган қўш боғли углеводородларнинг энг характерли хусусияти, уларнинг полимерланаолишга қобилиятидир. Бундай углеводородларнинг маълум шароитларда полимерланишини натижасида каучукка ўхшаш моддалар ҳосил бўлади.

Битта бир бог, битта қўш бог навбатма-навбат келадиган (конъюгирланган) қўш боглариниг жамуллиги молекуланинг физик хоссаларига жуда таъсир қилади. Масалан, конъюгирланган қўш боғли бирикмаларнинг амалда топилган молекуляр рефракцияси атом рефракцияларидан ва инкрементлар суммасидан ҳисоблаб чиқилган молекуляр рефракциядан анча кўп бўлади.

Бунн текшириб кўриш учун иккита изомерини кўриш мумкин (C_6H_{12}, ҳар. оғирлиги 82,16):

а) Туташмаган қўш боғли гексадиен-1,5 учун синдириш кўрсаткичи ва нисбий зичлиги:

$$n_D^{20} = 1{,}4044;\ d_4^{20} = 0{,}6880$$

Унинг молекуляр рефракцияси:

$$MR_D = \frac{1{,}4044^2 - 1}{1{,}4044^2 + 2} \cdot \frac{82{,}16}{0{,}6880} = 29{,}12 \text{ га тенг.}$$

б) Конъюгирланган қўш боғли системага эга бўлган гексадиен-1,3 учун нисбий зичлиги ва синдириш кўрсаткичи:

$$n_D^{20} = 1{,}4864;\ d_4^{20} = 0{,}7108$$

Унинг молекуляр рефракцияси:

$$MR_D = \frac{1{,}4864^2 - 1}{1{,}4864^2 + 2} \cdot \frac{82{,}16}{0{,}7108} = 30{,}58 \text{ га тенг.}$$

Атом рефракцияларидан фойдаланиб, молекуляр рефракция MR_D ни ҳисоблаб чиқамиз.

	C_6	$2{,}418 \times 6 = 14{,}508$
	H_{12}	$1{,}100 \times 10 = 11{,}000$
қўш боғ инкременти		$1{,}733 \times 2 = 3{,}466$
		28,97

Конъюгирланган қўш боғли изомер учун тажрибада топилган ва ҳисоблаб чиқилган молекуляр рефракциялар фарқи 0,15, конъюгирланган қўш боғли изомерда эса бу фарқ 1,39 га тенг.

Молекуляр рефракциянинг бундай ортиши конъюгирланган қўш боғли бирикмаларда доим кузатилади ва *экзальтация* деб аталади.

Шундай қилиб, молекуляр рефракциянинг миқдорига қараб, тўйинмаган углеводородларнинг тузилиши тўғрисида фикр юритиш мумкин.

39. Каучук ва унинг хоссалари. Табиий каучук — полимердир, унинг умумий формуласи $(C_5H_8)_x$. У баъзи тропик

ўсимликларнинг, асосан Бразилияда ўсадиган гевея дарахтининг сутга ўхшаш шираси — латексдан олинади.

Жанубий Америка ҳиндулари шу ширани *каучу* — дарахт кўз ёши деб атаганлар. Бу модданинг хоссасини текширган француз олимлари унга каучук деб ном қўйганлар.

Латексда каучук суюқ дисперс ҳолида бўлади. Унга озроқ миқдорда сирка кислота қўшилса, қуюқ масса ҳолида каучук ажралиб чиқади. Суюқликдан ажралиб олинган каучук ёпиб қуритилади ва буюмлардан саноат учун тўлдирилади.

Каучук бензин, бензол ва углерод сульфидда яхши эрийди. Каучук паст температурада мўрт бўлади, юқори температурада эса ёпишқоқ, қизиқтирганда ёлқинсиз бўлади. Каучукнинг жсханик ва химиявий хоссаларини яхшилаш учун уни вулканизация қилиб *резинага* айлантирилади. Резина буюмлар олиш учун каучукка олтингугурт, шунингдек, тўлдирувчилар — қорақўя, бўр, лой ҳамда вулканизацияни тезлаштирувчи баъзи органик моддалар билан аралашмаси маълум формага келтирилади, сўнгра буюмлар қиздирилади — *иссиқ вулканизация қилинади*.

Нозик ҳамда майда буюмларни (резинкалаштан хатолар, ипчика пайчалар ва ҳоказолар) *совуқ вулканизация* қилиш учун улар олтингугуртнинг углерод сульфиддаги эритмаси ёки олтингугурт хлорид билан ишланади. Таркибида кўп миқдорда олтингугурт (32 процентгача) бўлган каучук қаттиқ эластик бўлмасдан мўрт бўлиб, *эбонит* дейилади, у электр асбобларда изолятор сифатида ишлатилади.

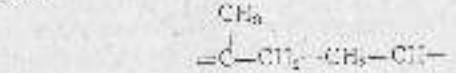
Вулканизация натижасида олтингугурт каучук билан химиявий реакцияга киришади. Бундан ташқари, вулканизацияланган каучукда реакцияга киришмаган олтингугуртнинг ҳайда заррачалари ҳам бўлади.

Халқ хўжалигини техника билан қуроллантиришнинг ўзгина каучукни биринчи даражали аҳамиятга эга бўлган хом ашёлар қаторига қўйди. Каучук жуда кўп нарсаларда. Ундан амортбаллар, галошлар, велосипедлар учун резина шиналар, поездларнинг тормозларининг айрим қисмлари, шиф тасмалари, электр симлари учун изоляторлар, трубаларнинг резина муфталари, трактор ва автомобиль шиналари, камерлар, гурли хил ўқув ва медицина асбоблари, лабораторияда қўлланиладиган баъзи предметлар[1] ва шунга ўхшашлар тайёрланади.

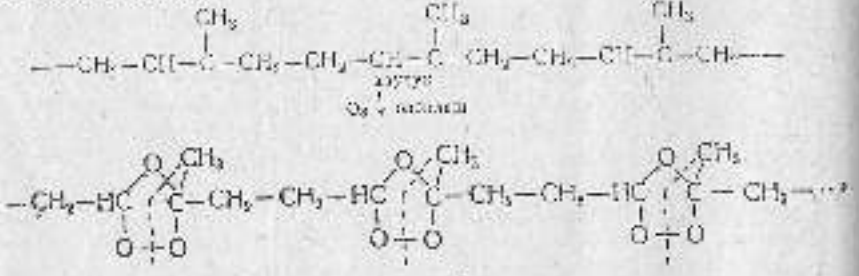
[1] Химия лабораторияларида резина пробкалар ва асбобларнинг ҳар хил қисмларини улаш, суюқ ва газ ҳайдаш учун резина найлар ишлатилади. Уларни ишлатиш ҳамма реактивлар хоссасини эътиборга олиши керак. Резина кислоталар ва ишқорларнинг ҳамда кислота таъсирида ҳосил бўлгандан, ҳатто концентрланган кислоталарнинг ҳам сувли эритмаларига чидамлидир. Резина бензин, керосин, бензол (углеводородлар) сингари ва эритувчи ўзлари ва бром бутун таъсирига ҳаттиқ ва кўп вақт бўлиб қолади.

40. Каучукнинг тузилиши ва синтези. Каучук химиявий жиҳатдан юқори молекулали тўйинмаган углеводород бўлиб, полимер молекулалар аралашмасидан иборат. Каучук тўйинмаган бирикмалари сингари бром ва водород галогенидларни ўзига бириктириб олади, бунда битта C_5H_8 группасига икки атом бром ёки бир молекула водород галогенид бирикади. Демак, каучук молекуласидаги ҳар бир C_5H_8 группасига биттадан кўш бог тўғри келади. Каучукни қуруқ ҳайдаганда бошқа углеводородлар билан бир қаторда изопрен C_5H_8 ҳосил бўлади. Каучукнинг тузилиши тўғрисидаги дастлабки маълумотлар 1905 йилда олинган. Шу вақтда Гарриес каучукни озонлаб $C_{10}H_{16}O_6$ таркибли шишасимон озонид ҳосил қилган. Озонидининг сув таъсирида парчаланиш натижасида 90 процент левулин альдегид $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHO$ ҳосил бўлади.

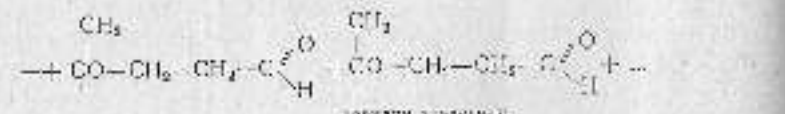
Озонид парчаланганда бу моддаларни ҳосил бўлиши — каучук молекуласида кетма-кет уланган қуйидаги группа борлигини кўрсатади:



яъни каучук молекуласида изопрен группалари тўғри навбатма-навбат келади:



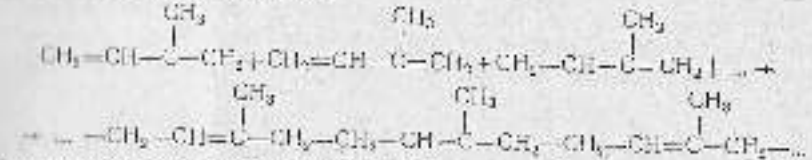
каучук озонид



левулин альдегид

Юқорида келтирилган каучук формуласида изопрен скелетининг такрорланишини кўриш мумкин. Изопрен молекулалари жольюгирланган боғли системалар каби бир-бири билан ўзаро реакцияга киришади, яъни занжирнинг икки чеккасида бирикиш

реакцияси боради ва ўртадаги иккита углерод атомлари орасида кўшбог ҳосил бўлади:

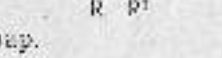


Занжир чеккасидаги группаларнинг таркиби ҳамигача аниқланмаган.

Каучук — юқоримолекулар бирикмаларнинг типик мисолидир. Штаудингер каучук эритмаларининг сапиқоқлигини аниқлаб, бу асосда текширган каучукларнинг молекуляр оғирлиги 170000 га яқинлигини топди, бу эса 2500 изопрен группаларига тўғри келади; демак, каучукнинг полимеризланиш даражаси ≈ 2500 га тенг. Табиий моддалардан каучук ажратиб олиш процессида каучукнинг молекулалари занжири узилади — полимеризация даражаси камаяди, натижада техник маҳсулотда тахминан 400 га тенг бўлиб қолади. Бир хил сортли каучукларнинг ҳар хил молекулаларида полимеризация даражаси турлича бўлади. Каучук молекулаларида изопрен группаларининг сони ҳам хил бўлади. Каучук молекулалари $(C_5H_8)_n$ полимер — гомологик қаторнинг аъзолари бўлиб бир-биридан бир ёки бир неча C_5H_8 группага фарқ қилади. Бундай ҳолларда ўртача молекуляр оғирлик тўғрисидагина гапириш мумкин.

Юқорида айтилганидек, каучукни олтингугурт билан ҳайдаб, «вулканизацияланади». Вулканизациянинг асосий шундан иборатки, каучукнинг айрим чизиқсимон молекулалари ўзаро ҳар хил жойда олтингугурт атоми билан боғланади. Бунинг натижасида тўрсимон структурали юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлади ва унинг эластиклиги дастлабки каучукка қараганда кам бўлади. Олтингугурт атомидан қанча кўп бириктирувчи кўприк ҳосил бўлса, маҳсулот шунча қаттиқ ва эластиклиги кам бўлади.

Каучукнинг ҳамма ажойиб хоссаларини кашф этган кўпгина химиклар диққатини бу маҳсулотни синтетик йўл билан олиш проблемасига қаратган. Лекин саноатда изопрен синтез қилиш кўп қийинчиликларга олиб келди. Шунинг учун каучукнинг маҳсулоклашуви биринчи навбатда изопрен аналогларидан — конъюгацияланган қўш боғли углеводородлардан олишга ҳаракат қилинган:



бунда R ва R′— ялпидлар.

Масалан, И. Л. Кондаков 1902 йилда диметилбутадиенни полимеризация қилиб, биринчи марта каучуксимон модда олди. Кейинроқ, биринчи жаҳон уруши йилларида (1914—1916 йилларда) Германияда саноат усули билан диметилбутадиендан синтетик каучук олишга ҳаракат қилиб кўрилган; ҳосиласи бўлиб 2000 т «метилкаучук» тайёрланган, аммо бу паст сифатли бўлиб чиққан.

Саноатда синтетик каучук олиш биринчи марта СССР да амалга оширилди. Бу ишда С. В. Лебедев катта хизмат кўрсатди[1]. У дивинилдан синтетик каучук олишнинг саноат усулини таклиф қилди ва ишлаб чиқди.

Лебедев усули билан синтетик каучук олиш учун ҳам этил спиртидир. С. В. Лебедев тайёрлаган катализатор устидан 400—500°С да этил спиртнинг буглари ўтказилса, бир неча модда аралашмаси ҳосил бўлади, бу аралашмадан дивинил ажратиб олинади:

$$2C_2H_5-OH \rightarrow \underset{\text{дивинил}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + 2H_2O + H_2$$

Қўшимча маҳсулотлардан тозаланган дивинил натрий металл иштирокида полимерланади, бунда хоссалари билан табиий каучукка ўхшаш модда ҳосил бўлади. Бу масса вулканизацияланган сўнг резинага айланади.

Ҳозирги вақтда дивинилни фақатгина спиртдан эмас, балки нефть газлари таркибидаги бутандан ёки нефть заводларида

---

[1] Сергей Васильевич Лебедев (1874—1964) Люблин шаҳрида туғилди. Ўрта маълумотни Варшава гимназиясида олди. 1895 йилда С. В. Лебедев Петербург университетининг физика-математика факультетига ўқишга киради. С. В. Лебедев академик А. Е. Фаворскийнинг ўқувчиси эди, у унинг лабораториясида Сергей Васильевич Фаворский раҳбарлигида ишларди. Сергей Васильевич тўйинмаган бирикмаларнинг полимерланишини ўрганишни 1905 йилда бошлаган. 1906 йилнинг декабрида Россия химиклар жамиятининг навбатдаги у йиғилишида С. В. Лебедев углеводородларнинг полимерланишини тўғрисида доклад қилди ва дивинилдан олинган каучукнинг биринчи намунасини намойиш этди.

1913 йилнинг апрель ойида С. В. Лебедев «Ақлли қўл билан углеводородларнинг полимерланишини саноатнинг энг муҳим масаласига айлантириш» деган мавзуда маърузасини ўқиди.

1925 йилда Сергей Васильевич Ленинград университетида доимий қабул ишлаш лабораториясини ташкил қилди. Саноатда синтетик каучук олиш (дастлабки ишлаб чиқариш) соҳасидаги ишлар шу лабораторияда олиб борилади.

Кейинчалик шогирди С. В. Лебедев раҳбарлигида синтетик каучук чиқарадиган тажриба заводи қурилди. 1931 йилнинг январь ойида бу завод биринчи марта маҳсулот берди.

1928 йилда Лебедев СССР Фанлар Академиясининг корреспондент аъзоси, 1932 йилда эса ҳақиқий аъзоси қилиб сайланди. Синтетик каучук олиш проблемасининг ҳал қилиш соҳасидаги катта ютуқлари учун Лебедев Ленин ордени билан тақдирланди.

ҳосил бўладиган газлардаги бутилендан олиш жуда қулай усул бўлиб қолди.

Алюминий ва хром оксиди аралашмасидан иборат катализатор устидан 550—600°С температурада бутан ўтказилса, дегидрогенизация (водород ажралиш реакцияси) содир бўлади:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{\text{бутилен}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2$$

Олинган бутилен юқорироқ температурада бошқача таркибли катализатор устидан, ўтказилса, яна водород ажралиб чиқади:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow \underset{\text{дивинил}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + H_2$$

Турли катализаторлар ва реакция шароитлари танлаш йўли билан бу процессни бир босқичда ўтказиш ҳам мумкин:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2$$

Нефть углеводородларидан дивинил олиш усулини биринчи марта 20-йилларда Б. В. Бизов таклиф қилган. Лекин техниканинг ўша даврдаги ҳолати ҳар бир углеводороднинг етарли миқдорда тоза ҳолда ажратиб олишга имкон бермаган. Ҳозирги вақтда бутан ва бутиленларни дегидрогенизатсиялаш СССР ва кўпгина бошқа мамлакатларда дивинил олишнинг энг кўп тарқалган усули ҳисобланади.

Синтетик каучукларнинг бир тури ацетилендан олинади. Юқорида (63-бетга қаранг) ацетиленнинг полимерланишда дивинилацетилен $CH\equiv C-CH=CH_2$ ҳосил бўлиши кўрсатиб ўтилган эди. Винилацетилен сопроп хлорид молекуласини бириктириб 2-хлорбутадиен-1,3 (*хлоропрен*) га айланади:

$$CH\equiv C-CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

Хлоропрен — рангсиз суюқлик, 59°С да қайнайди. У ўз-ўзидан жуда осонлик билан полимерланади. Бунда эластик вулканизацияланган каучукка ўхшаш пластмасса ҳосил бўлади, кейинчалик эса ҳатто (*регенерация вулканизация*).

$$CH_2=CH-\underset{Cl}{C}=CH_2 + CH_2=CH-\underset{Cl}{C}=CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots CH_2-\underset{Cl}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{Cl}{C}H-CH=\underset{Cl}{C}-CH_2-\ldots$$

Полимернинг бундай тузилиши бу хил синтетик каучукни ишлатишга имконият беради. Хлорбо кислота $HOOC-CH_2-CH_2-$

—СООН хосил бўлиши билан кечаётганлиги. Қўш боғ сақлаган жойлар нуқталар билан кўрсатилган.

Хлорпрен каучук ёнмайдиган, иссиққа яхлам, ёруғликни ўтказмайдиган, шунингдек, ёғлар таъсирига чидамли бўлгани учун резина-техника буюмлари ишлаб чиқаришда кўп ишлатилади.

Техника резина буюмларга жуда хилма-хил талаблар қўяди. Бир жойда мустаҳкам резина керак бўлса, иккинчи соҳада эластик, учинчи соҳада иссиққа чидамли резина керак бўлади. Бу талабларнинг ҳаммасини бирор бир каучук билан қондириш мумкин эмас. Шунинг учун саноатда ҳар хил химиявий бирикмалардан олинган синтетик каучукларнинг турли сортлари чиқарилмоқда. Юқорида хлоропрен каучук ва бутил каучукнинг қимматли хусусиятлари кўрсатиб ўтилган. Кремний-органик бирикмалардан олинган каучук паст ва юқори температураларда эластиклик хоссасини йўқотмайди, фтор-органик бирикмалардан олинган каучук юқори температура ва химиявий реагентлар таъсирига чидамлик дивинилни акрилонитрил билан сополимеризация қилиб ҳосил қилинган каучук бензин ва бошқа нефть маҳсулотлари таъсирида ўзгармайди. Шиналар тайёрлаш учун кўп миқдорда ишлатиладиган каучук дивинилни стирол билан сополимеризланиш қилиб олинади [456 бет]. Бу каучуклар мустаҳкам бўлиб, жуда кўп ишлаб чиқарилмоқда. Лекин улар эластиклиги ва бошқа айрим хоссалари билан табиий каучукдан орқада туради. Шу сабабли қатор буюмларни тайёрлашда табиий каучук ўрнида синтетик каучукни ишлатиб бўлмайди. Табиий каучукнинг бу қимматли хусусиятлари унинг полимер занжирининг тузилиши билан боғлиқ. Табиий каучук молекуласида айрим элементлар фазода бир текис жойлашган. Ана шундай тузилишдаги синтетик каучукни узоқ вақтгача олиш мумкин бўлмаган. Агар полимеризация комплекс металл-органик катализаторлар иштирокида олиб борилса, регуляр тузилишли полимер ҳосил бўлиши фақатгина 50-йилларгагина СССРда ва бошқа мамлакатларда аниқланди.

Бу усул билан битадиган ва изопрендан табиий каучукдан қолишмайдиган, ҳатто айрим хоссалари билан ундан устун турадиган каучуклар олинди.

Стереоспецифик полимерлаш усулининг кашф этилиши синтетик каучук ишлаб чиқаришда янги туртки бўлди. Синтетик каучукнинг айрим турлари баъзи хоссалари билан табиий каучукдан устун туради: у ёғга, бензинга ва иссиққа чидамли, газни, ёруғликни ўтказмайди, химиявий жиҳатдан турғун ва ҳоказо.

Шунинг учун ҳозирги вақтда табиий каучук (40—50 йил илгаригидек) унчалик катта аҳамиятга эга эмас.

II боб. УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОИДЛИ БИРИКМАЛАРИ

Галоидга алмашган водород атомларининг сонига қараб углеводородларгаги галоидли, икки галоидли, уч галоидли ва умуман кўп галоидли бирикмалари бўлади. Масал учун метаннинг галоидли бирикмаларини кўрсатиш мумкин:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
метил хлорид	метилен хлорид	хлороформ	тетрахлорметан

41. Галоид алкилар. Уларнинг изомерияси ва олинши усуллари. Тўйинган углеводородларнинг бир галоидли бирикмалари галоид алкилар деб аталади, уларнинг таркибини $C_nH_{2n+1}X$ умумий формула билан ифодалаш мумкин, бунда X — F, Cl, Br, J атомларини билдиради.

Метан ва этан молекулаларидаги ҳамма водород атомлари бир хил қийматга эга. Шунинг учун метан ёки этаннинг водород атомини галоидга, масалан, йодга алмаштирсак, фақат битгадан галоид бирикма ҳосил бўлади.



Пропан $CH_3—CH_2—CH_3$ молекуласидаги бирор водородни йодга (галоидга) алмаштириб, иккита пропил йодид (бромид, фторид) олиш мумкин:

$CH_3—CH_2—CH_2I$ — бирламчи пропил йодид (1-йодпропан)

$CH_3—CHI—CH_3$ — иккиламчи пропил йодид (2-йодпропан)

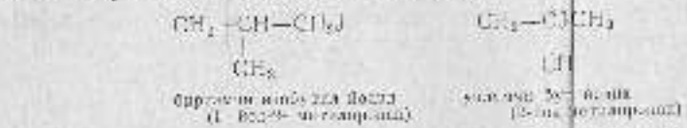
Бу моддалардан бирламчининг молекуласида йод атоми бирламчи углерод атомига, иккиламчисида эса иккиламчи углерод атомига бирикган. Бирламчи пропил йодид 102,5°С да, иккиламчи пропил йодид эса 89,5°С да қайнайди.

Бутандан бундан кўп изомерлар ҳосил қилиш мумкин. Нормал бутан $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ нинг водородини йодга алмаштирсак, нормал бирламчи бутил йодид ва нормал иккиламчи бутил йодидлар ҳосил бўлади:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2I$ — нормал бирламчи бутил йодид (1-йодбутан)

$CH_3—CH_2—CHI—CH_3$ — нормал иккиламчи бутил йодид (2-йодбутан)

Изобутан молекуласидаги водород атомлари иодга алмаштирилса, иккита бошқа изомер — бирламчи изобутил иодид ва учламчи бутил иодидлар ҳосил бўлади:



Учламчи бутил иодид молекуласида йодга тўғри учламчи углерод атомига боғланган.

Шундай қилиб, C_4H_9J таркибли модда учун тўртта изомер бўлиши мумкин (ҳақиқатда ҳам маълум). Албатта, водород атомлари бошқа галоид билан алмаштирилса ҳам бари бир тўртта изомер ҳосил бўлади.

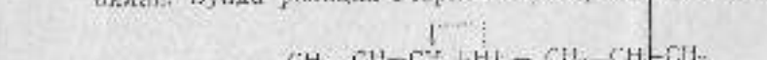
Галоид алкиллар бир неча усуллар билан олинади:

1. Тўйинган углеводородларга галоид таъсир этиш йўли билан:

$$CH_4+Cl_2 \rightarrow CH_3Cl+HCl$$

Юқорида кўрсатилганидек, хлорлаш ва бромлаш реакциялари ёруғлик таъсирида боради.

2. Олефинларга водород галогенидларни бириктириш йўли билан. Бунда реакция Марковников қоидасига биноан боради:



3. Спиртлардаги гидроксил группасини галоидга алмаштириш йўли билан. Бунинг учун спиртларга галоидли кислоталарнинг концентрланган эритмаси:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + HO$$

ёки фосфорнинг галоидли бирикмалари таъсир эттирилади:

$$3CH_3OH+P_{Br_3} \rightarrow 3CH_3J+P(O)_3$$

Спирт билан водород галогенидлар ўртасидаги реакция қайтар реакциядир:

$$CH_3OH+HCl \rightleftarrows CH_3Cl+HO$$

Мувозанатни ўнгга силжитиш учун сувсиз спирт қўлланилади. Ажралиб чиқаётган сувни боғловчи концентрланган сульфат кислота иштирокида галоид алкил кўпроқ ҳосил бўлади.

12. Галоид алкилларнинг хоссалари. Қайд қилинган галоид алкиллар газлар, кўпчиликлари суюқлик, қолганлари қаттиқ моддалардир. 3-жадвалда баъзи галоид алкилларнинг қайнаш

температуралари ва нисбий зичликлари келтирилади, бу маълумотлар бирламчи нормал бирикмаларга тааллуқлидир.

2-жадвалнинг горизонтал қаторида келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, йод алкилларнинг нисбий зичлиги катта ва қайнаш температуралари тегишли ром алкилларникидан юқори, алкил бромидларнинг алкил хлоридларга нисбатан қайнаш температураси юқоридир.

Шундай қилиб, молекула таркибига кирувчи галоиднинг атом оғирлиги ортиши билан галоид алкилларнинг нисбий зичлиги ортади. Жадвалдаги вертикал устунларда берилган маълумотлардан кўриниб турибдики, галоид алкилларнинг нисбий зичлиги борган сари камайиб боради, қайнаш температураси эса углерод атомларининг сони кўпайиши билан ортади, солиштирма оғирлиги эса камаяди.

Галоид алкиллар сувда деярли эримайди. Куйи молекулали галоид алкилларнинг ўзлари хос ҳид бўлади. Улар билан ҳўлланган мис сим аланганда яшил рангга бўяйди (галоидларни аниқлаш учун Бейльштейн реакцияси).

Галоид алкиллар галоид атомини турли группаларга осонлик билан алмаштиради, яъни улар реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлган моддалар жумласига киради.

1. Галоид алкилларга кумуш гидроксид ёки сув таъсир эттириш натижасида (айниқса ишқорлар иштирокида) спиртлар ҳосил бўлади:

$$C_2H_5J+AgOH \rightarrow C_2H_5OH+AgJ \quad (1)$$

$$C_2H_5—\overline{|J-H|}—O—H \rightleftarrows C_2H_5—OH+HJ \quad (2)$$

(2) реакция қайтар реакциядир. Реакция натижасида спирт ҳосил бўлиши учун сувдан кўпроқ олиш керак ёки ҳосил бўлаётган галоидли кислотани ҳайдаб туриш. Ёки уни ўювчи натрий, сода ва бошқа ишқорлар ёрдамида боғлаб олиш йўли билан мувозанатни ўнгга суриш мумкин:

$$CH_3—CH_2J+NaOH \rightarrow CH_3CH_2OH+NaJ$$

2. Галоид алкиллар калий цианид билан алкил цианидлар (нитриллар) ҳосил қилади:

$$CH_3—\overline{|J+K|}—CN \rightarrow CH_3—CN+KJ$$

метил цианид

3. Галоид алкилларга натрий жетали таъсир эттирилса, парафинлар ҳосил бўлади (*Вюрц реакцияси*):

$$CH_3—\overline{|J+2Na+J|}—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_3+2NaJ$$

3-жадвал

Баъзи галоид алкилларнинг қайнаш температуралари ва солиштирма оғирликлари

Формуласи ва номи	Қайнаш температураси, °С	Нисбий оғирлиги d_4^{20}	Суюқланиш ва номи	Эритиш температураси, °С	Нисбий зичлиги	Формуласи ва номи	Қайнаш температураси, °С	Нисбий зичлиги
CH_3Cl метил хлорид	−23,7	0,952 (0° да)	CH_3Br метил бромид	+3,5	1,732 (0°да)	CH_3J метил йодид	42,5	2,279
C_2H_5Cl этил хлорид	+13,1	0,916 (8° да)	C_2H_5Br этил бромид	38,4	1,461	C_2H_5J этил йодид	72,0	1,936
C_3H_7Cl пропил хлорид	46,6	0,892	C_3H_7Br пропил бромид	71,0	1,351	C_3H_7J пропил йодид	102,5	1,743
C_4H_9Cl бутил хлорид	78,5	0,897	C_4H_9Br бутил бромид	101,6	1,275	C_4H_9J бутил йодид	130,4	1,615
$C_5H_{11}Cl$ амил хлорид	107,4	0,888	$C_5H_{11}Br$ амил бромид	127,9	1,218	$C_5H_{11}J$ амил йодид	154,2	1,510

Бунга ўхшаш реакцияларнинг жуда кўпи бизга маълум. Шунинг учун бошқа моддаларни синтез қилишда галоид алкиллар катта аҳамиятга эга.

4. Галоид алкилларга рух таъсир эттирилса, металл-органик бирикмалар ҳосил бўлади:

$$2C_2H_5J + 2Zn \rightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2$$

Галоид алкиллар сувсиз диэтил эфирли эритмасида ҳаттий бошқа реакцияга киритиб, аралаш металл-органик бирикмалар ҳосил қиладилар (Гриньяр реактиви):

$$CH_3J + Mg \rightarrow CH_3MgJ$$

Кейинроқ бир неча металл-органик бирикмалар билан батафсил танишиб чиқамиз.

5. Ўювчи ишқорларнинг спиртли эритмаси галоид алкиллардан водород галогенидни тортиб олади, бунда олефинлар ҳосил бўлади.

$$CH_3-CH_2-CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

Худди шу олефинга водород галогенид бириктириб, бошқа тузилишдаги галоид алкил ҳосил қилиш мумкин. Галоид алкиллардан спирт ва водород галогенидлар реакцияга осон киришади, алкил хлоридлар эса қийин киришади.

Галоид алкиллардаги галоид атоми актив бўлишига қарамасдан, галоид алкиллар оддий бирикмаларга киришади. Улар эритмада ҳам ишларга бутунлай парчаланмайди, ёки жуда оз миқдорда ионлар ҳосил қилади. Шунинг учун оддий температурада кумуш нитрат билан жуда секин реакцияга киришади.

Этил хлорид C_2H_5Cl озроқ босим остида суюқликка айланади, $+12,4^\circ$С да қайнайди. Агар олаз терисига озроқ этил хлорид қуйилса, у тезда буғланиб кетади ва тананинг шу қисми музлайди. Этил хлорид медицинада оғриқни қолдирувчи модда сифатида хирургик операцияларда ишлатилади. Техникада этил хлорид антидетонатор — тетраэтил қўрғошин олиш учун кўп миқдорда сарфланади. Шунингдек, у этил группасини киритиш талаб қилинадиган синтезларда ишлатилади.

Техникада этил хлорид оғзи кавшарлаб беркитилган ёки герметик берк идишларда сақланади.

43. **Тўйинган углеводородларнинг ягона галоидли ҳосилалари.** Тўйинган углеводородларнинг энг оддий дигалоидли ҳосилаларига эга ҳосилалардир:

CH_2Cl_2	CH_2Br_2	CH_2J_2
метилен хлорид	метилен бромид	метилен йодид

Буларни икки валентли радикал — *метиленнинг* CH_2 ҳосилалари деб қараш мумкин.

Этан C_2H_6 ўзаро изомер бўлган икки дигалоид ҳосила — этилендихлорид $CH_2Cl—CH_2Cl$ (1,2-дихлоретан) ҳамда этилидан хлорид CH_3CHCl_2 (1,1-дихлоретан) берини мумкин. Этилен хлорид молекуласида хлор атомлари турли углерод атомларида, этилидан хлоридда эса бир углерод атомида жойлашган.

Икки валентли радикал $—CH_2—CH_2—$ этилен, икки валентли радикал CH_3CH этилиден деб аталади. Пропанга $CH_3—CH_2—CH_2—$ ёки $—CH_2—CH_2—CH_2—$ ўзаро изомер бўлган тўртта икки галоидли бирикма тўғри келади:

$CH_3—CH_2—CHCl_2$ — 1,1-дихлорпропан

$CH_3—CCl_2—CH_3$ — 2,2-дихлорпропан

$CH_3—CHCl—CH_2Cl$ — 1,2-дихлорпропан

$CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$ — 1,3-дихлорпропан (триметилен хлорид)

Тўйинган углеводородларнинг икки галоидли бирикмаларини қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Олефинларга галоид бириктириш йўли билан:

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl—CH_2Cl$$

Бундай усул билан кўшни углерод атомларида галоид атоми бўлган моддалар ҳосил қилинади.

2. Альдегид ва кетонларга фосфор (III)- хлорид ёки фосфор (V)- хлорид таъсир эттириш:

$$CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H + PCl_5 \rightarrow CH_3—CHCl_2 + POCl_3$$

сирка альдегиди — фосфор хлорокиси

$$CH_3—CO—CH_3 + PBr_3 \rightarrow CH_3—CBr_2—CH_3 + POBr_3$$

ацетон — фосфор бромиди

Бунда иккала галоид атоми битта углерод атомида жойлашган дигалоид бирикма ҳосил бўлади. Галоид атомлари бир-биридан узоқда турган дигалоид бирикмаларни олиш учун гўйимлатган галоид бирикмаларга пероксидлар иштирокида HBr таъсир эттирилади:

$$CH_2=CH—CH_2Br + HBr \rightarrow CH_2Br—CH_2—CH_2Br$$

Бунда водород бромид Марковников қоидасига тескари йўл билан бирикади.

Гўйинган углеводородларнинг дигалоидли бирикмалари оғир суюқлик ёки қаттиқ моддалар бўлиб, сувда эримайди.

Метилен йодид CH_2I_2 — жуда оғир суюқлик, 15°С даги зичлиги 3,333 *г/см*^{3}, қайнаш температураси 180°С. Метилен йодидни биринчи марта А. М. Бутлеров ҳосил қилган бўлиб, у гоз ажиларидан олинган ажралмаларни сонитирма аралмаларга қараб ажратишда ишлатилади.

Дихлоретан, ёки этилен хлорид. $CH_2Cl—CH_2Cl$ — суюқлик, 20°С даги зичлиги 1,26 *г/см*^{3}, қайнаш температураси 84°С, суюқланиш температураси —35,5°С. Хлорнинг этиленга бирикиши натижасида ҳосил бўлади, ташқи эритувчи, яхши экстракция бўлгани учун бу мақсадда кенг ишлатилади. Дихлоретан этилен хлорид олиш усулларидан биридир ва бошқа органик моддалар синтезларда оралиқ маҳсулот сифатида қўлланилади (105- бетга қаранг).

Этилидан хлорид $CH_3—CHCl_2$ — суюқлик, 0°С даги зичлиги 1,180 *г/см*^{3}, қайнаш температураси 58°С.

44. Тўйинган углеводородларнинг полигалоидли ҳосилалари. Бир неча галоид атомида эга бўлган галоидли бирикмалар орасида метаннинг қуйидаги бирикмалари катта аҳамиятга эга: хлороформ $CHCl_3$, йодоформ CHI_3 ҳамда тетрахлоркерген CCl_4.

Хлороформ $CHCl_3$ спирт ёки ацетонга хлорнинг ишқорли эритмаси ёки хлорли оҳак таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади (193- бетга қаранг). У ёнмайдиган суюқлик, қайнаш температураси 61,2°С, 15°Сдаги зичлиги 1,498 *г/см*^{3}. Ёруғлик таъсирида хлорланиб, $COCl_2$, HCl, Cl_2 ҳамда фосген $COCl_2$ ҳосил қилади. Хлороформ буғини ҳидлаган киши ҳушидан кетади (наркоз). Шунинг учун медицинада операция қилишда ишлатилади.

Йодоформ CHI_3 хлороформ каби, спирт ёки ацетонга йод ёки ишқор таъсир эттириб олинади. Йодоформ ялтоқ сариқ рангли кристаллар, у кўланса ҳидли бўлади. Жуда осонлик билан буғланади. 119°С да суюқланади. Жуда осонлашган антисептик сифатида қўлланилади. Яраларни дезинфекция қилишда ишлатилади.

Тетрахлоркерген CCl_4 олтингугурт сульфидга хлор таъсир эттириб олинади:

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Тетрахлоркерген — суюқлик, қайнаш температурасига 76,8°С, 21°С даги зичлиги 1,58 *г/см*^{3}, унинг буғлари кўланса бўлмайди. Тетрахлоркерген смола, ёғ, каучук ва бошқа моддалар учун эритувчи сифатида, шунингдек, ўт ўчиришда кўлланилади (қаранг: ўт ўчиргичларда).

45. Тўйинган углеводородларнинг фторли ҳосилалари. Углеводородларга тўғридан-тўғри эркин фтор таъсир эттирилса, жуда кучли реакция боради, натижада углерод ажралиб, водород фторид ҳосил бўлади. Тўйинган углеводородларни фторлаш учун, углеводород буғларининг азот билан аралашмаси сўнгра температурасини 0°С дан паст бўлган (III)- фторид қатламидан ўтказилади:

$$R—H + 2CoF_3 \xrightarrow{-20°C} R—F + 2CoF_2 + HF$$

Тўйинган углеводородлардаги ҳамма водород атомини фторга алмаштириб, перфторуглеводородлар ҳосил қилиш мумкин. Водород ўрнибосари бўлган фтор ўз хоссалари билан бошқа галоидлардан ажралиб туради. Бирор молекулада камида икки атом фтор бўлса, бундай молекула кимёвий жиҳатдан турғун бўлиб қолади. Ҳамма перфторуглеводородлар мустаҳкам бирикмалардир. Улар 400—500°C гача қиздирилганда ҳам парчаланмайди. Ҳозирги вақтда қуйидаги фторли углеводородлар олинган: *перфторметан* CF_4 газ бўлиб,—128°C да қайнайдиган оғир суюқликка айланади; *перфторэтан* C_2F_6 газ, қайнаш температураси —78,2°C. Шунингдек, перфторгексагача C_6F_{14} (суюқланиш температураси 115°C) бўлган ҳамма перфторуглеводородлар маълум.

Фторли ҳосилалар орасида молекуласида бир вақтнинг ўзида фтор ва хлор бўладигани, масалан, CHF_2Cl дифторхлорметан, $Cl_2C_2F_4$ дифтортетрахлорметан табиб углеводородларнинг аҳамияти катта. Бундай моддалар техникада *фреонлар* деб аталади, улар совитқич машиналарда совитқич агентлар сифатида қўлланилади.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 оддий шароитларда рангсиз, ҳидсиз газ бўлиб, —30°C да суюқ ҳолга айланади ва қайнайди. У тетрахлорметан ва сурьма (III)-фториддан олинади:

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \rightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

Бунда реакциянинг осон боришини учун бром ёки $SbCl_5$ қўшилади. Дифтордихлорметан қарорли бирикма бўлиб, унинг буғи заҳарли эмас. Бу бирикмада фтор ва хлор реакцияга киришмайди.

46. Тўйинмаган углеводородларнинг галоидли ҳосилалари. Олефинларнинг энг оддий галоидли ҳосилалари этиленнинг галоидли ҳосилаларидир:

$CH_2=CHCl$ — винил хлорид (хлорэтилен)

$CH_2=CHBr$ — винил бромид (бромэтилен)

Буларни бир валентли винил радикалининг $CH_2=CH-$ галоидли ҳосилалари деяиш мумкин.

Пропиленнинг бир галоидли бирикмаси учун учта изомер бўлиши мумкин:

$CH_3-CH=CH_2$ — α-хлорпропилен (1-хлорпропен-2)

$CH_2=CCl-CH_3$ — β-хлорпропилен (2-хлорпропен-2)

$CH_2-CH=CH_2Cl$ — аллил хлорид (3-хлорпропен-1)

Галоид атомларининг реакцияга киришиш қобилиятига қараб, этилен углеводородларининг бир галоидли ҳосилаларини икки группага бўлиш мумкин:

1) ўзаро қўшбоғ орқали боғланган углерод атомлари ёнида галоид бор бирикмалар;

2) оддий боғ билан боғланган углерод атомлари ёнида галоид бор бирикмалар.

Биринчи группа бирикмаларига винил хлорид, шунингдек, α- ва β- хлорпропиленлар киради, иккинчи группа бирикмаларига аллил хлорид киради.

Биринчи типга кирувчи бирикмалар қуйидагича олинади:

1. Иккита галоид атоми бир ёки иккита қўшни углерод атомида бўлган дигалоид ҳосилалардан бир молекула водород галогенидни тортиб олиш йўли билан:

$$CH_2Cl-CH_2Cl + KOH \longrightarrow CH_2=CHCl + KCl + H_2O$$

2. Ацетилен углеводородларга бир молекула водород галогенид бириктириш йўли билан:

$$HC\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=CHCl$$

Бу типга кирувчи бирикмалар ўзларининг химиявий хусусиятлари билан галоид алкилларидан кескин фарқ қилади. Галоид алкилларидаги галоид атоми гидроксил ёки бошқа группаларга осон алмашинади. Қўш боғли углерод ёнидаги галоид атоми эса пассив бўлиб, бундай реакцияларга киришмайди. Аксинча, аллил хлорид типидаги галоид бирикмалардаги галоид атоми галоид алкилларга нисбатан анча осон реакцияга киришади.

Винил хлорид $CH_2=CHCl$ газ, қайнаш температураси 13°C, осон полимерланиб, юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилади, пластмассалар тайёрлаш учун ишлатилади.

Аллил хлорид, бромид ва йодидлар $CH_2=CH-CH_2X$ (X = Cl, Br, J) суюқлик бўлиб, горчица ҳидини эслатади (қайнаш температуралари 45°, 71° ва 103°C). Аллил хлорид ва аллил бромидлар аллил спиртга $(CH_2=CH-CH_2OH)$ фосфорнинг беш галоидли бирикмалари ёки водород галогенид таъсир эттириб олинади. Техникада пропиленни юқори температурада (500°C атрофида) бевосита хлорлаб аллил хлорид олинади. Бундай шароитда галоид олефиннинг қўшбоғига бирикмасдан, балки оддий боғ ёнида жойлашган углерод билан боғланган водородга алмашади:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3-CH=CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{аллил хлорид}}{CH_2-CH=CH_2-Cl} + HCl$$

47. Юқори молекуляр бирикмалар. Пластмассалар. Тўйинмаган углеводородлар, уларнинг галоидли ва бошқа ҳосилалари полимерланиш қобилиятига эга (73 ва 103-бетларга қаранг). Полимерланиш маҳсулотлари — молекуляр оғирлиги бир неча юздан то миллионгача ва ундан катта бўлган юқори молекуляр бирикмалар, турли синтетик материаллар — пластмассалар, синтетик каучуклар, синтетик толалар, елимлар, ион

ялмантирувчи смолалар ва бошқалар олиш учун техникада кенг қўлланилмоқда.

Юқори температура ва босим таъсирида эластик ҳолатга ўта оладиган ҳамда ҳар қандай шаклга кира оладиган юқори молекуляр бирикмалар пластмассалар деб аталади. Пластмассаларга синтетик каучуклардан фарқли ўлароқ, одатдаги температурада эластик эмас ёки жуда оз эластикликка эга. Пластмассалар ишлаб чиқарган фақат 40—50 йил олдин бошланган бўлса ҳам ҳозирги вақтда техника ва турмушда уларнинг аҳамияти жуда катта. Пластмассалар металлар ва ёғоч, тошга, қимматбаҳо тошлар, хрусталь ҳамда чинни ўрнида жуда фойдаланилмоқда. Бундан ташқари, пластмассалар машиналар, автомобиллар, самолётлар, пароходлар ишлаб чиқаришда, электротехникада, химия саноатида ва халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида кенг қўлланилмоқда.

Пластмассаларга, кўпинча, бир неча компонентли композициялар киритилган бўлади. Масалан, пўлат пружиналар, ёғни эса эластикликни ошириш учун, шунга ўхшаш моддалар киритилади. Лекин бундай компонентлар ҳамма вақт ҳам керак бўлавермайди, улар механик йўл билан ишлаш қийин, оқувчан эмас, электр ўтказувчанлигини оширади, ёки, аксинча, тўғри, қаттиқ ҳолда ҳосил қилмайди. Пластмассаларда бундай компонентлар: сув, ҳўлланувчи пластмассалар олиш, электр изоляция хусусиятини ошириш, ҳидни йўқотиш, уларни мойлаш ишлари осон. Кўпчилик пластмассаларга парафин, мойлайдиган ҳамда кислота ва ишқорлар таъсирига ўтказмайдиган бошқалар.

Пластмассанинг асосини *юқори молекуляр модда* ташкил этади. Юқори молекуляр моддалар табиий (каучук, асфальт) ёки синтетик бўлиши мумкин. Ҳозирги вақтда полимеризация ёки поликонденсация йўли билан олинган синтетик смолалар катта аҳамиятга эга.

Полимеризация ва поликонденсация ҳар хил типли процесслардир.

Полимерланишда бир хил молекулалар ўзаро бирикади ва ҳосил бўлган полимернинг молекуляр оғирлиги мономерга киритилган моддалар молекулалар оғирлигининг кўпайтмасига тенг бўлади. Агар полимер ҳосил бўлишида икки ёки бир неча хар хил модда қатнашган бўлса, бундай полимерланиш сополимерланиш ёки полигетерополимерланиш деб аталади.

Поликонденсланишда одатда молекулалараро бирикиш ҳамда полимер ҳосил бўлиши функционал группаларнинг ўзаро таъсири ҳисобига содир бўлади, бунда H_2O, HCl, NH_3 каби оддий моддалар ҳосил бўлади ва демак, полимернинг молекуляр оғирлиги реакцияга киришган моддалар молекулар оғирлигининг йиғиндисига тенг бўлмайди.

Синтетик полимерлар одатда полимерланиш газлатувчи моддалар иштирокида олинади.

Масалан, винил хлоридни полимерлаш $[-CH_2-CHCl-]_n$ полимерини хлорид нигил хлорид $CH_2=CHCl$ нинг суюлган эмульсиясини гидроксидлар иштирокида полимерлашда қолиб қолади. (Ўтказиш ва полимерланиш полимерланишга қаранг 78 ва 79-бетларга қаранг.)

Юқори молекуляр бирикмалар қаттиқ суюқлик ёки қаттиқ моддалар бўлиб, кўпинча, қиздирилганда юмшайди. Одатда, пластмассалар полимерларнинг химиявий хусусиятига қараб классификацияларга бўлинади, масалан: поливинилхлорид, фенол-формальдегид, меламинформальдегид пластмассалар ва ҳоказо.

Айрим пластмассалар, масалан, полиэтилен, целлюлоид, целлажитлар фақат полимердан иборат бўлади, бошқа пластмассаларда юқори молекуляр бирикманинг миқдори 20—60% дан ошмайди, қолган қисми тўлдирувчи моддалардан (ёғоч уни, шунга ўхшаш, асбест ва бошқалардан) иборат. Тўлдирувчилар пластмассаларга керакли хоссалар беради, улар пластмассанинг механик мустаҳкамлигини, қаттиқлигини, ўта чидамлилигини оширади. Тўлдирувчилар фенол-формальдегид, мочевина-формальдегид, целлюлоза ва бошқа бошқа полимерлардан пластмассалар тайёрлашда айниқса кенг қўлланилади.

Айрим полимерлар, масалан, поливинилхлоридга полимернинг пластмассага айлантириш учун *пластификаторлар* қўшилади. Пластификаторлар полимернинг эластикликдан эгилувчан, лекин қаттиқ ва мўрт смолани эслатган шакл бериш учун қулай бўлган ҳолатга ўтишда муҳим аҳамиятга эга.

Пластификаторлар миқдорини ошириб эгилувчан, резинага ўхшаш эластик материаллар тайёрлаш мумкин.

Полиэтиленлардан кейин ок порошоклар. Полиэтиленлардан пластмассалар бирор пластификатор ва тўлдирувчи киритиб олинган материаллар ҳосил қилинади, бундан ҳар хил буюмлар (уй-рўзғор ашёлари, сумкалар, пластинкалар, элекка ва бошқалар) тайёрланади.

Кўп ҳолларда пластмасса таркибига *стабилизаторлар*—юқори молекулалар бирикмаларни қайта ишлаш ва эксплуатация қилиш даврида иссиқлик ҳамда ёруғлик таъсирида парчаланишдан сақловчи моддалар, шунингдек, керакли ранг берувчи бўёқлар қўшилади.

Винил полимерлари асосида олинган синтетик материаллар

Винил хлорид $CH_2=CHCl$ ёруғлик таъсирида ёки қиздирилганда оқ аморф порошок ҳолида полимер ҳосил қилади.

Поливинилхлориддан тайёрланган пластмассалар арзон, осон олинадиган ва ёнмайдиган бўлгани учун техника ва турмушда кенг қўлланилмоқда. Пластификатор қўшилган поливинилхлорид кабеллари ва алоқа симларини изоляция қилиш учун кўп миқдорда ишлатилади, шу билан бирга ҳозирги қишлоқ учун сарфланилган каучук, кўпгина ва шахта ўрнини босади. Поливинилхлориддан сунъий чарм, линолеум, пластлар, сумкалар ва бошқа уй-рўзғор буюмлари тайёрланади. Поливинилхлорид

радга пластификатор қўшмасдан туриб қайта ишланса *винилласт* ҳосил бўлади. Бу катта механик қаршиликка эга бўлган материал бўлиб, ундан саноатда турли қувурлар, насослар ҳамда аппаратларнинг турли қисмларини тайёрлаш учун фойдаланилади.

Полимернинг хлорини алмаштириб *перхлорвинил смола* олинади. Бу смола тоза ва олий ҳолида аппаратларни қоплаш учун ишлатилади, ундан гола тайёрланади (*хлорвил*).

Винилацетат $CH_2=CHOCOCH_3$. У газ фазада этилен ва сирка кислотанинг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади:

$$CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{\swarrow}} + HC\equiv CH \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{O-CH=CH_2}{\swarrow}}$$

Винилацетатни полимерлантириб *поливинилацетат* олинади, у пластификаторларда эритишни талаб қилмайдиган сувли бўёқлар тайёрлашда кенг қўлланилади. Поливинилацетат елимлаш хусусиятига эга бўлган қалинлаштирувчи ва парадонозини препаратлари, сарик ёғоч, хамирлар ва боғичлар учун клейлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Винил хлорид ҳамда винилацетатнинг сополимеридан эса ҳосил қилувчи юқори сифатли смолалар, шунингдек, узоқ вақт эгилаверадиган (долгоиграющий) граммпластинкалар тайёрланади.

Винил хлорид ва винилиденхлорид $CH_2=CCl_2$ нинг сополимери лак смолалари, трубалар, арматуралар, шунингдек, кийим тайёрлаш учун ярамайдиган, аммо декоратив ва бошқа бошқа материаллар олиш мумкин бўлган синтетик тола ишлаб чиқаришда кўлланилади.

Таркибида фтор бўлган полимерлар

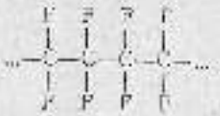
Углеводород молекуласида камида 2 атом фтор киритилганда полимернинг умумий барқарорлиги ортади. Бунда натижасида тартибда фтор бўлган полимерлар кимёвий реагентлар ва иссиқлик таъсирига бенихоя турғун бўлади.

Углеводородларни бевосита фторлаш мумкин эмас, чунки фтор таъсирида углеводород молекулалари парчаланади. Фторли углеводородлар ва бутунлай фторланган мономер — фторуглеродлар тегишли хлорли бирикмаларидан олинади.

Тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$. У рангсиз газ бўлиб, —76°С да қайнайди. У хлороформдан олинади:

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl$$
$$2CHClF_2 \rightarrow CF_2=CF_2+2HCl$$

Тетрафторэтилен 60°С да ва юқорироқ температурада босимда пероксидли бирикмалар иштирокида осон полимерланади. Ҳосил бўлган полимер тўғри чизиқли структурага эга:



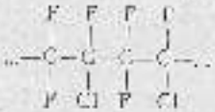
Политетрафторэтилен асосида тайёрланган пластмассалар фторопласт-4 (АҚШ да — тефлон) деб аталади. Улар +189°С дан +300°С гача иссиқликка ва кимёвий реагентлар таъсирига жуда чидамли. Фторопласт-4 га иссиқ тутунли нитрат кислота, концентрланган сульфат кислота, суюлтирилган ўювчи натрий таъсир этмайди. Фақат суюлтирилган натрий хлорат уни аста-секин парчалайди.

Фторопласт-4 бир неча соатларда ишлайдиган аппарат ва қозонларнинг муҳим қисмларини тайёрлашда жуда кўп қўлланилади, масалан, ундан химиявий жиҳозлаш учун керак бўлган электроизоляцион материаллар, арматуралар, прокладка, махсус плёнкалар тайёрланади.

Фторопласт-4 нинг камчилиги: ундан буюмлар тайёрлашнинг жуда мураккаблигидир. Бунда махсус усуллар талаб қилинади, чунки фторопласт ҳеч бир эритувчида эримайди, эриш суюлтириш температурасига эса эриш ва ҳатто юмшатилганда ҳам жуда кам оқади.

Полихлорфторхлорэтилен асосидаги пластмассалар

Трифторхлорэтилен $CF_2=CFCl$ рангсиз газ, —27°С да тоза ҳолатдаги суюқланади ва ҳатто температурасида осонлик билан политрифторхлорэтиленга айланади:



Политрифторхлорэтилен ёки фторопласт-3 нинг кимёвий тургунлиги ва иссиққа чидамлилиги фторопласт-4 га қарағанда камроқ, аммо у анча осонлик билан қайта ишланади.

Таркибида 50 % дан кўпроқ фтор бўлган политрифторхлорэтилен ва винилиденхлорид $CH_2=CF_2$ сополимери яхши эластик хоссага эга бўлиб, фторкаучуклар группасига киради. Ундан жуда юқори температура ёки химиявий агрессия шароитларга чидамли каучук тайёрланади.

III боб. ЭЛЕМЕНТ-ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

48. Элемент-органик бирикмалар ва уларнинг аҳамияти. Органик моддаларнинг таркибини текшириб чиқсак, уларда асосий элемент бўлган углероддан ташқари, кўпинча, водород, кислород, яъни. сал-сал гугурт ва галоидлар борлигини кўрамиз. Бу элементлар кўпинча типик органогенлар деб аталади. Лекин табиий, яъникса сунъий ҳосил қилинган жадсулотлар таркибида бошқа (органосиз бўлмаган) элементлар: металлар Na, K, Al, Zn, Mg, Hg, Pb, Sn ва металлоидлар P, Si, B, As ҳам учрайди.

Албатта, элементларни органоген ва органосиз бўлмаган деб ажратиш, ҳусусий элементларни металл ва металлмас деб ажратиш каби шартлидир (қаранг: Ас, 26, 1).

Элемент-органик бирикмалардан биринчи марта таркибида металл бор бирикмалар топилган (Франклэнд, 1849 й). Бу бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлгани учун тезда катта аҳамият қозонди ва *металл-органик бирикмалар* группаси деб ажратилди. Органик химиянинг янада тараққий этиши билан таркибида металл бўлмаган элементлар бор бирикмалар ҳосил қилинди ва аниқликда ушбуни қўшиб *элемент-органик бирикмалар* деб аталади.

Таркибидаги металл (ёки металлмас) атоми тўғридан-тўғри углерод атоми билан боғланган органик бирикмалар *элементорганик бирикмалар* деб аталади.

Элемент-органик бирикмаларга

CH_3Na	$(C_2H_5)_2Zn$	$(C_2H_5)_2Hg$	$(C_2H_5)_4Pb$
натрийметил	диэтилцинк	диэтилсимоб	тетраэтилқўрғошин

лар мисол бўла олади.

Шундай қилиб, карбон кислоталарнинг тузларини, алкоголятларни, фосфат кислота эфирларини ва шунга ўхшашларни элемент-органик бирикмалар қаторига киритиш мумкин эмас, чунки уларда металл, фосфор (ёки бошқа органоген бўлмаган элементлар) атомлари углеводород радикали билан эмас, балки кислород атоми билан бевосита боғланган:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-ONa \qquad C_2H_5ONa$$

Элемент-органик бирикмалар номларидан кўриниб турибдики, ҳар хил элементларнинг атоми ҳар хил сондаги радикаллар билан бирикар экан.

Икки валентли ва кўп валентли металлар икки хил металл-органик бирикма: соф металл-органик бирикмалар ва аралаш металл-органик бирикмалар ҳосил қила олади. Соф металл-органик бирикмаларда металл атоми фақатгина углеводород радикаллари билан бирикган, аралаш металл-органик бирикмаларда эса органик радикаллар ташқари анорганик радикал ҳам бўлади. Юқорида соф металл-органик бирикмаларга мисоллар келтирилган эди. Аралаш металл-органик бирикмаларга қуйидагилар мисол бўла олади:

CH_3-Zn-J	C_2H_5-Mg-J	$(CH_3)_2SiCl_2$
метилцинкйодид	этилмагниййодид	диметилдихлорсилан

Соф металл-органик бирикмалар кўпинча суюқлик бўлиб, ҳаводан ажралади. Натрий ва магнийнинг металл-органик бирикмалари ҳидирмасида парчаланади. Металл-органик бирикмаларнинг бошқа умумий хоссаларидан фойдаланиб, турли металларнинг (алюминий, калий, кўрғошин) атом оғирликлари ва валентликлари аниқланган.

Металл атоми билан углерод орасидаги боғ мустаҳкам эмас, шунинг учун бу бирикмалардаги металл ўз ўрнини осонлик билан бошқа атом ёки радикалларга беради.

Металл-органик бирикмаларнинг кўпи реакцион қобилияти улардан бир қатор моддалар олиш имкониятини беради. Айниқса рух ва магний бирикмалари органик синтез учун катта аҳамиятга эгадир.

Металл-органик бирикмалар органик химиянинг, айниқса унинг синтетик усуллари тараққий этишида катта роль ўйнаган. А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, Ф. Ф. Бейльштейн, С. Н. Реформатский ва уларнинг шогирдлари XIX асрнинг иккинчи ярмида рух-органик бирикмалар ёрдами билан кетонлар, иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳамда баъзи металл-органик бирикмаларга олиш усулларини ишлаб чиқдилар.

Биринчи марта Гриньяр[1] ўрганган аралаш магний-органик бирикмалар органик синтез учун тоғ катта аҳамиятга эга. Булар ёрдамида органик бирикмаларнинг турли синфига кирувчи

[1] Виктор Гриньяр (Гренобль Академи Victor Grignard) машҳур француз химик-органикларидан (1871—1935). Унинг аралаш магний-органик бирикмалар синтези ва қўлланилиши соҳасидаги ишлари ҳаммага маълум. У эфирли металл суюқ эфирда эритилган алкил галогенлар билан реакцияга киришиб, аралаш магний-органик бирикмалар ҳосил қилишини топган:

$$RJ+Mg \rightarrow R-Mg-J$$

Гриньяр ўз ишида Зайцев реагенти, яъни рухнинг алкил ҳосилалари билан реакциясини янги янада олиб борган. У рух ўрнига магний ҳақида эритувчи сифатида суюқ эфир қўллади. Натижада металл-органик бирикмаларни қўллаш кенгайди, чунки магний актив металл бўлиб, алкил ёрдамида, хлорид ион билан ҳаққа ариллалар билан реакцияга киришади (312 бетга қаранг). 1912 йилда Гриньяр магний-органик бирикмаларни яратгани учун унга Нобель мукофоти берилган.

моддалар (углеводородлар, спиртлар, эфирлар, кетонлар, альдегидлар, карбон кислоталар, мураккаб эфирлар, нитрилар) ва бошқа металл-органик бирикмалар олиш мумкин.

Металл-органик бирикмалар орасида тетраэтилқўрғошин $(C_2H_5)_4Pb$ айниқса муҳим ўрин тутади. Бу модданинг энг эффектив антидетонатор[1] сифатида қўлланилиши бир қанча мамлакатда жуда катта ижтоий ишлаб чиқаришларнинг вужудга келишига сабабчи бўлди.

Тетраэтилқўрғошин $(C_2H_5)_4Pb$ — қўланса ҳидли, рангсиз ёғир суюқликдир (зичлиги 1,65 $г/см^3$).

Тетраэтилқўрғошинни қўшимчаларнинг натрийли қотишмасига этил хлорид таъсир эттириб олинади:

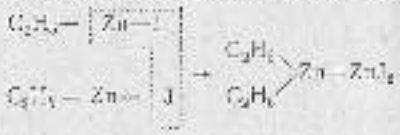
$$4C_2H_5Cl+4NaPb \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4+3Pb+4NaCl$$

Тетраэтилқўрғошиннинг буғлари жуда заҳарли бўлади.

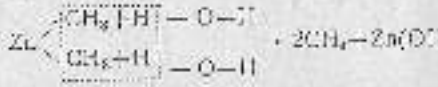
49. Рух-органик бирикмалар. Рух-органик бирикмалар галоид водородларга рух билан қиздириб олинади. Реакция икки босқичда боради. Аввал оралиқ металл-органик бирикма, масалан, кристалл ҳолидаги рухйодэтил ҳосил бўлиб,

$$C_2H_5I+Zn \rightarrow C_2H_5-Zn-I$$

у юқори температурада суюқ рухдиэтилга айланади.



Рух-органик бирикмалар ҳавода ўз-ўзидан (кўк аланга билан) ёнади, улар сув таъсирида парчаланиб, углеводород ва рух гидроксид ҳосил қиладилар.



Рух-органик бирикмалар ҳавода осон аланга олаётгани сабабли уларни ишлатишда барча ишлар қуруқ карбонат ангидрид, водород ёки азот атмосферасида олиб борилади.

50. Магний-органик бирикмалар. Магний-органик бирикмалар батамом суюқлантирилган эфир[2] қатлами тагидаги магний

[1] Антидетонаторлар — мотор ёқилғисининг ички ёниш двигателларида ишлатилишига бўлган қобилиятини пасайтирадиган моддалардир (75-бетга қаранг).

[2] Эфир инертлик эмасми, деган ҳулосага келиш мумкин. Эфир баъзи реакцияларга жуда қаттиқ киришади. Эфир бу реакцияда катализатор ҳисобланади.

қириндиларига галоид алкил қўшиб ҳосил қилинади. Реакция жуда шиддатли бориб, ҳатто эфир қайнаб кетади.

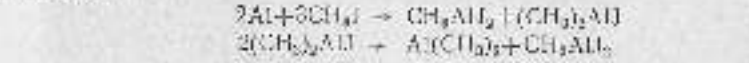
Реакция натижасида ҳосил бўлган металл-органик бирикма R—Mg—X ҳосил бўлади (бунда R — радикал, X — галоид), масалан:

$$C_2H_5I+Mg \rightarrow C_2H_5MgI$$

Шу усулда олинган металл-органик бирикмалар эфир билан ҳосилавий бирикма бўлади. Улар ҳам ҳудди индивидуал каби (яъни эфирга чиқариб ташланган магний-органик бирикмалар сингари) кимёвий реакцияларга киришаверади. Шунинг учун ҳам улар одатда эритмадан ажратиб олинмай, турли синтезлар учун қўлланилаверади.

Б. В. Челинцев кўрсатишича, углеводородлар галоид бирикмаларининг бензолдаги эритмасига магний қиринділари ва бирмунча томчи эфир ёки диметиланилин қўшилганда тезликда магний-органик бирикмалар ҳосил бўлади. Бу ерда эфир ва диметиланилин катализатор вазифасини ўтайди.

Оралиқ магний-органик бирикмалар ҳавода аланга олаверади. Сув, спиртлар ва гидроксил группали бошқа моддалар, шунингдек, бирламчи ва иккиламчи аминлар оралиқ магний-органик бирикмаларни осонлик билан парчалаб, углеводородлар ҳосил қилади:



1920 йилда А. А. Чугаев таклиф қилган ва Ф. Э. Церевитинов ишлаб чиққан органик бирикмалардаги гидроксил группаларнинг миқдорини аниқлаш усули оралиқ магний-органик бирикмаларнинг юқорида кўрсатилган хоссасига асосланган: бунинг учун текширилиши керак бўлган ҳолдаги маълум миқдорини тортиб олиб, магний-йодметил билан аралаштирилади ва бунда ҳосил бўладиган метаннинг ҳажми ўлчанади.

51. Алюминий-органик бирикмалар. Алюминий-органик бирикмалар одатда алкил йодидларга алюминий таъсир эттириб олинади:

$$2Al+3CH_3I \rightarrow CH_3AlI_2+(CH_3)_2AlI$$
$$2(CH_3)_2AlI \rightarrow Al(CH_3)_3+CH_3AlI_2$$

Техникада триалкилалюминий 100—120°С да босим остида олефин, водород ва хайдалганган алюминийдан олинади:

$$Al+3CH_2=CH_2+\tfrac{3}{2}H_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$$

Триметилалюминий $Al(CH_3)_3$ суюқлик, қайнаш температураси 130°С, ҳавода аланга олади. *Триэтилалюминий* $Al(C_2H_5)_3$

194°С да қайнайди. Алюминийнинг бирламчи, иккиламчи ва учламчи (тўла) металл-органик бирикмалари маълум.

Алюминий-органик бирикмалар саноатда қўлланилади, улар ёрдамида бир қатор муҳим синтезларни техникада амалга оширишга имкон туғилди. Масалан, триэтилалюминий иштирокида тармоқланмаган тузилишли полиэтилен олинади (79-бетга қаранг).

52. Кремний-органик бирикмалар. Кремний углерод каби, даврий системанинг IV группасида жойлашган бўлиб, углеродга ўхшаб оддий бирикмалар ҳосил қилади. Лекин углерод ва кремний бирикмаларининг химиявий хоссалари билан бир-биридан кескин фарқ қилади. Масалан, углерод атомлари турли узунликдаги С—С занжирларини ҳосил қилиш қобилиятига эга, кремний эса, энг кўпи билан фақат олти атом Si дан иборат занжир ҳосил қила олади. Кремнийводородлар — *силанлар* жуда беқарор бирикмалар бўлиб, ҳавода аланга олиб кетади. Силанлар қаторининг биринчи вакиллари — газлар ёки осон қайнайдиган суюқликлардир: моносилан SiH_4 (қайнаш температураси —112°С), дисилан Si_2H_6 (қайнаш температураси —44°С), трисилан Si_3H_8 (қайнаш температураси —53°С).

Силанларнинг хлорли ҳосилалари ҳам жуда беқарор ва эҳтиётдир: хлорсилан SiH_3Cl, трихлорсилан $SiHCl_3$ (силанохлороформ), тетрахлоркремний $SiCl_4$. Бу моддаларнинг ҳаммаси сув билан оддий тузлар каби гидролизланади, рух ва магний-органик бирикмалар билан кремний-органик бирикмалар — алкилсиланлар ҳосил қиладилар:

$$C_2H_5MgBr + SiH_3Cl \longrightarrow C_2H_5SiH_3$$

$$SiCl_4 \xrightarrow{+CH_3MgJ} CH_3SiCl_3 \xrightarrow{+CH_3MgJ} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{+CH_3MgJ} (CH_3)_4Si$$

метилтрихлорсилан — диметилдихлорсилан — тетраметилсилан

Аралаш магний-органик бирикмалар ўрнига жалий ва литийдалкил қўлланилади:

$$SiCl_4 \xrightarrow{+C_2H_5Br+Mg} C_2H_5SiCl_3 \xrightarrow{+C_2H_5Br+Mg} (C_2H_5)_2SiCl_2$$

Кремнийда водород атоми бўлмаган алкилсиланлар, яъни тетраалкилсиланлар анча қарорлидир.

Алкилхлорсиланлар силлиқ эҳтиётда эса бўлиб, уларни гидролиз қилиш натижасида *силоксанлар* (ёки силоксанлар) ҳосил бўлади.

$$(C_2H_5)_2SiCl_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{ажратиб олинади}]{} (C_2H_5)_2Si(OH)_2 + 2HCl$$

Диалкилсиландиоллар жуда беқарор бўлади: улар ўзаро осон зичлашиб сув ажратиб чиқаради ва *полисилоксанларни* (ёки *силиконларни*) ҳосил қилади:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ HO-Si-OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ HO-Si-OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ HO-Si-OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \ldots O-Si(C_2H_5)_2-O-Si(C_2H_5)_2-O-Si(C_2H_5)_2$$

Шундай қилиб, кремний учун *силоксан занжирлари* ҳосил қилиш қобилияти характерлидир.

Кремний-органик полимерлар суюқ, қаттиқ ва жўрт шунингдек, ялпи эластик ва каучукка ўхшаш бўлиши мумкин. Кремний-органик полимерларнинг энг характерли хусусияти шундаки, улар бошқа органик полимерларга қарағанда иссиққа чидамли бўлади. Жуда паст (—100°С) ва жуда юқори (+300°С ва ундан ҳам юқори) температуралар таъсирига пайдамлилик кремний-органик полимерларни ҳозирги замон техникаси учун энг муҳим материал қилиб қўйди. У электротехника саноатида, шахталарда, транспортда ва бошқаларда, электр двигателларнинг мустаҳкамлигини ошириш учун, шунингдек, радиотехникада, авиация саноатида ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Силикон каучук деб аталувчи эластик кремний-органик полимер диметилдихлорсиланни гидролизлаб олинади. Бунда силоксан занжирининг тузилиши қуйидагича бўлади:

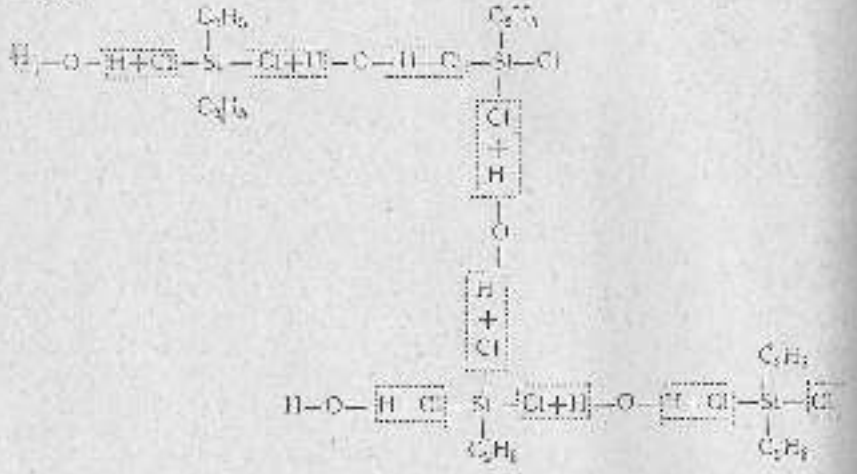
$$\ldots-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}-\ldots$$

Силикон каучук оқ рангли ва механик мустаҳкамлиги кам, аммо турли температурада ўзининг эластиклик хоссасини сақлаб қоладиган материал сифатида кенг қўлланилади.

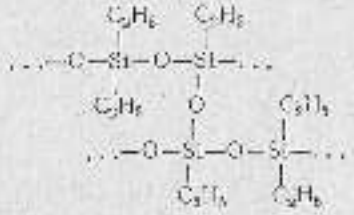
Кремний-органик полимерлар техника учун жуда муҳим бўлган бошқа хусусиятларга ҳам эга. Юқори температурага чидамли ҳамда турли температурада ёпишқоқлиги ўзгармайдиган силикон мойлари кенг қўлланилмоқда. Силикон мойлари жуда барқарор бўлиб, озон каби кучли оксидловчилар таъсирида ҳам оксидланмайди. Шунинг учун улар лаборатория практикасида кам кўп ишлатилади.

Силикон полимерининг молекулалари симметрик тузилган бўлиб, поляр эмасдир. Шунинг учун бундай полимерлар изолятор сифатида қўлланилади, углеводород радикаллари силиконларда гидрофоблик хоссасини вужудга келтиради. Силиконлар гидро-

фоб бўлганлигидан уруш техникада кўп соҳада қўлланилади. Масалан, қозирги вақтда барча материалга (чарм, ёғоч, ип, ипак) кремний-органик бирикмаларнинг бўғлари газсир эритмаси, сув ўтказмайдиган, лекин ҳаво ўтказадиган бўлиб қолади. Кремний-органик бирикмалар сув билан реакцияга киришади:



Пальтода материалнинг тепикларида (масалан, ипак орасида) сув ўтказмайдиган силикон пардалари ҳосил бўлади:



Кремний-органик полимерлар химиясининг пайдо бўлиши ва тараққий этишида К. А. Андрианов катталарнинг аҳамияти катта.

53. Фосфор ва мишьяк-органик бирикмалар. Фосфор ва мишьяк, азот сингари, элементлар даврий системасининг V группасида жойлашган. Улар водород билан, аммиакка NH_3 ўхшаш, қуйидаги моддаларни ҳосил қиладилар: PH_3, AsH_3. Водород фосфорид аммиак каби, кислоталар билан бирикиб, фосфоний тузларини, масалан, фосфорид бодиш PH_4J ни ҳосил қилиши мумкин. Фосфорид тузлари аммоний тузларига нисбатан беқарор бўлиб, суюда осон гидролизланади. Водород арсенид

AsH_3 жуда кучсиз асос хоссасига эга бўлгани учун кислоталар билан туз ҳосил қилмайди.

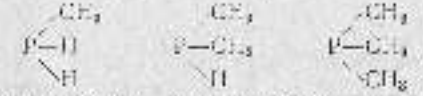
Аммиакнинг органик ҳосилалари (аминлар, XIII бобга қаранг) асос бўлгани каби, водород фосфид билан водород арсенидларнинг ҳам органик ҳосилалари бўлади.

Фосфор-органик бирикмаларни икки типга кўриб ўтамиз: *фосфинлар* ва *фосфин кислоталар*.

Фосфинлар фосфорнинг уч галоидли бирикмалари билан металл-органик бирикмаларнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади:

$$2PCl_3+3Zn(CH_3)_2 \rightarrow 2P(CH_3)_3+3ZnCl_2$$

Фосфинлар (бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар каби) бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлади.

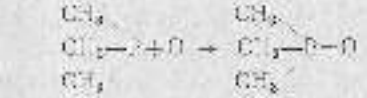


бирламчи фосфин иккиламчи фосфин учламчи фосфин

Водород фосфорид молекуласига алкил группаси киришни натижасида учинчи асос хоссаси отиб беради. (Бу ҳолни аммиакнинг ҳосилаларида ҳам кўриш мумкин.) Масалан, учламчи фосфинлар галоидалкилларни бириктириб тўртламчи фосфон асосларини, уларнинг ҳосил қилиш қуйидагича боради:

$$P(CH_3)_3+CH_3J \rightarrow [P(CH_3)_4]J$$

Фосфинлар қўланса ҳидли, газсимон ёки суюқ моддалардир. Улар ваҳарни сувда эримайди, ҳавода осон оксидланади. Ҳатто ўз-ўзидан ёниб кетиши ҳам мумкин. Фосфинлар оксидланиб, фосфин оксидларни ҳосил қиладилар:



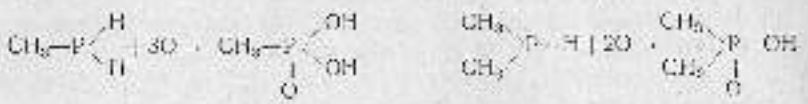
Фосфинларнинг суюлари эритмаси (аминлардан фарқли ўлароқ) ишқорий реакцияга эга эмас, лекин кучли кислоталар билан туз ҳосил қиладилар:

$$PR_3(CH_3)+HCl \rightarrow [PH_3(CH_3)]Cl$$

Учламчи фосфинлар устерол сульфид билан биригиб, бир оз эритилган ва кучли парчаланувчи комплекс ҳосил қилмайдилар. Бу реакциядан устерол сульфидни аниқлаш учун фойдаланилади:

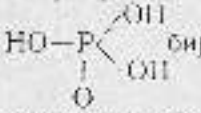
$$(C_2H_5)_3P+CS_2 \rightarrow (C_2H_5)_3P{\cdot}CS_2$$

Фосфин кислоталар бирламчи ва иккиламчи фосфинларни нитрат кислота билан оксидлаш натижасида ҳосил бўлади.



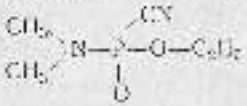
бирламчи фосфин — метилфосфин кислота; иккиламчи фосфин — диметилфосфин кислота

Юқоридаги структура формулаларни кўриниб турибдики, алкилфосфин кислоталарни ортофосфат кислотадаги



бир ёки икки гидроксил группасининг алкил билан алмашинишидан натижасида ҳосил бўлган деб қараш мумкин. Фосфин кислоталар — суюқ ёки эриган рангсиз кристалл моддалардир.

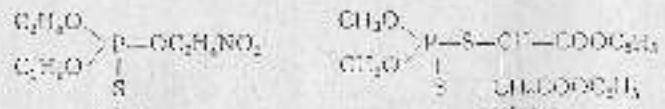
Фосфин кислота ҳосилаларидан *табун* деб аталувчи диметиламидоцианфосфин кислотанинг этил эфирини кўрсатиб ўтиш керак:



Табун оддий шароитда суюқ кам эрийдиган сезиларли бўлиб, заҳарли моддадир. Ундан бир оз миқдор ҳаво оқими билан буғланиб, заҳарлаш, терн орқали таъсир этиб, бош оғриғидан ва кўз қорачиғининг торайишидан бошланади.

Концентрланган ҳолда бўлса, ҳатто одам ўлиши мумкин.

Қўлланилиш фосфор-органик бирикмалар инсектицидлар етарлича — ҳашаротларга қарши курашда ишлатилади. Ўсимлик биракини, каналатни ва бошқа сўрувчи ҳашаротларни йўқотиш учун т к о ф о с ва к а р б о ф о с каби контактли инсектицидлар қўлланилади:



зифос

карбофос

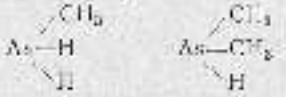
Карбофос ва тиофос сувли эритмаси ҳолида ҳимоячи бактерия ҳужайраларини ҳалокатга олиб келади. Карбофос эфирлигини ҳисобга олиб, у одам ва уй ҳайвонлари учун ўлимга заҳарли эмас.

Фосфин кислота ҳосилаларидан о к т а м е т и л системали таъсир қилувчи[1] инсектицидлар.



Фосфор-органик бирикмаларни ўрганиш соҳасида ҳинмачиларнинг акад. А. Е. Арбузов бошчилигидаги Қозон мактаби кўп ишлади.

Мишьяк таркибида фосфор бўлган органик бирикмаларга ўхшаш бирикмалар — *арсинлар* ҳосил қилади.



бирламчи арсин — иккиламчи арсин

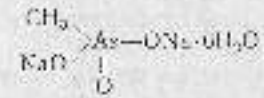
Арсинлар қўланса ҳидли, заҳарли моддалар бўлиб, сувда жуда оз эрийди.

Арсинлар ҳаво кислороди билан жуда осон оксидланади. Арсинлар нейтрал моддалар бўлиб, туз ҳосил қилмайдилар. Баъзи арсинлар 1914 йилда заҳарловчи модда сифатида қўлланилган.

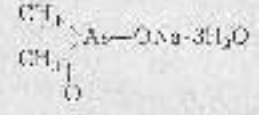
Арсин кислоталарни арсенат кислота таркибидаги гидроксиллар алкилга алмашиниши натижасида ҳосил бўлган деб қараш мумкин:

арсин кислота — метиларсин кислота — диметиларсин кислота

Арсин кислоталар арсинларга қараганда унчалик заҳарли эмас. Баъзи арсин кислоталар медицина препаратлари сифатида ишлатилади, масалан, *арренал — метиларсин* кислотанинг натрийли тузи,



шунингдек, диметиларсин (какодил) кислотанинг натрийли тузи натрий какодил



[1] Системали таъсир қилувчи инсектицидлар ўсимлик танасига сингиб, ундаги ҳашаротлар учун ёқимсиз ҳўлга

IV боб. СПИРТЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

БИР АТОМЛИ ТЕЗЛИКЛИ СПИРТЛАР

54. Спиртларнинг тузилиши. Биз спиртлар ёки алкоголлар синфига оид моддаларни олдин бир неча марта учратган эдик. Юқорида (26-бетга қаранг) Бирд ва ундан кейинроқ Жерар спиртларни сув таркибидаги бирикма, яъни сувнинг битта водороди углеводород радикалига алмашинишидан натижасида спирт ҳосил бўлади деб ҳисоблаганликларини айтиб ўтилган эди.

$$O\begin{cases} H \\ H \end{cases} \qquad O\begin{cases} A\text{с}К \\ H \end{cases}$$

Галоид алкилларнинг кумуш гидроксид билан ўзаро таъсири реакцияси спиртларнинг ҳақиқатда шундай тузилишга эга эканлигини тасдиқлайди

$$\underset{\text{этил йодид}}{CH_3-CH_2J} + Ag-OH = \underset{\text{этил спирт}}{CH_3-CH_2-OH} + AgI$$

$$\underset{\text{этил йодид}}{CH_3-CH_2J} - Ag-OH = \underset{\text{этил нитрат}}{CH_3-CH_2-O-NO_2} + AgI$$

ёки умумий ҳолда:

$$R-J-Ag-OH = R-OH + AgI$$

Ҳаттоки паст температурада галоид алкил таркибидаги галоид атоми гидроксилга алмашинади ва спирт ҳамда кам эрувчан кумуш йодид ҳосил бўлади, шунга кўра спиртларнинг ҳосил бўлиш реакцияси охиригача боради (реакция қайтар эмас).

Шундай қилиб, алкоголь углеводородидаги водород атоми сув қолдиғи — гидроксил билан алмашган, бирикма деб қараш мумкин. Шуни алоҳида кўрсатиб ўтиш керакки, кислород атоми билан боғланган гидроксил группасининг водороди ўз характери билан углеродда боғланган водородлардан катта фарқ қилади.

Алкоголлар гидроксиллар сонига қараб бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо бўлади.

55. Спиртларнинг гомологияси ва изомерияси. Тўйинган углеводородлар каби, бир атомли спиртларнинг ҳам ўз гомологик қатори бор:

$\underset{\text{метан}}{C_nH_{2n+1}-H}$ $\qquad$ $\underset{\text{тўйинган бир атомли спиртлар}}{C_nH_{2n+1}-OH}$

Бунда гомологик қаторларда кўрганимиздек, спиртлар қатори ҳар бир аъзосининг таркиби ўзидан олдинги ва кейингисидан CH_2 группага фарқ қилади.

Спиртларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан улар таркибидаги кислород миқдори камаяди, углерод миқдори эса ортиб боради:

	%C	%H	%O
CH_3-OH	37,48	12,58	49,93
C_2H_5-OH	52,14	13,11	34,73
C_3H_7-OH	59,95	13,42	26,62
C_4H_9-OH	64,81	13,63	21,56
$C_5H_{11}-OH$	68,13	13,72	18,15

Шунинг учун, метил ва этил спиртларининг рангсиз суюқлик билан углерод миқдори кўп бўлган спиртларнинг эса тутаб ёнадиган тўқ сариқ.

Гидроксил қайси углерод атомига бирикканлигига қараб, спиртлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлади. Бирламчи спиртлар молекулаларида битта радикал (гидроксил бирламчи углерод атомида) билан боғланган бир валентли $-CH_2OH$ группа бўлади. Иккиламчи спиртлар учун иккита радикал (гидроксил иккиламчи углерод атомида) билан боғланган икки валентли $>CH(OH)$ группа характерлидир. Учламчи спиртлар молекуласида уч радикал билан боғланган уч валентли $\rangle C-OH$ группа бўлади (гидроксил учламчи углерод атомида). Радикални R билан белгилаб, спиртларнинг формуласини қуйидагича умумий кўринишда ёзиш мумкин:

$\underset{\text{бирламчи спирт}}{R-CH_2OH}$ $\qquad$ $\underset{\text{иккиламчи спирт}}{R\diagdown\!\!\diagup CH(OH)}$ $\qquad$ $\underset{\text{учламчи спирт}}{R\diagdown\!\!\diagup C-OH}$

Умумий формуласи $C_nH_{2n+2}O$ ёки $C_nH_{2n+1}OH$ бўлган спиртлар ва $C_nH_{2n+1}Cl$ бўлган галоид алкилларда изомерларнинг сони ва характери бир-бирига ўхшашдир. Алкоголларнинг биринчи вакилларининг изомерлари сонини қуйидагича аниқлаш мумкин. Энг оддий алкоголь — метил спирт ёки H_3C-OH карбинолни олайлик; углерод билан боғланган учала водороднинг ҳар бирини галма-гал метил группасига алмаштирсак, фақат битта спирт CH_4O CH_3-OH метилкарбинол, яъни этил спирт ҳосил бўлади. Кейинги гомолог C_3H_8O иккита изомерга эга. Унинг биринчи изомерини олиш учун этил спиртдаги CH_3 группасининг бир водородини метилга алмаштирамиз:

$\underset{\text{этилкарбинол ёки пропил спирт}}{CH_3-CH_2-CH_2OH}$

Иккинчи изомер эса этил спиртнинг метилен группасидаги водородни CH_3 га алмаштириш йўли билан ҳосил қилинади:

$CH_3CH(OH)—CH_3$ ёки $(CH_3)_2CH—OH$

диметилкарбинол изопропил спирт

Бу ҳар икки изомернинг углерод скелетининг тузилиши бир хил бўлиб, углеводород $CH_3—CH_2—CH_3$ пропанга мос келади ва фақат гидроксилнинг жойлашган вазиятига қараб фарқ қилади.

Кейинги гомолог $C_4H_9—OH$ нинг тўртта изомери бор:

I. Углерод скелети нормал тузилган иккита изомера бор:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

нормал бутил спирт ёки пропилкарбинол

$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$

иккиламчи бутил спирт ёки метилэтилкарбинол

II. Шунингдек, углерод скелети изобутанга (2-метилпропан) мос келадиган яна иккита изомери бор:

$$CH_2—CH—CH_2(OH)$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_3$$

бирламчи изобутил спирт ёки изопропилкарбинол

$$CH_3—C(OH)—CH_3$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_3$$

учламчи бутил спирт ёки триметилкарбинол

Гомологик қаторнинг юқори аъзоларига ўтиш билан мумкин бўлган изомерлар[1] сони жуда тез ортиб боради:

C_1—1	C_5—8
C_2—1	C_6—17
C_3—2	C_7—39
C_4—4	C_{10}—507
	C_{15}—365 2129

Изомерлар категорида кўрсатилганидек (масалан, метилкарбинол, этилкарбинол) ёки «карбинол» номенклатурага биноан ҳар қандай алкоголь *карбинолдаги* $CH_2—OH$ водородларни тегишли радикалга алмашинишидан натижасида ҳосил бўлган деб қаралади. Аммо бу система фақат олий комплардагина спиртларни ажратишга ёрдам беради.

[1] Изомерлар сонини ҳисоблашда стереоизомерлар (147 бетга қаранг) инобатга олинмайди.

Женева номенклатураси бўйича спиртлар углеводородлар ёки галоид алкиллар каби аталади. Бунда углеводород асос қилиб олинади. Радикалга гидроксил группа қайси углерод атомида турганлиги кўрсатувчи -ол қўшимчаси қўшилади. Бу -ол қўшимчаси асосий углеводород номидан кейин ёзилади. Бунда шунга эътибор берилиши керакки, молекулада гидроксил мумкин қадар кичик сон олиши белгиланган. Масалан, сиз кўйи спиртлар (метанол CH_3OH, этанол C_2H_5OH) ни ёзсангиз кўйидаги кетма-кетликда ёзилиши керак эмас:

$CH_3^1—CH_2^2—CH_2^1OH$ пропанол-1

$CH_3^3—CH_2^2(OH)—CH_3^1$ пропанол-2

$CH_2^1(OH)—CH^2(CH_3^3)—CH_3^4$ 2-метилпропанол-1

$CH_3^4(OH)—CH_2^3—CH^1(CH_3^2)—CH_3^1$ 2-метилбутанол-1

Оилага кислодан кўпанб турубчика, тарқалаётган этанол ли спиртларда, жумладан тармоқланган занжир ҳам тузилиши томонидан бошланади.

56. Бир атомли спиртларнинг олиниш усуллари. I. Одатдаги бирикканлар молекуласига гидроксил группа киритишнинг умумий усулларидан бири галоид бирикмаларнинг ишқорларнинг сувли эритмаси[1] таъсирида гидролиз қилишдир:

$C_nH_{2n+1}X+HOH \rightleftarrows C_nH_{2n+1}OH+HX$

бунда X—галоид (Cl, Br, J).

Масалан:

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—Br + HOH \rightarrow CH_3—CH(CH_3)—CH_2OH + HBr$

Ишқорлар процессни тезлатади ва ҳосил бўлаётган НХ ни нейтраллайди, шунинг учун ишқорлар иштирокида гидролиз — қайтмас реакциядир. Бундай шароитда галоид алкилнинг сувдаги эритмаси ўзгармай қолади. Галоид бирикмаларнинг ишқорлар билан боғланганининг ҳамда уларнинг сувда яхши эриши сабабли, гидролиз реакцияси тез, паст температурада олиб борилади.

Гидролизланиш қобилияти галоидларнинг табиатига боғлиқ

[1] Галоид бирикмаларга ишқорларнинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилганда, галоидводородлар ажралиб чиқади, бунинг исботланиши ҳақидаги саволлар қўйилади (66-бетга қаранг).

Иккинчи изомер эса этил спиртдан метилен группасининг водородини CH_3 га алмаштириш йўли билан ҳосил қилинади:

$CH_3CH(OH)—CH_3$ ёки $HOCH_2CH_2—OH$

диметилкарбинол — гликоль

Бу ҳар икки изомернинг углерод скелетининг тузилиши бир хил бўлиб, углеводород $CH_3—CH_2—CH_3$ пропанга мос келади ва гидроксилнинг алмашишдаги вазиятига қараб фарқ қилади.

Кейинги гомолог $C_4H_9—OH$ нинг тўртта изомери бор:

1. Углерод скелети нормал тузилган иккита изомери бор:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

нормал бутил спирт ёки пропилкарбинол

$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$

иккиламчи бутил спирт ёки метилэтилкарбинол

II. Шунингдек, углерод скелети изобутанга (2-метилпропан) мос келадиган яна иккита изомери бор:

$CH_3—CH—CH_2(OH)$
$\quad\quad|$
$\quad\quad CH_3$

бирламчи изобутил спирт ёки изопропилкарбинол

$CH_3—C(OH)—CH_3$
$\quad\quad|$
$\quad\quad CH_3$

учламчи бутил спирт ёки триметилкарбинол

Гомологик қаторнинг юқори аъзоларига ўтиш билан мумкин бўлган изомерлар[1] сони жуда тез ортиб боради:

C_1—1	C_6—17
C_2—1	C_7—39
C_3—2	C_8—89
C_4—4	C_{10}—507
	C_{20}—366319

Изомерлар категорида кўрсатилганидек (учламчи, метилкарбинол, этилкарбинол) ёки «карбинол» номенклатурага биноан ҳар қандай алкоголь гидроксидаги $CH_2—OH$ водородларни тегишли радикалга алмашишнинг натижасида ҳосил бўлган деб қараладик. Аммо бу система фақат оддий ҳолларгагина спиртларни номлашга ёрдам беради.

[1] Изомерлар сонини ҳисоблашни пересазомерлар (147-бетга қаранг) ҳақида тушунтирилади.

Жуда кўп ҳолларда бўғинли спиртлар углеводородларга ёки галоид алкилларга қайта қўшланади. Бунда углеводород ионга асос қилиб олинади. Радикалга гидроксил группаси боришини кўрсатувчи -ол қўшимчаси қўшилади. Бу -ол қўшимчадан кейин гидроксил қайси углерод атомида турганлиги номер билан кўрсатилади. Бунда шунга эътибор бериш керакки, молекуладаги гидроксил мумкин қадар кичик сон билан белгиланиши шубҳасиз қуйи спиртлар (метанол CH_3OH, этанол C_2H_5OH) га ҳеч қачон қўйилиши керак эмас:

$CH_3—CH_2—CH_2OH$ — пропанол-1

$CH_3—CH(OH)—CH_3$ — пропанол-2

$CH_3(OH)—CH(CH_3)—CH_3$ — 2-метилпропанол-1

$CH_3(OH)—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$ — 2-метилбутанол-4

Охирги мисолдан кўриниб турибдики, тармоқланган занжирли спиртларда, номерлаш тармоқланган занжир қайси томондан бошланади.

56. Бир атомли спиртларнинг олиниш усуллари. 1. Органик бирикмалар молекуласига гидроксил группа киритишнинг умумий усулларидан бири галоид бирикмаларнинг ишқорларнинг сувли эритмаси[1] таъсирида гидролиз қилишдир:

$C_nH_{2n+1}X+H—OH \rightarrow C_nH_{2n+1}OH+HX$

бунда X — галоид (Cl, Br, J).

Масалан:

$CH_3CH(CH_3)—Br+H—OH \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3+HBr$

Ишқорлар процессда ҳосил бўладиган кислотани нейтраллайди, шунинг учун ишқорлар иштирокида бўладиган гидролиз қайтмас реакциядир. Бунинг натижасида углерод скелети ўзгармай қолади. Галоид бирикмаларидаги галоид ковалент боғ билан боғланганлиги ҳамда уларнинг сувда ёмон эриши сабабли, гидролиз реакцияси узоқ вақт давом эттирилиши талаб қилади.

Гидролизланиш қобилияти галоиднинг табиатига боғлиқ,

[1] Галоид бирикмаларга ишқорларнинг спиртли эритмаси таъсир эттирилса, галоидводород ажралиб чиқади, бунинг натижасида эса олефинлар ҳосил бўлади (86-бетга қаранг).

галоидли бирикмаларнинг гидролизланиши қуйидаги қатор бўйича осонлашиб боради:

хлоридлар<бромидлар<йодидлар

Бу бодидлар бромидлар ҳамда хлоридларга қарағанда осон гидролизланади, демакдир. Учламчи углерод атоми билан боғланган галоидлар иккиламчи ва, айниқса, бирламчи галоид алкилларга қарағанда осонроқ гидролизланади.

2. Юқорида кўрсатилгандек, этилен углеводородларга сув таъсир эттириб, спиртлар ҳосил қилиш мумкин:

$$CH_2=CH_2+HOH \rightarrow CH_3-CH_2OH$$

Бу реакция этилен углеводородларни сув билан катализаторлар (сульфат кислота, рух хлорид ва бошқалар) иштирокида қиздириш натижасида боради. Этилендан бирламчи спирт — этанол олинади.

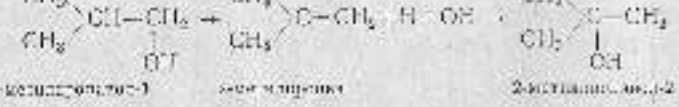
Этилендан этил спирт ҳосил қилиш реакциясини А. М. Бутлеров кузатмай текширган. У этиленни сульфат кислота иштирокида гидратлаш кўзда тутган эди. Ҳозирги вақтда саноатда спиртлар тўйинмаган углеводородларни гидратлаш йўли билан олинади. Масалан, пропилендан кўп миқдорда пропанол-2 спирти олинади. Этил спиртни этилен алкилларда бошқа органик маҳсулотларнинг (эфир, карбонил) синтез қилиш учун этилен олинади, арзонгина ғаллардан олинадиган спиртнинг ўзидан эса 10 атмосфера босим остида 60°С гача қиздирилган сульфат кислотага юборилса, этил спирт ҳосил бўлади.

Этиленни қаттиқ катализаторлар бўлмасдан гидратацияси қилиш ҳозирги вақтда мумкинлиги усул ҳисобланади.

Этилен гомологлари иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳосил қиладилар. Бу реакцияда сув молекуласининг бирикиши Марковников қоидаси асосида боради, яъни водород водород кўп бўлган углерод атомига бориб бирикади (67-бетга қаранг).

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3-CH=CH_2}+HOH \rightarrow \underset{\text{иккиламчи спирт}}{CH_3-CH(OH)-CH_3}$$

Шу усулга асосланиб бирор спиртдан бошқа спирт олиш процессини кўриб ўтамиз. Масалан, бирламчи изобутил спирт (2-метилпропанол-1) ни дегидратация қилиб, изобутилен (2-метилпропен) олинади. 2-метилпропеннинг гидратация қилиб триметилкарбинол, яъни учламчи спирт олинади:



2-метилпропанол-1 — 2-метилпропен — 2-метилпропанол-2

3. Альдегидлар ва кетонларни қайтариш йўли билан спиртлар олиш мумкин. Бунда альдегидлар бирламчи, кетонлар эса иккиламчи спиртларга айланади. Бу ҳақда батафсилроқ 176-бетдан ўқинг.

4. Умумий формуласи $R-NH_2$ бўлган (бирламчи) аминлар нитрит кислота таъсирида азот ажратиб чиқариб, спиртларга айланади (346-бетга қаранг). Шуни назарда тутиш керакки, бу реакция жуда мураккаб боради ва рацонал кўпинча ишлатилавермайди.

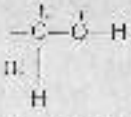
5. Алкоголлярат рух-органик ва магний-органик бирикмалар ёрдами билан синтез қилиш, айниқса, лабораторияда практикасида жуда катта аҳамиятга эга. Бу йўл билан углеводород скелетининг тузилиши даслабки модда сифатида олинган альдегидлар ва кетонлар (177-бетга қаранг), галоидларнинг ҳосилаларидан ва мураккаб эфирларга қарағанда бирмунча мураккаб бўлган спиртлар ҳосил қилинади.

6. Техникада этил спиртининг асосий миқдори таркибида крахмал бўлган ўсимлик хом ашёси: картошка, гуруч, дон ва бошқалардан олинади. Лекин кейинги вақтларда спиртни, овқат саноатидаги хом ашё маҳсулотларидан олиш усуллари ишлаб чиқилди. Масалан, этил спирт целлюлозани гидролизлаш йўли билан спиртлаш усулларидан (гидролизлаш) олинадиган йўли билан тайёрланади. Клетчатка эса ёғоч ҳосили ва ўрмон хўжалигининг бошқа чиқиндилари таркибига кўп бўлади. Бундан унсиз билан спирт ишлаб чиқариш анча арзон тушади. Спирт таркибида озроқ миқдор спирт бор. У синтетик каучук олишда ишлатилади. Бундан ташқари сульфит бўлган пиширилган сув — целлюлозани ишлаб чиқариш чиқиндиларини гидролиз қилиб ҳам спирт олиш мумкин.

Этил спиртнинг кўп миқдори, юқорида кўрсатилгандек, этиленни (123-бетга қаранг) гидратлаш йўли билан олинади.

57. **Спиртларнинг физикавий хусусиятлари.** Гомологик қатор аъзоларининг айрим физикавий хоссалари маълум қонуниятлар асосида ўзгаради. Айниқса нормал тузилишли бирикмаларда қайнаш температурасининг ўзгариши ҳар хил гомологик қатор аъзолари учун деярлик бир хил бўлади. Тўйинган углеводородлар, хлор, бром, йод алкилларда ва бирламчи спиртларда CH_2 группасининг сони кўпайиши билан уларнинг юқориги температуралари қадрий равишда ортиб боради. Галоид бирикмаларнинг хоссаларини текширганда, бирор углеводороднинг водород атомини Cl, Br, J атомига алмаштириш натижасида, уларнинг молекулар оғирлиги ва қайнаш температураси ортиб боришини кўрамиз. Агар Cl атомининг ўлчамлари оғирлиги 35,5 га тенг бўлган—OH группасига (ионлашиш оғирлиги 17) алмаштирилса, бирикмаларнинг қайнаш температураси камайиши ўрнига кўтарилади, масалан

	Молекулар оғирлиги	Қайнаш температураси, °С
C_2H_5Cl	64,5	12,4
C_2H_5Br	109	38,4
C_2H_5J	155	72,3
C_2H_5OH	46	78,4



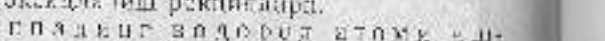
1. Гидроксил группанинг водород ажралишида борадиган реакциялар.

II. Гидроксилнинг хоссасига боғлиқ реакциялар.

III. Бир ёки ундан ортиқ гидроксил ва радикалдаги водород атомлари, баъзан углерод атомлари (масалан, учламчи спиртларда) иштирок этадиган оксидланиш реакциялари.

1. *Гидроксил группадаги водород атоми алмашинишида борадиган реакциялар.* Гидроксил группанинг водород атоми актив бўлиб, турли алмашиниш реакцияларга осон киришади.

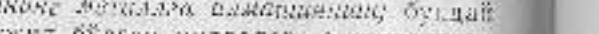
1) *Гидроксил водородининг металлар алмашинишидаги* бундай алмашинишнинг натижасида ҳосил бўлган моддалар *алкоголятлар* деб аталади:



Этанол этилат

Метил спиртдан ҳосил бўлган алкоголятлар *метилатлар*, этил спиртдан ҳосил бўлган алкоголятлар *этилатлар* деб аталади.

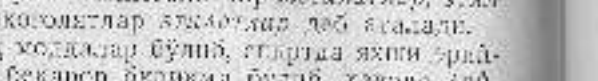
Алкоголятлар — қаттиқ моддалар бўлиб, спиртда яхши эрийди. Натрий алкоголятлар беқарор бирикма бўлиб, ҳавода (ҳаводаги карбонат ангидрид) тезда қурийди (сувсизлантирувчи воситалар ишлатилади). Натрий металлар спиртларга қараганда кучлироқ ишқор. Натрий алкоголятлар сув таъсирида парчаланиб, яна спиртга айланади:



Алкоголятларнинг ҳосил бўлиш реакцияси спиртнинг сувга ўхшашлигини кўрсатади. Сувга натрий металл ёки натрий этилатнинг шундай миқдорини қўшсак, ажралиб чиқаётган газ миқдори тенг бўлади. Агар спиртлар CH_3OH, $C_2H_5—OH$, сувга ҳам, натрий билан ҳам кучли реакцияга киришади, агар спиртлар эса бундай қобилиятларини реакцияга киришмайди. Алкоголятлар бошқа металлар, масалан, магний, алюминий таъсирида ҳам ҳосил бўлади.

Одатдаги индикаторлар ёрдами билан спиртларнинг водород ионларини аниқлаб бўлмаса ҳам, спиртлар алкоголятлар ҳосил бўлиш реакциясига киришлари ҳисобига кўрсатади.

2. *Гидроксил водородининг радикаллар алмашинишидаги ҳосил* мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши. Спиртларнинг органик кислоталар билан ўзаро таъсири натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



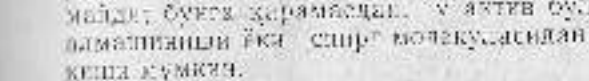
Этил спирт — сирка кислота — этилацетат

Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиш реакциясини этерификация (латинча aether — эфир) *реакцияси* деб аталади. Этерификация реакцияси шартли нейтралланиш реакциясига ўхшайди. Бу реакцияда спирт ишқорга, эфир эса тузга ўхшайди. Аммо спиртларда гидроксил группа бўлса ҳам, улар ишқорлар хоссаларини намаймайди. Спиртлар лакмус ва фенолфталеинга нисбатан нейтрал бирикмалардир. Спирт каби эфирлар ҳам тўлиқ бўлмаган бирикмалардир. Шунинг учун этерификация реакцияси фақат шартли нейтралланиш реакциясига ўхшайди. Этерификация реакциялари — қайтар реакциялар: мураккаб эфирлар сув таъсирида парчаланиб спирт ва кислота ҳосил қилади. Мураккаб эфирларнинг сув таъсирида бундай парчаланишга *гидролиз реакцияси* дейилади.

Этерификация реакциясининг механизми, бу реакция натижасида ҳосил бўладиган эфирлар жуда катта аҳамиятга эга, шунинг учун бу реакция кейинроқ батафсил кўриб чиқилади (237-бетга қаранг).

II. Спирт гидроксилга боғлиқ борадиган реакциялар. Спиртнинг гидроксил группаси ҳидроксилланмайди; бунга қарамасдан, у актив бўлиб, турли группаларга алмашиниши ёки спирт молекуласидан бутунлай ажралиб чиқиши мумкин.

1. *Гидроксилнинг галоидга алмашиниши ва галоид алкилларнинг ҳосил бўлиши.* Бунинг учун одатда спиртларга фосфорнинг галоидли бирикмалари ёки водород галогенидлар таъсир эттирилади (197-бетга қаранг).



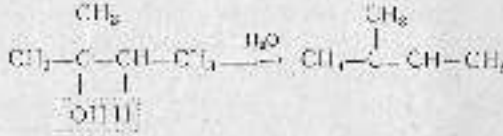
Спиртларнинг галоид ҳосилалари билан таъсир натижасида галоидли бирикмалар ҳосил бўлиши этерификация реакциясининг бир кўринишидир. Спирт ва кислоталарнинг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган моддалар мураккаб эфирлар деб аталади. Юқорида айтилган эди. Шунинг учун углеводородларнинг галоидли бирикмаларини спирт ва галоид кислоталари ҳосил бўлган мураккаб эфирлар деб қараш мумкин.

Спиртларни галоидли кислоталар билан парчалаш қайтар реакция. Чунки сув ҳосил бўлайтган галоид алкилни (этил бромидни) сақлаган аралашма яхшигина сақланиб қолади. Кўпгина этилбромид ҳосил қилиш учун муваффақиятли чиқиши учун эса, бу мақсадда реакция учун олинган модданинг концентрланган спиртни ёки ҳосил бўлайтган сувни (масалан, ангидрид ёки ишқор) ютадиган моддаларни ишлатиш керак. Амалда бундай аралашма тайёрлаш учун одатда натрий бромид билан концентрланган сульфат кислота H_2SO_4 аралашмасига олиб борилган ёки сувсиз спиртга газ ҳолидаги водород галогенид юборилади. Сульфат миқдорини танлашдан учун галогенид кислота ўрнига ундан ҳосил қилиш керак, бунда концентрланган сульфат кислота сувни ютиб, ҳарақ галоидни ҳосил қилишда. Бу усул энг қулай ҳисобланади. Чунки галоидли ҳосилаларнинг ўзида ҳосил бўлган водород галогенид яна янги реакцияга киришади.

2. *Кучли дегидратловчи воситалар (олеум ёки концентрланган сульфат кислота ёки рух хлорид билан қиздириш натижасида этилен углеводородлар ҳосил бўлади.* Шунингдек, 350—500°С гача қиздирилган ҳамда алюминий оксид билан тўлдирилган чинни трубкалардан спирт буғлари ўтказилганда дегидратация реакцияси боради (сув ажралиб чиқади), этилен углеводородлар ҳосил бўлади. Масалан, этил спиртдан этилен ҳосил қилинади:

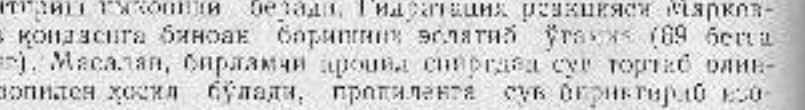
$$CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

Гидроксил группа ҳамда кўпинча углерод атомидаги водород ҳисобига сув молекуласи ажралиб чиқади. Учламчи спиртлар жуда осон дегидратацияланади, иккиламчи ва бирламчи спиртлар эса анча қийин дегидратацияланади:



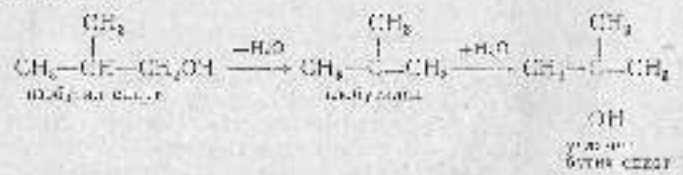
2-метилбутанол-2 2-метилбутен-2

Спиртлардан этилен углеводородлар ҳосил бўлиш реакцияси бирламчи спиртларни иккиламчи ёки учламчи спиртларга айлантириш имконини беради. Гидратация реакцияси Марковников қоидасига биноан боришини эслатиб ўтамиз (69-бетга қаранг). Масалан, бирламчи пропил спиртдан сув тортиб олинса, пропилен ҳосил бўлади, пропиленга сув бириктириб изопропил спирт олинади:



пропанол-1 пропилен изопропил спирт

Изобутил спиртдан сув чиқариб юборилса, изобутилен ҳосил бўлади. Изобутилен яна сувни бириктириб, учламчи бутил спиртни ҳосил қилади:

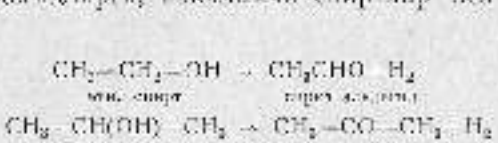


2-метилпропанол-1 изобутилен 2-метилпропанол-2 (учламчи бутил спирт)

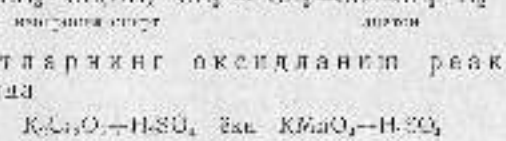
Ортиқча спирт сульфат кислота билан қиздирилса ёки 200°С да буғлари ҳолидаги сувни алюминий сульфат орқали спирт буғлари ўтказилса, этилен углеводородлар билан спирт оддий эфирлар ҳам ҳосил бўлади (163-бетга қаранг):

$$C_2H_5-OH+HO-C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_2O+H_2O$$

3. *Водородни ажратиб чиқариш (дегидрогенизация ёки дегидрооксидлаш).* 200—300°С да спирт буғлари турли металлар — темир, рух, майдаланган мис ва бошқалар устидан ўтказилса, спиртлардан водород ажралиб чиқади. Бунда бирламчи спиртлар альдегидларга, иккиламчи спиртлар эса кетонларга айланади:



метил спирт формальдегид



изопропил спирт ацетон

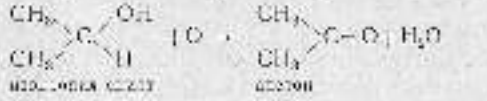
III. Спиртларнинг оксидланиш реакциялари. Спиртлар одатда

$$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4 \text{ ёки } KMnO_4+H_2SO_4$$

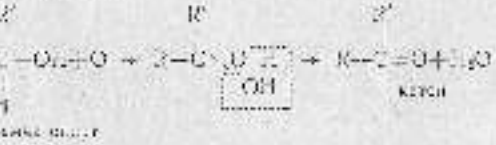
каби кучли оксидловчилар таъсирида оксидланади. Спиртлар оксидланганда оксидловчиларнинг таъсири гидроксил группали углерод атомига қаратилади. Демак, қандай спирт бирламчи, иккиламчи ёки учламчи спирт оксидланаётганига қараб, турли оксидланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади.

Гидроксил билан боғланган углерод атоми билан водород бўлмаган учламчи спиртлар оксидланганда углеродлар ўртасидаги боғ узилади ва, одатда, спиртга нисбатан углерод атоми сони кам бўлган кислородли бирикмалар ҳосил бўлади.

Иккиламчи спиртлар оксидланганда *кетонлар* ҳосил бўлади (175-бетга қаранг). Масалан, иккиламчи пропил *(изопропил)* спирт оксидланганда *ацетон* ҳосил бўлади.



ёки умумий кўринишда:



иккиламчи спирт кетон

Бирламчи спиртлар ҳам худди шундайча оксидланади, бирламчи спиртларнинг гидроксил группали углерод атомида,

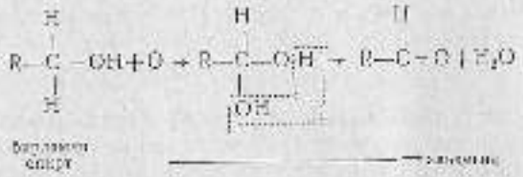
икки атомли спиртлардан фарқли ўлароқ, яна бир атом водород бўлади. Бирламчи спиртлар оксидланганда, молекуласида —

$-C\overset{O}{\overset{\diagup}{\diagdown}}_{H}$ группа бир моддалар ҳосил бўлади ва улар *альдегидлар* деб аталади (173-бетга қаранг).

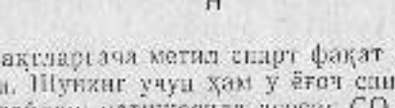
Масалан, этил спиртини оксидланиши натижасида сирка альдегид ҳосил бўлади:



ёки умумий ҳолда:



59. Спиртларнинг асосий вакиллари. Метил спирт (метанол). Метил спиртнинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



Яқин вақтларгача метил спирт фақат ёғочни қуруқ ҳайдаб олинар эди. Шунинг учун ҳам у ёғоч спирти деб аталган. Ёғочни *қуруқ ҳайдаш* натижасида асосан CO, CO_2, CH_4 ва H_2 дан иборат ёнувчи газ, ёғоч кўмири ҳамда суюқ маҳсулотлар ҳосил бўлади. Суюқ маҳсулотлар совитилганда мойли қатлам (смола ёки куйинди) ва сувли қатламга ажралишлар. Сувли қатламда сирка кислота, *метил спирт*, ацетон ва бошқа баъзи моддалар эритган бўлади. Бу аралашмага $Ca(OH)_2$ таъсир эттириб, кальций аппаратларда ҳайдай фракцияларга ажратилади ва таркибида озроқ миқдор сув ҳамда учувчан аралашмалар бор метил спирт олинади.

Ҳозирги вақтда водород билан углерод (II)-оксид аралашмасини юқори температура ва катта босимда катализатор (рух оксидининг баъзи бошқа моддалар билан аралашмаси) устидан ўтказиб, синтетик метил спирт олинади:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Бу усул билан метил спирт олиш ёғочни қуруқ ҳайдаб метил спирт олиш усулидан бутунлай фарқ қилади. Метил спирт ёғочни қуруқ ҳайдаш натижасида тайёр органик моддаларнинг парчаланиши маҳсулоти сифатида ҳосил бўлади. Углерод (II)-оксид ва водороддан олинаётганда эса метил спирт оддий моддалардан синтез қилинади. Худди шундай синтезлар саноатда кейинги вақтларда катта аҳамиятга эга бўлиб қолмоқда.

Ҳозирги замон халқ хўжалиги саноати синтезида катализаторлар таъсирида борадиган процесслар муҳим ўрин тутади.

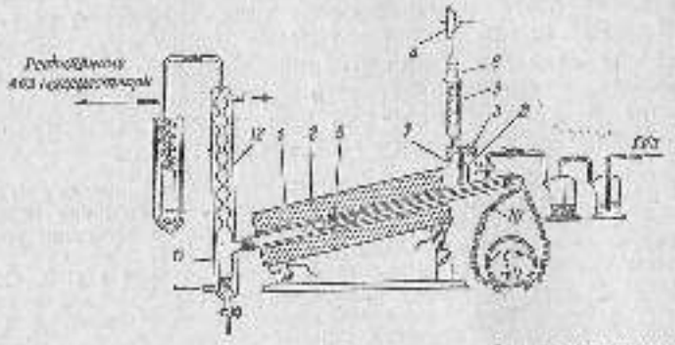
Гомоген ва гетероген катализ. Лабораторияда ҳам, саноатда ҳам кўпгина органик моддаларни синтез қилишда катализаторлар таъсирида борадиган реакциялар жуда кўп учрайди. Катализаторлар кўп ҳолларда реакция тезлигини кескин равишда ошириб юборади (Берцелиус, 1830).

Сульфат кислота энг биринчи катализаторлардан бири эди. К. С. Кирхгоф (Петербург, 1814) крахмални суюлтирилган сульфат кислота билан қиздириб, қанд ҳосил қилиш ва шу асосда саноат усули бутун саноатга татбиқ этилишига йўл қўйган. Шунингдек, сульфат кислота спиртларни оддий эфир ва олефинларга ажратишда ҳамда тўйинмаган углеводородларга спирт қўшишда катализатор вазифасини ўтайди. Масалан, қиздирилган сульфат кислотага этил спирти қўшилса, 140°C да эфир, 170°C да эса этилен ҳосил бўлади. Эфир ёки этилен совитилган сульфат кислота билан қиздирилса яна этил спирт ҳосил бўлади. Бунда сульфат кислотанинг ўзи сарф бўлмайди. Агар шу реакция билан бир вақтнинг ўзида кўпгина оксидланиш реакциялари бор бўлганда эди, сульфат кислота кўп миқдорларда спирт ёки эфирнинг парчаланишида қатнашиб олган бўлур эди. Агар реакцияга киришаётган модда ва катализатор бир хил агрегат ҳолатда бўлса ва ҳаром системалар даражада ҳосил қилиб турилса, бундай катализ *гомоген* катализ деб аталади. Агар катализатор қаттиқ бўлиб, реакцияга киришаётган бирикмалар суюқлик ёки газлар бўлса, бундай катализ — гетероген катализ деб аталади. Катализатор ҳамма реакцияларни тезлатмайди, фақат берилган шароитда термодинамик жиҳатдан мумкин бўлган реакцияларни тезлатади. Шу билан бирга, турли хил реакцияларда катализатор кўпгина ҳолларда бир томонга суриб юборади, яъни тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлигини бир хил оширади. Катализаторнинг бошқа характерли хусусияти уларнинг спецификлигидир, яъни бунда реакцияларда фақат бигина системанинг тезлигини оширади, яъни фақат битта маҳсулот ҳосил бўлиш имконини беради.

Органик химияда ҳўлланиладиган энг асосий гомоген катализаторлар кислоталар, асослар, алюминий хлорид, спиртларнинг алюминийлари, бор фторидлардир.

Кўпчилик процесслар ва айниқса табиий процессларда, масалан, оқсил ҳосил қилиш, нафас олиш) турли *ферментлар (энзимлар)* катта аҳамиятга эга. Ферментлар танлаб таъсир қилганда (селектив) юқори эффектли органик катализаторлардир. Кейинги йилларда сунъий йўл билан олинган органик катализаторлар ҳам кўп қўлланилмоқда. Органик химияда қўлланиладиган энг асосий гетероген катализаторлардан алюмосиликатлар, металл оксидлари (алюминий, хром, мис, рух оксидлари) ва металлар — платина, палладий, никель, мис, темир ҳамда пўлатга ўхшашларни кўрсатиб ўтиш керак. Органик моддалар билан катализли реакциялар олиб борилганда энг оддий лабораторияларда қўлланиладиган 15-расмда кўрсатилган.

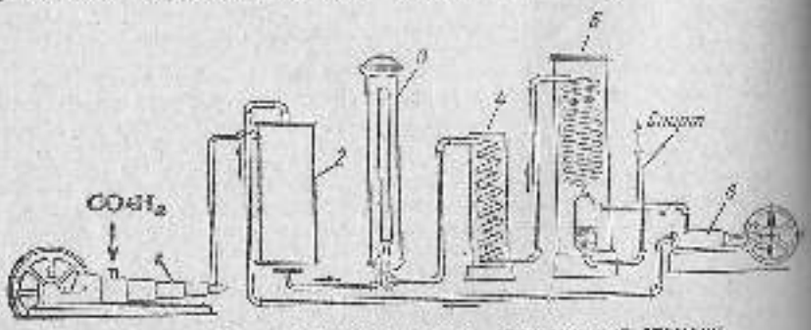
Катализ органик синтез саноатида кўпгина янги йўналишларни очиб берди. Шундан кейин кўплаб янги маҳсулотлар — синтетик каучуклар, толалар ва пластмассаларни олиш процесслари яратилдики, бу процесслар фақат каталитик усулларда амалга оширилади. Саноат аҳамиятига эга бўлган кўпгина замонавий бирикмалар — спиртлар, спиртлар, альдегидлар ва бошқалар каталитик усуллар билан олинади. Нефтни қайта ишлашнинг энг муҳим усуллари ҳам каталитик процесслардан иборатдир.



16-расм. Каталитик тажрибалар олиб бориш учун лаборатория қурилмаси.

1 — реактор — озроқ миқдорда қаттиқ модда; 2 — трубали печь; 3 — реактор жойлашган печдаги ҳароратни ўлчайдиган термопара; 4 — электроконтакт қўйғич; 5 — ички термопаралар; реакция ичига ўлчайди; 6 — шарфланган сарфланган; 7 — шиша; суюқлик тутган идишлар; 8 — реакторга суюқлик тушишини ростлаш; 9 — катализатор; 10 — термопара; 11 — винт; 12 — совитгич.

16-расмда синтетик метил спирт оладиган қурилманинг схемаси кўрсатилган. Углерод (II) оксид ва водород аралашмаси компрессор *1* да 120—250 *ат* босимгача сиқилади ва газ компрессордан ўтаётганда аралашган мойларидан тозаланиш учун фильтрлар системасидан (расмда кўрсатилмаган) ўтказилади. Сўнгра газ аралашмаси аппарат *2* га келиб, бу ерда реакцияга киришиб қолган газлар билан қўшилиб, катализ



16-расм. Метил спирт олишдаги қурилманинг схемаси.

каторли контакт аппарат *3* га боради. Контакт аппарат қалин деворли пўлат идишдан иборат. Контакт аппаратга ичига ўрнатилган майда катализатор жойлаштирилади. Пай деворлари аппаратнинг сиртқи деворлари орасида халқасимон йўл қолдириб жойлашади. Иссиқ бошланғич газ контакт аппарати электр тоғи билан қиздирилади. Кейинчалик қиздиришни тўхтатилади, чунки реакция натижасида ажралиб чиқадиган иссиқлик керакли температурани бера олади.

Газ контакт аппаратга кириб халқасимон бўшлиқ бўйлаб юқорига кўтарилади ва бу ерда реакция натижасида ажралиб чиқкан иссиқлик таъсирида исиб, ички пайга киради. Метил спирт буғлари аппаратдан чиққандан кейин реакцияга киришмай қолган углерод (II) оксид ва водород билан бирга совитгич *4* ва *5* ларда изоланади. Спирт буғлари аввалига совитгичда совиб, йиғгич резервуарда йиғилади. Реакцияга киришмай қолган углерод (II) оксид ва водород циркуляцион компрессор *6* га тортилади ва фильтр орқали аралаштирилиб *2* га ва кейин контакт аппаратга боради. Қандай катализатор олинганига қараб, процессининг температураси ва босими кенг четарада ўзгариши мумкин. Кўпинча кўлланиладиган рух-хромли катализаторлар учун температура 370—400°С, босим эса 250—300 *ат* атрофида бўлади.

Синтетик этанол ёғочни қуруқ хайдаш йўли билан олинган метил спиртга нисбатан тоза бўлади. Ёғочни қуруқ хайдаш йўли билан олинган метил спирт таркибида озроқ ацетон бўлади.

Метил спирт енгил суюқлик бўлиб, 65°С да қайнайди, —97°С да қотади, зичлиги 0,79 *г/см*³. Кўк аланга билан ёнади. Метил спиртнинг ҳатто жуда оз миқдори ҳам кўзни ачитади, кишини заҳарлаб, кўр қилади. Кўпроқ миқдори, киши ўлими мумкин. Метил спирт лаклар ва политуралар тайёрлашда, органик синтез ишлаб чиқаришда ҳамда ёнғоч спиртини денатурациялашда ишлатилади. Метил спирт органик синтезда ҳар хил моддаларнинг молекулаларига метил группани киритишда фойдаланилади. У бўёқлар ҳамда ҳар хил дорилар олиб чиқаришда катта аҳамиятга эга.

60. Этил спирт (этанол). Ҳозирги вақтда этил спирт кўп миқдорда этилендан синтез қилинмоқда (123-бетга қаранг). Этилен эса нефтни қайта ишлаш газлари ва ўзгача газлар таркибида бўлади. Синтезда бу усул этил спиртни синтез қилишнинг бошқа усулларига қараганда кўп афзалликларга эга. Ўрмон саноати чиқиндиларидан ҳам кўп миқдорда этил спирт олинади (124-бетга қаранг). Этил спиртни ички спирти деб ҳам аталади. У шаҳарли моддаларни биологик йўл билан олинади.

Шакарли моддаларнинг бижғишга ачитқи замбуруғлар таъсирида боради. Бижғитиш 25—30°С температурада жуда яхши боради.

Спиртли бижғиш процессининг жўхиста шундай, бунда узум шакари (глюкоза) $C_6H_{12}O_6$ бир неча босқичда спирт ва карбонат ангидридга парчаланади:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Машҳур физиқ олима Пастер бижғиш тирик ҳужайралар билан бевосита боғлиқ деб ҳисоблаган эди. Унинг фикрича, «бижғиш ҳавосиз ва эркин кислородсиз муҳитда шакарлаш модда организмларнинг ҳаёт фаолияти натижасида ҳосил бўлади». Ҳали вақтда кенг тарқалган Пастернинг бу фикри нотўғрилигини рус олими М. М. Манассеина исботлаб берди. У ачитқи ҳужайралари ўлик ҳолда ачитқиларнинг ўзларидаги ҳужайралари ҳам бижғиш процессига сабабчи бўлишини аниқлади. Манассеиннинг ишлари ундан 20 йил кейин (1897 йил), немис олими Бухнер Манассеиннинг ишларини қайтадан кашф қилиб, бижғиш тирик ҳужайралар иштирокисиз боришини исботлади: у тирик ҳужайраларни ўлдириш учун анчагина кўп ҳажмда сиқувчи коллоидлардан ташқи томони қаттиқ тўрсимон пўстлоқ ажратади. Бу массани пресс остида зарб билан тирик ҳужайрага эга бўлмаган суюқлик сизиб ўтган. Шу йўл билан олинган суюқликнинг оғзида ҳали кўп миқдордаги шакарни спиртга айлантирган. Бухнер бижғиш «ферментлар» ёрдамида боради деган. Ферментлар ҳужайранинг ўзида ҳосил бўлади, лекин ҳужайрадан ажратиб олинган ферментлар ҳужайрадан ташқарида ҳам шакарни бижғитиш хусусиятини сақлаб қолади. Бу ишлар ҳам шакарни бижғитишни ҳужайрадаги тирик организмларда амалга ошиши тўғрисидаги фикрларни ўзгартирди.

Шундай қилиб, бижғиш тирик организмлар эмас, балки ачитқи ҳужайраси таркибидаги қандайдир модда ёрдамида боришни тасдиқланган.

Бижғишга сабабчи бўладиган модда *энзим* деб аталган. Энзим *ферментлар* деб аталадиган моддалар гуруҳига киради. Энзимлар тирик организмлар ишлаб чиқарадиган моддалар бўлиб, жуда эффектив органик катализаторлардир. Барча катализаторларнинг вазифаси ўхшаш, энзимлар ҳам биологик катализаторлар бўлиб, органик моддаларнинг фақат айрим формаларигагина таъсир қилади.

Юқорида келтирилган тенгламада бижғиш процессининг фақат умумий натижасини ифодалайди. Ҳақиқатда эса бижғиш бир неча кимёвий процессларидан иборат бўлиб, шу процессларнинг натижасида узум шакаридан турли моддалар ҳосил бўлади (320-бетга қаранг). Бу процессларнинг ҳар бири, албатта, алоҳида энзим таъсирида бориши керак.

Озиқ-овқат саноатида ҳўлмаларидан спирт хамиртуша ва ғалладан олинади. Бу маҳсулотлар таркибига кирувчи оқсил моддалар бижғитилганда парчаланиб бир қатор аралашмаларни ҳосил қилади. Шундай қилиб, бижғитилмаш массадан таркибида ёмон спиртлардан тозалаш учун юқори спиртлар — *сивуш мойлари* бўлган ифлос спирт ҳайдаб олинади. Турли аралашмалардан ажратиш учун ифлос спирт кимёвий йўл билан тозаланади ва қайта ҳайдалади.

Бижғиш натижасида ҳосил бўлган суюқликни ҳайдаб олинган спирт ифлос бўлади. У яхши тозаланади. Натижада таркибида 95,5% C_2H_5OH бўлган *ректификацион спирт* олинади. Бундан қолган қолдиқ сивуш мойлари деб аталади. Сивуш мойлари — таркибида асосан пропил, изобутил, изоамил спиртлари бўлган ёқимсиз суюқликдир.

Техникада ишлатиш учун тайёрланган спиртни ичишга яроқсиз қилиш мақсадида унга турли хилдаги қўшилмалар қўшилади. Бунинг учун унга формалин, метил спирт, пиридин асослари, айрим бўёқ моддалари қўшилади.

Этил спирт — рангсиз ҳаракатчан суюқлик бўлиб, 0°С да зичлиги 0,806 *г/см*³ га тенг. 78°С да қайнайди ва —130,7°С да музлайди. Шунинг учун паст температураларни (—70) ўлчайдиган термометрлар этил спирт билан тўлдирилади. Этил спирт кучсиз ёруғлантирга бериб ёнади. У сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

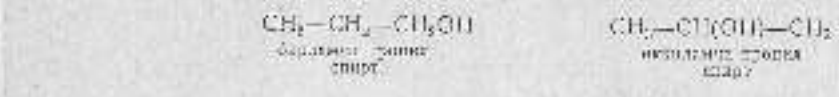
Спиртнинг сувли аралашмадаги миқдорини спиртометрлар ёрдамида аниқланади. Спиртометр ареометр бўлиб, шкаласи ичига ўрнига спиртнинг ҳажм процента (градус) ёзилган. Бундан ташқари спиртнинг оғирлик процентини кўрсатадиган спиртометрлар қўлланилади.

Спирт халқ хўжалиги учун энг асосий маҳсулотлардан ҳисобланади. Унинг кўп миқдори синтетик каучук олиш учун сарфланади. У фармацевтика саноатида дорилар, парфюмерияда атирлар, лак-бўёқ саноатида лаклар ҳамда полигуналар, тутунсиз порох ва ҳоказолар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

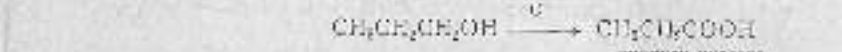
Этил спирт биологияда ботаник ва биологик препаратларни сақлаш учун ишлатилади. Кўп миқдорлар учун бутунлай сувсизлантирилган спирт — «абсолют» алкоголь керак бўлади. Одатий ҳайдаш йўли билан сувсиз спирт олиш мумкин эмас, чунки спирт сув билан азеотроп қайнайдиган аралашма (*азеотроп аралашма*) ҳосил қилади. Азеотроп аралашманинг таркибида 95,6% спирт ва 4,4% сув бор, у 78,15°С да қайнайди (760 мм симоб устуни). Абсолют спирт 78,37°С да, сув эса 100°С да қайнайди. Бундай аралашмадаги сувни йўқотиш учун кальций хлорид ишлатиш мумкин эмас, чунки у спирт билан $CaCl_2 3C_2H_5OH$ таркибли кристаллар ҳосил қилади. Мис купоросини қиздириб олинган сусаш жез сульфат ёрдами билан деярли сувсиз спирт олиш мумкин. Бу тузи спирт таркибидаги сувнинг деярли ҳаммасини тортиб олади ва ўзи спиртда эримайди. Спиртни кўп миқдордаги қуритгичлар (оҳак билан бир неча соат қиздирилиб, сўнгра ҳайдалса (ҳайдашда дистилляторнинг ичидаги ҳаводаги намлик йўқотилиши) осонлик билан қуритилиши мумкин.

61. Пропил, бутил ва амил спиртлар. *Пропил спирт* учун тузилиш газларнинг бўйича пушаб бўлган оҳакли ҳамир ма-

лум: бирламчи пропил спирт 97°С да қайнайди ва иккиламчи пропил (ёки изопропил) спирт 82,4°С да қайнайди:



Бирламчи пропил спиртнинг тузилиши шу билан тасдиқланадики, у оксидланганда пропион кислотани беради:

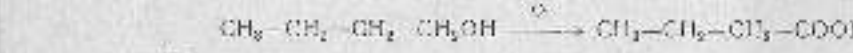


Демак, 82,4°С да қайнайдиган спирт — иккиламчи спиртдир.

Бирламчи пропил спирт — ўз ҳидларда сивуха мойлари таркибида бўлади. Иккиламчи пропил спирт нефтнинг крекинг натижасида ҳосил бўлган газлар таркибидаги пропилендан олинади; у эритувчи сифатида ишлатилади.

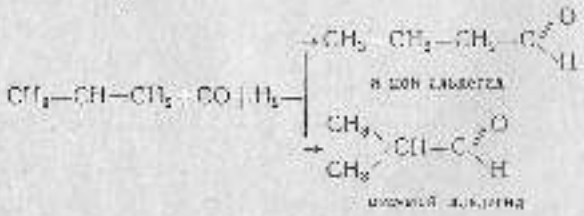
Бутил спиртлар. C_4H_9OH спиртлар учун изомерия тузилиш назарияси бўйича тўғри изоҳлар берилиши олдин кўрсатиб ўтган эдик. Буларнинг ҳаммаси олинган ва уларнинг тузилиши қатъий исботланган.

н-Бутил спирт (бутанол-1) бошқа изомерларга нисбатан юқори температурада (117,9°С да) қайнайди; 100 г суюқ 8,3 грамм спирт эрийди. У оксидланиб корбил мой кислотага ҳосил қилиши унинг тузилишини тасдиқлайди:



Техникада н-бутил спирт шакарли моддалардан махсус бактериялар иштирокида «ацетон — бутил» бижғитиш йўли билан олинади. *н*-Бутил спиртни «оксосинтез» деб аталувчи синтетик усул билан олиш жуда фойдалидир.

Олефин, углерод (II) оксид ва водород аралашмаси юқори босим ва юқори температурада кобальтли катализаторлар иштирокида реакцияга киришади. Натижада углерод занжирида реакция учун олинган олефинларига қараганда битта углерод атоми кўп бўлган изомер альдегидлар аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан, пропилендан *н*-ной ва *изо*-ной альдегидларнинг аралашмаси олинади:



Бу альдегидларга водород бириктириб тегишли спиртлар олинади.

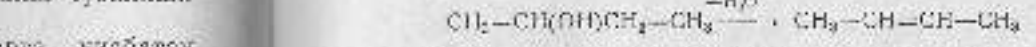
Оксосинтез усулидан юқори спиртларни олишда ҳам фойдаланиш мумкин. Масалан, ажралиб чиқадиган тегиш спиртларнинг аралашмасини, тегишли олефин ва оксид сақловчи изомерларнинг аралашмасини олиш мумкин.

Изобутил спирт (2-метилпропанол-1) спиртлар бижғиш маҳсулотида ҳосил бўлган (136-бетга қаранг) сивуха мойларини ҳайдаб олинади, шунинг учун бу спирт қадим замонлардан маълум. Бирламчи спирт бўлгани учун, оксидланганда изо-ной кислотани беради:



Изобутил спирт сувда нисбатан ёмон эрийди.

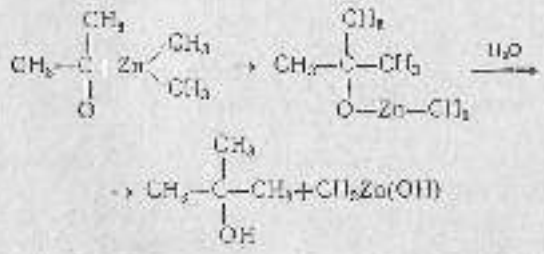
Иккиламчи бутил спирт (бутанол-2) дегидратация қилинса, бутен-2 ҳосил бўлади:



Бутанол-2 оксидланганда метилэтилкетон $CH_3—CO—CH_2—CH_3$ ҳосил бўлади, бу билан бутанолнинг тузилиши исботланади. Сирка, мой ва бошқа кислоталар билан ҳосил қилган эфирлари сунъий мева эссенцияларини ишлаб чиқаришда, парфюмерияда ишлатиладиган баъзи бир моддалар (суюқлик мушк) шунингдек, дорилар тайёрлашда кўлланилади.

Кўпгина бутанол-2 хлоргидрогенолиз олишда ишлатилади; изотермолизолиз қисматбаҳо эритувчидир.

Учламчи бутил спирт (2-метилпропанол-2, триметилкарбинол) ни 1864 йилда Бутлеров ацетонга диметилцинк таъсир эттириб ҳосил қилган:



Триметилкарбинол совитилганда кристалл ҳосил қилади, +25,5°С да суюлади, у бутил спиртларнинг ҳаммаси изомерига қараганда энг паст температура (83°С)га қайнайди, ҳар қандай нисбатда сув билан аралашади; ундан кейинги ҳидга эга.

Амил спиртлари. Юқорида айтиб ўтилганидек (121-бетга қаранг), углерод атоми бешта бўлган спиртларнинг саккизта изомери (тегишли бирикмалар 2 қаторда) бор.

Бу спиртлар *амил спиртлар* деб аталади.

Техникада асосан спиртлар нефтга ишлов берилганда ҳосил бўлган маҳсулотлардан олинади.

7-жадвал

Амил спиртларининг изомерлари

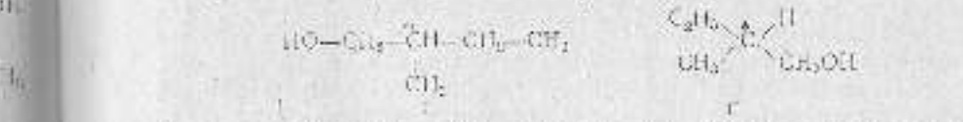
Углерод скелетининг изомерияси	Гидроксил группа ҳолатининг изомерияси	Изомерларнинг структуралари
	I	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ пентанол-1
	II	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ пентанол-2
	III	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH(CH_3)_2$ 3-метилбутанол-2
	IV	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$ 3-метилбутанол-1
	V	$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ 2-метилбутанол-2
	VI	$CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)_2$ 2-метилбутанол-3
	VII	$HOH_2C-C(CH_3)_2-CH_3$ 2,2-диметилпропанол-1
	VIII	$(CH_3)_3C-CH_2OH$ 2,2-диметилпропанол-1

Спирт молекуласи таркибида оптик фаол 2-метилбутанол-1 (VII) ҳосил қилган «ҳайвон спирти» — 2-метилбутанол-4 (IV) бор. Техник изоамил спирт (кўпгина ҳолларда амил спирт деб аталади) ўзида ҳар хил ҳидга эга.

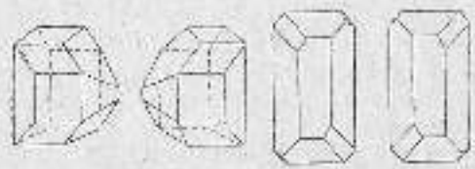
Унинг ҳиди тоҳидан қочиб йўталтиради. Амил спирт сувда кам эрийди (100 ҳисм сувда 2 ҳисм эрийди).

Амил спирт эритувчи сифатида ҳамда турли моддалар синтезида фойдаланилади. Органик кислоталарнинг мураккаб эфирларини ҳосилалар, парфюмерия ва косметикасини асосий ўзи ташкил этади.

52. Органик бирикмаларнинг оптик фаоллиги. Баъзи бир спиртларнинг жуда қизиқ хоссаларини кўрамиз. Бу ҳодиса билан 2-метилбутанол-1 (I) мисолида танишиб чиқиш мумкин. Ушбу қуйидаги II формула билан ифодаланади:



Бу амил спиртнинг икки изомери бор. Иккала изомернинг молекуласи тузилиши, кимёвий ва кўпгина физик хоссалари бир хил. Уларнинг эритилиш, қайнаш температуралари, зичликлари кўрсаткичи ва ҳоказолари бир-биридан жуда кам фарқ қилади. Аммо бир хусусият уларни бир-биридан ажратиб туради: улар орасидан ҳужайрага нур ўтказадиган спиртлардан бирининг кристаллари нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга, иккинчиси чапга буради.



17-расм. Энантиоморф кристаллар.

Баъзи қаттиқ моддалар, масалан, кварц ёки калий ва литий сульфатларининг кўпгина тузлари каби қаттиқ моддаларнинг кристаллари қутбланган нур текисликни буриш қобилиятига эга. Бу моддалар бир-бири билан айнан ўхшаш, лекин бир-бирининг устига тушириб бўлмайдиган иккита кристаллар ҳосил қилади. Бундай кристалларни бир-бирининг устига тушириб бўлмайдиган, лекин ҳаммаси, симметрия элементларига эга бўлмаган жисм ва унинг айнанлаги тасвири ўзаро қандай муносабатда бўлса, бу кристаллар ҳам шундай ҳолатда бўлади. Уни ва ҳар хил ўсишни олиш йўли томонга бурилган бир хил спирал ўрамасига ҳулди шундай фарқ кўриш мумкин. Бундай кристаллар *энантиоморф кристаллар* деб аталади (17-расм). Икки энантиоморф кристалларидан бири қутбланган нур текислигини ўнгга, ик-

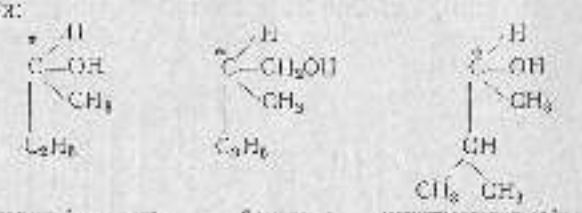
кимёгар эса қаота буради. Агар бу моддаларан ярим ёки суюқланишини ўзи бўлган кристалик тузлика буғлатса, улар қутбланган нур текислигини буриш қобилиятини йўқотадилар. Шундай қилиб, уларнинг бурин қобилияти молекуланинг тузилишига боғлиқ бўлмасдан, балки кристалларнинг тузилишига боғлиқ.

Ажик спиртларнинг бурин қобилияти бутунлай бошқача: улар эритмада ҳам, буғ ҳолида ҳам оптик фаолдир. Демак, ажик спиртларнинг оптик фаолликига сабаб уларнинг молекуласининг тузилишидир.

Ажик спирт молекуласидаги (юқоридаги формулада келтирилган) углерод атоми бир вор билан этил, иккинчи вор билан — водород, учинчи вор билан — кетил ва гўшинчи вор билан CH_2OH группаси билан боғланган. Шундай қилиб, ажик спиртлар углерод атомларидан бирлари турли *ар-ган* атомлар группаси билан боғланган. Бундай углерод атоми *асимметрик углерод атоми* деб аталади.

1874 йилда Вант-Гофф бирор молекулада асимметрик углерод атоми мавжуд бўлса, шу органик моддалар оптик фаол бўлишини топди.

Қуйидагилар оптик фаол органик бирикмаларга мисол бўла олади:



ажикланиш бурчи энг кичик, 2-метилбутанол-1 2-метилбутанол-1 метилизопропилкарбинол ёки 3-метилбутанол-2

Бу бирикмаларнинг ҳаммасида (C^* билан белгиланган) асимметрик углерод атоми бор.

---

[1] Я. Вант-Гоff (голландча Вап-эт-Хоф деб ўқилади) — Голландия олимидир (1852—1911). Стереохимия ва ҳозирги замон физик-химиясининг асосчиларидан бири. 1896 йилдан Германиянда (Берлин, Ахенгорда) сўнгра Германиянда (Берлин) ишлаган.

Унинг стереохимиядан «Расположение атомов в пространстве» китоби жуда кўп вақтлар (29—33 (синдг) нашр қилинган. Вант-Гоff органик бирикмаларнинг сонн ажланиш сабабларини тушунтирувчи асимметрик углерод атоми тўғрисидаги гояни тарақкий эттирди. Худди шундай вақтларда Вант-Гоff билан бир вақтда франсуз олими А. Ле-Бель ҳам шундай фикрни айтди. Шу ҳам олимнинг ишлари органик бирикмаларнинг стереохимик назариясига асос бўлди.

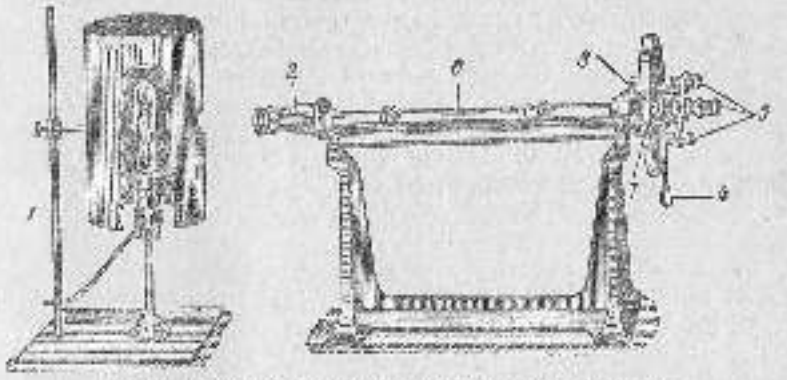
Кейинчалик Вант-Гоff физик-химия соҳасида ҳам катта ишлар қилди. У эритмалар физикаси, кимёвий мувозанат тўғрисидаги таълимот, сувдаги эритмаларни ажратиш, осмотик босим қонунларини ўрганиш ва бошқалар устида ишлади.

Бу спиртлардаги водородни группалар галоидга алмаштирсак, ҳосил бўлган галоид бирикма ҳам асимметрик углерод атомига эга бўлади.

Шуни эсларда тутиш керакки, бу спиртларга оптик фаол бўлмаган бирикмаларни ҳосил қилишга олиб борувчи ва олиб борувчи молекулалар энг эҳтиёрда ҳосил бўлади. Шундан кўриб, молекулаларнинг қутбланган нурни ўнгга ҳам чапга буриш ўзаро тенг бўлиши натижасида оптик фаол бўлмайди. Бу ҳақда батафсилроқ 148-бетда тўхталамиз.

Оптик фаолликни ўлчаш. Органик бирикмаларнинг оптик фаоллиги *поляриметр* деб аталадиган асбобларда ўлчанади.

Энг оддий поляриметрнинг тузилиши 18-расмда кўрсатилган.



18-расм. Оддий поляриметрнинг тузилиш схемаси.

Оддий поляриметрнинг тузилиш схемаси. Ёруғлик манбаидан (*1*) вуз жойига ўрнатилган Николь призмаси (*2*) та (*поляризатор*) тушиш ва ундан қутбланган нур чиқиб, сўнгра у тескари Николь призмаси (*3*) га (*анализатор*) тушади. Бу призмани (*4*) доира ёрдамида айлантириш мумкин. Призмалар ўтган нур (*5*) лупа орқали кузатувчига кўринади. Поляриметр шундай тузилганки, агар поляризатор ва анализатор ўртасида оптик фаол бўлмаган модда турган бўлса ҳамда ундан нур ўтказилса, кузатувчи лупа орқали нолига бўлинган ёруғ майдонни кўради. Бунда анализатор 0 ҳолатида туради. Агар поляризатор билан анализатор оралиғига оптик фаол модда солинган (*6*) ная кўйилса, нурнинг поляризация текислиги маълум бурчакка ўзгаради ва лупада кўришиётган майдоннинг бир қисми ёруғроқ бўлиб қолади. Бунда анализатор (*2*) лупада кўринаётган майдоннинг ёруғлиги бир хил бўлгунча бурилади. Анализаторнинг бурилган бурчаги (шкала бўйича аниқланган) текширилаётган ҳолдаги оптик фаолликнинг миқдорини кўрсатади. Нурнинг қутбланиш текислигини бурилиш бурчагининг миқдори температурага, қутбланган нур тўлқинининг узун-

билига ҳамда ҳратувчининг табиатига боғлиқ. Бурчак бурчалининг миқдори эритма концентрациясига ва, шунингдек концентрацияга тўғри пропорционал бўлади. Турли моддаларнинг оптик активлигини таққослаш учун *солиштирма бурилиш* ҳисоблаб топилади. Солиштирма бурилиш деб оптик фаол моддининг концентрацияси 1 г/мл бўлган ва 1 *дм* қалинликдаги қатламда кузатилган бурчак бурилиши қабул қилинган. Солиштирма бурилишлик [α] билан белгиланади. Агар эритма қатламининг қалинлиги *l* дециметр ҳамда 100 *мл* эритмада *c* грамм модда эриган бўлиб, қутбланиш текислиги α бурчакка бурилса, солиштирма бурилишлик қуйидагича топилади:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

Агар эритма *d* га тенг бўлган оптик фаол модда суюлтирилмасдан олинган бўлса, солиштирма бурилишлик қуйидаги формула бўйича ҳисоблаб топилади:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Бундан, албатта, қўлланг кейс, полиграфда олиб борилган ҳамда тўғри бўлишини узунлиги кўрсатилади, бутун бурчак олсак, ёлғиз бурчак эмасдир фаол бўлмайдилар. Агар, масалан, сувуқ чақидан олинган оптик фаол аминокислотанинг солиштирма бурилишлиги 20°С да қўйи спектрининг D-чизиғида (тўлқин узунлиги 589 *нм*) ўлчанганда +13,5° бўлса, бундай ёзилади:

$$[\alpha]_D^{20} = +13,5°$$

Бурилишлик, одатда, кучли тўлқинли нурга ўтказ сари жуда ўсиб боради. Бурилишлининг спектр бўйлаб кўринадиган ва ультрабинафша қисмида, яъни 220 *нм* дан 750 *нм* гача ўзгаришга имкон берадиган асбоблар *спектрополяриметрлар* деб аталади. Бу асбоблар ёрдамида ўлчанган бурилишлининг эгри чизиғи кўрсатиб, *Кларк* моддаларининг оптик фаоллигини кучсиз характерлашга ёрдам беради.

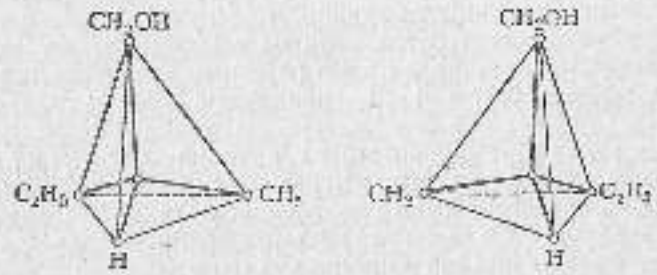
63. Стереохимия назарияси. Аммо спиртлининг эмпирик ёки структура формулалари бутун ифодалангани, уларнинг оптик изомерларини тушунтириб бўлмайди. Чунки бу турларнинг формулаларига биноан молекула бир текисликда жойлашгандек бўлади. Аммо молекуладаги атомлар бир текисликда эмас, балки фазода жойлашган деб тасаввур қилинса, оптик изомерлар ҳодисасини осон тушуниб олиш мумкин.

1863 йилда химиядаги тузилиш назариясининг асосчиси А. М. Бутлеров «Агар атомлар ҳақиқатда мавжуд бўлса, улар албатта фазода жойлашишнинг аниқ тартибини сўзлаши керак» деб ёзган эди.

Шу ҳам керакдир бизга атомларнинг фазода қандай жойлашганини аниқлашни ўргатади» деб ёзган эди.

1874 йилда Вант-Гофф ва Ле-Бель молекуладаги атомларнинг фазода жойлашиши тўғрисидаги тахминий фикрларни асос солдилар. Вант-Гофф назариясига биноан, углерод атомининг валент боғлари марказида углерод жойлашган тўғри тетраэдр учларига қараб йўналгандир. Бу модель углерод атомининг тўртала боғлари тенг қийматли эканлигини яхши тушунтиради, чунки тўрт хилда тўғри тетраэдр бурчакларида бошқачасига ҳам ушбу марказида[1] жойлашганда ҳам нуқталар ўзаро симметрик бўлади. Шундай қилиб, валент боғларининг йўналишлари тетраэдрнинг марказини учинг учлари билан боғловчи чизиқларга мос келади. Тетраэдр маркази ва тетраэдр учларини боғлайдиган чизиқлар ўзаро 109°28′ га тенг бурчаклар ҳосил қилади.

Агар углерод атомининг тўртала валент боғи турли хил атом группалари билан боғланган бўлса (19 ва 20-расмларда кўрсатилганидек), атомлар группасини иккала ҳар хил усул билан жойлаштириш мумкин. 19-расмда тетраэдрлар, 20-расмда эса фақат валент боғларнинг йўналишлари кўрсатилган.

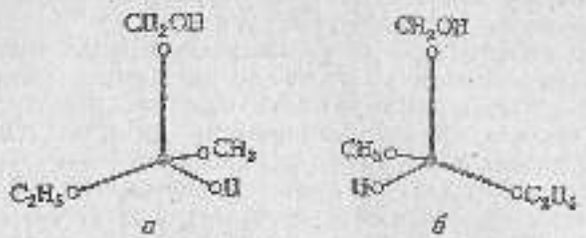


19-расм. Ўнгга ва чапга бурувчи икки изомерларнинг молекулаларида атом ва радикалларнинг фазода жойлашиш схемаси.

20-расмдан кўриниб турибдики, биринчи формула иккинчисининг кўзгудаги тасвири бўлиб, уларни бир-бирининг устига тўғрилаб бўлмайди.

CH_2OH группасидаги H ўрнини C_2H_5 га ўтказ сари, улар орасидаги фарқ айниқса яққол кўзга ташланади. Бундай ўтиш

[1] Тўғри тетраэдрнинг маркази унинг учидан эквивалентда тенгламаларга бўлади. Тетраэдр маркази унинг биссектрисаларининг кесишган нуқтаси бўлиб, тетраэдр асосидан перпендикуляр туширилганда тўғри бурчак ҳосил қилади.



20- расм. Ўнгга ва чапга буровчи амил спиртларнинг молекулаларидаги атом ва радикалларнинг ўзаро бирикишининг цикллиги.

бир ҳолда соат стрелкаси бўйича бўлса, иккинчи ҳолда соат стрелкасининг юришига тескари бўлади.

Шундай қилиб, ўнгга ва чапга буровчи амил спиртлари ўзгачалиги фарқ — улар молекулаларининг симметрик тузилмаганлиги билан тушунтирилади: бу молекулаларнинг ўзида асимметрик углерод атоми бўлиб, силжитгич текисликка эга эмас. Ўнгга ва чапга буровчи амил спиртлари каби изомерлар *оптик изомерлар* деб аталади.

Оптик изомерлардан бирининг молекула моделининг кўзгудаги тасвири иккинчи оптик изомер молекуласининг моделига мос келади. Изомерлардан бири нурнинг қутбланиш текислигини ҳеч нега градус ўнгга бурса, иккинчиси шунча градус чапга буради.

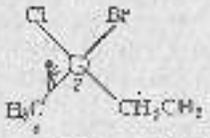
Ўнгга ва чапга буровчи амил спиртлари тенг миқдорда бирбирига қўшилса, қутбланган нурга таъсир қилмайдиган, яъни оптик фаол бўлмаган амил спирт ҳосил бўлади. Бу спиртда ўнгга ва чапга буровчи изомерлар молекулаларининг сони тенг бўлади. Бундай аралашмалар *рацемик* аралашмалар деб аталади.

Оптик изомерлар қутбланиш текислигини «ўнгга» ёки «чапга» бурганлигига кўра, улар бағлида «ўнг изомер» ва «чап изомер» деб аталади. Бу ифодалар эскирган бўлиб, чунки қутбланиш текислигини эритувчига, ҳароратнинг кислоталигига ва бошқа факторларга боғлиқ. Шу сабабли кўзгу изомерларини объектив баён этиш учун молекулаларнинг фазовий моделини қараб чиқиш керак.

Кўп олимларга иккита стул бор деб тасаввур қилайлик. А стулнинг олдинги чап оёғи, Б стулнинг эса олдинги ўнг оёғи синган бўлсин. Стулнинг оёқларини чап ёки ўнгга эканини ҳаёлан стулга одатдаги ҳолатда ўтказиб кўчирган кузатувчи юқори назарияга асосланади. Стулнинг оёқлари ўз-ўзидан ўнг ёки чап бўлмайди. Бир предметга нисбатан турган маълум ҳолатда симметрик бўлмаган буюмларни «кузатувчи нуқтаи назаридан» бундай баён қилиш усули кўп қўлланилади; оёқнинг йўқолишига нисбатан кўпгина ҳолларнинг чап ёки ўнглиги, соат стрелкасининг бурилиши ва бошқалар.

Оёғи синган стулга ўхшаб, бирор оптик молекуласининг фазовий модели ўз-ўзидан ўнг ва чап бўлмайди, аммо «кузатувчи» нуқтаи назаридан баён этилиши ва шартли равишда белгиланиши мумкин.

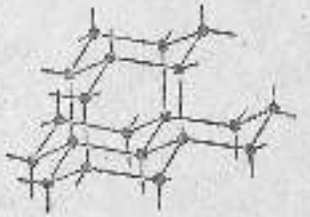
2- хлор-2-бромбутан бир оптик изомерининг углерод занжирининг модели бўйича С (1) дан С (2) га кириб бораётган кузатувчини тасаввур қилайлик:



Cl атоми кузатувчидан чапда, Br атоми эса ўнгда туради. Уни ҳолатни грекча r (ретма), чап ҳолатни эса s (ро)[1] билан белгилайлик.

Юқоридан, бундай ва шунга ўхшаш ҳолларда фазовий тузилишни баён этиш учун r ёки s белгиси билан бирор ўринбосарни белгилаш кифоя қилади: 2r- хлор-2 бромбутан ёки 2- хлор 2s- бромбутан.

Баён этилган қоидага амал қилиб, амил спиртнинг 20- расмда кўрсатилган кўзгу изомерларини осон белгилаш мумкин. (*а*) изомер 2r - метилбутанол-1, (*б*) изомер эса 2s - метилбутанол-1 деб белгиланади.



21- расм. Олмоснинг кристалл панжараси.

Вант-Гоффнинг алифатик қатор бирикмаларининг углерод атомидаги боғларининг тетраэдрик йўналишли ҳақидаги назариясини Брэгг амалда тасдиқлади. Брэгг олмос кристаллари орасидан рентген нурларининг ўтишини текширди. Бу текширишлар натижасида, олмоснинг кристалл панжарасида ҳар бир углерод атоми тўғри тетраэдрнинг марказида жойлашган бўлиб, бу тетраэдрнинг учларида бошқа углерод атомлари борлиги маълум бўлди (21- расм).

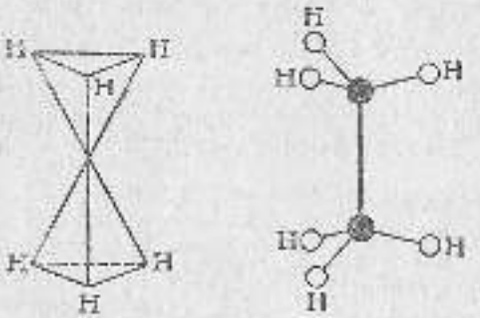
Молекулада атомларнинг фазода жойланишига боғлиқ бўлган изомерия фазовий изомерия ёки *стереоизомерия* деб аталади.

---

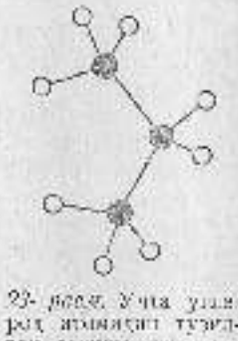
[1] r ва s ҳарфлари бир-бирига эквивалентдир. Улар, шунингдек, ялт этиб кўринган бўлиб ва ўзга тезкор бўлишини эслатади. Шунинг учун ҳам бу ҳарфлар танлаб олинган. Бундан ташқари, улар ҳам ёзув материалларини кўпайтириш ўринбосарларнинг ҳолатини белгилаш учун α, β, γ, δ, каби қўлланилмайдилар.

Шуни кўрсатиб ўтиш керакки, агар бирор молла молекуласида икки ёки бир неча асимметрик углерод атоми бўлса, стереоизомерлар сони ортади; бунда оптик антиподлардан ташқари яна бошқача характердаги стереоизомерлар ҳам бўлиши мумкин.

Стереохимия тушунчаси билан химиявий тузилиш назарияси ўртасида ҳеч қандай қарама-қаршилик йўқ. Тузилиш формулаларига стереохимиявий маъно бериш билан олдин тушунарсиз бўлган ҳодисалар янги ва аниқ шаклга эга бўлди. «Стереохимия тузилиш назарияси асосларини ғоятда бумади, балки уни тараққий эттирди ва такомиллаштирди»,— деб ёзган эди Н. Д. Зелинский. Стереохимия назарияси тузилиш назариясининг тоҳларини, атомлар орасидаги боғлар тўғрисидаги ғояларни тараққий эттирди.

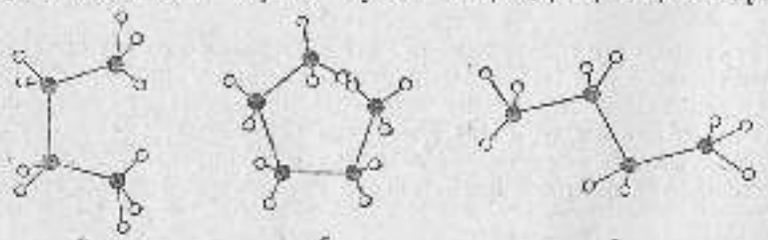


28- расм. Этан молекуласининг стереоси.



29- расм. Учта углерод атомидан тузилган занжирнинг ясси фигурасиси.

Углерод занжирининг конфигурацияси. Агар бирор молекулада (масалан, этан молекуласида) ўзаро боғланган иккита углерод атоми бўлса, уларнинг углеродлик бирлашган иккитадан тетраэдр орқали ифодалаш керак. Бунда тетраэдрлар марказларини



а *б* *в*

30- расм. Тўрт ва беш углерод атомидан тузилган занжирларнинг конфигурацияси:

а, б — қисқа занжир, *в* — анча узун занжир.

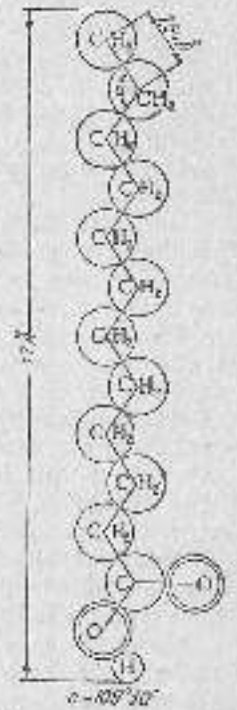
боғловчи чизиқ, албатта, иккита тетраэдрларнинг бирлашган учидан ўтиши керак (22- расм). Уч асосли углерод занжирида углерод атомлари фақат бир хил жойлашиши мумкин (28- расм). Тўрт ва беш углерод атомларидан тузилган занжирлар (агар улар бир текисликда жойлашган бўлса) икки хил жойлашиши мумкин: қисқич шаклида (24- расм, б) ва силлиқ чизиқ шаклида (24- расм, а). Агар углерод атомлари турли текисликда жойлашган бўлса, мумкин бўлган занжирлар сони кўп бўлади.

Синиқ чизиқ шакли ҳар қандай узунликдаги углерод занжирлари учун бўлиши мумкин, лекин қисқич шакли углерод атоми бештадан ортиқ бўлган занжирлар учун бўлиши мумкин эмас, чунки углерод атомлари фазода бир-бирига халақит бера бошлайди (25- расм). Буларнинг ҳаммасидан шундай хулоса чиқадики, ҳатто нормал занжирда ҳам углерод атомлари бир ўгри чизиқда жойлашмайди.

Кристалл ҳолидаги нормал тузилишга эга органик бирикмалар (углеводородлар, спиртлар, кислоталар) силлиқ чизиқ шаклидаги узун углерод занжирларига эга бўлади. Бу шарни доимо тажрибада тасдиқланган. Масалан, лаурин кислота $CH_3(CH_2)_{10}$—$COOH$ нинг рентгенографик усулда текширилиши унинг молекуласида углерод атомлари силлиқ синиқ шаклида жойлашганлигини кўрсатди. шунингдек, синиқ чизиқлар орасидаги бурчак 109°28′ га яқин олиш Вант-Гоффнинг тетраэдр моделида валент боғлари ўзининг орасидаги бурчакка тенг (26- расм).



25- расм. Олти углеродли занжирдаги тетраэдрларнинг конфигурацияси.



26- расм. Лаурин кислота молекуласининг модели.

61. Оддий боғларнинг (σ-боғларнинг) электрон тузилиши. Химиявий боғланишнинг табиати тўғрисидаги масала органик химиядаги энг мураккаб масала ҳисобланади.

Типик анорганик бирикмалар учун ҳамма текширишлар турли усулларда электростатик назариялар — Берцелиуснинг электрохимиявий дуализм назарияси ҳамда электролитик диссоциа-

ния назарияси катта ҳувaффақият билан қўлланилди. Электролитик диссоциация назарияси ҳозир ҳам сақланиб қолинмоқда.

Аммо бир хил атомлар орасида боғлар ҳосил бўлишини тушунтиришда катта қийинчиликларга ва қарама-қаршиликларга дуч келинган. Худди шундай боғлар асосан органик бирикмаларда бор.

Гомеополяр боғларнинг электрон тузилиши ҳақидаги Льюис—Лэнгмюр назарияси молдаларнинг тузилиши тўғрисидаги таълимотни ривожлантиришда илгари қўйилган қадам бўлди. Льюис—Лэнгмюр назариясига, ҳар бир боғ бирикаётган атомлар орасида жойлашган электронлар жуфти билан амалга оширилади деган фикр асос қилиб олинган (52-бетга қаранг).

Органик химияда ҳозир ҳам бу таълимотдан фойдаланиб келинмоқда.

Энг янги физика билан коллоид боғларнинг тузилиши тўғрисидаги янги билимлар билан бойитди. Масалан, оддий химиявий боғни ташкил қилувчи икки электрон жуда катта тезлик билан ҳаракат қилиши маълум бўлди.

Уядан ёруғлик чиқарастган ёки ёритилган нарсанинг бир бўлагидаги ҳаракати оддий кўзга ёруғ чизиқ бўлиб кўринади. Агар бундай жисм ҳаддан ташқари ҳаракатда тўғри томошага қараб ҳаракат қилса кузатувчи кўзига бу ҳаракатланаётган ёруғлик чиқарастган булут билан тўлдирилгандек бўлиб кўринади. Бу булутнинг ичидаги ҳар хил бўлади: электрон кўпроқ ўрнашган жой «зичроқ» бўлиб кўринади. Электрон булути ва «электрон зичлиги» моделларини кўпол равишда яна шундай тасаввур қилиш мумкин.

Молдаларнинг тузилиши тўғрисидаги янги таълимотлар асосида оддий органик молекулалардаги химиявий боғ қандай тушунтирилади?

Ҳозирги замон физикаси молдаларнинг тузилиши тўғрисидаги аввалги таълимотларни қай даражада тасдиқлайди ёки тасдиқламайди?

Химик-органиклар химиявий боғ тўғрисидаги ҳозирги замон таълимотларининг хулосаларидан фойдаланиб, қандай янгиликлар топмоқдалар?

Водород атомидаги ягона электрон ядро (протон) атрофида айланиб, шарсимон электрон булути ҳосил қилади (27-расм).

Фақат энг оддий ҳолдагина электрон булути шарсимон бўлиши мумкин. Углерод атомида 6 электрон бўлиб, булардан 4 та ташқи электрон валентлик боғ ҳосил қилишда қатнашади.

Классик органик химия ривожлантирган таълимотга биноан, оддий ҳолларда (масалан, метан, тўйинган углеводородлар)

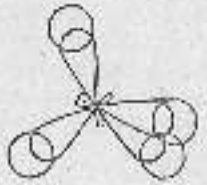
углерод атрофидаги тўртала электрон булути бир хил; улар симметрик бўлмаган фигуралар шаклига эга бўлиб (29-расм), углерод ядроси атрофида ўзаро 109°28′ га тенг бурчак ҳосил қилган ҳолда тенг жойлашган (29-расм). Атомлар орасидаги



27-расм. Водород атомининг электрон булути.

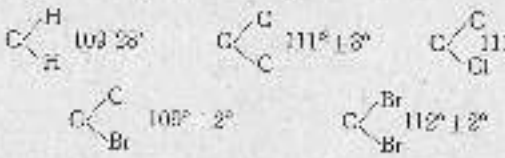


28-расм. Углерод атомининг электрон булути.



29-расм. Метан молекуласининг тузилиш схемаси.

ўзаро тортишиш ва итарилиш натижасида углероднинг валент бурчаклари қисман ўзгариши мумкин:



Шундай қилиб, валент боғлари орасидаги бурчаклар элементларнинг табиатига қараб бир оз ўзгаради.

Физик усуллардан (рентгеноструктура анализи ва бошқалар) қўлланилиб, атомлар орасидаги абсолют масофалар (ангстремларда $1\ \text{Å} = 1 \cdot 10^{-8}$ см) ўлчанади.

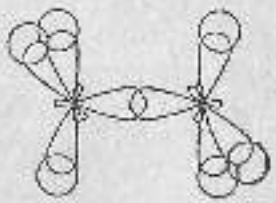
Метан молекуласидаги водород ва углерод атомларининг электронлари ўз орбиталарида ҳаракат қилиши билан бирга, бу электронларни иккала ядроси ўзига қараб тортади, шунинг учун улар боғланиб туради. Электрон булутлари қисман бир-бирини «ёпади». Худди шу ҳодиса оддий боғ C—C ҳосил келишида ҳам бўлади (30-расм). Бундай химиявий боғлар σ-боғлар (ситма-боғлар) деб аталади.

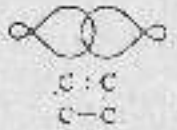
Структура формулаларида чизиқ билан белгиланадиган оддий боғлар ҳар бири ўз орбиталида айланувчи иккитадан электрон ёрдамида амалга оширилади.

Иккита ҳар хил атомлар бирикаётганда валент электронларнинг электрон булути электроманфий бўлган элемент томонга қараб силжийди, бу шартли равишда стрелка билан кўрсатилади (31-расм).

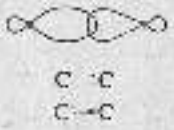
Этан молекуласининг электрон тузилишини 32-расмдаги схема билан кўрсатиш мумкин. Расмдан кўриниб турибдики, этан молекуласида олти С—Н₃-бог ва бир С—С-бог бор.

Химиявий бог тўғрисидаги янги фикрлар классик органик химиянинг валент богларининг йўналиши, валент бурчаклари, оддий боғнинг симметрияси ва бу бог атрофида эркин айланиш имкониятлари ҳақидаги асосий тасаввурларини тасдиқлаяпти.





30- *расм.* Оддий С—С ғилоф-боғнинг схемаси.



31- *расм.* Валент электрон жуфтларни электрон булутларининг силжиши.



32- *расм.* Этан молекуласининг тузилиш схемаси.

Электронлар тўғрисидаги таълимот, бундан ташқари, тузилиш назариясини тулдиришда ва тараққий эттиришда, бу-ларни галоидокислоталар ёки галоид алкоголят кислоталар (265-бетга қаранг), тўйинмаган (232-бетга қаранг) ва ароматик бирикмаларда (408-бетга қаранг) яқкол кўриш мумкин.

ТЎЙИНМАГАН СПИРТЛАР

Тўйинмаган углеводородлар қаторидаги C_nH_{2n} типи бир водородини гидроксил группага алмаштирсак *тўйинмаган спиртлар* ҳосил бўлади.

65. Аллил спирт. Тўйинмаган спиртларнинг энг оддий вакили винил спирт $CH_2=CH(OH)$ бўлиши керак эди. Лекин қўшбог ёнида гидроксил бир бундай спиртлар бекарор бўлиб, фақат айрим ҳолларгагина ўзгармасдан тураши мумкин. Бундай спиртлар ҳосил бўлган заҳоти изомерланишга учрайди ва реакция бўйича $CH_3-C(OH)=$ атомлари группаси ҳосил бўлиши кутилганда, доим CH_3-CO- группали моддалар олинади (*Эльтекова қоидаси*). Масалан, винил спирти $CH_2=CH(OH)$ ўрнига доимо спирт альдегид $CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ ҳосил бўлади.

Тўйинмаган спиртларнинг энг оддий вакили аллил спиртдир $CH_2=CH-CH_2OH$ (Женева номенклатураси бўйича пропен-1-ол-3).

Бу спирт оксидланганда акрил кислотанинг ҳосил бўлиши аллил спиртнинг тузилишини тасдиқлайди:

$$CH_2=CH-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} \underset{\text{акрил кислота}}{CH_2=CH-COOH}$$

Аллил спирт ўткир ҳидли суюқлик (қайнаш температураси 97° С), сувда яхши эрийди.

Аллил спирт ёғочни қуруқ ҳайдаш маҳсулотида ҳосил бўлган суюқ қатламда бўлади. У глицеринни тумшан кислота ёки оксалат кислота билан қиздириб олинади. Бунда оралиқ маҳсулот сифатида мураккаб эфир ҳосил бўлади. бу эфир қиздирилганда парчаланиб, карбонат ангидрид ажралиб чиқади:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHO\\|\\CH_2O\end{matrix}\begin{matrix}H\ HO\\\\H\ HO\end{matrix}\Big| - CO \rightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH-O-CO\\|\\CH_2-O-CO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH-CO_2\\|\\CH_2-CO_2\end{matrix}$$

Техникада аллил спирт акролеинни қисман гидрогенлаш йўли билан

$$CH_2=CH-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2 \rightarrow CH_2-CH-CH_2OH$$

ёки аллил хлоридга ишқор таъсир эттириб олинади:

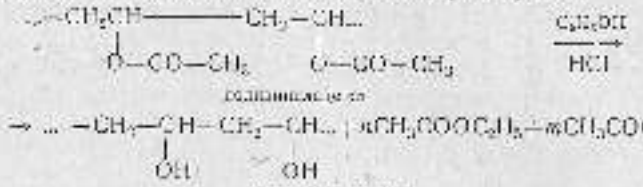
$$CH_2=CH-CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2=CH-CH_2OH + NaCl$$

Аллил спиртнинг химиявий реакциялари унинг молекуласида гидроксил ва қўшбог борлиги билан белгиланади.

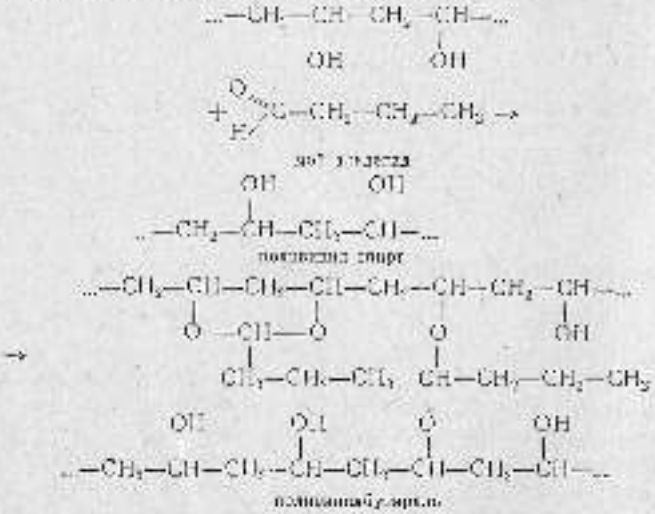
Масалан, аллил спиртга уч хлорли ёки уч бромли фосфор таъсир эттирилса, аллил хлорид $CH_2=CH-CH_2Cl$ ёки аллил бромид $CH_2=CH-CH_2Br$ ҳосил бўлади. Аллил спиртда қўшбог борлиги унинг полимеризация реакциясига учрашига сабаб бўлади.

66. Винил спирти ва унинг ҳосилалари полимерлари асосида ишлаб чиқариладиган синтетик пластмассалар. Винил спирт жуда беқарор бўлса ҳам, унинг ҳосилалари осонлик билан полимерланади. Бундай полимерлар саноатда кенг қўлланилади.

Техникада поливинил спирт ўзининг мураккаб эфири — поливинилацетатни спиртли эритмада гидролиз қилиб олинади. Бунда гидролизни кислоталар (HCl, H_2SO_4) ёки ишқорлар иштирокида олиб бориш мумкин:



Гидролиз давомида полимернинг спиртдаги эритмаларига ишқор қўшиб борилади ва реакция тугаганда қараб, ранги йўқолгунча, ён ёки тескари масса ҳосил бўлмасдан чўкмага тушади. Поливинил спирт ҳалқаро, заҳарли эмас, кучли, кислоталарда, ишқорларда, глицеринда эрийди. Бир атомли спиртларда, ацетонларда, эфирларда эримайди. У суюқ ёғлар эрибдиган полимерлардан биридир. Поливинил спирт сувда эрибдиган бўлгани учун унинг эритмасидан ҳосил қилинган пардалар ва тайёрланади. Ёғ ва ёғсимон сўйқ бундай пардалар органикага ўтказмайди. Полимер спиртини альдегидлар билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган полимерлар ҳам қимматбаҳо ҳисобланади.



Поливинилбутираль асосида ЭФ универсал елимлар, автомобиль ва самолёт ойналари орасига қўйиладиган плёнкалар тайёрланади.

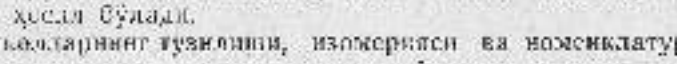
КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

Икки атомли спиртлар ёки гликоллар

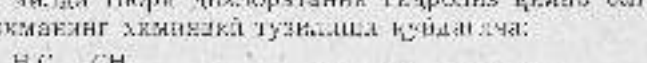
Агар тўйинган углеводородларнинг икки атом водородини гидроксил группага алмаштирсак, *икки атомли спиртлар ёки гликоллар* ҳосил бўлади.

67. Гликолларнинг тузилиши, изомерияси ва номенклатураси. Икки атомли спиртлар группасининг биринчи вакили — гликол 1856 йилда Вюрц дихлорэтанни гидролиз қилиб олган.

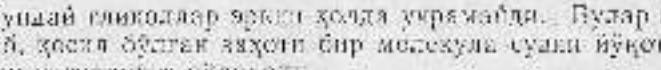
Бу бирикманинг химиявий тузилиши қуйидагича:



1861 йилда Бутлеров метилен йодидни гидролиз қилиб энг оддий икки атомли спирт олишга ҳаракат қилган:

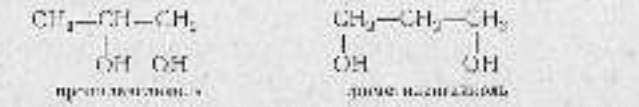


Бироқ бундай гликоллар эркин ҳолда учрамайди. Булар беқарор бўлиб, ҳосил бўлган заҳоти бир молекула сувни йўқотиб альдегид ёки кетонларга айланади:

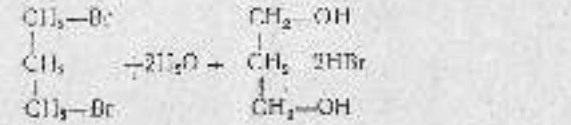


Бу хосса ҳамма органик бирикмалар учун умумийдир: углерод атоми фақат битта гидроксилни тутиб туриши мумкин, битта углерод атомида иккита гидроксил группа тутган моддалар жуда беқарор бўлиб дарҳол, сув ажратиб чиқаради.

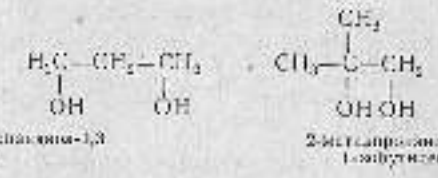
Пропан хлорлаганда $CH_3—CH_2—CH_2$ иккита гидроксил киритиб икки атомли спиртларнинг яккита изомерини ҳосил қиламиз.



Бундай тузилиш формулалар бу гликолларни турли углерод атомларида галоид тутган галоидли бирикмалардан олиш орқали тасдиқланган. Масалан, триметиленбромид нотаниш ва сода эритмасида сув билан қиздирилса, триметиленгликоль ҳосил бўлади:



Дастлаб икки атомли алкоголларнинг кўпчилиги олефинлардан ҳосил қилинадиган эпигалоид бирикмаларни гидролиз қилиб олинган эди. Шунинг учун гликоллар тегишли тўйинмаган углеводородларнинг номи билан: этиленгликоль, изобутиленгликоль деб аталган. Женева номенклатураси бўйича икки атомли спиртлар бир атомли спиртлар каби номланади, лекин тегишли углеводород номининг охирига «диол» қўшимчаси қўшилиб, гидроксилнинг урни номер билан кўрсатилади:



пропандиол-1,3 2-метилпропандиол-1,2 (2-изобутиленгликоль)

68. Гликолларнинг физик ва химиявий хоссалари. Гликоллар одатда ҳўл, рангсиз қийин учувчан суюқликлардир. Сув ва спирт билан аралашади. Гликолларнинг кўпчилиги шарин, айримлари эчимдўк бўлади.

Гликоллар тегишли бир атомли спиртларга нисбатан юқори температурада қайнайди, зичлиги катта. Масалан, этил спирт 78°С да қайнайди, зичлиги 0,806 *г/см*^{3}, этиленгликолнинг қайнаш температураси 197°С, зичлиги 1,109 *г/см*^{3} га тенг.

Гликоллар бир атомли спиртларга хос ҳамма реакцияларни беради, фақат реакцияга бир ёки иккала гидроксил группасини киритиш мумкин. Шунинг учун гликолларга тўла ва тўлмас ҳосилалар тўғри келади.

Масалан, гликолга натрий металл таъсир эттирилса, икки хил гликолят ҳосил бўлади.

$$CH_2(OH)-CH_2(ONa) \quad \text{ва} \quad CH_2(ONa)-CH_2(ONa)$$

Шуни айтиб ўтиш керакки, гликоллардаги водород спиртларникига қарағанда анча осон алмашинади.

Бир атомли спиртларда кўрганимиздек гликоллардаги гидроксилни галоидга алмаштириш мумкин.

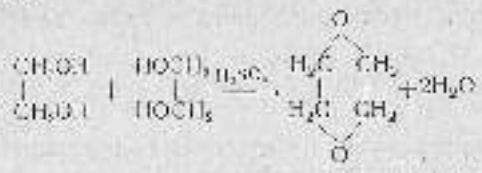
Гликолдаги гидроксилни хлор атомига алмаштирсак,

$$CH_2(OH)-CH_2Cl \quad \text{ва} \quad CH_2Cl-CH_2Cl$$

этилен хлоргидрин

ҳосил бўлади.

А. Е. Фаворский кўрсатганидек, этиленгликоль оз миқдордаги сульфат кислота билан қиздирилса, икки молекула гликолдан икки молекула сув ажралиб чиқади ва циклик эфир — *диоксан* ҳосил бўлади:



диэтилен эфири ёки 1,4-диоксан

Диоксан—101,2°С да қайнайдиган суюқлик. У кучли эритувчи. Сув ва углеводородлар билан яхши аралашади. Диоксан заҳарли бўлгани учун ундан амалда жуда кам фойдаланилади.

Этиленгликоль $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad OH \end{matrix}$ техникада глицерин ўрнида айниқса *«антифриз»*лар деб аталадиган бирикмалар тайёрлашда кўп ишлатилади. Антифризлар сув музлаб қолмаслиги учун қўшиладиган ҳоссаларга эга. Улар қишда автомобиль моторларини, самолёт стакларини совитиш учун фойдаланилади.

Этиленгликоль артиллерия қуролларининг гидравлик тормозларида қўлланиладиган суюқлик таркибига киради ва полиэфир смолалар асосида ҳар хил синтетик материаллар олишда ишлатилади (454 бетга қаранг). Этиленгликоль эфирлари лаклар ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида кенг қўлланилади.

Этилен оксид. 1858 йилда Вюрц этиленхлоргидринга ўювчи калийнинг спиртли эритмасини таъсир эттириб, этилен оксид ҳосил қилди

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-Cl \end{matrix} \Big| KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + KCl + H_2O$$

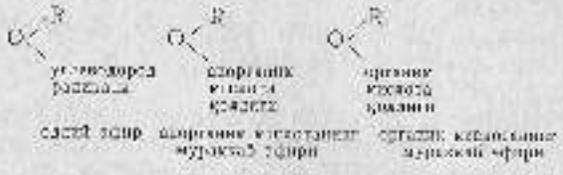
Саноатда этилен оксид этилен ва бошқа қуйи олефинларни 150—350°С да таъ фазада ҳаво ёрдами билан оксидлаб олинади (катализатор металл қалдиғи кумуш):

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_2-CH_2 \quad (\text{O мостик})$$

Этилен оксид — тез, —10,7°С да қайнайдиган суюқликка айланади. Этилен оксид сув билан қиздирилганда этиленгликоль ҳосил бўлади.

Этилен оксид сирка альдегидининг изомеридир. Этилен оксид — жуда актив бирикма, лабораторияда ва саноатда турли

3) *органик кислоталарнинг мураккаб эфирлари* (R′—органик кислота қолдиғи; R—ҳамма ҳолларда углеводород радикали):

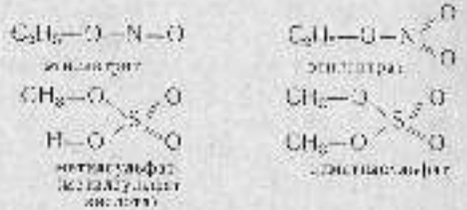


Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари

71. Анорганик кислота мураккаб эфирларининг олиниши ва хоссалари. Спиртлар кислоталар билан реакцияга киришиш қобилиятига эга; кислота водороди спирт радикалига алмашинади:

$$C_2H_5-\boxed{OH\ H}+O-NO_2 \rightleftarrows C_2H_5-O-NO_2+H_2O$$

Бундай типдаги ҳосил бўлган бирикмалар мураккаб эфирлар деб аталади. Буга қуйидагилар мисол бўла олади:



Мураккаб эфирларни бошқа усуллар билан, масалан, галоидалкилларга тузлар таъсир эттириб ҳам олиш мумкин:

$$C_2H_5-\boxed{J\ Ag}+ONO-Ag+J$$

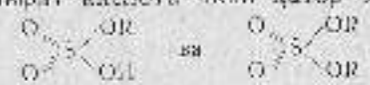
Эфирларнинг спирт ва кислоталарнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлиш реакцияси (этерификация) қайтар реакция бўлиб, мувозанатга туради.

Сувни тортиб олувчи модда сифатида одатда концентрланган сульфат кислота ишлатилади, ҳосил бўлган мураккаб эфир эса реакцион аралашмадан ҳайдалади.

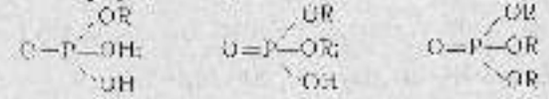
Агар эфир таркибида эркин кислота ёки гидроксил водородлари бўлмаса, бундай эфир *тўла эфир* деб аталади; агар гидроксил группанинг бир қисми этерификацияланмасдан қолса, бундай эфир *тўла бўлмаган* эфир деб аталади. Эфир молекуласида

карбоксил группага хос эркин водород бўлса, бундай эфир *кордон эфир* деб аталади.

Масалан, сульфат кислота икки қатор эфир ҳосил қилади:

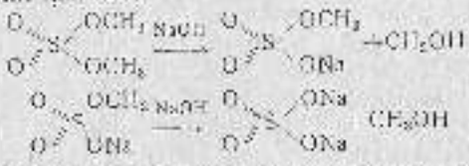


Нитрат кислота кордон эфир ҳосил қилмайди, аммо кўп атомли спиртлар билан тўла бўлмаган эфир беради. Фосфат кислота уч хил эфир ҳосил қилади:

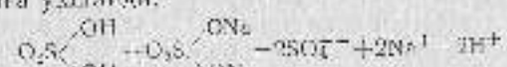


Фосфат ҳамда тиофосфат кислоталарнинг баъзи эфирлари инсектицидлар сифатида ишлатилади (118-бетга қаранг).

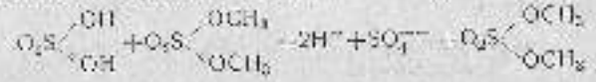
Спиртларнинг биринчи вакиллари учун анорганик кислоталарнинг тўла мураккаб эфирлари — хушбўй ҳидли учувчан суюқликлар бўлиб, сув билан аралашмайди. Эфирлар ишқорларнинг сувли эритмалари билан қиздирилганда спирт ва кислота тузларини ҳосил қилади:



Мураккаб эфирлар тузларни формулалари билан тузларга ўхшайди. Лекин хоссалари билан тузлардан бутунлай фарқ қилади. Тузлар, одатда, қаттиқ ва учмайдиган моддалар бўлиб, сувда яхши, органик эритувчиларда эса эримайди. Эфирлар, одатда, суюқ, учувчан, сувда кам ва органик эритувчиларда яхши эрийдиган моддалардир. Бу фарқнинг сабаби шуки, тузлар ионли бирикмалардир; масалан, натрий бисульфатнинг сувдаги эритмаси натрий сульфат билан сульфат кислотанинг аралашмасига ўхшайди:



Бунда эфир эритмаларида ялкил радикаллари ионлар ҳосил қилмайди. Масалан, сульфат кислотанинг кордон эфири CH_3O-SO_2OH битта ҳолда бўлиб, ўз ҳоссаси билан сульфат кислота ва диметилсульфат аралашмасига ўхшамайди:



Диметилсульфат $(CH_3O)_2SO_2$ ёки $(CH_3)_2SO_4$ ўзига хос ҳидли суюқлик; қайнаш температураси 188°C, зичлиги 1,35 $г/см^3$, химиявий синтезларда кўлланса CH_3 группасини киритиш учун кўлланилади. Диметилсульфат буғлари жуда заҳарли, шунинг учун у билан ишлашда эҳтиёт бўлиш керак.

72. **Нитроглицерин.** Нитроглицерин $C_3H_5(ONO_2)_3$ — глицерин ва нитрат кислотанинг мураккаб эфири бўлиб, глицеринга сульфат ва нитрат кислота аралашмасини таъсир эттириб олинади:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \quad H-O-NO_2 \\ | \\ CH-OH \; + \; H-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-OH \quad H-O-NO_2 \end{array} \xrightarrow{-3H_2O} \begin{array}{l} CH_2-O-NO_2 \\ | \\ CH \quad O-NO_2 \\ | \\ CH_2 \quad O-NO_2 \end{array}$$

глицерин — нитроглицерин

Бунда сульфат кислота глицерин ва нитрат кислоталар ўртасидаги реакция натижасида ҳосил бўладиган сувни боғлаш учун хизмат қилади.

Нитроглицерин — мойсимон қуюқ суюқлик бўлиб, совуқда қотади. Нитроглицерин — энг кучли портловчи моддалардан бири. У зарба ёки тегиш ва кучланиш натижасида, қалтироқ олмоб зарбаси таъсирида портлайди ва ўз-ўзидан парчаланиб кетади. Унинг буғлари жуда заҳарли. Нитроглицерин тоза ҳолда портловчи модда сифатида ишлатилмайди. У нитроглицеринли бездаклар ва динамитлар тайёрлашда кўлланилади.

Динамитлар — асосий қисми нитроглицеринлардан иборат бўлган кучли ёки *желатинасимон* портловчи моддалардир. Динамитлар нитроглицеринга ҳар хил ютувчи моддалар, яъни нитроглицеринни билан кўшилиб қаттиқ масса ҳосил қилувчи моддалар билан аралаштириб олинади. Ютувчилар сифатида ёғоч кукуни, антрокластятка, инфузор тупроғи, селитра ва ҳоказолар ишлатилади. Динамитлар нитроглицеринга қарағанда анча қарорли бўлиб, хавфсиздир, улар турли зарбаларга чидамлироқдир. Динамитлар ҳозирги вақтда техникада кенг кўлланилмоқда.

Нитроглицеринниг беқарорлиги унинг молекуласининг тузилиши билан тушунтирилади. Нитроглицерин молекуласида углерод ва водород атомларидан ташқари, уларга ҳамда углерод карбонат ангидридига, ҳамма водородни сувгача оксидлаш учун етарли бўлган кислород атомлари бор. Углерод ва водородларнинг кислород билан бирикишига нитроглицерин молекуласидаги азот тўсиқ бўлиб туради. Шунинг учун кичик бир сабаб (масалан, зарба) нитроглицеринни портлаши учун етарлидир. Портлаш натижасида карбонат ангидрид, сув, кислород, азот ҳосил бўлади:

$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12CO_2+10H_2O+6N_2+O_2$$

нитроглицерин

Бу реакцияда жуда кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади.

Атомлар ўртасидаги қайталаш группалашиш нитроглицеринни ҳамма массасига бирдай тарқалиши ва кўп миқдорда газлар ҳосил бўлиши сабабли кучли портлаш юз беради. Кейинги пайтларда портловчи ҳолда сифатида нитроглицерин билан бир қаторда гликоллар ва нитрат кислотанинг мураккаб эфирлари — *нитрогликоллар* ҳам ишлатилмоқда:

$$\begin{array}{l} CH_2 \quad O \quad NO_2 \\ | \\ CH_2 \quad O \quad NO_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH-O-NO_2 \\ | \\ CH_2-O-NO_2 \end{array}$$

нитрогликоль — нитроглицерин

73. Ортосиликат кислота эфирлари. Спирт билан кремний хлоркремнийнинг ўзаро таъсири натижасида ортосиликат кислота эфирлари ҳосил бўлади:

$$4CH_3-OH + SiCl_4 \rightarrow Si(OCH_3)_4+4HCl$$
$$4C_2H_5-OH+SiCl_4 \rightarrow Si(OC_2H_5)_4+4HCl$$

Пропил, бутил, изобутил спиртларининг эфирлари ҳам шу усул билан олинади.

Силикат кислотанинг эфирлари катта амалий аҳамиятга эга. К. А. Андрианов кўрсатганидек, ортосиликат кислота эфирлари сув таъсирида гидролизланади ва ҳосил бўлган бирикмалар эса поликонденсацияланади, натижада техник жиҳатдан қимматли полимерлар ҳосил бўлади:

$$Si(OCH_3)_4+2HOH \rightarrow (CH_3O)_2Si(OH)_2+2CH_3OH$$

$$n(CH_3O)_2Si(OH)_2 - nO-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-O- \left[\begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ OCH_3 \end{array} \right]_{n-2} - \underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-OH+(n-1)H_2O$$

Саноатда Гриньяр реакцияси бўйича алкил хлоридлар ва ортосиликат кислота эфирларидан олинадиган алкилсиликат кислота эфирлари ҳам сув таъсирида парчаланади:

$$CH_3Cl + Mg \rightarrow CH_3MgCl$$
$$Si(OC_2H_5)_4+CH_3MgCl \rightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3+C_2H_5OMgCl$$

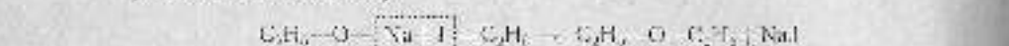
Бу бирлашган моддаларни бевосита алкил хлорид ва ортосиликат кислота эфирининг аралашмасини металл магний устига таъсир эттириб олиш мумкин:

$$Mg+CH_3Cl+Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3+C_2H_5OMgCl$$

Оддий эфирлар

74. Оддий эфирларнинг тузилиши ва олиниш усуллари. Оддий эфирлар, масалан, ҳаммага маълум бўлган этил эфир $C_2H_5OC_2H_5$ спиртлар билан изомердир. Масалан, этил эфирнинг таркиби бутил спиртнинг таркибига мос келади, метил эфир C_2H_6O этил спиртнинг изомеридир.

Эфирларнинг тузилиши уларнинг алкоголятлар ва галоид алкиллардан олинган усуллари кўриб ўтилганда аниқ бўлади (*Вильямсон* синтези):



$$C_2H_5—O—Na + I—C_2H_5 \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5 + NaI$$

этил этил эфир

Бу синтездан кўриниб турибдики, оддий эфирларда иккита углеводород радикали кислород атоми орқали боғланган.

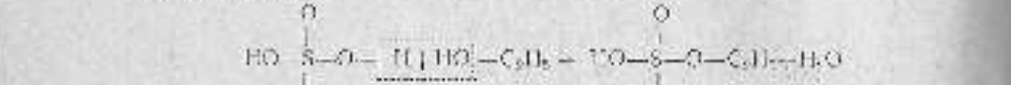
Эфирларнинг номи радикаллар номига қараб тузилади:

$CH_3—O—CH_3$	метил (диметил) эфир
$C_2H_5—O—C_2H_5$	этил (диэтил) эфир
$CH_3—O—C_2H_5$	метилэтилли эфир
$C_6H_5—O—C_6H_5$	фенилли эфир

Иккала радикали турлича бўлган оддий эфирлар *аралаш эфирлар* деб аталади.

Баъзи оддий эфирлар спиртларни концентрланган сульфат кислота билан қиздириб олинади. Масалан, техникада жуда катта аҳамиятга эга бўлган этил эфир шундай олинади.

Дастлаб спирт ва сульфат кислотадан этилсульфат эфирга ўтади.

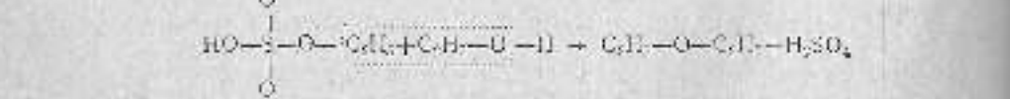


$$HO—SO_2—OH + HO—C_2H_5 \rightarrow C_2H_5—O—SO_2—OH + H_2O$$

этилсульфат кислота

ҳосил бўлган этилсульфат кислота молекуласидаги бир атом водород ўрнига этил алкоголятининг натижасида ҳосил бўлган маҳсулот пайдо бўлади.

Кейин этилсульфат кислота спиртнинг янгинча молекуласи билан реакцияга киришади:



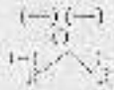
$$C_2H_5—O—SO_2—OH + H—O—C_2H_5 \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2SO_4$$

Реакциянинг қуйидаги тенглама билан ифодаланиши мумкин:

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O$$

Этил эфир олиш учун, шунингдек, бошқа усул ҳам кенг қўлланилади. Бунда этил спирт буғлари 240—260°С да катализатор вазифасини ўтовчи алюминий оксид устидан ўтказилади.

Бутунлай геометрик бўлган оддий эфир молекулалари ҳам диполь моментига эга. Бунинг сабаби ҳам, худди сув молекуласидаги каби, эфирда углерод ва кислород атомларининг валент боғлари ўзаро бирмунча ҳосил қилганлигидадир.



75. **Оддий эфирларнинг хоссалари.** Оддий эфирларнинг қуйи вакилларини тегишли спиртларга нисбатан паст температурада қайнайди:

Спиртлар	Қайнаш температураси, °С	Эфирлар	Қайнаш температураси, °С
CH_3OH	+65	$(CH_3)_2O$	−23,6
C_2H_5OH	+78	$(C_2H_5)_2O$	+35,6
C_3H_7OH	+97	$(C_3H_7)_2O$	+90,7

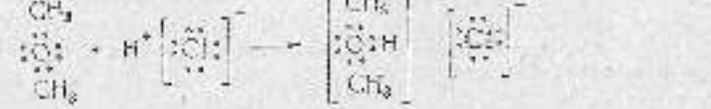
Эфирларнинг зичлиги ҳам тегишли спиртларникидан кичик, масалан, C_2H_5OH нинг зичлиги 0,790 $г/см^3$ га, $(C_2H_5)_2O$ нинг зичлиги 0,714 $г/см^3$ га тенг.

Метил ва этилэтил эфирлар оддий температурада газсимон, молекулар оғирлиги юқори бўлган эфирлар эса учувчан суюқликлар, $(C_{12}H_{25})_2O$ дан бошлаб қаттиқ моддалардир.

Эфирлар — реакцияга қобилиятсиз моддалардир. Улар сув, ишқор, суюлтирилган кислоталар билан қиздирилганда ўзгармайди. Спиртлардан фарқли ўлароқ, улар металл ҳосилаларини ҳосил қилмайди.

Оддий эфирлар концентрланган хлорид кислотада ҳамда бромид кислотада эрийди ва натижада оксонийли бирикмалар ҳосил бўлади. Бунда тузларнинг барқарор бирикмалари — оксонийли бирикмалари ҳосил бўлади (аммоний бирикмалари каби). Электрон назарияси бўйича оксонийли бирикмаларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин.

Эфирдаги кислород атомида икки жуфт ажралмаган электрон бор: хлорид кислотанинг хусусий зарядли водород иони кислороднинг электронларини ўзига тортиши мумкин. Бунинг натижасида хусусий зарядли барқарор оксоний иони ҳосил бўлади:



Оксидий бирикмалари сув билан суюлтирилганда сув молекулаларини эфир молекулаларини сиқиб чиқаради; бунинг натижасида оксидий бирикмалари парчаланиб кетади.

Оддий эфирлар водород йодид билан қўшилтирилганда (ҳатто оддий температурада ҳам) эфир молекуласи кислородни бирдан узилади:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH$$

Оддий эфирлар ҳавода айниқса ёруғда узоқ вақт сақланса, оксидланадилар, бунда эфирларнинг *гидропероксидлари* ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{этил эфир}}{CH_3-CH_2-O-C_2H_5} \xrightarrow{O_2} \underset{\substack{\text{этил эфирнинг}\\ \text{гидропероксиди}}}{CH_3-\underset{\displaystyle O-OH}{\underset{|}{CH}}-OC_2H_5}$$

Этил эфирнинг гидропероксиди беқарор суюқлик. Қиздирилганда портлаб парчаланади.

78. Этил эфир. Этил эфир $(C_2H_5)_2O$ баъзан оддий эфир ёки сульфат[1] эфири деб аталади. Этил эфир 35,6°C да қайнайди, 117,6°C да қотадиган ҳаракатчан, рангсиз суюқликдир. Унинг солиштирма оғирлиги 0,714 $г/см^3$ га тенг. Эфир суюқ кам эрийди: 1 л суюқ 18°C да тахминан 100 мл эфир эритади. 1 л эфирда 30 мл та яқин сув эрийди. Эфир ҳиқоғида уларган ва ҳуда осон алангаланади. Эфир буғлари ҳавонинг тахминан 2,5 марта оғир бўлиб, ҳаво билан портловчи аралашмалар ҳосил қилади. Лабораторияда эфир билан ишлашда эфирнинг оғир буғлари стол ёки пол юзасидан узоқларга тарқалиши ва ёқилиб турган газовка ёки электроплиткадан ёниб кетиши мумкинлигини ҳеч тушиб керак. Эфир қалин деворли, яхшилаб бекитиладиган идишларда сақланади, чунки температура ҳатто бир оз кўтарилса ҳам эфир буғларининг эластиклиги жуда ортади.

Эфир наркоз учун ҳамда эн ўлдирувчи сифатида ишлатилади. У саноатда тутунсиз порох ҳамда колоксилин ажратиб чиқаришда кул миқдорини қўлланилади. Эфир жуда яхши эритувчи, шунга кўра у лабораторияларда органик моддаларни кристаллизация ҳолида ажратиб олиш учун ишлатилади. Эфир газ ёниб кетадиган қўрилма учун ёнилғиларга ўтказа эритувчи сифатида фойдаланиш тавсия этилган.

Кўпчилик кимёвий реакцияларга сабаб бўлиш учун (баъзи реакциялар, масалан органик синтезлар) эритувчи сифатида сувдан, айниқса эфир ишлатилади. Сувда эфир тайёрлаш учун ишлатилган эфирга нисбатан ҳамда осонлашади.

[1] Сульфат деб аталишига сабаб, дастлаб этилни сульфат кислота таъсир эттириб олиш эди.

пероксидларни йўқотиш учун темир (II)-сульфат қўшилади [187-бетга қаранг], спиртни ўқотиш учун сув билан ювилади. Қайси сувга калций хлорид билан қуритилади ва дистилланг. Эфирни сақлаш ҳақида ҳам керакли кўрсатмалар берилган.

77. Органик пероксид бирикмалар. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, спиртларни сувнинг ҳосиласи деб қараш мумкин [139-бетга қаранг]. Худди шундай, органик пероксид бирикмаларни водород пероксидидан келтириб чиқариш мумкин:

O—H | O—H	O—Alk | O—H	O—Alk | O—Alk
водород пероксид	органик гидропероксид	органик пероксид

Водород пероксидга диалкилсульфат таъсир эттириб, метил гидропероксид олинади:

$$H-O-O-H + CH_3-O-SO_2-OCH_3 \rightarrow CH_3-O-O-H + CH_3-O-SO_2-OH$$

метил гидропероксид

Метил ва этил гидропероксидлар — беқарор бирикмалар бўлиб, кучли реакцияга киришади. Иккиламчи радикал тутган, масалан изопропил гидропероксид $(CH_3)_2CH-O-O-H$ ва учламчи бутил гидропероксидлар $(CH_3)_3C-O-OH$ анча қарорлидирлар. Бу пероксидларни ҳайдаш мумкин (остар портлатилади).

Ҳамма гидропероксидлар водород йодид билан тезда реакцияга киришиб, бир эквивалент миқдорда иод ажратиб чиқаради:

$$CH_3-O-O-H + HI \rightarrow I_2 + H_2O + CH_3OH$$

Уларни сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш шу реакцияга асосланган. Гидропероксидларни қайдириш натижасида эркин радикаллар (46-бетга қаранг) ҳосил бўлади:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O-O-H \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O\cdot + \cdot O-H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Бу эркин радикаллар занжирли реакцияларни бошлаб беради. Масалан, учламчи бутил гидропероксиднинг тетрагидрофурандаги 30% ли эритмаси тўйинмаган углеводородлар полимерланишининг инициаторидир [176-бетга қаранг].

Водород пероксид икки молекула диметил сульфат таъсир эттириб, иккита пероксидни ҳосил қилади:

$$H-O-O-H + 2CH_3O-SO_2-OCH_3 \rightarrow CH_3-O-O-CH_3 + 2CH_3OSO_3H$$

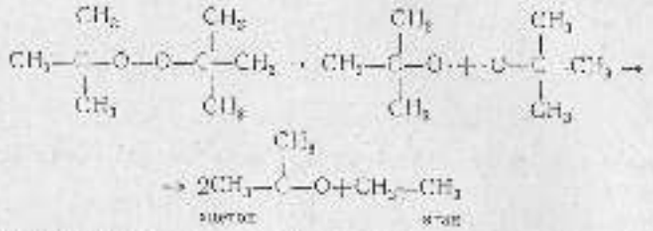
метил пероксид

Сек-бутилнинг гидропероксиди ва диэтилсульфатнинг ўзаро таъсиридан ҳам олиниши мумкин:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-O-O-H + CH_3O-SO_2-OCH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}-O-O-CH_3 + HO-SO_2-OCH_3 \end{array}$$

Бу усул билан таркибида турли алкил группасини тутган пероксидлар олинади. Метил пероксид — газ (+13,5°C да суюқликка айланади.

Этил пероксид 64°C да қайнайди. Уларнинг бутил пероксид кабиларни суюқлик, қайнаш температураси 139°C. Пероксидлар гидропероксидларга нисбатан HJ билан қийинроқ реакцияга киришадилар. Пероксидлар асос ҳосил қилмайди. Уларнинг бутил пероксид парчаланганда ацетон ва этан ҳосил бўлади:



Пероксид бирикмалар юқорида кўрсатиб ўтилган гидропероксид бирикмалар каби полимерланиш протсессларида реакцияни бошлаб берувчи (инициатор) сифатида қўлланилади.

V боб. МЕРКАПТАНЛАР, СУЛЬФОКИСЛОТАЛАР, ТИОЭФИРЛАР

Спиртлар ва оддий эфирларни молекуласидаги бир ёки иккита водород атоми углеводород радикалига алмашган сувнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Худди шунингдек, меркаптанлар ва тиоэфирларни водород сульфид молекуласидаги бир ёки икки водород атоми углеводород радикалига алмашинган ҳосилалар деб ҳам мумкин:

H—O—H	R—O—H	R—O—R
сув	спирт	оддий эфир
H—S—H	R—S—H	R—S—R
водород сульфид	меркаптан	тиоэфир

78. Меркаптанлар. Спиртлар галоид алкилларга ишқорлар таъсир эттириб олинади:

$$C_2H_5I + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KI$$

Худди шу йўл билан *тиоспиртлар* деб аталган меркаптанлар ҳам олиш мумкин. Бунинг учун галоид алкилларга калий гидросульфид таъсир эттирилади:

$$CH_3\ I + H—S—H \rightarrow CH_3—S—H + KJ$$

метилмеркаптан

Спиртлар — сувнинг ҳосилалари, меркаптанлар — водород сульфид ҳосилалари: сув — нейтрал бирикма, водород сульфид — кучсиз кислота. Шунинг учун спиртлар ва кислота ва ва асос хоссаларига эга эмас. Меркаптанлар кучсиз кислота хоссасига эга бўлиб, ишқорлар ва оғир металл оксидлари билан металлик бирикмалар (*меркаптидлар*) ҳосил қиладилар. Улар учун айниқса симобли бирикмалар характерлидир:

$$2C_2H_5—S—H + HgO \rightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$

этилмеркаптид

Меркаптанларнинг номи шундан келиб чиққан: сотрus mercurium — симобни тортиб олувчи модда деган маънони билдиради.

Меркаптанларнинг қайнаш температуралари тегишли спиртларнинг қайнаш температурасидан паст. Масалан, метилмеркаптан 6°C да, метил спирт эса 65°C да қайнайди. Меркаптанлар жуда қўланса ҳидли бўлади.

79. Сульфокислоталар. Меркаптанлар нитрат кислота билан оксидланса, улар сульфокислоталарга айланади:

$$2CH_3—SH + 3O_2 \rightarrow 2CH_3—SO_3OH$$

метансульфокислота

Сульфокислоталар таркибида сульфат кислота қолдиғи — SO_3OH группа (сульфогруппа) бўлиб, уларда олтингугурт атоми углерод билан боғланган. Сульфокислоталар жуда кучли кислоталар бўлиб, сувда яхши эрийди.

Сульфокислоталарга фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилса, сульфокислоталарнинг *хлорангидридлари* ёки *сульфохлоридлар* ҳосил бўлади:

$$CH_3—SO_2—OH + PCl_5 \rightarrow CH_3—SO_2—Cl + POCl_3 + HCl$$

Сульфохлоридлар сув таъсирида гидролизланиб, сульфокислоталарга айланадилар:

$$C_2H_5—SO_2—Cl + HOH \rightarrow C_2H_5—SO_2—OH + HCl$$

Сульфокислоталар ўювчи натрий ёки сода билан ўзаро бирикиб, сувда осон эрийдиган тузлар — *сульфонатлар* ҳосил қилади:

$$R—CH_2—SO_2—OH + NaOH \rightarrow R—CH_2—SO_2—ONa + H_2O$$

Алифатик сульфокислоталар техникада сирт-актив моддалар олиш учун ишлатилади. Масалан, 10—12 углерод атомидан иборат занжирли углеводородларни фотохимиявий сульфохлорлаш усули билан алкилсульфокислоталарнинг хлорангидридлари олинади, бу хлорангидридларни ишқорлар билан нейтраллаб, сувда яхши эрийдиган алкил сульфонатлар олинади. Алкил сульфонатлар ювувчи моддалар сифатида ишлатилади.

80. Тиоэфирлар. Тиоспиртларнинг калий сульфид билан галоид алкилларига таъсир эттирилганда олтингугурт тузилишини аниқ кўрсатиб туради:

$$CH_3-\underbrace{I+K}_{\text{галоидалкил}}-S-\underbrace{K+I}_{\text{галоидалкил}}-CH_3 = CH_3-S-CH_3+2KI$$

Қуйи тиоэфирлар — сувда эримайдиган суюқликлардир. Тиоэфирлар, сульфид кислота тузлари каби, *сульфидлар* деб аталади.

Тиоэфирлардан $(ClC_2H_4)_2S$ — дихлордиэтилсульфид 1914—1918 йиллардаги жаҳон урушида кимёвий ҳужумларда ишлатилган:

$$S\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}CH_2-CH_2-Cl\\CH_2-CH_2-Cl\end{matrix}$$

иприт

Бу модда *иприт*[1] ёки горчица гази деб аталади (тозалаштирилмаган ипритдан горчица ҳиди келади).

Этиленга олтингугурт хлорид таъсир эттириб иприт олиш мумкин:

$$2C_2H_4+2CH_2-CH_2+S_2Cl_2 = S\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}+4S$$

Иприт 217°С да қайнайди, тоза иприт 14°С да эрийди. Тозалаштирилган ипритнинг эриш температураси анча паст бўлади. Иприт терига тушиб, терида пуфакчалар ҳосил қилади. Улар ёрилиб кетганда одам ва ҳайвонларнинг кўзига, нафас йўлларига ва терисига таъсир қилади.

Идрис бирикмалари заҳарловчи моддаларга киради.

Ипритдан синтезлаш учун протоколлар ва махсус қўлланмаларда фойдаланилади. Ипритни зарарсизлантириш, яъни детоксикация қилиш учун хлорли оҳак ишлатилади. Хлорли оҳак ипритни бир неча сутка ичида ҳам оксидлайди, ҳам хлорлайди, натижада заҳарли бўлмаган моддалар ҳосил бўлади.

VI боб. АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

81. Тузилиши, изомерияси ва номенклатураси. Альдегид ва кетонлар синфига молекуласида карбонил (ёки оксо-) группа >C=O бўлган бирикмалар киради:

$$R-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$$ альдегидлар; $$R-C\begin{matrix}=O\\-R'\end{matrix}$$ кетонлар

[1] Иприт биринчи марта 1886 йилда Н. Д. Зелинский томони

Бу синфга кирувчи моддалар, оддийгидек *оксобирикмалар* деб аталади. Аввал кўрсатиб ўтилганидек (131-бетга қаранг), тегишли бирламчи ва иккиламчи спиртлар углерод занжирини ўзгартирмасдан оксидланганда альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади. Бунда спирт молекуласи иккита водород атомини йўқотади. Шундай қилиб, альдегид ва кетонларнинг гомологик қатори учун умумий формула қуйидагича бўлади:

$$\underset{\text{спиртлар}}{C_nH_{2n+1}OH}-2H = \underset{\text{альдегидлар ва кетонлар}}{C_nH_{2n}O}$$

Бирламчи спиртнинг изомерия қанча бўлса, тегишли альдегиднинг изомерия ҳам шунча бўлади. Худди шунингдек, иккиламчи спиртларнинг изомерия қанча бўлса, тегишли кетонларнинг ҳам изомерия шунча бўлади. Учламчи спиртлар углерод скелети парчаланмасдан туриб, карбонил бирикмаларга айлана олмайди.

Альдегид ва кетонлар изомерия изомерлар сонини ҳисоблашнинг баъзи усулларини кўрсатамиз. C_6 гача бўлган спиртларнинг барча изомерлари маълум бўлсин:

C_1 1	C_4 4
C_2 1	C_5 8
C_3 2	C_6 17

Демак, C_5 учун альдегидлар (ёки бирламчи спиртлар) сони C_5 ли спиртлар сонига тенглашган экан. Бундан кўринадики, худди шундайдек C_6 ли альдегидлар сони 4 га (спиртлар сони C_5) тенг. Ҳақиқатда, OH группани фикран $\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$ га алмаштириб чиқсак:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ — $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$

$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$ — $(CH_3)_2CH-CHO$

спиртлар C_5 — альдегидлар $C_5H_{10}O$

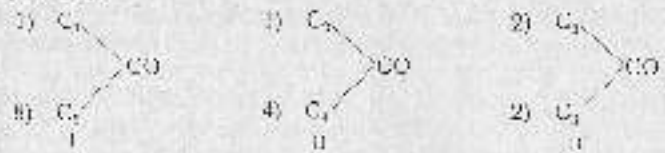
Кетонлар сонини бошқачароқ ҳисоблаш мумкин. Масалан учун $C_5H_{10}O$ кетонларни олайлик.

Қуйидаги типлар бўлиши мумкин:

I) C_1, C_4, CO; II) C_2, C_3, CO; 4) C_1, C_1, C_3; 3) C_1, C_2, C_2

Демак, I системага учун 4 изомер (1×4), II системага учун эса 2 изомер (1×2) маълум. Жами изомерлар сони 6 га тенг.

Агар n — ток сон бўлса, изомерлар сонини ҳисоблаш ҳеч қийин бўлади. Масалан, C_5 учун:

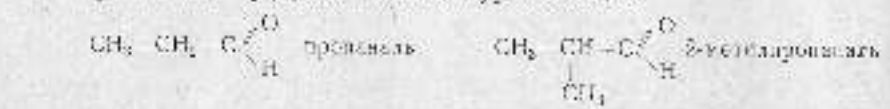


Шундан кўриб, I система учун 4 изомер, II системага учун 4 изомер бўлади. III система учун изомерлар сони 1 (2×2) эмас, балки ундан битта кам бўлади, чунки бу ерда бир хил изомерлар такрорланади: спирал-пропил, изопропил, нормальный, втор-бутилга эга қайтарилади. Шундай қилиб, C_5-спиртларнинг изомерлари сони 8+4+3=15 та тенг бўлади.

Альдегидлар оксидланиш натижасида қандай кислотага айланишига қараб номланади, масалан, чумоли, сирка, пропион, мой альдегидлар ва ҳоказо. Кетонларнинг номи карбонил группаси билан боғланган радикаллар асосида тузилади:

C_2H_5—CO—C_2H_5 диэтилкетон
CH_3—CH_2—CH_2—CO—$CH(CH_3)_2$ пропил-изопропилкетон

Женева номенклатурасига биноан альдегид группасининг борлиги -аль суффикси билан кўрсатилади:



Кетон группаси мавжуд бўлса — он суффикси билан кўрсатилади:

CH_3—CH_2—CH_2—CO CH_3 пентанон-2
CH_3 CH_2—CO—CH_2—CH_3 гексанон-3
CH_3—CO—CH CH_2 2-метилбутанон-3
CH_3

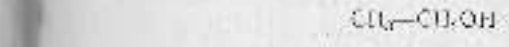
Альдегид ва кетонлар жуда кўп умумий хоссаларга эга. Шунинг учун уларни параллел ўртанб борамиз.

82. Альдегидларнинг олинниш ва айрим хоссалари. Альдегидларни турли усуллар билан олиш мумкин, шулардан учтасини кўрсатиб ўтамиз.

1. Бирламчи спиртларнинг оксидланиши



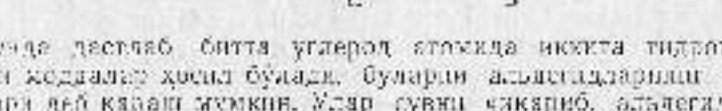
Альдегидларнинг бу олишш усули уларнинг номини келиб чиқишига тушунтиради. «Альдегид» сўзи лотинча alcohol dehydrogenatus сўзларидан олинган бўлиб, водороддан айрилган спирт деган маънони билдиради. Шуни кўрсатиб ўтиш керакки, кислород қўлланмасдан турли ҳил спиртларни альдегидларга айлантириш мумкин. Бунинг учун спирт водородни ютиш хоссасига эга бўлган майдаланган палладий билан қайнатилади:



Спирт буғлари юқори температурада (300°С) мис ёки кумушдан ясалган ўр устидан ўтказилса ҳам водород ажралиб чиқади ва альдегидлар ҳосил бўлади. Водород ажралиб чиқиш реакцияси *дегидрогенланиш* деб аталади.

2. Карбон кислоталарнинг кальцийли ва барийли тузларини қаттиқланишдан қуруқ ҳайдаш [211-бетга қаранг].

3. Занжир охиридаги углерод атомида иккита галоид бўлган ҳосилаларнинг сув билан қиздириш.



Бунда дастлаб битта углерод атомида иккита гидроксил гуруҳи жойлашган ҳосилалар ҳосил бўлади, буларни альдегидларнинг гидратлари деб қараш мумкин. Улар сувни чиқариб, альдегидлар ҳосил қилади. Альдегидлар сувли эритмаларда қисман гидратлар ҳолида бўлади.

Альдегидларнинг биринчи вакили — чумоли альдегидидир. У ўткир қўланса ҳидли газ. Гомологик қаторнинг ўртасида жойлашган альдегидлар — суюқлик, улар ҳам ўткир қўланса ҳидли бўлади. Юқори молекулали альдегидлар (C_{12} дан бошлаб) суюлтирилган ҳолда бақувват гуллар ҳидини беради, уларни кўпчилиги гуллардан олинадиган табиий эфир ёғлари таркибида учрайди. Масалан, нонил альдегид $C_8H_{17}CHO$ атир гулдан олинган эфир мойи таркибида бўлади. Бу моддаларнинг бақувват атир-упа саноатида қўлланилади.

Оддий альдегидларнинг ўзига хос хоссалари 5-жадвалда келтирилган.

Альдегидларнинг характерли хусусиятга фуксинсульфит кислота[1] билан ҳосил ёки бинафша ранг беришидир.

---

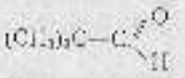
[1] Фуксинсульфит кислота олиш учун оч қизил рангли фуксин эритмасига сульфит ангидрид юборилади ёки фуксин эритмаси бир неча томчи натрий бисульфит билан аралаштирилади.

6-жадвал

Оддий альдегидларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Нисбий зичлиги, d_4^{20}	Қайнаш температураси, °С
Чумоли альдегид	$H—CHO$	0,815	−19,2
Сирка альдегид	$CH_3—CHO$	(20°С да) 0,780	+20,3
Пропион альдегид . . .	$CH_3CH_2—CHO$	0,807	+49,1
Нормал мой альдегид .	$CH_3CH_2CH_2—CHO$	0,817	+75
Изомой альдегид	$(CH_3)_2CH—CHO$	0,794	+64
Валериан альдегид . . .	$CH_3CH_2CH_2CH_2—CHO$	0,819 (17°С да)	102

Альдегидлар ишқорлар таъсирида смоласанғо, қизил-сариқ рангли модда — альдегид смолаларига айланади. Чумоли альдегид ишқорлар таъсирида спиртга айланмайди. Ҳалқи шуниндек, карбонил группаси билан кўпчи бўлган углерод атомида водород бўлмаган альдегидлар ҳам ишқорлар таъсирида ўзгармайди. Бу альдегидларга триметилсирка альдегид



мисол бўла олади.

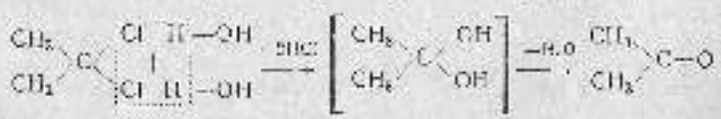
82. Кетонларнинг олинши ва уларнинг айрим хоссалари. Кетонларнинг олиниш усуллари ҳалқи альдегидларнинг олиниш усулларига ўхшайди.

1. Иккиламчи спиртларнинг оксидланиши:

$$R—CH(OH)—R' + O \rightarrow R—CO—R' + H_2O$$

2. Карбон кислоталарнинг кальцийли ва барийли тузларини қуруқ ҳайдаш (211-бетга қаранг).

3. Иккала галоид атоми занжир ўртасидаги битта углерод атомида бўлган дигалоид бирикмаларни сув билан қиздириш:



Кетонлар гомологик қаторининг биринчи вакиллари суюқликлардир. Улардан баъзилари хушбўй ҳидли, айримлари ачимсиқ қўланса ҳидли бўлади.

Юқори молекулали кетонлар қаттиқ моддалардир. Кетонлар альдегидлардан фарқли ўлароқ, фуксинсульфит кислотани қизартирмайди.

7-жадвал

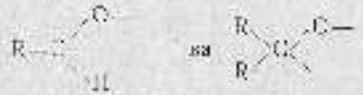
Оддий кетонларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Нисбий зичлиги, d_4^{20}	Қайнаш температураси, °С
Диметилкетон (ацетон)	$CH_3—CO—CH_3$	0,7920	56,1
Метилэтилкетон . . .	$CH_3—CO—C_2H_5$	0,8058	79,6
Диэтилкетон	$C_2H_5—CO—C_2H_5$	0,8128	101,9
Метилпропилкетон . .	$CH_3—CO—C_3H_7$	0,8058	100,8
Метилбутилкетон . . .	$CH_3—CO—C_4H_9$	0,870	127,7
Дипропилкетон	$C_3H_7—CO—C_3H_7$	0,828	144
Диизобутилкетон . . .	$(CH_3)_2CH—CH_2—CO—CH_2—CH(CH_3)_2$	0,808	168

АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАРНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Альдегид ва кетонлар, айниқса альдегидлар жуда актив бирикмалардир. Улар бирикиш, алмашиниш ва оксидланиш реакцияларига киришадилар.

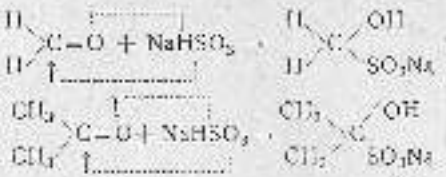
84. **Бирикиш реакциялари.** Альдегид ва кетонларда бирикиш реакцияси карбонил группасидаги углерод ва кислород ўртасидаги қўш боғнинг осонлик билан узилиши ҳисобига боради. Бу қўш боғ узилиши натижасида углерод ва кислородда боғланиш валент боғ бўлиб қолади. Бу боғлар бошқа атомларни бириктириб олади:



1. Альдегидлар ва карбонил ёнида метил группасини, яъни $CH_3—C—$ группасини тутган кетонлар, натрий бисульфитга (

) реакцияга, бисульфит бирикмаларни ҳосил қилади.

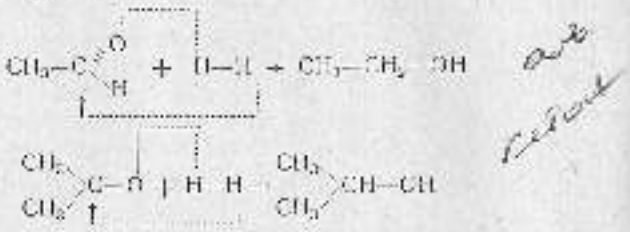
...ларда углерод бевосита олтингугурт билан боғлан-



Бу реакцияни олиб бориш учун альдегид ёки кетон $NaHSO_3$ сиғи концентрланган эритмаси билан қайқатилади.

Бисульфитли бирикмалар кристалл моддалар бўлиб, сода ёки ишқорлар эритмалари билан қиздирилганда парчаланиб, альдегид ва кетонларни ҳосил қиладилар. Бисульфитли бирикмалар альдегид ёки кетонларни турли аралашмаларидан тозалашда ҳамда уларни тоза ҳолда ажратиб олишда ишлатилади.

2. Альдегид ва кетонлар водород бириктириш қобилиятига эга: бунда альдегидлардан бирламчи, кетонлардан иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:



Бу реакцияни амалга оширish учун альдегид ёки кетон бўғларидаги водород билан аралашмаси майдаланган никель устидан ўтказилади ёки кетон ҳамда альдегидга ҳосил бўлиш ҳарактерида, водород таъсир эттирилади.

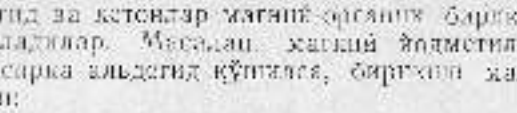
3. Альдегидлар аммиак билан кристалл ҳолидаги бирикмалар — альдегидаммиакатлар ҳосил қиладилар:



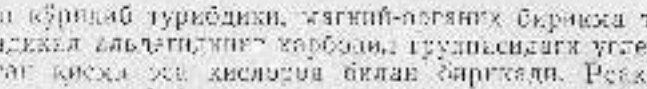
Бу формула реакциянинг фақат биринчи фазасини ифодалайди. Ҳатто энг тайёрланган альдегидаммиак ҳам полимерланган маҳсулоти бўлиб, унинг молекуласи оғирлиги бу формуладаги моддага нисбатан уч марта кўп. Альдегидаммиакатлар суюлтирилган кислоталар таъсирида альдегид ва аммоний тузларига парчаланадилар.

Кетонлар аммиак билан жуда мураккаб моддалар ҳосил қиладилар.

4. Альдегид ва кетонлар магний-органик бирикмаларни бириктириб оладилар. Масалан, магний йодметилнинг эфирдаги эритмасига сирка альдегид қўшилса, бирикиш маҳсулотга ўтиш содир бўлади:

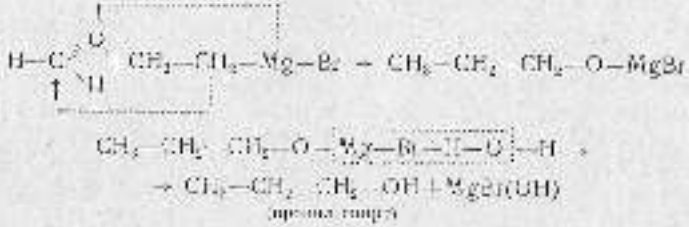


Текширилган кўпгина магний-органик бирикма таркибидаги радикал альдегиднинг карбонил группасидаги углерод билан, кетган қисми эса кислород билан боғланади. Реакция тескари совитгичли асбобда жуда яхшилаб қуритилган (абсолют) эфир эритмасида олиб борилади. Ҳосил бўлган бирикма маҳсулотни елкогоплатдид. У кислотанинг суудаги эритмаси таъсирида парчаланиб дастлабки спирт ҳосил қилади:

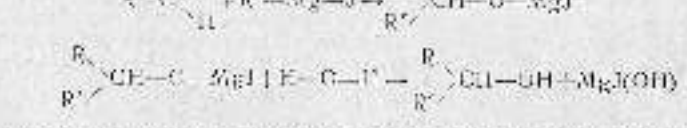


Бу реакция билан альдегидлардан молекуласида бир учта углерод атоми бўлган иккиламчи спиртлар олиш мумкин.

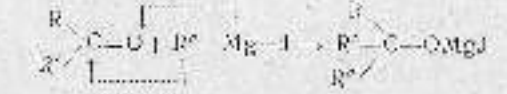
Чумоли альдегид магний-органик бирикмалар билан реакцияга киришиб, бирламчи спирт ҳосил қилади:



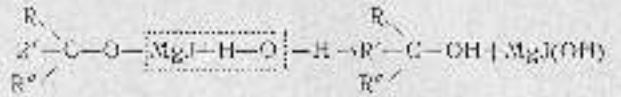
Умумий кўринишда альдегидлар учун юқоридаги реакцияни қуйидагича ёзиш мумкин (R— радикал, чумоли альдегидда водород):



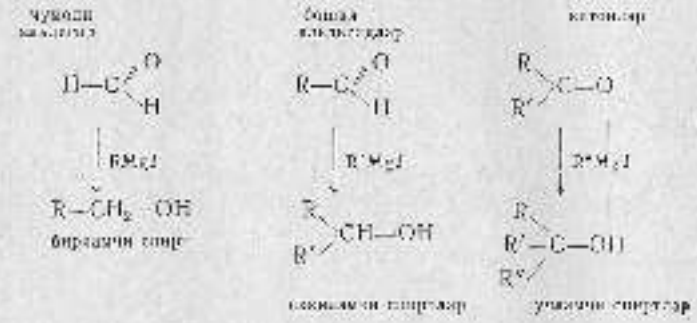
Кетонлар билан ҳам худди шундай реакциялар боради:



Бирикиш маҳсулотлари сув таъсирида парчаланса, учламчи спиртлар ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, магний-органик бирикмалар ёрдамида альдегид ёки кетонларга нисбатан углерод сони кўп бўлган бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни синтез қилиш мумкин экан:



Металлорганик бирикмалар ёрдамида спиртлар ҳосил қилиш реакциясини А. М. Зайцев[1] топган. У ўз ўқувчилари билан биргаликда 1874 ва ундан кейинги йилларда рух-органик бирикмалардан кўпгина спиртларни синтез қилган. Ҳозирги вақтда бу синтезлар магний-органик бирикмалар ёрдамида олиб борилади.

---

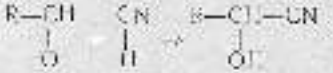
[1] Александр Михайлович Зайцев (1841—1910) — Қозон шаҳрида туғилиб, шу ерда ўқиди ва ишлади. У А. М. Бутлеровнинг энг яқин шогирдларидан бири эди. Александр Михайлович 1871 йилдан то умрининг охиригача Қозон университетининг органик химия кафедрасига раҳбарлик қилди.

А. М. Зайцев ва унинг мактабининг ишларида А. М. Бутлеровнинг асосий ғояларга тараққий эттирилди ва химиявий тузилиш назарияси амалда тасдиқланди. Зайцев кислота хлорангидридларини тегишли спиртларга айлантириш йўлини топди ва бутанолларнинг тўртламчи ҳақда ҳозирги назария — водород бутил спирт ҳосил қилди.

А. М. Зайцевнинг кўпгина шогирдлари ҳозирги замон органик химиясининг етакчи вакилларидан бўлиб етишди.

А. М. Зайцев А. М. Бутлеровнинг ишларини давом эттириб, ёғ кислоталарга водород ва альдегид ёки кетонлардан иккиламчи ва учламчи спиртлар олишнинг қулай усулини топди.

б. Альдегид ва кетонлар водород цианидни бириктириб, оксиспиртлар ҳосил қиладилар:

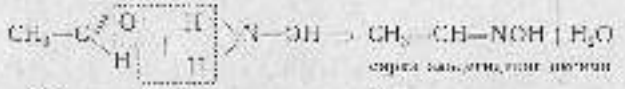


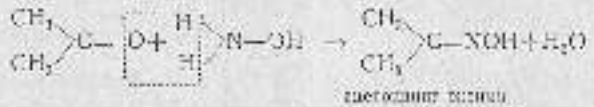
Оксиспиртлардан оксикислоталар (266-бетга қаранг) ва аминокислоталар олинади (335-бетга қаранг).

в. Альдегидлар жуда осон полимеризацияланади, яъни битта альдегиднинг молекулалари бир-бири билан бирикиб, йирик молекула ҳосил қилади. Полимеризация натижасида, турли хил моддалар ҳосил бўлиши мумкин: 1) молекулалари қайтадан аввалги альдегидга парчаланадиган моддалар ва 2) бундай парчаланмайдиган моддалар (185-бетга қаранг). Кетонлар ҳеч қайси полимеризацияланмайди, улар фақат иккинчи тип бўйича полимеризацияланади.

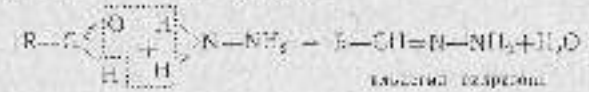
85. Ўрин олиш реакциялари. Ўрин олиш реакцияларидан карбонил группанинг кислород атоми ўрнини бошқа группа оладиган реакцияларни кўриб чиқамиз:

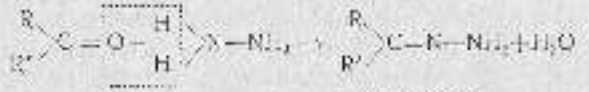
1. Гидроксиламин $NH_2—OH$ билан альдегид ва кетонлар оксимлар ҳосил қиладилар:



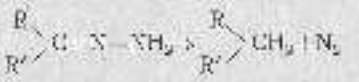


2. Альдегид ва кетонларга гидразин $NH_2—NH_2$ таъсир эттирилса, *гидразонлар* ҳосил бўлади:

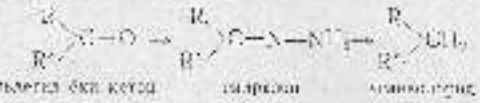




Гидразонлар қаттиқ келадиган ўзгача нитроген бирикмалар бўлиб, ишқорлар ёки алкоголятлар таъсирида эркин азот ажратиб чиқариб, углеводородлар ҳосил қиладилар (*Кижнер реакцияси*):



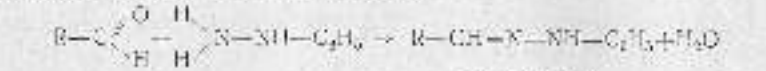
Шундай қилиб, альдегид ёки кетонлардан углеводородлар олиш мумкин:



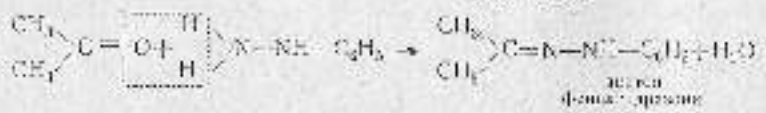
альдегид ёки кетон гидразон углеводород

Бу реакцияни 1910 йилда Н. М. Кижнер топган. Кижнер гидразонларни сариғлаш учун уларни озроқ миқдор ўювчи калий билан қолбирда қиздирди (реакция пластида бўлакчалари эритилган ёғ пиширилган бирикмага ўхшаш бўлади). Кижнернинг биринчи натижаларини хатбуғоздан олинган қилинганидек бир ярим йил кейин немис олими Вольф шу реакцияни тавсифлаганлиги маълум қилди. Вольф методикасининг фарқи шундаки, унда гидразонларнинг парчаланиш реакцияси анча ёғиқ пайтларда олиб борилади.

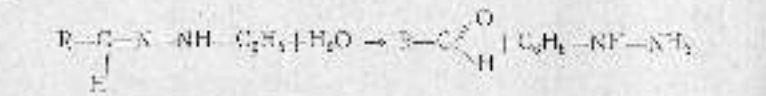
3. Альдегидлар фенилгидразин билан реакцияга киришиб *фенилгидразонлар* ҳосил қиладилар:



фенилгидразон



Фенилгидразонларга кислоталарнинг эритмалари таъсир эттирилса, қайтар реакция содир бўлади ва улар сувни бириктириб, фенилгидразин ҳамда альдегид ёки кетонга парчаланадилар:



Оксимлар ҳам худди шундай гидролизланадилар.

Оксимлар ва фенилгидразонлар маълум эриш температурасига эга бўлган кристалл моддалардир. Оксим ва фенилгидразонларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан альдегид ёки кетонларни аниқлашда, ёки уларни бошқа синфга тегишли моддаларнинг аралашмаларидан ажратиб олишда фойдаланилади.

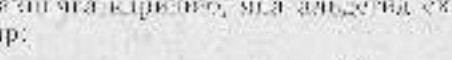
---

[1] Фенилгидразиннинг гидразинидаги NH_2 — NH_2 гер атом водороди бензол —C_6H_5 радикалига алмашган. Фенилгидразин 23°С да суюқланади. У бундан деярли эримайди, лекин хлорид кислота билан эрувчан тузлар ҳосил қилади.

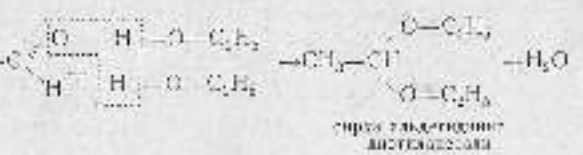
4. Альдегид ёки кетонга фосфор (V) хлорид таъсир эттирилса, альдегид ёки кетондаги кислород атоми иккита хлор атоми алмашинади:



Шундай қилиб бир атом углеродда икки атом галоид тутган бирикмалар ҳосил бўлади. Бундай галоидли бирикмалар сув билан реакцияга киришиб, мос альдегид ёки кетонларни ҳосил қиладилар:



5. Альдегидлар спиртлар билан қуйидагича *ацеталлар* ҳосил қиладилар:



спирт альдегиднинг ацеталлари

Ацеталлар олиш учун спирт ва альдегид аралашмасига сувга нис (II)-сульфат ҳўлиб қадирилади, ёки альдегидга водород хлориднинг спиртли эритмаси қўшиб қайнатилади.

Ацеталларни альдегид гидратларининг одий эфирлари деб ҳам юритилади.

Ацеталлар — ҳушбўй ҳидли рангсиз суюқликлардир; улар кислоталарнинг сувли эритмаси таъсирида тезда альдегид ва спиртга парчаланадилар. Кетонларнинг ҳам ацеталларга ўхшаш бирикмалари бор, лекин улар беқарор бўлиб синиб оғишади.

88. Альдегид ва кетонларнинг оксидланиши. Альдегидлар осон оксидланадилар. Улар ҳатто ҳаво кислороди ёки кучсиз оксидловчилар, масалан, кумуш оксидининг аммиакли эритмаси таъсирида ҳам оксидланадилар.

Альдегидларнинг кумуш оксидининг аммиакли эритмаси билан бўладиган реакциясини «кумуш кўзгу реакцияси» дейилади. Бу реакциядан альдегидларни аниқлашда фойдаланилади.

Реакция одатда қуйидагича олиб борилади. Яхшилаб ювилган пробиркага кумуш нитратнинг 5% ли эритмасидан 1—2 мл қўйилади; бунда чўкма ҳосил бўлади, шу чўкма эригунича тажрибалаётган кучсиз эритмасидан қўшилади. Шундан сўнг пробиркага озроқ альдегид солинади. Пробирка пинцетларда аралаштириб, пробиркани қайноқ (60—70° ли) сувда солиб бир неча минут ушлаб турилади. Қайтарилган кукуш ме-

тали қисмга қора чўкма ҳосил, қисман эса пробирка деворларида ялтираб турган кўзгу пакида ажралиб чиқади.

Содир бўладиган реакцияларни қуйидаги тенгламалар билан кўрсатиш мумкин:

$$AgNO_3 \xrightarrow{NH_4OH} AgOH \xrightarrow{+2NH_3} [Ag(NH_3)_2]OH$$

$$[Ag(NH_3)_2]OH + R-C(=O)-H \longrightarrow R-COONH_4 + NH_4OH + Ag$$

Альдегидлар оксидланганда кислородни бириктириб олади; бунда ҳосил бўлган моддалар *карбон кислоталар* деб аталади:

$$H-C(=O)-H + O \rightarrow H-C(=O)-OH$$

чумоли альдегиди — чумоли кислота

$$C_2H_5-C(=O)-H + O \rightarrow C_2H_5-C(=O)-OH$$

пропион альдегиди — пропион кислота

Юқоридаги тенгламалардан кўриниб турибдики, альдегидлар оксидланганда кислород атоми кислород тутган углерод атомига боради.

Карбон кислоталар — $-C(=O)-OH$ карбоксил группаси ёки $-COOH$ билан характерланади.

Тишченко реакцияси. Альдегидларнинг оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларига мойилиги Тишченко реакциясида (1906) айниқса яққол кўринади. Агар ҳаддидан бирор альдегидга алюминий этилат $Al(OC_2H_5)_3$ қўшилса, кучли реакция содир бўлади; бунда углерод билан кислород ўртасидаги қўшбоғ узилади ва альдегид группасидаги бир молекуласидаги водород кислород молекуласидаги углерод билан, қолган қисми эса кислород билан бирикади; натижада мураккаб эфир ҳосил бўлади:

$$2\,R-C(=O)-H \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} R-C(=O)-O-CH_2-R$$

Агар мураккаб эфир гидролиз қилинса, кислота ва спирт ҳосил бўлади. Шундай қилиб, Тишченко реакциясида бир молекула альдегид қайтарилиб, иккинчи молекула эса оксидланади.

Мисол учун сирка альдегидни олайлик. Тишченко реакцияси бўйича у сирка кислотанинг этил эфирига айланади:

$$2\,CH_3-C(=O)-H \rightarrow CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$$

этилацетат

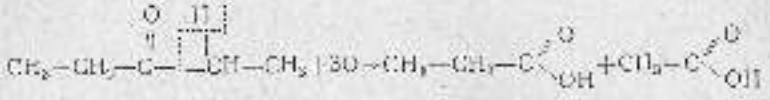
Углерод атомлари сони тенг бўлган углеводородлар, спиртлар, альдегидлар ва кислоталарни қуйидагича жадвал ҳолида кўрсатамиз:

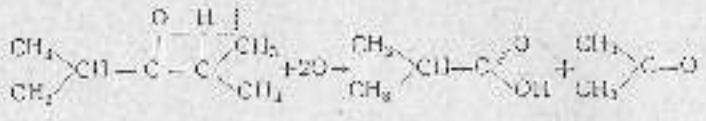
CH_4	CH_3-OH	$H-C(=O)-H$	$H-C(=O)-OH$
метан	метил спирт	чумоли альдегиди	чумоли кислота
C_2H_6	C_2H_5-OH	$CH_3-C(=O)-H$	$CH_3-C(=O)-OH$
этан	этил спирт	сирка альдегиди	сирка кислота
C_3H_8	C_3H_7-OH	$C_2H_5-C(=O)-H$	$C_2H_5-C(=O)-OH$
пропан	пропил спирт	пропион альдегиди	пропион кислота
C_4H_{10}	C_4H_9-OH	$C_3H_7-C(=O)-H$	$C_3H_7-C(=O)-OH$
бутан	бутил спирт	ёғ альдегиди	ёғ кислота
C_5H_{12}	$C_5H_{11}-OH$	$C_4H_9-C(=O)-H$	$C_4H_9-C(=O)-OH$
пентан	амил спирт	валериан альдегиди	валериан кислота

Ҳар ҳайси вертикал қаторда бир гомологик қатор аъзолари жойлашган. Ҳар бир горизонтал қаторда эса бирор углеводороднинг ҳосилалари келтирилган; уларни оддий химиявий реакциялар орқали бир-бирига айлантириш мумкин. «Агар бирор қатор бўлмаса, биз етишмаган аъзоларнинг фақатгина таркибини ва уларнинг асосий хоссаларини билиб қолмасдан, балки уларни олиниш усулларини ҳам олдиндан айтиб бера олармиз» (Шорлеммер).

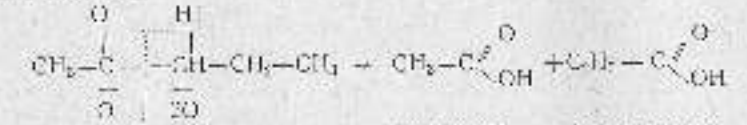
Кетонларнинг оксидланиши. Кетонлар ҳаво кислороди, купоросмас оксидловчилар, ҳужуд оксиднинг аммиакли эритмаси таъсирида оксидланмайди. Кетонлар калий перманганат каби кучли оксидловчилар таъсирида оксидланадилар. Кетонлар альдегидларга қарағанда бошқача оксидланадилар.

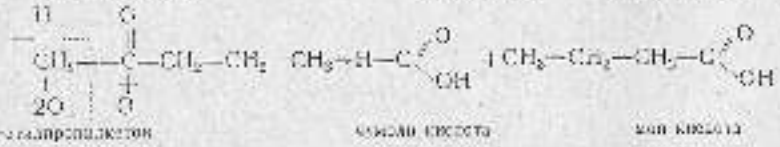
Оксидланиш процессида циклогексан молекуласи парчаланиб, ундан икки молекула кислота ёки бир молекула кислота ҳамда бир молекула кетон ҳосил бўлади. Углерод атомларининг занжири карбонил группаси ёнидан парчаланади:





Агар кетон молекуласида икки хил радикал бўлса, оксидланиш процессида молекуланинг парчаланиши учи йўл билан боради, масалан:

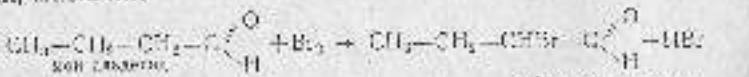




Шундай қилиб, оксидланиш натижасида қандай кислоталар ҳосил бўлишига қараб, кетонларнинг тузилишини аниқлаш мумкин. Кетонларнинг оксидланиш қоидалари А. Н. Попов томонидан аниқланган.

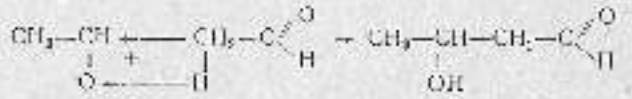
87. **Карбонил группага нисбатан α- ҳолатда турган водород реакциялари.** Альдегид ва кетонлардаги карбонил группа қўшни углерод атомидаги водород атомларига (α-ҳолатдаги водород 264-бетда батафсил тушунтириб берилган) таъсир қилади.

Бу водород атомлари осонлик билан хлор ёки бромга алмашади, масалан:





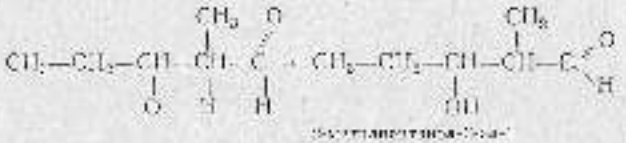
Карбонил группага қўшни бўлган бу галогенлар ҳам жуда актив бўлади. Бундай α-галоидли альдегид ва кетонлар кучли лакриматорлардирлар (латинча lacrima сўзи кўз ёши демакдир), чунки уларнинг буғи бурун ва кўзни аллергиялантиради. Кетон ва айниқса альдегидларда ишқор эритмалари таъсирида борадиган конденсацияш реакцияларининг аҳамияти катта. Масалан, сирка альдегид паст температурада ишқор ёки рух хлориднинг кучсиз эритмаси таъсирида альдолга айланади:



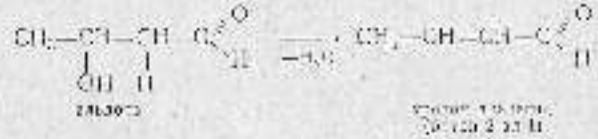
Реакция маҳсулоти сув билан аралашадиган суюқлик бўлиб, уни паст босимда ҳайдаш мумкин. Формуладан кўриниб турибдики, бу модда молекуласида ҳам альдегид группа, ҳам спирт группа бор (альд-оль).

Юқоридагидек, альдолларни сирка альдегид гомологларидан ҳам олиш мумкин. Бундай реакция *альдоль конденсацияси* деб аталади.

Шуни алоҳида кўрсатиб ўтиш керакки, альдоль конденсацияси карбонил группага нисбатан α-ҳолатда бўлган актив водород ҳисобига боради. Пропион альдегид қуйидагича реакцияга киришади:

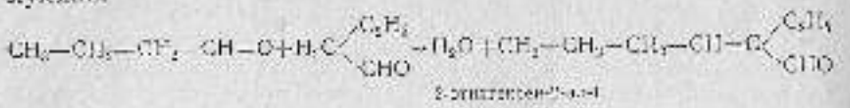


Альдоллар қаторига барқмаслар бўлиб, гидроксил группа билан α-кетонли α-водород ҳисобига бир молекула сув ажралиб чиқаради:



Альдегидларнинг сув ажратиб чиқиш билан борадиган конденсацияси *кротон конденсацияси* деб аталади. Кротон конденсацияси сирка альдегиднинг (карбонилга нисбатан α-ҳолатда) метилсели $\gg CH_2$ гомологлари билан ҳам осон боради. Ма-

сабаб, бу конденсация мой альдегид билан қуйидагича боришн мумкин:

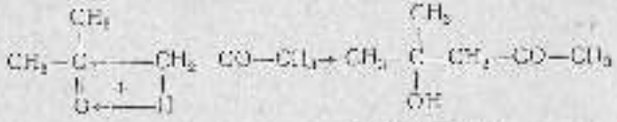


3-этилгексен-2-аль-1

Альдегидларга кучли ишқор эритмаси таъсир эттирилса, конденсация процесси жуда шиддатли боради ва оқибат молекуляр бирикмаларнинг аралашмаси — смола ҳосил бўлади. Бунинг сабаби шундаки, альдоль ёки кротон альдегидларида альдегид группалар сақланиб қолади, бу группалар яна ўзаро ва дастлабки альдегид молекулалари билан альдоль ва кротон конденсацияси типида реакцияга киришиши мумкин.

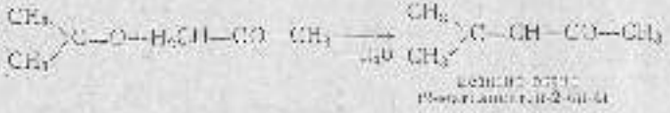
Икки углерод-углерод боғлар ҳосил бўлиши билан борадиган қўшилиш реакциялари конденсация реакциялари деб аталади. Бунда молекулалар оддий молекулалар ҳолида ажралиб чиқмасдан (альдоллар ҳосил бўлишидагидек) ёки оддий молекулалар ажралиб чиқиш (кротон конденсациясидаги каби) билан боришн мумкин.

Альдегидлар кабн айрим актив кетонлар альдоль ва кротон конденсациясига киришадилар. Масалан, ацетон барий гидроксид таъсирида альдоль конденсацияси усулида реакцияга киришиб диацетонспиртни ҳосил қилади:



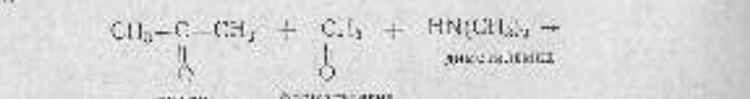
дн (4-метилпентанон-2)-4-ол-2

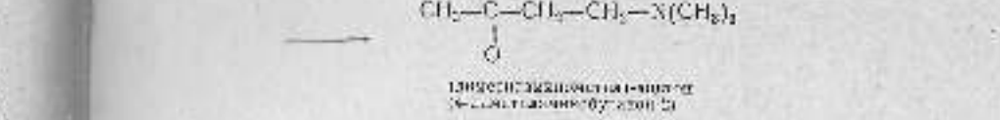
Кучли ишқор таъсирида бу реакция кротон конденсацияси типида боради ва натижада мезитил оксид ҳосил бўлади:



метилпентен-3-он-2
(4-метилпентанон-2)-ен-3

Кетонлар, шунингдек, альдегидлар формальдегид иштирокида иккиламчи аминлар билан биринчи, аминокетонлар ҳосил қилади:





диметиламинометилпентанон-2
(4-метилпентанон-2)-он-5

Бу реакция биринчи марта 1817 йили очилган бўлиб, *Манних реакцияси* дейилади. Бу реакция паст температурада сувли ёки спиртли эритмада каталитик миқдордаги HCl иштирокида боради. Иккиламчи аминлар ўрнига бирламчи аминлар ёки ҳатто аммиак ишлатиш мумкин.

88. Альдегид ва кетон хоссаларини солиштириш. Кетонлар ҳам, альдегидлар ҳам водородни, натрий бисульфитни (карбонил группа ёнида бир ёки икки метилен группа тутган кетонларнинг натрий бисульфитини бириктиради), цианид кислотани, магний-органик бирикмаларни бириктириши мумкин: альдегид ва кетонлар гидроксиламин ва фенилгидразинлар билан реакцияга киришиб оксимлар ва фенилгидразонлар ҳосил қилади, альдегид ва кетонларга фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилса, улардаги кислород атоми икки хлор атомига алмашинади (6-жадвал).

Альдегид ва кетонлар ўртасида айрим фарқлар ҳам бор. Масалан, кетонлар альдегидлардан фарқ қилиб, фуксинсульфит кислота билан ранг бермайди, ишқорлар билан смолага айланиб кетади, аммиакни бириктирмайди. Кетонлар аммиак билан реакцияга киришиб, сув ажралиб чиқаради ва бир қатор мураккаб маҳсулотлар ҳосил қилади; спиртлар билан ацеталь ҳосил қилмайди.

Кетонлар альдегидларга нисбатан қийин оксидланади, ва оксидланиш натижасида улар парчаланиб кетади; кетонларда конденсация реакцияси ҳам қийин боради.

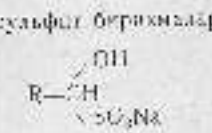
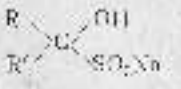
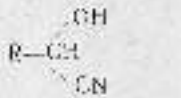
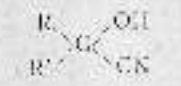
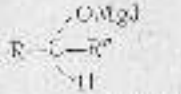
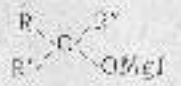
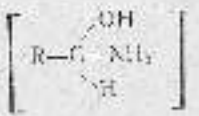
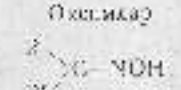
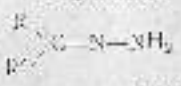
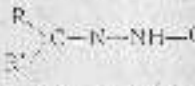
АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАРНИНГ АЙРИМ ВАКИЛЛАРИ

83. Чумоли альдегид. Чумоли альдегид $H-C\begin{matrix}O\\ \\H\end{matrix}$ ўткир ҳидли газ бўлиб, *формальдегид* (чумоли кислотанинг латинча номи acidum formicum дан олинган) деб ҳам аталади. Чумоли альдегиднинг 30—40 процентли эритмаси формалин деб аталади. Формальдегид биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан олинган.

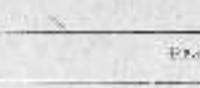
Саноатда формальдегид метил спиртни ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Бунинг учун метил спирт буғлари билан ҳаво аралашмаси юқори температурада мис катализатори усти-

8- жадвал

Альдегид ва кетонларнинг турли реагентлар билан реакцияси

Реагент	Реакция маҳсулоти	
	альдегидлар билан	кетонлар билан
Водород 2H	Бирламчи спиртлар R—CH$_2$OH	Иккиламчи спиртлар R—CH(OH)—R′
Бисульфит NaHSO$_3$	Бисульфит бирикмалар 	Тиосульфит бирикмалар 
Циан кислота HCN	Циангидринлар 	Циангидринлар 
Магний галогенидлари R″—MgJ		
Аммиак NH$_3$	Аминоспиртлар 	Мураккаб ўзгаришлар ҳосил бўлади
Гидроксиламин NH$_2$OH	Оксимлар R—CH=NOH	Оксимлар 
Гидразин NH$_2$—NH$_2$	Гидразонлар R—CH=N—NH$_2$	Гидразонлар 
Фенилгидразин C$_6$H$_5$NH—NH$_2$	Фенилгидразонлар R—CH=N—NH—C$_6$H$_5$	Фенилгидразонлар 
Этерлар (эфирлар) PCl$_5$	Галогенли бирикмалар R—CHCl$_2$	Галогенли бирикмалар R—CCl$_2$—R′

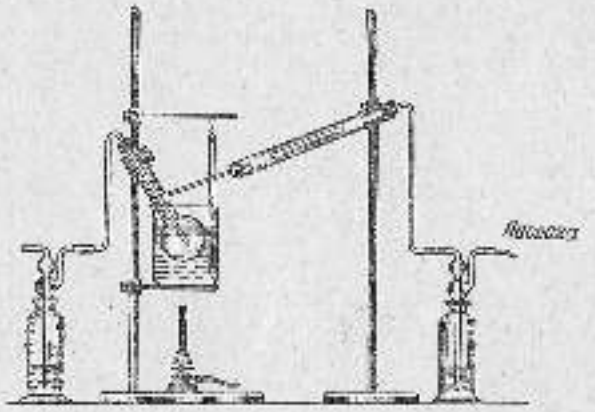
16- жадвалнинг давоми

Реагент	Реакция маҳсулоти	
	альдегидлар билан	кетонлар билан
Спирт R′—OH	Ацеталлар 	Кетон ацеталлари бу усул билан ҳосил қилинмайди
Сувсиз сульфит кислота	Ранг ҳосил бўлади	—
Қўшимча оксидланган кислоталар	Қўшимча ҳўл ранг ҳосил бўлади	—

дан ўтказилади. Реакциядан чиқаётган иссиқлик ҳисобига катализатор қизий туради.

23- расмда энгил спиртни каталитик оксидлаш йўли билан чумоли альдегид олиш учун лабораторияларда ишлатиладиган асбоб кўрсатилган.

Метил спирт солинган колбя 45—45°С гача иситилган сувли стаканга тушириладн. Сўнгра пайдани ички спирали қаттиқ қиздирилади ва ундан сульфат кислота воронкасида қурилмага ҳаво ўтказилади (газсоз ёрдамида). Ҳаво билан бирга метил спирт буғлари мис катализатор устидан ўта боплайди. Маълум вақт ўтгандан сўнг ички гоҳидаги ёниш солинган фуксинсульфит



23- расм. Метил спиртни каталитик оксидлаш асбоби.

кислота оши бинафша рангга бўлади. Бу альдегид ҳосил бўлганлигини кўрсатади. Аланга олингандан кейин ҳам мис спирал қизиганича тураверади.

Хидлари кассалари ҳусусиятидан чумоли альдегид бошқа альдегидлардан кескин фарқ қилади. Масалан, бошқа альдегидлар ярқорлар таъсирида смолага айланади, чумоли альдегид эса ишқорий муҳитда мисол спирт ва сумоли кислота ҳосил қилади:

$$H-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O + H-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow CH_3OH + HCOOH$$

Бунда альдегиднинг бир молекуласи қайтарилади ва иккинчи молекуласи оксидланади. Альдегидларнинг спирт ва кислоталарга айланиши Каннизаро реакцияси дейилади, чунки бу реакцияни Каннизаро (1853) очган. Каннизаро реакцияси тирик организмларга кўра, биологик процессларда катта роль ўйнайди ва табиатда энзимлар таъсирида боради.

Чумоли альдегид аммиак билан альдегидаммиакка ҳосил қилади. У аммиак таъсирида кўпайиб бирикса — *уротропинга* айланади.

Уротропин ҳосил бўлишининг умумий тенгламаси қуйидагича:

$$6HC\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{уротропин}}{C_6H_{12}N_4} + 6H_2O$$

Уротропин оқ кристалл модда бўлиб, биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан олинган. *Медицинада* сийдик йўлларини дезинфекция қилиш учун ҳамда гриппга қарши дори (*сальдегин* таркибига киради) сифатида ишлатилади. Уротропинга нитрат кислота таъсир эттириб кучли портловчи модда — гексоген олинади.

Чумоли альдегиднинг сувли эритмаси бутлатилса, альдегид полимеризацияга учрайди ва *параформальдегид* деб аталадиган қаттиқ полимер ҳосил бўлади. Унинг молекуласи оқсилсиз чумоли альдегиднинг молекуласи сонидан бир неча марта каттадир. Параформальдегид қиздирилса яна чумоли альдегид ҳосил бўлади.

Суюқ чумоли альдегид айрим катализаторлар иштирокида конденсацияга эришувчанлиги (масалан, сульфат ёки гидроксид) ишлатилганда полиоксиметилен деганимизда ўта бўлган қаторли юқори молекулали бирикмалар (полиформальдегид) ҳосил қилади:

$$\ldots -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-\ldots$$

Булардан олинган пластмассалар механик жиҳатдан жуда мустаҳкам бўлганликлари учун рангсиз ва қора металлар ўрнида ишлатилади.

Формальдегиднинг фенол, мочевина ёки меламин билан конденсацияланишидан фенол ёки карбамид смолалар олинади, улардан тайёрланган пластмассалар биринчи синтетик материаллар бўлиб, жуда кенг тарқалиша бошланди. Полиамидлардан, полистирол, полиэтилен ва бошқа янги типдаги пластмассаларнинг пайдо бўлиши билан формальдегиддан олинган смолалар ўз универсал қийматларини йўқота бошлади, лекин ҳозир ҳам турмушда ва техникада ишлатилаётган буюмларни тайёрлаш учун кўп миқдорда ишлаб чиқарилмоқда (228-параграфга қаранг). Бутлеров формальдегидни бошқасидан уратиб, биринчи қандсимон моддани олган эди. 1870 йилда Байер Бутлеровнинг шу тажрибасига асосланиб, формальдегид ўсимликлардаги углерод ассимиляциясининг биринчи маҳсулоти деган фикрни ўртага ташлади:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + O_2$$

Бу реакция қуёш энергиясининг ютилиши ҳамда хлорофилл иштирокида боради. Ҳосил бўлган чумоли альдегиднинг полимерланиши натижасида углеводлар ҳосил бўлади:

$$6H-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

Чумоли альдегиднинг сувли эритмаси — формалин заҳарли бўлиб, кучли дезинфекцияловчи моддадир. У тери ва доривор (қоракўл қасаллиги спиртига қарши) дезинфекциялаш учун ишлатилади. Формалинда анатомик препаратлар сақланади.

90. Сирка альдегид. Сирка альдегид ёки *ацетальдегид* саноат миқёсида турли усуллар билан олинади. Эски усул бўйича ацетальдегид ацетилендан олинади (бу усул Кучеров реакциясига асосланган, 86-параграфга қаранг):

$$H-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{Hg^{++}} CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

Янги усул бўйича у этилендан олинади. Бунда этиленга сув бириктириб, этил спирт олинади, сўнгра спирт дегидрогенланиш қилинади:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

Кейинги йилларда этиленни тўғридан-тўғри ацетальдегидга оксидлаш усулини ишлаб чиқишга муваффақ бўлинди. Бунинг учун этилен сувли эритмада мис-палладий катализатори иштирокида кислород ёки ҳаво билан оксидланади:

$$2CH_2=CH_2+O_2 \rightarrow 2CH_3C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

Сирка альдегид ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, 21°С да қайнайди. Катализаторлар, масалан, марганец туслари иштирокида у ҳаво кислороди таъсирида осонлик билан сирка кислотага оксидланади:

$$2CH_3C\overset{O}{\underset{H}{<}}+O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$$

Бир томчи сульфат кислота таъсирида сирка альдегид 124°С да, яъни сирка альдегиддан анча юқори температурада қайнайдиган моддага айланади.

Бу модда *паральдегид* деб аталади.

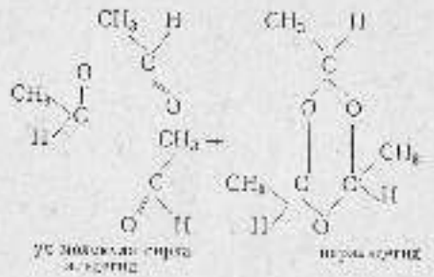
Паральдегид буғларининг водородга нисбатан зичлиги 88 га, унинг молекулар оғирлиги эса 44 га тенг. Сирка альдегидники молекулар оғирлиги эса 44 га тенг. Бундан осон кўриниб турибдики, уч молекула сирка альдегидлан бир молекула паральдегид ҳосил бўлади.

Паральдегид хоссаларини ўрганиб, сирка альдегид молекулалари бу ҳолларда қайси тартибда бирикканлигини аниқлаш мумкин.

Паральдегид альдегидларга хос реакцияларни бермайди: кучли оксидловчи аммиакли эритмасини қайтармайди, сувсиз сульфат кислота билан ранг ҳосил қилмайди, фенилгидразонлар бермайди ва ҳоказо. Демак, паральдегид молекуласида альдегидлар учун характерли бўлган $C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ карбонил группа бўлмайди.

Паральдегид сульфат кислотанинг кучсиз эритмаси билан қиздирилса, қайтадан асос учадиган сирка альдегидга айланади. Бу паральдегид таркибидаги сирка альдегид молекулалари ўртасидаги боғ унчалик кучлашкам эмаслигини кўрсатади. Углерод атомлари ўртасидаги боғ қарорли бўлиб, сульфат кислотанинг суюлтирилган эритмаси таъсирида узилмайди. Шунинг учун сирка альдегиднинг молекулалари углерод атомлари воситасида эмас, балки кислород атомлари воситасида бирикади деб фараз қилиш керак.

Паральдегид ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама билан кўрсатиш мумкин:



Паральдегид ёки сирка альдегидга сульфат кислота таъсир эттирилса, қуйидаги жувозлик ҳосил бўлади:

Сирка альдегид ⇄ паральдегид

Агар сирка альдегиднинг кучли совитиб турғб, оҳисталик билан унга озроқ қуюқ сульфат кислота қўшилса, сирка альдегиднинг бир қисми паральдегидга айланади. Кислотани ишқор билан нейтраллаб, сирка альдегиднн паральдегиддан ажратиб олиш мумкин. Агар паральдегидга ҳам озгина сульфат кислота таъсир эттирилса, паральдегиднинг бир қисми сирка альдегидга айланади. Қиздирнш натижасида сирка альдегид буғга айланади ва реакцион ҳудуддан чиқиб кетади; шунинг учун реакция чапдан ўнга қараб боради, паральдегиднинг бир қисми яна сирка альдегидга айланади ва ҳоказо.

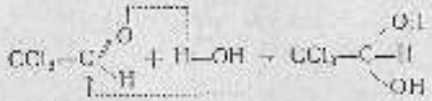
Паст температурада сирка альдегидга сульфат кислота таъсир эттирилса, яна бошқа полимер — кристалл ҳолдаги металь дегид $(C_2H_4O)_x$ ҳосил бўлади. Металъдегид паральдегид каби қайтадан сирка альдегидга айланиши мумкин.

Техникада сирка альдегид кўп миқдорда олинади. У сирка кислота, сирка ангидрид ва этилацетат (183-бетга қаранг) олиш учун хом ашёдир.

91. Хлораль (2,2,2-трихлоретаналь) $Cl_3C-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$. Аввал кўрсатиб ўтилганидек (185-бет), альдегид ва кетонларнинг α-ҳолатдаги водородлари актив бўлиб, уларга осонлик билан галоидга алмаштирилиши мумкин:

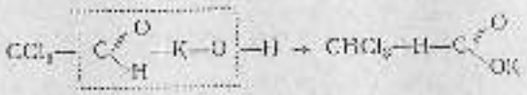
$$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}+3Cl_2 \rightarrow CCl_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}+3HCl$$

Хлораль ёғсимон суюқлик бўлиб, солиштирма оғирлиги 1,5 г/см³ га тенг, у 98°С да қайнайди. Медицинада ухлатувчи дори сифатида ишлатилади. Хлорални сув қўшилса, иссиқлик ажралиб чиқади ва қаттиқ ҳолатдаги *хлоральгидрат* $CCl_3-CH(OH)_2$ ҳосил бўлади:



Хлоральгидрат бир углерод атомида икки гидроксил группа бўлган барқарор моддалардан биридир.

Хлораль молекуласидаги учта хлор атоми углеродлар орасидаги боғни бўшаштиради, шунинг учун хлораль ишқорларнинг сувли эритмаси таъсирида, ҳатто оддий температурада ҳам парчаланиб кетади. Натижада хлороформ ва чумоли кислотанинг тузи ҳосил бўлади:

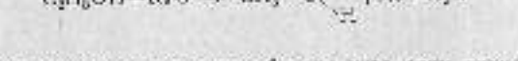


Бу реакция этил спирт, ишқор ва галоиддан бодиформ ҳамда хлороформ ҳосил бўлиш механизмини тушунишга ёрдам беради.

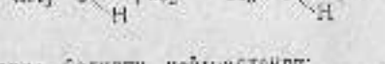
Йодга ишқор таъсир эттирилса, калий йодид ва калий гипойодид KJO ҳосил бўлади:

$$2KOH+J_2 \rightarrow KJ+KJO+H_2O$$

Калий гипойодид этил спиртини сирка альдегидга оксидлайди:



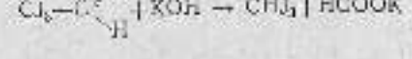
Ҳосил бўлган сирка альдегид таркибидаги учта атом водород йодга алмашинади, натижада, йодаль ҳосил бўлади:



Ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган водород йодидни нейтраллайди:

$$3HJ+3KOH \rightarrow 3KJ+3H_2O$$

Шундай қилиб, мўл миқдордаги ишқор йодаль ва чумоли кислотанинг калийли тузига парчаланади:



Ҳосил бўлган бодиформ ажралиб чиқади ва қаттиқ ҳолатда чўкмага тушади. Бодиформ ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича ёзилади:

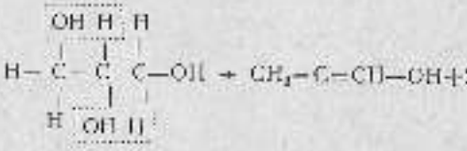
$$2KOH+J_2=KJ+KJO+H_2O$$
$$C_2H_5OH+KJO=CH_3CHO+KJ+H_2O$$
$$CH_3CHO+3J_2=CJ_3CHO+3HJ$$
$$3HJ+3KOH=3KJ+3H_2O$$
$$CJ_3CHO+KOH=CHJ_3+HCOOK$$
$$\overline{C_2H_5OH+6KOH+3J_2=CHJ_3+HCOOK+5KJ+5H_2O}$$

Бу реакция фақат альдегидлар учун эмас, балки $CH_3-C(=O)-$ группа тутган ҳамма моддалар, масалан, метилкетонлар учун ҳам характерлидир. Бундай моддалар юқорида кўрсатилган шароитда бодиформ ҳосил қилади.

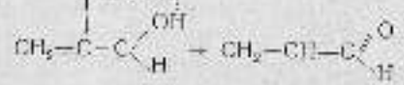
Шу усул билан этил спиртга хлорнинг ишқорли эритмаси ёки хлорли оҳак таъсир эттириш билан хлороформ олинади.

92. Акролеин. Акролеин (пропеналь) $CH_2=CH-C(=O)H$ энг оддий тўйинмаган альдегидлар.

У сувни тортиб олувчи моддалар ёрдамида глицериндан икки молекула сувни тортиб олиш билан ҳосил қилинади. Водород ва гидроксил икки қўшни углерод атомларидан кетгани сабабли қўшбоғ ёнида гидроксил тутган тўйинмаган спирт ҳосил бўлиши керак эди:



Лекин бундай спирт қайнаши бўлиб, ҳосил бўлган заҳоти альдегидга айланиб кетади:



Акролеин 52°С да қайнайдиган рангсиз суюқликдир. Акролеин деб аталишининг сабаби у ўткир ҳидга эга (аслс ўткир, ачиган хоч деганидир). Озгина акролеин ҳосил бўлса, ёғ ва мойнинг куйган ўткир ҳиди келади.

Техникада акролеин пропиленни тўғридан-тўғри каталитик оксидлаб олинади:



У саноатда оптимал шароитда пропилен кислородининг фотолиз, шунингдек, айрим синтетик смолаларнинг ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Акролеин жуда муҳим хоссаларга эга бўлган моддалардан, чунки унинг таркибида қўшбоғ ва альдегид гуруҳи бор. Акролеин альдегид гуруҳининг бўлиши ҳам, этилен боғи бўлиши ҳам, баъзан эса иккала гуруҳнинг бирданига реакцияга киришиши мумкин. Масалан, бўшлиқдаги бирламчи реакцияда альдегид ҳосил бўлади:

$$CH_2=CH-CHO+Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-CHO$$

Акролеин водород хлорид билан 3-хлорпропаналь беради, яъни биринчи Марковников қоидасига тескари (69-бетга қаранг) ҳолда боради.

Акролеин осонлик билан полимерланиб, қаттиқ аморф ҳосила — *disakrol* ҳосил қилади.

Акролеиннинг кумуш оксид таъсирида эҳтиётлик билан оксидланишидан акрил кислота $CH_2=CH-COOH$ ҳосил бўлади.

Маълум шароитда аллил спиртни оксидлаб, акролеин ва уни эса акрил кислотга олиш мумкин:

$$CH_2-CH-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \rightarrow CH_2-CH-COOH$$

аллил спирт акролеин акрил кислота

83. Цитраль. Бошқа тўйинмаган альдегидларга ситраль $C_{10}H_{16}O$ ни кўрсатиб ўтамиз. У 228°С га қайнайдиган хушбўй суюқлик бўлиб, хушбўй ёғлар ҳидига эга. У кўп эфир мойларида, масалан, лимондан олинган эфир мойида учрайди. Цитралнинг альдегидлигини у билан таъсирлашиш, у оксимни ҳосил қилиши $C_{10}H_{16}O$ нинг оксиланишидан олиш бўлади ва ўзи оксидланиб, геран кислотага $C_9H_{15}COOH$ айланади. Цитралнинг тузилишдаги ўзгаришларни қуйидаги формула билан ифодалаймиз:

$$CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

Шуни кўрсатиб ўтиш керакки, ситраль молекуласи ҳалқа ёки занжирли молекулаларга тузилишга ўтишда

$$\begin{matrix}C-C-C-C\\|\\C\end{matrix} \quad \begin{matrix}C-C-C-C\\|\\C\end{matrix}$$

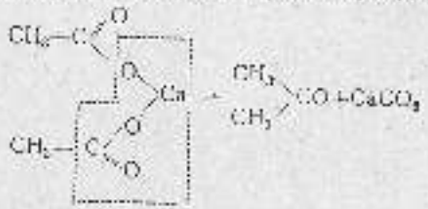
Углерод скелетининг бундай ўзгаришлари бошқа табиий бирикмаларда — табиий каучук, терпен, камфораларда кўпгина учрайди.

Цитраль ҳидли модда сифатида ишлатилади. Ундан ёлғончи ҳидлар ва сўнгги олдин — ионон синтез қилишда фойдаланилади.

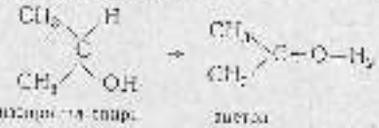
Кейинги ҳолларда цитраль лимонларда кам бўлишидан ташқаридаги дори сифатида ҳам кўпгина ҳолларда ситрал ўрнига).

84. Ацетон. Кетонлар ичида саноат аҳамиятига эга бўлгани ацетон $CH_3-CO-CH_3$ (пропанон-2) дир.

У ёғочни қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлади, лекин ушбу ҳайдалмадан ҳосил бўлган маҳсулотлардан ажратиб олиш қийин. Ацетон ёғочни қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлган сирка кислотани оҳак билан нейтраллаш натижасида олинган кальций ацетат тузини парчалаб олинади. Сирка кислотанинг кальций тузи қиздирилса, ацетон ва кальций карбонат ҳосил бўлади:



Бу реакция аввалги вақтларда ацетон олишнинг ягона усули эди. Ацетонни тўғридан-тўғри сирка кислотанинг ўзидан ҳам олиш мумкин. Бунинг учун сирка кислота буғлари қиздирилган катализаторлар (Al_2O_3, ThO_2) устидан ўтказилади. Ҳозирги вақтда ацетон асосан нефтнинг крекинг газларидан олинади: бунинг учун бокал крекинг гази тарқатилага тортилса билан ажратилади ва ҳосил бўлган кумолдан ацетон ва фенол олинади (434-бетга қаранг). Шунингдек, пропилендан атмосферадаги кислород спиртни дегидрогенизациялаганда ҳам ацетон ҳосил бўлади. Бунинг учун изопропил спирт буғлари ҳам металл ёки рух оксиди устидан ўтказилади:



изопропил спирт ацетон

Крахмалнинг айрим замбуруғлар иштирокида ацетон-бутилли бижғишни натижасида кўп миқдорда ацетон ҳосил бўлади. Бижғиш процессида крахмал аввал глюкозага айланади. Глюкозадан эса ацетон, этил ва бутил спирти ҳосил бўлади. Шунингдек, бунда кўп миқдорда карбонат ангидрид ва водород ажралиб чиқади:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow CH_3COCH_3+C_2H_5OH+C_4H_9OH+CO_2+H_2$$

Бу реакциянинг аниқ тенгламасини ёзиш қийин, чунки у жуда мураккаб ва унга ўргатилмаган.

Ацетон 56°С да қайнайдиган сиғиқ суюқликдир; у хлороформ ҳидга эга, кўп моддалар учун яхши эритувчи. Сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Ацетоннинг суюлиш эритмасига тоза эритмасни қўшилса, суюқлик икки қатламга бўлинади; бастак

қатлам лотаниши суюлади эритмаси (бу қатламда озроқ ацетон бўлади) ва устки қатлам — асосан ацетон. Бу процесс ацетонининг «тузланиши», унга туз таъсирида ундан ажралиб чиқиши деб аталади.

Ацетон сирка альдегиди каби ўз молекуласида $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ группага эга бўлгани учун сирка альдегид синари йод ва ишқор таъсирида йодоформ ҳосил қилади. Бу реакция қуйидаги умумий тенглама билан ифодаланади:

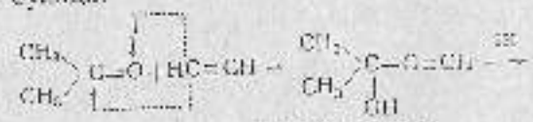
$$CH_3COCH_3+3I_2\rightarrow CI_3COCH_3+3HI$$
$$CI_3COCH_3+KOH\rightarrow CHI_3+CH_3COOK$$
$$3HI+3KOH=3KI+3H_2O$$

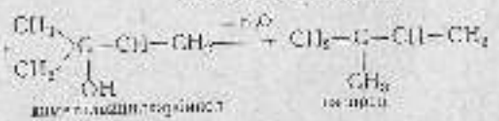
$$\overline{CH_3COCH_3+3I_2+4KOH\rightarrow CHI_3+CH_3COOK+3KI+3H_2O}$$

Ацетон турли соҳаларда жуда кенг қўлланилади. Унда хлороформ, йодоформ олишда, сал, ёмайдиган кимёсига, ацетат ипак ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида фойдаланилади. Ацетон ацетилен эритиш ва тирок тайёрлашда желатинлаштирувчи сифатида ишлатилади. Шунингдек, у саноатда турли органик бирикмаларни олиш учун хом ашёдир.

Ацетоннинг хлорли ва бромли ҳосилалари кўз ёшини оқизадиган моддалар бўлгани сабабли 1914—1918 йиллардаги жаҳон урушида заҳарли модда сифатида ишлатилди.

Ацетоннинг молекуласида қўшбоғ бор углеводородлар билан конденсацияси кейинги йилларда алоҳида катта аҳамият ва амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Ацетилен углеводородлари кучли ҳолдаги ўювчи калий ишқорининг альдегид ва кетонлар билан реакцияга киришиб, этинилен спиртларини ҳосил қилади. Бу реакцияни А. Е. Фаворский очди. Ацетилен билан ацетон ўювчи калий ишқорининг диметилэтинилкарбинол* ҳосил қилади. Буни электролитик гидрогенизациялаш қилиб, диметилвинилкарбинол олинади. Бундан сув чиқиб кетиб, изопрен ҳосил бўлади:

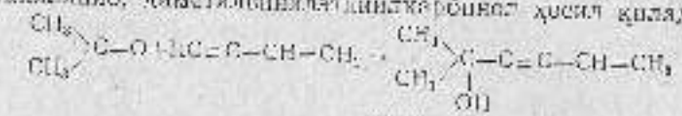




* $C\equiv C-$ радикал этинил деб аталади.

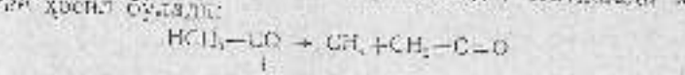
Изопреннинг полимерланиши натижасида синтетик каучук ҳосил бўлади (90-бетга қаранг).

Винилацетилен билан ацетон ўювчи калий ишқорида конденсацияланиб, диметилвинилэтинилкарбинол ҳосил қилади:

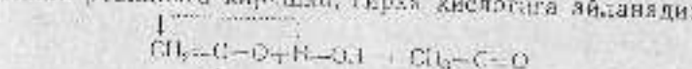


И. Н. Назаров бу спиртдан винилацетилен смолалари олиш усулини ишлаб чиқди. Бундай смолалар турли материаллар, яъни ёғоч, минераллар, пластмассалар, металлерни эритмаларга қоплаш («карбитол елими» деб аталадиган) сифатида ва лак пальто чиқаришда кенг қўлланилади.

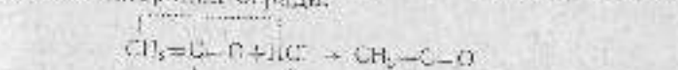
Агар ацетон буғлари 500—600°С гача қиздирилган алюминий оксидидан пайдо бўлган тўлдиргичли кетгали сим устидан ўтказилса, ацетон молекуласи парчаланади. Натижада кетен ва *кетен* ҳосил бўлади:



Кетен ўткир ҳидли газ бўлиб, — 41°С да қайнайди; жуда актив модда бўлгани сабабли органик синтезларда қўлланилади. У сув билан реакцияга киришиб, сирка кислотага айланади:

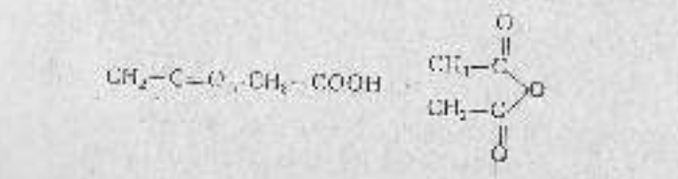


Кетен водород хлорид билан сирка кислотанинг хлорангидриди — ацетил хлоридни беради:



Кетен осонлик билан димерга полимерланади; димерлаш қайнаш температураси 127,4°С.

Бу димерни пиролизга учратиб, яна дастлабки мономер ҳосил қилинади. Кетен техникада сирка ангидрид ишлаб чиқариш учун ишлатилади:



Бу ҳолда ацетилацетоннинг енол шаклн металл туэлари ёки уларнинг гидроксидлари билан реакцияга киришади. Бунда металл гидроксил группа ҳолидаги водород билан координацион боғланади.

Шундай қилиб, ҳалқасида металл тутган мураккаб бирикмалар ҳосил бўлади. Бундай бирикмалар *ички комплекс* бирикмалар дейилади. Бу бирикмалар металл катионн билан анионн ҳалқа боғланган ички тузлардан кескин фарқ қилади (357-бетга қаранг).

Ҳелат бирикмалар қуйидаги хоссаларга эга:

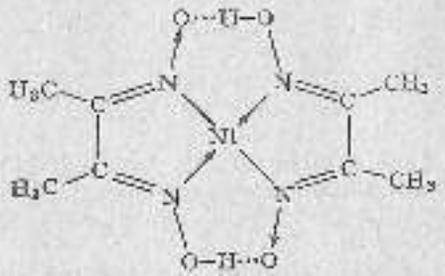
1. Органик эритувчиларда яхши эрийди (бунда характерли ранг пайдо бўлади) ва сувда эримайди.

2. Жуда кам диссоциланади, яъни электролит эмас.

3. Уларнинг кўпчилиги парчаланмасдан қайнайди ва сублимацияга учрайди.

4. Кўпинча улар таркибига металл атомларининг одатдаги рангидан фарқ қиладиган чиройли ранг эга.

Никелнинг диметилглиоксим билан бергак ҳелат бирикмаси (200-бетга қаранг) ҳам юқорида санаб ўтилган хоссаларга эга.



Тўртта 5 аъзоли ҳалқа бу бирикманн қарорли қилиб қўяди. Диметилглиоксимнинг никель тузлари билан реакциясини 1906 йилда Л. А. Чугаев кашф қилди; бу реакция никелни (кобальт ишторокида) ва бошқа бир қатор металларни сифат ҳамда миқдор томонидан аниқлаш учун кенг ишлатилмоқда.

Ҳелат бирикмалар аналитик химияда реактив сифатида, шунингдек, нафтенат кислота металларни олишда кенг ишлатилмоқда.

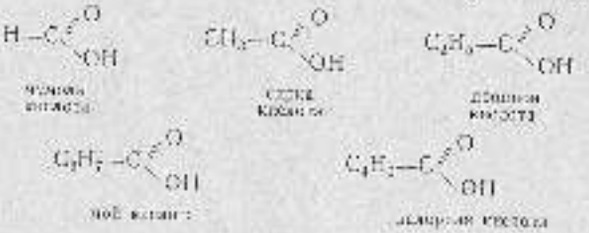
VII боб. КАРБОН КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

БИР АСОСЛИ ТЎЙИНГАН КИСЛОТАЛАР

97. Карбон кислоталарнинг тузилиши ва олиниш усуллари.

Молекуласида *карбоксил группа* $-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$, яъни $-COOH$ бўлган моддалар карбон кислоталар деб аталади.

Қуйидагилар карбон кислоталарга мисол бўла олади:



Юқоридаги тузилиш формулаларда ва, ҳатто, «карб-оксил» деган номдан кўриниб турибдики, карбоксил группада карбонил >C=O ва оксил —OH группалар бор. Аммо >C=O группага хос бўлган кетон ёки альдегид характер карбоксилда кўринмайди. Карбоксил группадаги кислород атомлари бутунлай бир хилдир. Бу карбон кислоталарнинг физик хоссалари ва рентген спектрларини ўрганиш орқали аниқланган.

Шунинг учун кислоталарнинг карбоксил группалари ва уларнинг тузларининг тузилишлари қуйидагича структуралар билан яхши ифодаланади:



Бундай кўришда тузилишда, масалан, металл билан кислород атоми ўртасида текис тақсимланган.

Кислоталарнинг асослилиги карбоксил группаларнинг сони билан белгиланади: чумоли кислота CH_2O_2 бир асосли, оксалат кислота HOOC—COOH икки асосли кислотадир.

Бир асосли тўйинган кислоталарнинг таркиби

$$C_nH_{2n+1}—COOH$$

формула билан ифодаланади, улар ташқи хоссаларига қатор ҳосил қиладилар.

Карбон кислоталар олишнинг бир неча усуллари бор.

1. Натриллар гидролиз. Метил йодидга калий цианид қўшилса, метил цианид ҳосил бўлади (метил цианид 81,6°C да қайнайдиган суюқлик):

$$CH_3-\boxed{I}+K\boxed{C\equiv N} \rightarrow CH_3-C\equiv N+KI$$

Метил цианид суюлтирилган анорганик кислоталар билан қиздирилса ўзига сув бириктириб олиб, сирка кислота ва аммиакка парчаланади:

$$CH_3-C\equiv\boxed{N}+\boxed{H_2O}_{H-OH} \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}-NH_2$$

Агар метил цианид ишқорлар билан қиздирилса, аммиак ва сирка кислотанинг натрийли тузи олинади. Бошқа кислоталарни ҳам бу усул билан олиш мумкин:

$$H-CN+2H_2O \rightarrow \underset{\text{чумоли кислота}}{HCOOH}+\underset{\text{аммиак}}{NH_3}$$
(синил кислота)

$$\underset{\text{пропион кислота}}{C_2H_5-COOH}+\underset{\text{аммиак}}{NH_3} \leftarrow \underset{\text{этил цианид}}{C_2H_5-C\equiv N}+2H_2O$$

Генглазиядан кўриниб турибдики, чумоли кислота цианид кислотадан олиниши мумкин.

Алкил цианидлар гидролиз натижасида углерод сони тенг бўлган карбон кислоталарга айланади, шунинг учун уларни *кислота нитриллари* деб аталади: метилцианид ёки ацетонитрил, этилцианид ёки пропион кислота нитрили. Бу реакция кислота тузилишини изоблайдиган реакция бўлиши мумкин.

2. Магний-органик бирикмаларга карбонат ангидриднинг таъсири. Метилмагний бромидга карбонат ангидрид таъсир эттирилса, бирикиш маҳсулоти ҳосил бўлади:

$$CH_3-Mg-Br+CO_2 \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{OMgBr}{<}}$$

Бу маҳсулотни сирка кислота билан водород бромид кислотанинг аралаш тузи деб ҳисоблаш мумкин. Бу туз кислоталар таъсирида сирка кислотага парчаланади:

$$2CH_3-C\overset{O}{\underset{OMgBr}{<}}+2HCl \rightarrow 2CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}+MgBr_2+MgCl_2$$

3. Кислоталарнинг малон эфир билан ацетосирка эфир ёрдамида олинишини 295-бетда келтирилган.

4. Органик бирикмаларнинг оксидланиши. Бир асосли кислоталар кўпчилик органик бирикмаларнинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Одатда оксидланиш процессида молекула парчаланади ва ҳосил бўлган кислотадаги углерод сони реакцияга киришган моддадаги углерод сонидан кам бўлади; масалан, этилбутилкетоннинг

$$CH_3-CH_2-\boxed{}-CO-\boxed{}-CH_2-CH_2-CH_3$$

оксидланишидан қуйидаги кислоталар олинади:

сирка кислота CH_3-COOH

пропион кислота CH_3-CH_2-COOH

н-май кислота $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

н-валериан кислота $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

Бирламчи спиртлар (130-бет) ва альдегидлар (182-бет)нинг оксидланишидан ҳам кислоталар ҳосил бўлади. Лекин бунда углерод атомларининг сони ўзгармасдан қолади. Кўп кислоталар ҳайвон ва ўсимлик моддаларидан олиниши мумкин.

98. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг изомерияси ва номенклатураси. Умумий формуласи $C_nH_{2n+1}-COOH$ бўлган тўйинган бир асосли кислоталар ёғ кислоталар деб ҳам аталади, чунки бу кислоталарнинг биринчи вакиллари ёғлардан олинган.

Чумоли кислотанинг $H-COOH$ карбоксил группасининг водород билан берган бирикмаси деб қараш мумкин. Сирка кислота CH_3-COOH эса метан CH_4нинг ҳосиласидир; пропион кислота C_2H_5-COOH этан C_2H_6нинг карбоксилли ҳосиласидир. Метан билан этан молекуласидаги ҳамма водородлар тенг қийматли бўлганлиги сабабли уларнинг қайси бир водород атоми карбоксил группага алмашса ҳам фарқи йўқ; шунинг учун сирка ва пропион кислоталарнинг изомерлари йўқ. Гомологик қаторнинг тўртинчи аъзосига — май кислотага икки изомер тўғри келади:

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH-COOH$$

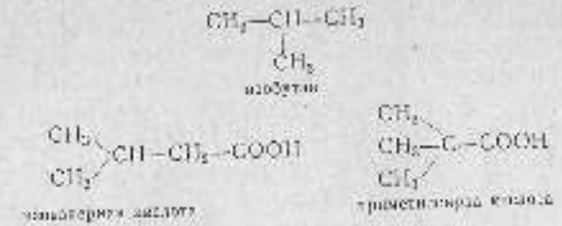
нормал май кислота — изомасл кислота

Валериан кислотанинг тўртта изомери бўлиб, тўрталовлари ҳам маълум. Булардан иккитасини нормал бутан ҳосиласи, қолган иккитасини эса изобутан ҳосиласи деб қараш мумкин:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$
нормал бутан

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!>\!CH-COOH$$

нормал валериан кислота — метилэтилсирка кислота

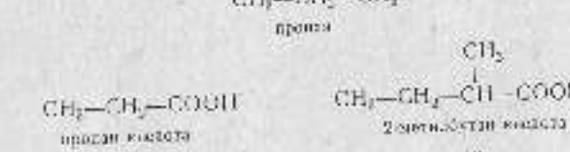


Спиртларни битта водороди гидроксил группага алмашган углеводород деб қараш мумкин бўлгандай, кислоталарни битта водородни карбоксил группага алмашган углеводород деб ҳисоблаш мумкин.

Водород атомини карбоксилга алмаштириш билан молекуласидаги бир янги углерод атоми киради. Шунинг учун молекуласидаги n та углерод атоми тутган карбон кислота изомерларининг сони $(n-1)$ та углерод атоми тутган спиртларнинг изомерлари сонига тенг бўлади.

Женева номенклатурасига биноан кислоталарнинг номи углерод сони тенг бўлган углеводород номига асосланиб тузилади, бунда углеводород номи ёнига кислота сўзи қўшилади. Чумоли кислота H—COOH метан кислота, сирка кислота CH_3—COOH этан кислота деб аталади.

Демак, Женева номенклатурасига биноан карбоксилга айланган углеводород ҳосиласи деб қаралади.



Тармокланган углерод занжирига эга бўлган кислоталарни рационал номлашда уларни сирка кислотанинг CH_3COOH таркибидаги метил группа водородлари радикалларга алмашган ҳосиласи деб қаралади: метилэтилсирка кислота, триметилсирка кислота.

Қўпинча, кислоталарнинг традицион номларидан фойдаланилади. Бу номлар кислота қайси хом ашёдан олинганини кўрсатади. Масалан, чумоли кислота, сирка кислота, мой кислота (биринчи уларга сариқ ёғидан олинган), валериан кислота (валериан илдизидан олинган), лаурин кислота (лавр дарахтининг меваларидан олинган).

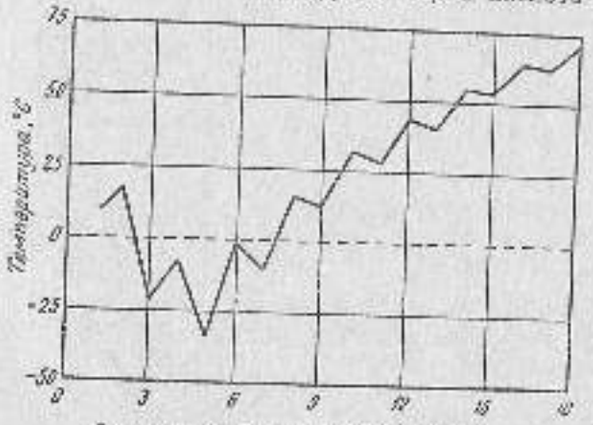
99. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари. Ер кислоталарнинг биринчи тўртта вакили сув билан турли нисбатда аралашадиган ҳаракатчан суюқликлардир. Молекуласида бештадан тўққизтагача углерод атоми бўлган кислоталар (ҳамда изомай кислота) ёғсимон модда бўлиб, сувда ёмон эрийди.

Юқори молекуляр кислоталар сувда деярли эримайдиган қаттиқ моддалардир. Улар оддий босим остида ҳайдалса, парчаланади.

Чумоли, сирка, пропион кислоталар ўткир ҳидга эга; гомологик қаторнинг ўртасида жойлашган кислоталар ҳўлароқ ҳидда бўлиб, юқори молекуляр кислоталар ҳиди эмас. Бир асосли тўйинган кислоталарнинг асосий физик хоссалари 9-жадвалда келтирилади.

9-жадвалдан кўриниб турибдики, молекуляр оғирликнинг ўсиши билан кислоталарнинг қайнаш температураси ортади ва солиштирма оғирлиги камаяди. Агар кислота молекуласидаги углерод атомларининг ортиб бориши билан тўйинган кислоталарнинг қайнаш температураларини текис ортиб борса, бу кислоталарнинг суюқланиш температурасида қўйидаги ҳолни ҳодиса кузатилади: молекуласида жуфт сонли углерод атоми тутган кислоталарнинг суюқланиш температураси ҳеч ёнидаги тоқ сонли углерод атомига эга бўлган кислоталарнинг суюқланиш температурасидан анча юқори. Бу боғланиш 34-расмда яхши кўрсатилган.

Кислоталарнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш учун кўрсатадики, суюқ ҳолатда уларнинг молекуляр оғирлиги икки марта катта бўлади. Паст температурада сирка кислота буғининг



34-расм. Нормал тузилишдаги бир асосли тўйинган кислоталарнинг суюқланиш температураси.

9-жадвал

Тўйинган бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюлиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Чумоли кислота .	$HCOOH$	+ 8,05	100,5	1,2252
Сирка кислота . .	CH_3COOH	—16,6	118,5	1,049
Пропион кислота	CH_3CH_2COOH	—20,7	141,1	0,9936
Мой кислота . .	$CH_3CH_2CH_2COOH$	— 3,11	163	0,959
Изомой кислота .	$(CH_3)_2CHCOOH$	—47	152,4	0,948
Валерян кислота	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	186	0,9387
Капрон кислота .	$CH_3(CH_2)_4COOH$	— 1,5	205,3	0,921
Энант кислота . .	$CH_3(CH_2)_5COOH$	—10,5	223	0,9184
Каприл кислота .	$CH_3(CH_2)_6COOH$	—16,2	237,5	0,910
Пеларгон кислота	$CH_3(CH_2)_7COOH$	+12,5	253	0,9057
Каприн кислота .	$CH_3(CH_2)_8COOH$	—31,5	268,4	0,8956 (31°С да)
Ундекан кислота	$CH_3(CH_2)_9COOH$	+33,5	280	0,8907) (30°С да)
Лаурил кислота .	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	+44,0	225 (100 мм да)	0,8740 (42°С да)
Тридекан кислота	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	+42,0	248,5 (100 мм да)	—
Миристин кислота	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	+53,7	249,5 (100 мм да)	0,858 (70°С да)
Пентадекан кислота	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	+52,1	257 (100 мм да)	—
Пальметин кислота	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+62,6	271,5 (100 мм да)	0,849 (70°С да)
Маргарин*кислота	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	+60,2	277 (100 мм да)	0,848 (70°С да)
Стеарин кислота	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+69,4	287 (100 мм да)	0,846 (70°С да)

* Маргарин кислота табиий маҳсулотлар таркибида топилган эмас. Уни кейинчалик ҳам қилдай олдаси йўқ. Бу кислота Н. Я. Демьянов ва С. М. Костецкий томонидан синтез қилиб олинган.

ажралиш 30 дан оширмаган ва 60 дан кам сиқади, яъни сирка кислота буғи оддий эмас, қўшалоқ молекулалар аралашмасидан иборат бўлади. Температуранинг ортиши билан сирка кислота буғининг зичлиги камайиб боради ва фақат 250°С дан юқорида 30 га тенг бўлади. Шундай қилиб, ассоциация ҳодисаси кислоталарда спиртларга нисбатан янада кучлироқ кўринади (125-бетга қаранг).

Стеарин, лаурин кислота каби юқори молекулали кислоталарнинг кристаллари рентген нурлари воситасида ўрганилганда, улар молекулаларининг тузилиши ҳақида қимматли маълумотлар олинган. Текширишлар шуни кўрсатдики, бу кислота кристалларида молекулалар қатор ва ўнлиги текисликка нисбатан юпроқ ҳолда жойлашган. Ўнлиги текислик деб кристалл кўзгудаги текисликка айтилади (35-расм).



35-расм. Лаурин кислота кристаллардаги углерод занжирларининг holati.

Молекулалар тартибли қатлам қатламлардан қатламлар ҳосил бўлади, бунда ҳар бир қатламдаги молекулалар қатори бир-бирига ўзининг карбоксил группаси билан қараб жойлашади. Бу карбоксил группалар қўшимча валентлик ҳисобига ўзаро боғланиб туради. Турли қатламдаги молекулалар ўнлиги текислигида бир-бири билан ўзларининг метил группалари орқали бирикиб туради. Метил группалар орасидаги боғ жуда кучсиздир. Алифатик кислоталар ва ёғ кристалларининг силлиқлиги шу билан тушунтирилади.

100. Бир асосли тўйинган кислоталарнинг химиявий хоссалари.

1. Карбон кислоталар кислота хоссасига эга (бунда индикаторлар ёрдамида билиш мумкин) бўлиб, ишқорлар ва ишқорий металлар билан туз ҳосил қилади:

$$CH_3COOH+NaOH=CH_3COONa+H_2O$$
$$2HCOOH+Mg=(HCOO)_2Mg+H_2$$

Кислота молекулаларида ҳам, спирт молекулаларида ҳам гидроксил группа бор. Лекин спиртлар кислота хоссасига эга эмас, кислота гидроксилининг водороди эса кислоталар водородининг ҳамма хоссаларига эга бўлади.

Кислоталарда гидроксилнинг кучли кислотали хоссаси карбонил группа кислородининг гидроксилга таъсири билан тушунтирилади; карбонил группа углероди гидроксил билан бевосита боғланган.

Карбон кислоталар сувли эритмада жуда оз диссоциланган бўлиб, хлорид, нитрат, сульфат кислоталарга нисбатан жуда кучсиз кислоталардир. Масалан, 1 грамм-молекула чумоли кислота 16 л суда эритилса, унинг диссоциация даражаси 0,06 га, худди шу шароитда сирка кислотанинг диссоциация даражаси 0,0167 га тенг бўлади. Хлорид кислота бундай даражада сувли эритмаларда бутунлай диссоциланиб кетади.

Алифатик кислоталарнинг электролитик диссоциация константалари 10-жадвалда келтирилади.

10-жадвал

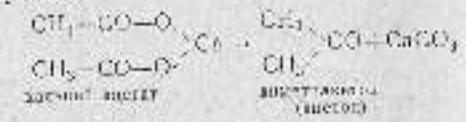
Алифатик кислоталарнинг электролитик диссоциация константалари

Кислотанинг номи	Диссоциация константаси	Кислотанинг номи	Диссоциация константаси
Чумоли кислота	$2{,}4\cdot10^{-4}$	Мой кислота	$1{,}52\cdot10^{-5}$
Сирка кислота	$1{,}75\cdot10^{-5}$	Валериан кислота . . .	$1{,}9\cdot10^{-5}$
Пропион кислота . . .	$1{,}34\cdot10^{-5}$	Капрон кислота	$1{,}3\cdot10^{-5}$

2. Алифатик кислоталарнинг ишқорий металлар билан берган тузлари ишқор натрокида қиздирилса, углерод занжири парчаланади ва кислоталарнинг углеводород радикаллари углеводородлар ҳосил бўлади:

$$CH_3\text{—}COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

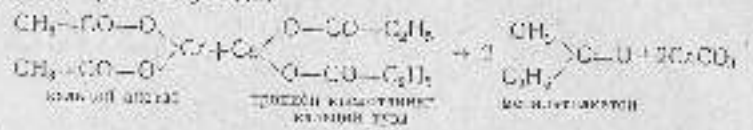
3. Кислоталарнинг кальций ва барийли тузи қуруқ ҳайдалганда натижасида кетонлар ҳосил қилади (чумоли кислота тузлари альдегид ҳосил қилади). Бунда бир хил радикал тутган кетонлар олинади. Масалан, кальций ацетати қуруқ ҳайдалса, диметилкетон, кальций пропионат қуруқ ҳайдалганда эса диэтилкетон ҳосил бўлади:



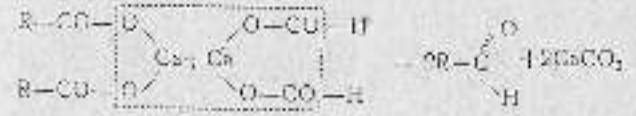
Агар икки хил кислота тузларининг аралашмаси олинса, бу реакциядан тегишли тузи молекулалари орасида ҳам

реакция бориши мумкин. Натижада икки хил радикалли кетонлар ҳосил бўлади.

Масалан, кальций ацетат билан пропион кислотанинг кальцийли тузи аралашмаси қуруқ ҳайдалса, диметилкетон CH_3COCH_3 ва диэтилкетон $C_2H_5COC_2H_5$ дан тегишли метилэтилкетон ҳосил бўлади:



Агар таркибида чумоли кислота тузи бор аралашма қуруқ ҳайдалса, альдегид ҳосил бўлади:



Кислота буғи қиздирилган катализаторлар (торий оксиди, кальций карбонат) устидан ўтказилса ҳам кетон ҳосил бўлади. Катализатор сифатида марганец (II)-оксид ва титан оксиди қўлланилса, альдегидлар ҳосил бўлади. Бунда оралиқ маҳсулот сифатида олдин кислота тузлари ҳосил бўлади. Улар кейин парчаланиб, дастлабки катализаторни ҳосил қилади. Масалан, кислота буғи кальций карбонат устидан ўтказилганда карбон кислотанинг кальций тузи, сув ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Кальцийли туз парчаланиб, кетон ва яна кальций карбонатга айланади: кальций карбонат кислота билан қайталаш туз, сув, карбонат ангидрид ва ҳоказо ҳосил қилади. Бу реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2$$

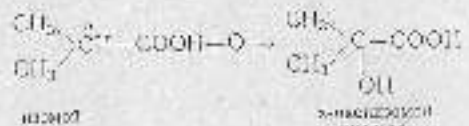
4. Кислоталарнинг углеводород радикалининг водород атомлари химиявий хоссалари бўйича парафинлардаги водород атомларига ўхшайди. Аммо бевосита карбоксил группаси билан боғланган углерод атомидаги водородлар анча актив бўлади. Бу кислоталарни хлорлаш ва бромлашда аниқ сезилади. Галоид ташувчилар (PCl_5, J_2 ва бошқалар) иштирокида кислота ёки хлорангидридларга хлор ёки бром таъсир қилтирса, α-ҳолатдаги водородлар галоидга алмашади:

$$CH_3CH_2CH_2COOH + Br_2 \rightarrow CH_3CH_2CHBrCOOH + HBr$$

Демак, карбоксил группа карбонил группа каби α-ҳолатдаги водородларнинг реакцион қобилиятини оширади (185-бетга қаранг).

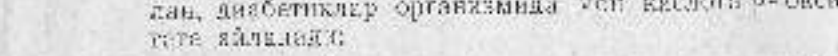
Бу биринчи карра В. В. Марковников томонидан кўрсатилган.

3. Алифатик кислоталар одатда оксидланганда парчаланиб кетади. Фақат чумоли кислота ва моносубституцияланган кислоталар оксидланганда карбонат ангидрид ва сув ҳосил қилади. Бундай кислоталар оксидланганда оксикислоталар, яъни бир вақтнинг ўзида ҳам кислота, ҳам спирт бўлган моддалар ҳосил бўлади:



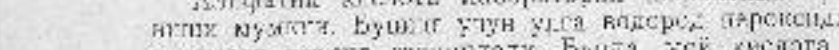
изомой кислота — α-оксиизомой кислота

Алифатик кислоталар тирик организмда осонлигича оксидланиши мумкин, бунда кислород β-ҳолатга, яъни карбоксилдан бир углерод атоми орқали ажралиб турган углеродга боради. Масалан, диабетиклар организмида ёғ кислота β-оксимой кислотага айланади:

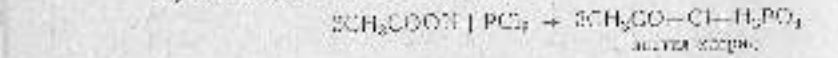


ёғ кислота — β-оксимой кислота

Алифатик кислота лаборатория шароитида ҳам оксидланиши мумкин. Бунинг учун унга водород пероксиднинг 3% ли эритмаси таъсир эттирилади. Бунда ёғ кислота оксикислотага айланади. Бунда ҳосил бўлган β-оксимой кислотага яна гидроксил группага эга бўлган β-оксимой кислота ҳосил бўлади. Бу оксикислота оксидланса, ацетосирка кислота ҳосил бўлади:

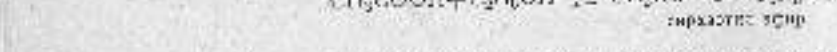


6. Кислоталарга фосфорнинг галоидли бирикмалари таъсир эттирилса, кислоталарнинг галоидангидридлари ҳосил бўлади (248-бетга қаранг):



кислота хлорид

7. Кислоталар спиртлар билан мураккаб эфирлар беради (236-бет):



сирка эфир

8. Кислоталарнинг аммонийли тузлари қиздирилса, кислота амидлари ҳосил бўлади (251-бетга қаранг):



ацетамид

101. Чумоли кислота. Чумоли кислота H—COOH айрим чумолиларнинг махсус безларидан тиққан суюқлик таркибида учрайди. Бундай чумолиларга ўрмонда учрайдиган қизил чумоли Formica rufa мисол бўла олади. Чумоли кислотанинг латинча номи — acidum formicum шундан келиб чиққан. Чумоли кислотанинг тузлари ингичка учун *формиатлар* деб аталади.

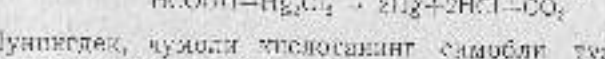
Олдинги вақтларда чумоли кислота чумолиларни сув буғи билан ишлаб олинар эди. Ҳозир эса уни олиш учун юқори температурада ўювчи натрийга углерод (II)-оксид таъсир эттирилади. Бунда чумоли кислотанинг натрий тузи ҳосил бўлади:

Чумоли кислота ўткир ҳидли ва ачиқ мазали рангсиз суюқликдир. Чумоли кислота, тузилиш формуласидан $\left(H-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)$ кўриниб турганидек, ёғ кислоталар билан бошқа кислоталардан фарқ қилади; унинг молекуласида водород билан боғланган карбоксил группа, яъни альдегид группа $H-C\begin{matrix}O\\\end{matrix}$ бор. Шунинг учун бу кислота ўз хоссалари бўйича бошқа кислоталардан ажралиб туради:

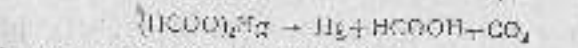
1. Чумоли кислота осон оксидланади ($KMnO_4$, CrO_3 таъсирида). Бу унинг альдегидларга ўхшашлигини ва бошқа кислоталардан фарқланишини кўрсатади. Оксидланиш натижасида карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади:



Суюлтирилган чумоли кислота кўшилган эритмани қиздирилса, сулема симоб хлоридга қайтарилади:



Шунингдек, чумоли кислотанинг симобли тузи қиздирилганда ҳам симоб эркин металлгача қайтарилади, углероднинг кўпи эса карбонат ангидридгача оксидланади:



2. Чумоли кислота қуюқ сульфат кислота таъсирида углерод (II)-оксид ва сувга парчаланади:

3. Чумоли кислота алдегид группа тутган кислота бўлиб, сувли эритмада кўп миқдорда диссоциланган (211-бетдаги 10-жадвалга қаранг).

Чумоли кислота техникада, тўқимачилик саноатида ҳамда баъзи бир органик синтезларда, шунингдек, оксалат кислота олиш учун кўлланилади.

102. Сирка кислота. Сирка кислота узоқ вақтлардан бери маълум, чунки у вино ёки ёмон қолганда ҳосил бўлади (*лотинча уксус*). Русча «уксус» (сирка) сўзи грекча «оксалис» сўзидан олинган.

Техникада сирка кислота ёғочни қуруқ ҳайдаш йўли билан ҳосил қилинадиган ёғоч *сиркасидан* олинади. Сирка кислота CH_3COOH табиатда кенг тарқалган: у эркин ҳолда оддий органик кислоталар — сийдик ва тер таркибида учрайди. Сирка кислотанинг эфирлари кўпчилик ўсимликларда учрайди.

Иккала усулдаги сирка кислота икки босқич — ёғочни қуруқ ҳайдаш ва спиртли суюқликларни бактериялар ёрдамида оксидлаш йўли билан олинар эди. Бунда ёғочни қуруқ ҳайдаш учун ёғоч цатлаётган, бижғитиш учун вино спирти хом ашё бўлади.

Ёғоч қуруқ ҳайдалганда, сирка кислота суюқ қатламида йиғилади. Уни ёғоч спирти ва ацетондан ажратиб олиш учун оҳак билан нейтраллаштирилади; ҳосил бўлган кальций ацетат (сирка кўкуни деб аталади) водород хлорид ёки сульфат кислота билан парчаланади:

$$2CH_3COOH+Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca+2H_2O$$
$$(CH_3COO)_2Ca+H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH+CaSO_4$$

Айрим заводларда сирка кислотани сувли қатламдан ажратиб олиш учун эритма эритувчилар билан экстракция қилинади (масалан, этил эфир, этилацетат эфир ва ҳоказо). Ҳайдаб олинган эритувчи яна экстракция қилиш учун ишлатилади.

Спиртли суюқликлардан сирка кислота ҳосил бўлишида сирка замбуруғлари деб аталадиган махсус бактериялар ҳамда спиртни сирка кислотагача оксидлайди. Бу бактериялар спирт юзасида кўпаяди ва ҳаво кислороди воситаси билан спиртни сирка кислотага айлантиради:

$$CH_3CH_2OH+O_2 \rightarrow CH_3COOH+H_2O$$

Бактерияларга азот ва фосфорли озиқлар керак бўлгани учун узум шираси, вино ва пиво таркибидаги спирт сирка кислотага айланиши мумкин, лекин тоза спиртнинг сувли эритмасида сирка кислота ҳосил бўлмайди.

Сирка кислота олишнинг асосий техник усули марганецли катализаторлар иштирокида ацетальдегидни ҳаво кислороди билан оксидлашдир:

$$2CH_3-C(=O)-H+O_2 \rightarrow 2CH_3-C(=O)-OH$$

Ацетальдегидларнинг этилен ёки ацетилендан олинишини юқорида (82-бетга қаранг) кўрсатиб ўтган эдик. Ацетальдегиднинг ацетилендан олиниш усули кейинги вақтларда ўз аҳамиятини йўқотиб боряпти.

Сўнгги йилларда углеводородларни, хусусан, бутан, пентан, гексанларни оксидлаб сирка кислота олишнинг саноат усуллари ишлаб чиқилди. (Н. А. Эмануэль ва бошқалар.) Суюқ сирка кислота +16,5°С да совитилганда кристалл моддалар. Улар кристаллари хўрлигини жадаллатиб музга ўхшайди. Шунинг учун 100% ли сирка кислота *муз сирка кислота* деб аталади. Кристалл ҳолдаги сирка кислота биринчи марта Т. Е. Ловиц томонидан олинган.

Сотиладиган сирка эссенцияси таркибида 70—80% сирка кислота бор; синхоналарда сирка кислотанинг 3—5% ли эритмаси ишлатилади.

Бошқа карбон кислоталар каби сирка кислота ҳам кучсиз кислоталар. Шунинг учун унинг тузлари асосчик билан гидролизланади, яъни сув таъсирида осон парчаланади. Гидролиз натижасида металл оксидларининг гидратлари ва сирка кислотанинг асосий тузлари ҳосил бўлади:

$$(CH_3COO)_3Fe+H_2O \rightarrow (CH_3COO)_2Fe(OH)+CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe+2H_2O \rightarrow (CH_3COO)Fe(OH)_2+2CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe+3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+3CH_3COOH$$

Сирка кислотанинг ўзи ва унинг тузлари — *ацетатлар* кенг ишлатилади.

Сирка кислота овқатларга таъм бериш ҳамда гўшт ва балиқ консервларини консервлаш учун қўлланилади; уйдаги ацетат ноғора гайёрламасида ишлатиладиган сирка кислотани (251-бет); сирка кислотани хлорлаб гайёрланган монохлорсирка $CH_2Cl-COOH$ кислота гербицидлар ишлаб чиқаришда жуда кўп миқдорда сарф қилинади; сирка кислотадан ҳўлдик моддалар ва эритувчилар синтез қилиш учун фойдаланилади; сирка кислота сери, тўқимачилик саноатида ва бошқа соҳаларда кўлланилади. Сирка кислотанинг темир, алюминий ва хромли тузлари айниқса катта аҳамиятга эга, чунки булар материалларни бўяшда ҳимоя сифатида ишлатилади.

Сирка кислота тузлари суюқ ҳолда яхши эрийди; улардан *қўрғошин шакари* деб аталадиган қўрғошин ацетат $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ кристалларидан кўпроқ ишлатилади; у оқ бўёқ ишлаб чиқаришда қўлланилади; у жуда заҳарли моддадир.

Сирка кислотанинг қўрғошин билан берган бошқа тузи $(CH_3COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ *қўрғошинли сирка* номи билан медицинада қўлланилади.

Сирка кислотанинг мис тузи *(яшил-медянка)* яшил рангли бўёқ сифатида ишлатилади.

Мис (II)-ацетатнинг мис арсенит билан берган бирикмаси *париж (швейнфурт) кўки* деб аталади; у заҳарли модда бўлиб, дала, полиз ва ўрмон зараркунандаларини йўқотиш учун ишлатилади (инсектицид). Одатда бу бирикманинг суюқлиги эритмаси ёки кукуни ўсимлик устига сепилади.

Кальций ацетатдан ацетон олинади (197-бетга қаранг).

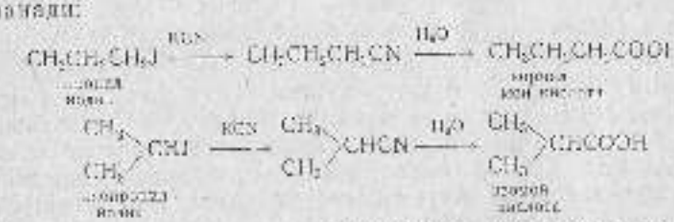
103. Пропион кислота. Пропион (пропан) кислотани n-пропил спиртни оксидлаш йўли билан олиш мумкин. Шунингдек, этил йодидга калий цианид таъсир эттириб ва ҳосил бўлган этил цианидни гидролиз қилиб ҳам пропион кислота ҳосил қилиш мумкин:

$$CH_3CH_2I + KCN \rightarrow CH_3CH_2CN + KI$$

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + NH_3$$

Пропион кислотанинг номи юнонча «протос» — биринчи ва «пион» — ёғ сўзларидан келиб чиқади; пропион кислота кислоталарининг гомологик қаторидаги кўп билан ушлаб кўрилганда ёғли калийли тузини ҳосил қиладиган биринчи кислотадир.

104. Мой кислота. Мой кислота учун тузилиш назарияси бўйича мумкин бўлган иккала изомер ҳам маълум: нормал мой кислота (бутан кислота)ва изомой кислота (метилпропан кислота). Нормал мой кислотани пропил йодиддан олиш билан унинг тузилиши исботланади: худди шунингдек, иккинчи изомернинг тузилиши уни изопропил йодиддан олиш орқали исботланади:



Нормал мой кислотанинг кальцийли тузи изомой кислотанинг кальцийли тузидан фарқ қилиб, совуқ сувда яхшироқ эрийди.

Бу кислоталарнинг аниқланиши 1850 йилда Р. Б. Марковников томонидан очилган. У 109°С да қайнайдиган бутил спиртни оксидлаганда ҳосил бўлган мой кислота билан таққослаш йўли билан мой кислотага ўхшашлигини аниқлади. Марковников бу кислотани изопропил йодиддан олиш, бу битта кислотанинг ва бу кислота олинган спиртнинг тузилишини исботлади.

Нормал мой кислота 1814 йилда Шеврель томонидан сигир ёғидан ажратиб олинган. Сигир ёғида нормал мой кислота глицерин эфири ҳолида бўлади.

Техникада мой кислота *н*-мой альдегид ёки *н*-бутанолни оксидлаб олинади. У пластмассалар ва ҳидли моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

105. Пальмитин ва стеарин кислоталар. Умумий формуласи $C_{15}H_{31}COOH$ бўлиб, тузилиши $CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$ билан ифодаланадиган пальмитин кислота ҳамда умумий формуласи $C_{17}H_{35}COOH$, тузилиш формуласи $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ бўлган стеарин кислота айрим тўйинмаган кислоталар (олеин) билан бирга ўсимлик ва ҳайвон ёғларининг асосий қисми бўлган глицерин эфири ҳолида табиатда учрайди. Стеарин ва пальмитин кислота аралашмаси *стеаринни* ҳосил қилади.

Юқори молекуляр органик кислоталарнинг тузлари *совунлар* деб аталади. Одатдаги совунлар асосан пальмитин, стеарин ва олеин кислоталарнинг натрийли тузлари аралашмасидан иборатдир.

Калийли совун мойга ўхшаш бўлиб, суюқ совун деб аталади. Кўк рангли калийли совун (лашк ўсимлиги мойидан тайёрланган совун табиий кўк рангга эга) *кўк совун* номи билан медицинада антисептик модда сифатида қўлланилади.

Юқорида кўрсатилган кислоталарнинг калийли тузлари сувда эримайди. Шунинг учун қаттиқ сувда, яъни кальций тузлари кўп бўлган сувда совун эримайдиган чўкмалар ҳосил қилади:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2NaCl$$

Совун сув таъсирида қисман гидролизланади:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

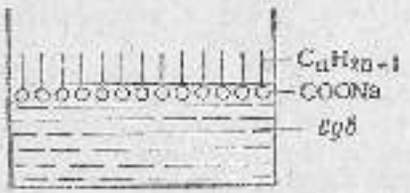
Бу совунлик спиртли эритмаси бир неча томчи фенолфталеин қўшилган сув билан суюлтирилса, қизил ранг пайдо бўлиши билан тасдиқланади.

106. Совун ва синтетик моддалар. Одатдаги совун юқори молекуляр (C_{16}–C_{18}) ёғ кислоталарнинг глицеридларга бўлган ёғларни «совунлаш» (гидролиз қилиш) йўли билан олинади. Масалан, сигир ёки ўсимлик натрий эритмаси билан қиздирилади. Гидролиз процесси, яъни эритма ҳолдаги глицерин ва ёғ кислоталарнинг натрий тузи ҳосил бўлишини тугатадиган сўнг аралашмага ош тузи қўшилади: ош тузи ёғ кислоталарнинг нат-

рийлан туэларини ажратиб чиқаради ва натижада икки қават пайдо бўлади. Совун олишдаги учун кислоталарнинг натрийли тузидан иборат бўлган юқори қатлам пастдаги ишқорли қолдиқдан (бундан глицерин ажратиб) ажратилади, совитилади, майдаланади ва қуритилади. Турли бўёқ ва ҳиди хушлайдиган қўшилганда сўнг кейда ҳолдаги совун прессланиб, хўжалик ва прокси совунларига айлантирилади.

Агар гидрофил ҳилиги учун ишқорнинг кучли эритмаси қўшилмаса ҳамда унга ош тузи қўшилмаса, совитилганда гидролиз дисперс массанинг ҳаммаси қотиб қолади. Бундай оддий ҳолдаги совунга ёғ таркибидаги ҳамма глицерин ва бошқа қўшимчалар аралашган бўлади. Икки хилларнинг ишлаш учун қўлланиладиган совунларга одатда сода ва натрий силикат қўшилади, бунда совуннинг ясси хоссасини оширади.

Совуннинг ишлаш хусусияти мураккаб физик-химиявий, аниқроси коллоид процессларга асосланган бўлиб, физик ҳодиса курсида жуда батафсил кўриб чиқилади. Биз бу ерда ювиш процессининг умумий характерини тушунтириш билан чегараланамиз. Совунлар сирт таранглигини ўзгартирувчи ҳоддалар қаторига киради: совун сувга қўшилса, сувнинг сирт таранглиги жуда камайиб кетади. Буни қуйидаги оддий тажриба орқали намойиш қилиш мумкин: кент кристаллизаторга сув солиб, унинг устини газак ёки оптик тўрт кукуни (сув ҳўлламайдиган моддалар) билан қоплайлик. Агар ишқорнинг ўрасига бир дона тоза совун эритмаси қўшсак, кукунлар қатлами бирданига ажралиб кетади. Совуннинг ҳар бир молекуласи икки қисмдан иборат: углерод занжиридан тузилган гидрофоб (сувни севмовчи) қисм ва гидрофил характерли (сувни севувчи) карбоксил (туз) группа. Совун молекулалари сув сатҳида шундай қатлам ҳосил қилишга, бунда улар ўзларидан энг кичик ясси сиртни сув устида эгаллаб қолади (56-расм).



56-расм. Совун молекулаларининг сув сатҳида жойлашиши.

Молекуланинг углеводород қисмлари орасидаги ўзаро тортишиш сув молекулалари ўртасидаги тортишишдан кам бўлгани учун суюлиш сирт таранглиги камаяди; бунн биз тиниқ кукуни ёрдамида юқоридагидек кўритишимиз мумкин.

Қийин олаш терисига эгалб, ёғ заррачаларини ишлаб чиқаш сиртни ўзига singdirib oladi. Ёғли қатлам ёғсизлик билан пайт ўтирилади. Ёғ сув билан ҳўлланмайди, шунинг учун ёғли жойларда ёғни тоза сув билан кетказиб бўлмайди. Совун билан

ювилганда совун молекуласининг углеводородли ҳисми ёғ томчилари ичига қараб жойлашади. Гидрофил характерга эга бўлган карбоксил группалари эса ёғ томчисининг сиртига қараб жойлашади. Бундай буланчалар сув билан ҳўлланади ва ёғ ҳамда унга ёпишган пайт заррачалари билан биргаликда ҳўлланиш эмульсия ҳосил қилади. Шундан учун совунли билан ювилган ажралади. Бу совунларнинг ювиш қобилиятининг механизми ҳақидаги жуда ҳозирги тушунчадир, холос. Аммо бу тушунча совун ўрнига қўлланиладиган бошқа ҳоддаларни топиш йўлини кўрсатиб берди. Ҳозирги вақтда озиқ-овқат маҳсулотларидан (ёғлардан) тайёрланмайдиган ва совуннинг айрим хоссаларига (тўлиқ ёки қаттиқ сувда эриганлиги ювиш қобилияти яхши пасаяди) эга бўлмаган кўплаб ҳоддалар маълум. Агар бир атомли спирт C_xH_{2x+1} CH_2OH ($x=12, 13, \ldots, 20$) маълум усуллар билан сульфат кислота эфирларига туширилса,

$$RCH_2OH+SO_3 \rightarrow RCH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH \rightarrow RCH_2OSO_3Na$$

одатдаги совун молекуласи каби гидрофоб радикал ва гидрофил группадан тузилган модда молекуласи ҳосил бўлади. Бундай совун шундай эритмага эгаки, у кальций ва магний тузлари билан кўпик бермайди ва осон эрувчан бўлгани учун ҳатто қаттиқ сувларда ҳам қўлланилиши мумкин.

Юқори алифатик спиртларнинг сульфатларн синтетик ювувчи моддаларнинг энг яхшиси бўлиб, саноат ва турмушда кенг қўлланилмоқда. Ҳам ашё сифатида ишлатиладиган алифатик спиртлар кашалот мойидан, кокос ёки тал мойидан олинади. Синтетик усуллар парафин углеводородларини бевосита оксидлаш, ҳосил бўлган алифатик кислоталарни қайтариб, оксосинтез усулида (138-бетга қаранг) ёки кичик молекулар олефин углеводородларни атомлий органик катализаторлар ёрдамида полимерлаб олишга асосланадир. Полимерлаш усулининг афзаллиги шундаки, бу усул билан ювиш процессининг эффективлигини оширувчи тармоқланган спиртлар олинади.

Синтетик ювувчи моддаларнинг яна муҳим бир группаси алкилсульфонатлар синфига киради. уларнинг таркибида алифатик занжир ва сульфоланган ароматик ҳалқа бор (169-бетга қаранг).

Юқорида айтиб ўтилган алкилсульфонатлар ҳам ювувчи моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади (169-бетга қаранг).

Шуни эсда тутиш керакки, ҳозир қўлланилаётган юқори сифатли ювувчи моддалар анчагина мураккаб аралашмадан або-

Ҳозирги вақтда саноатда акрилонитрил асосан усуллардан бири пропилен ва аммиакни бирлашишга металлтик оксидларга асосланади:

$$2CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 6H_2O$$

Акрилонитрил ҳудди кўпгина молекулалар синтетик материаллар олиш учун асосий мономер бўлиши сабабли, ҳажми саноатда у кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. Акрилонитрилни полимерлаш ёки бошқа айрим мономерлар билан сополимерлаш йўли билан жуда турли хил ва жуда қимматли синтетик толалар (нитрон, орлон, акрилан ва бошқалар) олинади. Акрилонитрилни бутадиен билан сополимерлаш натижасида бензин ва керосинга чидамли синтетик каучуклар олинади, бундан ташқари, спирт ва акрилонитрил асосида винилли умумий сополимер ҳам жуда мустаҳкам пластмассалар беради.

Акрил ҳамда бошқа α,β-тўйинмаган кислоталар галогенид кислоталарни бирлаштириб олиш хусусиятига эга; бунда β-галоид кислоталар ҳосил бўлади:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + HBr \rightarrow CH_2Br{-}CH_2{-}COOH$$

Демак, бирлиши Марковников қоидасига тескари қилиб боради (69-бетга қаранг). Ҳиллавий тузилиш газларнинг бири, углерод атомлари очиқ занжирдан иборат C_3H_7COOH таркибли кислоталарнинг учта изомери бўлиши мумкин:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \qquad CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}COOH \qquad CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}COOH$$

к-ислота кислота ярим кислота четирт. кислота

Буларни ҳой кислоталарга икки қўшган углерод атомидан жами водородга яқинроқ изомери, яъни ҳосил бўлиш бирикмалар деб қараш мумкин.

Шу кўра билан нормал ҳой кислоталар ва кротон кислоталарни, изоҳой кислоталар эса метакрил кислоталарга ҳосила қилиш мумкин. Бу кислоталар орасида метакрил кислота алоҳида аҳамиятга, кротон кислота эса катта назарий аҳамиятга эгадир.

Метакрил кислота (суюқланиш температураси 16°С; қайнаш температураси 161—163°С) α-оксиизомой кислотадан (бу кислота ўн саккизинчи синфда олинган, 267-бетга қаранг) сув чиқариб олишни йўли билан олинади:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}COOH \rightarrow CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOH + H_2O$$

Метакрил кислотанинг эфирлари жуда кўпгина турли-туман эфирлар ишлаб чиқаришда пластмассалар — органик шиша (плексиглас) ишлаб чиқаришда ишлатилади. Полимерланишни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

$$CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3 + CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3 + CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}COOCH_3 + \ldots \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots {-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}\ldots$$

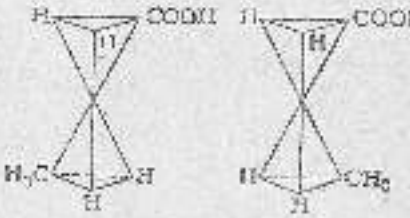
$$COOCH_3 \quad COOCH_3 \quad COOCH_3$$

Акрил ва метакрил кислота эфирларининг полимерлари кўпгина ҳайратланарли хоссаларга эга ва патентлар ҳозирги вақтда ҳосил бўлади.

Кротон кислота $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ икки изомер формада маълум. кротон кислота (суюқланиш температураси +72°С, қайнаш температураси 189°С) ва сувда паскротон кислота (суюқланиш температураси 15,5°С, қайнаш температураси 172°С). Кротон кислоталари оддий усулда олинадиган кислота $HOOC{-}COOH$ ва сирка кислота ҳосил бўлади. Иккала кротон кислота молекуласи водородни бирлаштириб, нормал ҳой кислотага $CH_3CH_2CH_2COOH$ ҳосил қилади.

Бу кислоталарнинг изомерлари молекуладаги атомларнинг бўлади. Турлича жойлашганлиги билан тушунтирилади.

103. Цис-транс-изомерия. Агар икки тетраэдр орқали бирлашган ҳой кислота молекуласидаги α-углеродни фақат жойлашишини ифодаласак, 37-расмда келтирилган моделни ҳосил қиламиз.

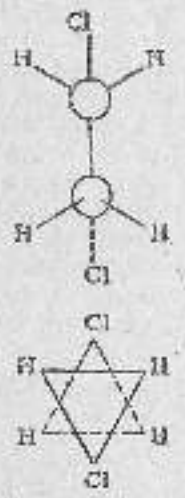


37-расм. Ой кислота молекуласидаги атомларнинг фазода жойланиши.

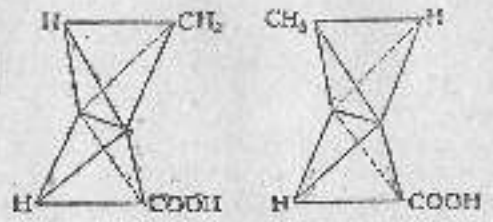
Бу моделда иккала тетраэдр марказида жойлашган (CH_2) углерод атомлари жойлашган. Ҳар тетраэдрлар марказидан бурчакларнинг чизиқ атрофида бир тетраэдрни иккинчи тетраэдр атрофида айлантирсак, фазода турлича жойлашган ҳолатларни кўришимиз мумкин. Бу ҳолатларни иккитаси 37-расмда келтирилган.

Шундай қилиб, ҳой кислотада позициянинг қотганлиги бўлиши мумкин деган фикр туғилади. Аммо барча ҳой кислотада ҳам

ва кунга ўхшаш тузилган моддаларда ҳам юқорида тушунтирилган «айланиш» изомерлар кузатилмайди. Агар оддий боғ атрофида атомларнинг эркин айланиш ҳодисаси (Вант-Гофф тахлиф қилган) ҳисобга олсак, мой кислота каби моддаларнинг «айланма» изомерияси йўқлигини осон тушунтириш мумкин. Лекин оддий боғ атрофида атомларнинг эркин айланишини ҳеч нарса тўсқинлик қилмайди, деб ҳисоблаш ярамайди. Масалан, дихлорэтан молекуласини кўриб чиқайлик (38-расм). Оддий боғ билан боғланган С—С атомлари С—С боғ атрофида айланаётганда бир-бирларига таъсир қиладиган (итарилган ёки тортишадиган) хлор ҳамда водород атомлари билан бирикади. Шунинг натижасида молекула айни шароитда энг барқарорли бўлган ҳолат («конформация»)ни эгаллайди. масалан, юқоридаги расмда кўрсатилгандек, бир хил атомлар бир-биридан узоқда жойлашади. Оддий боғ атрофида атомларнинг айланишини юқоридагидек аниқланиши қолиши оғир ва бошқа физик усуллар ёрдамида, яъникса, моддалар хоссаларини паст температурада ўрганиш натижасида тасдиқланди.



38- расм. Дихлорэтан молекуласи.



39- расм. Кротон кислоталарнинг стереоизомерияси.

Оддий боғ атрофида жойлашган атом ва группалар катта ҳажмга эга бўлгани сабабли оддий боғ атрофида эркин айлана олмай қолиши мумкин. Бундай ҳолларга, масалан, дифенил ($C_6H_5—C_6H_5$) ҳосилаларида айланма изомерлар барқарорли шаклда ажратиб олинди.

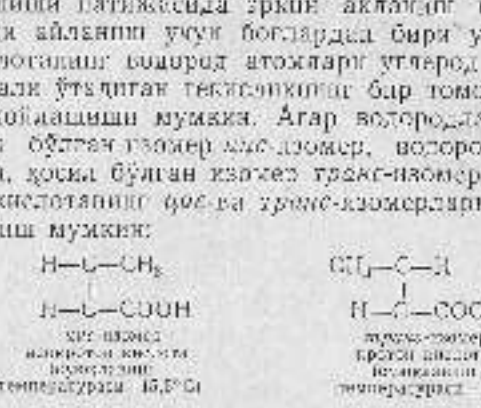
Агар иккала углерод атоми кўшбоғ орқали боғланган бўлса, бу ҳолда боғда ҳолатни кўрамиз.

Бундай ҳолатни кротон кислота молекуласида кўриб чиқайлик.

Кротон кислота олиш учун ҳар хил кислота молекуласидан икки водород атомини тортиб олиш керак; бунда углероднинг бўлган валент боғлари ўзаро бир-бирига тўғри туради. Бу ҳолат тетраэдрик моделда тетраэдрларнинг ён томонини бир-бирига

бириктириш орқали ифодаланади (39-расм). Атомларнинг бундай жойлашиши натижасида эркин айланиш мумкин бўлмай қолади, энди айланиш учун боғлардан бири узилиши керак. Кротон кислотанинг водород атомлари углерод атомлари ва қўшбоғ орқали ўтадиган текисликнинг бир томонида ёки турли томонида жойлашиши мумкин. Агар водородлар бир томонда турса, ҳосил бўлган изомер *цис*-изомер, водородлар турли томонда турса, ҳосил бўлган изомер *транс*-изомер деб аталади.

Кротон кислотанинг *цис*-ва *транс*-изомерлари схемасини қуйидагича ёзиш мумкин:



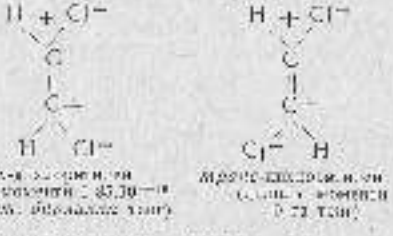
Цис-транс-изомерия учун олеин ва элаидин кислоталар ҳам мисол бўла олади (235-бетга қаранг).

Цис-транс-изомериянинг назарий жиҳатдан 1887 йилда Висликценус Вант-Гоффнинг тетраэдрик модели асосида ишлаб чиқди.

Иккала изомериянинг хамишаги хоссаларини ўрганиш уларнинг ҳар бири учун маълум конфигурацияни танлаш имкониятини беради (263-бетга қаранг).

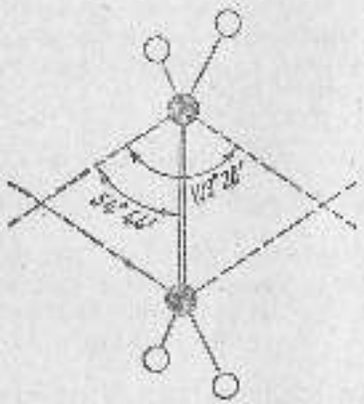
Цис- ёки *транс*-конфигурацияни кўп ҳолларда диполь момент миқдори асосида аниқлаш мумкин.

Этиленнинг 1,2-дигалоид бирикмаларининг *цис*-изомерлари диполь моментга эга бўлишлари керак; бир хил галоидли *транс*-изомерлар манфий ва мусбат зарядларнинг сўниб кетиши сабабли диполь моментга эга бўла олмайди:



бром ёки йод шиширокида қўш. урғ таъсирида айниқса тез бўлади. Углерод(II)оксид таъсирида ёки бир қатор химиявий реакциялар орқасида барқарорли этиленни қайтадан қарорсиз изомерга айлантириш мумкин.

110. Кучланиш назарияси. Углерод атомининг валент боғлари тетраэдр марказидан унинг учларига қараб йўналган бўлиб, ўзаро 109° 28′ га тенг бурчаклар ҳосил қилади. Байернинг тахминича қўшбоғ ҳосил бўлаётганда валент боғларнинг йўналиши атомлар марказини бирлаштирувчи чизиққа қараб ўзгаради.



40-расм. Углерод атомлари орасида қўшбоғнинг ҳосил бўлишида валент бурчакларининг ўзгариши.

Бунга асосланиб, валент боғларнинг ҳосил бўлишини (масалан, этилен молекуласида) тасвир учун бир текислик дастлабки валент боғлар конституцияга буклитилиб керак (40-расм). Сўнгра қолган валент боғлар орасидаги бурчак тенг иккига бўлинади. Бу бурчак 109°28′ га тенг бўлган учун қўшбоғ ҳосил бўлаётганда углерод атомлари орасидаги валент боғлар

$$\frac{109°28'}{2} = 54°44'$$

ўзгаради.

Валент боғларнинг бундай ҳолатга ҳеч қарорсиз бўлиб, аввалги барқарорлик ҳолат тетраэдрик ҳолатга ўтишга ҳаракат қилади. Бу *кучланиш* сўзи билан ифодаланади. Бошқа сўз билан айтганда, кучланиш назариясининг моҳияти шундан иборат: *органик бирикмаларнинг молекулаларида атомларнинг тетраэдрик жойлашиши энг қаттиқлик бўлиб*, атомларнинг ўзгача жойлашиши улар ихтиёрига ҳеч қарорсизлар ва тетраэдрик ҳолатга ўтишга интилади.

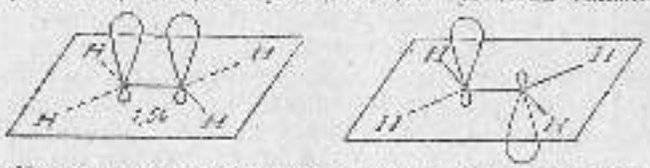
Кучланиш назарияси 1885 йилда Байер томонидан таклиф этилди. Бу назария жуда кўп муҳим ҳодисаларни умумлаштирди, тушунтирди ва олдиндан айтиб беришга имконият берди. Аммо бу назарияни асосий билан ноғурри механик тушунчага айлантириб юборишга ҳам мумкин. Шунинг учун кучланиш назариясидан фойдаланайтганда шуни эсда тутиш керакки, кимёвий кучлар Байер назариясида келтирилган механик тушунчадан бутунлай фарқ қилади.

111. Қўшбоғлар (π-боғлар)нинг электрон тузилиши. Аввал айтиб ўтилганидек, оддий гомеополяр боғларнинг тузилишини электрон назария кўпгина нуқтаи назаридан осон тушунтириш мумкин.

Оддий боғ σ-боғ деб ҳам аталади; унинг электрон булутлари ўзига хос шаклга эга. Оддий боғларнинг ўзига хос хоссалари қуйидагича: а) нисбий ҳаракатчан; б) эркин айланишнинг мавжудлиги; в) атомлар орасидаги масофа тахминан 1,52—1,54 Å; г) валент боғлар орасидаги бурчакнинг катталиги 110° га тенг.

Классик органик кимё кимёвий боғларнинг табиатини шу кўр ўрганмади, боғларнинг ўзгаришдаги механик моделини биттагина четлаштириб қолди.

Тўйинмаган углерод-углерод боғ ёки бир ёки валентлик орқали боғланган икки атомли системага деб қараймиз. Лоп шу тўйинмаслар асосида қайнаш, ёпишқоқлик изомерларининг миқдорларини тушунтириш мақсадида тетраэдрларидан тузилган тахминий мо-



41-расм. Иккита водород атоми орасида оддий ва кўшбоғли молекулани ҳосил қилишнинг электрон тузилиш схемаси.

делдар киритилди. Унга хос реакцияга киришиш хусусиятини тушунтириш учун валентлик «қарчалланади» ва «қўшимча» валентлик ҳосил бўлади деб қабул қилишга тўғри келди. Электронлар ҳақидаги дастлабки тушунчаларнинг пайдо бўлиши ва шу муносабат билан кўшбоғларни икки бир хил чизиқ ўрнига тўғри умумий электрон билан ифодалаш «қўшбоғни тушунтириш учун электрон модеслар тузиш имкониятини берди.

Ҳозирги замон физикаси кўшбоғларнинг тузилишини анча тасаввур қилиш ва тўйинмаган бирикмаларнинг қатор ўзига хос хоссаларини тушунтириш имкониятини туғдиради.

Фараз қилайлик, этан молекуласидаги иккала метил группа битталик водородни йўқотсин (41-расм). Бунда иккита «эркин» боғ пайдо бўлиши керак. Бу валентликка тўғри келадиган электронларнинг ҳаракат хусусиятлари ўзгаришини лозим. Шунингдек, молекуланинг химиявий хусусияти ва физикавий шакли чуқур ўзгаришга учрайди.

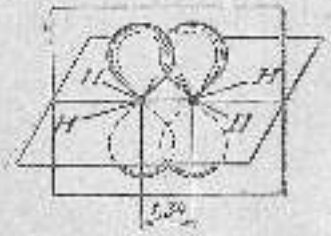
Этилен молекуласини ташкил қилган ҳамма атомлар битта текисликда жойлашган бўлиб, бу атомлар ўзаро σ-боғлар орқали боғланган; σ-боғлар ўзаро тенг бурчак (360 : 3 = 120°) ҳосил қилиб жойлашади. Икки «эркин» электрон бутун молекула текислигига перпендикуляр бўлган йўналишда ҳаракат қилувчи умумий электрон булути молекула текислигига перпендикуляр жойлашган фазовий гантелсимон шаклига ўхшаш (42-расм).

Ана шундай электронлар ўрнашган бўшлиқ бинлар π-боғлар деб аталади.

Молекуладаги π-боғнинг мавжудлиги унга қуйидаги хусусиятларни беради:

1. Атомлар ўртасида тортишиш кучаяди, натижада углерод атомлари ўртасидаги масофа 1,54 Å дан 1,34 Å гача қисқаради.

2. Молекула текисликларга перпендикуляр текисликда қўшимча кучларнинг вужудга келиши углерод атомларини бирлаштирувчи чизиқ атрофида айланишини қийинлаштиради ёки бутунлай йўқотади. Шунинг учун геометрик изомерлар (*цис-, транс-* изомерлар)нинг пайдо бўлишига имконият туғилади.



42-расм. Этилен молекуласи электрон тузилишининг схемаси.

3. Икки углерод атомининг σ ва π-боғлар системаси орқали боғланиши (қўшбоғ икки чизиқ шаклида C=C тарзда ёзилади) термодинамик нуқтаи назардан анча қарорсиздир. Шунинг учун тўйинган углеводородлар ҳатто равшан қизитилганда водородни осон ажратиб чиқаради ва олефинларга айланади.

4. Одатда химиявий реагентлар биринчи навбатда қўшбоғ билан боғланган углерод атомларига таъсир этади. Бунга сабаби шундаки, π-боғланиш ҳосил қилишда электронлар айрим хусусиятларга эга: уларнинг ҳаракатланиши жуда кучлидир, яъни ядродан, уларнинг электрон булути тегишлидан бўлган таъсир натижасида осонлик билан силжийди.

Масалан, HBr молекуласи электрон қисмларга ажралиб кетишини кўриб чиқайлик. Бунда боғловчи электронларни ўзига олиш кучи кўпроқ бўлган протон H^+ тўлиқсизланиб бирикмага таъсир этади. Протоннинг кўп билан углерод атомида яқинлашиши π-боғларнинг электрон булутини ўзгартиради. Шу углерод атоми электроманфий хоссаларга эга бўлиб қолади: кўпгина углерод атомининг электроманфийлиги эса кам бўлади (43-расм, а, б). Бу δ ва δ' билан белгиланади.

Иккинчи босқичда Br^- иони кўпинча С атомига бирикади (43-расм, в).

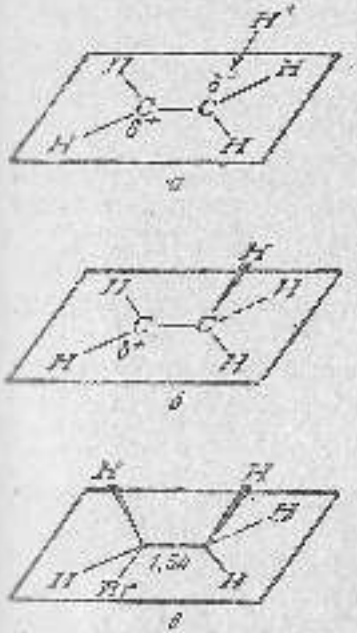
Этилен ва бошқа симметрик олефинларда иккала углерод атоми бир хил бўлиб, π-боғларнинг электрон булути симметрикдир. Симметрик бўлмаган олефинларга НВр Марьевников қоидаси бўйича бирикади: водород водороди кўп углерод атомига бориб бирикади.

Буни ҳособутилен мисолида кўриб чиқамиз. Бу олефиннинг дипол моменти 0,69 D га тенг.

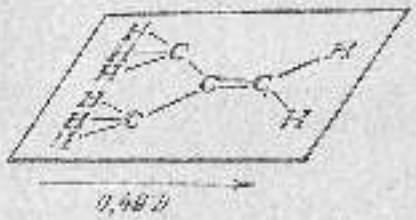
Молекуланинг қайси қисмида водородлар кўп йиғилган бўлса, ўшанга шу қисми мусбат зарядланган бўлади (44-расм). Бу эса π-боғларни ҳосил қилувчи электрон булутларнинг ўша томонга сурилганлигини кўрсатади.

Шунинг учун H^+ ва ундан сўнг Br^- осонгина нейтрал бирикиш натижасида 2-бром-2-метилпропан ҳосил бўлиши тушунтирилади (45-расм). $H(SO_4H)$, $Cl(OH)$ лар ҳам худди шундай бирикадилар.

Оксидловчилар (масалан, $KMnO_4$ ёки O_3) таъсир эттирилганда ҳам реакция биринчи галда қўшбоғ ҳисобига боради. Натижада гўёнгина бирикмалар ҳосил бўлади (46-расм).



43-расм. HBr нинг этиленга бирикиш схемаси.



44-расм. Изобутилен молекуласи тузилишининг схемаси.

ди (жараён икки этапда содир бўлади). Оксидланиш давом эттирилса, кетон группа тутган молекулалар ҳосил бўлади, улар А. Н. Попов қоидаси (184-бетга қаранг) бўйича парчаланиб кетади. Озонидлар ҳам осонлик билан парчаланади (71-бетга қаранг). Шундай қилиб, молекула қўшбоғдан бўлиниб кетади. Демак, қўшбоғ химиявий реагентлар таъсирига эгалаган молекуланинг энг кучсиз жойи экан.



45-расм. Изобутилен молекуласига HBr нинг бирикиши.

5. Углерод атомлари ўртасидаги қўшбоғ бу углеродларга бирикқан бошқа атомларнинг (H, Cl) ҳаракатчанлигини камайтиради (188-бетга қаранг).

Шундай қилиб, баъзи қўшбоғларнинг π ва σ-боғдан ҳосил бўлишини билиб олдик. Химик қўшбоғни икки бир хил чизиқ орқали белгилар экан, бу символга электронлий тушунчаларга асосланган маълум бериш лозим.

Шунингдек, қўшбоғдаги «кучланиш»нинг сабаблари ҳақидаги (224-бетга қаранг) тушунчалар ҳам углеводородларнинг хоссаларини тушунтириш учун олимларнинг биринчи уринишларидан иборат тарихий бир босқичдир.

112. Битта бир боғ ва битта қўшбоғ навбатма-навбат келган бирикмалар (конъюгатлар). Электронлар ҳақидаги тушунчалар битта бир боғ ва битта қўшбоғ навбатма-навбат келган

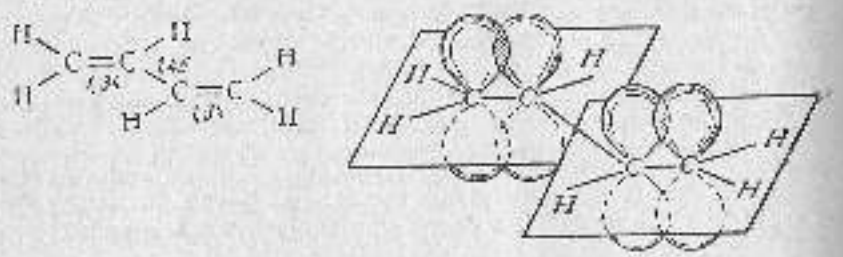
$$-C=C-C=C-C=X$$

бирикмаларнинг бир қатор хусусиятларини тушунтириш имконини беради.

Оддий бир мисол тариқасида дивинил тузилишини кўриб чиқайлик.

$$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Бу бирикманинг молекуласида кетма-кет σ ва π боғлар орқали боғланган тўрт углерод атоми бор (46-расм).



46-расм. Дивинилнинг тузилиш схемаси.

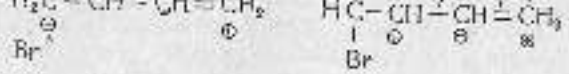
Электрон булутларнинг ўзаро таъсири иккинчи ва учинчи углерод атомлари ўртасидаги боғни кучли равишда ўзгартириб юборади. Текширишлар шуни кўрсатадики, бу боғ атомлар орасидаги масофа 1,54 Å бўлган оддий σ-боғларга ўхшамайди; дивинилда ва унинг гомологларида иккинчи ва учинчи углерод атомлари орасидаги боғнинг узунлиги 1,46 Å га тенг. Бундан ташқари, дивинилдаги ҳамма атомлар бир текисликда жойлашган.

Электронлар ҳақидаги янги фикрлар битта бир боғ ва битта қўшбоғ навбатма-навбат келган бирикмаларнинг бир қатор химиявий хоссаларини, айниқса 1,4-ҳолатга бирикиш ҳодисасининг тушунтира олди, лекин бу назарияни кўп учраб турадиган 1,2-ҳолатга бирикиш реакциясини тушунтириб бермади.

Масалан, дивинилга бром молекуласи бирикишини оламиз. Аввал айтиб ўтилганидек (46-бетга қаранг), галогенларнинг иккинчи молекуласининг парчаланишидан бошланади:

$$:\ddot{B}r: \quad \ddot{B}r: \rightarrow Br^{\ominus} + Br^{\oplus}$$

Мусбат зарядли бром атоми четдаги углерод атомларининг битта жуфтларини ва шу атомнинг электрон зичлигини оғиради; натижада бутун молекула қутбланади (ён шакилдаги стрелка билан электрон зичлигининг силжиши белгиланган):



Шундай қилиб, четдаги тўртинчи ва ўртадаги иккинчи углерод атомларида ортиқча мусбат зарядлар пайдо бўлади.

Шунинг учун бром атоми иккинчи ва тўртинчи углерод атомларига бирикиши мумкин:

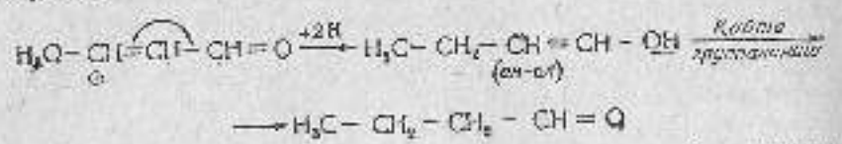


1,4-дибромбутен-2 3,4-дибромбутен-1

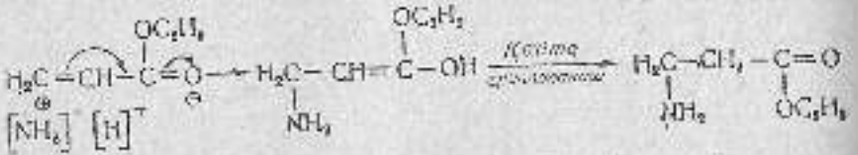
1,2 ва 1,4-ҳолатдаги бирикиш маҳсулотларининг ва улар аралашмасининг ҳосил бўлиши биринчидан, битта бир боғ ва битта қўшбоғ навбатма-навбат келган системаларни атом ва группаларга, иккинчидан бирикаётган молекулага ва учинчидан, реакциянинг шароитига боғлиқдир.

Битта бир боғ ва битта қўшбоғ навбатма-навбат келган системалар таркибида фақат углерод эмас, балки бошқа элемент атомлари, масалан, кислород, азот ҳам бўлиши мумкин. Альдегидлардан акролеин ва кротон альдегид, кислота ва унинг ҳосилаларидан акрил кислота ҳамда бу кислоталарнинг эфирлари винилуксусный конъюгатларга мисол бўла олади. Бундай системаларда кўпинча 1,4-ҳолатга бирикиш кузатилади. Ҳосил бўлган бирикиш маҳсулотларининг барқарорлиги қаторсиз бўлиб, турли хил группаларнинг учрайди.

Масалан, кротон альдегидининг қайтарилиши қуйидагича боради:



Акрил кислота эфирига аммиак молекуласининг бирикишини ҳам худди шундай тасаввур қилиш мумкин:



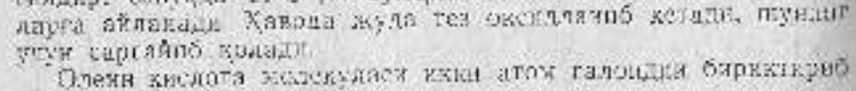
Органик химияда молекуласида битта бир бор ва битта икки, уч боғдан иборат карбонил боғланиш системалари бор кўп бирикмалар жадуал (масалан, 547-бетга қаранг). Бундай конъюгенслар алкилик ва айниқса циклик бирикмалар орасида кўп учрайди. Масалан, ароматик ва шунингдек, гетероцикллик бирикмаларнинг жуда кўп ҳосилалари шулар жумласидандир.

113. Олеин, линол ва линолен кислоталар. Олеин кислота $C_{17}H_{33}COOH$ глицеринли эфир ҳолида табиатда жуда кенг тарқалган. Унинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

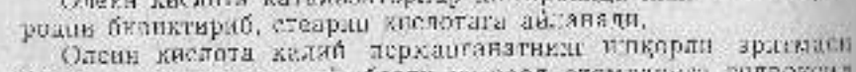
Олеин кислота рангсиз ёғсимон суюқлик бўлиб, суюқланиш температураси 14°С да суюқланадиган игнасимон кристалларга айланади. Ҳавода жуда тез оксидланиб кетади, шунинг учун сарғайиб қолади.

Олеин кислота молекуласи икки атом галоидни бириктириб олиш қобилиятига эга:

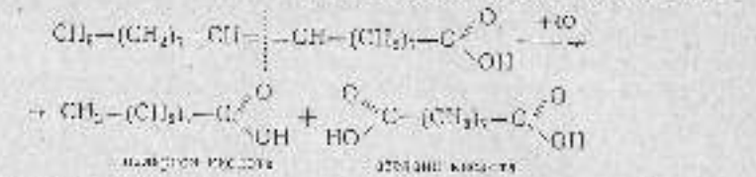


Олеин кислота катализаторлар иштирокида икки атом водородни бириктириб, стеарин кислотага айланади.

Олеин кислота калий перманганатнинг ишқорли эритмаси билан оксидланганда қўшбоғли углерод атомларига гидроксил бирикади:



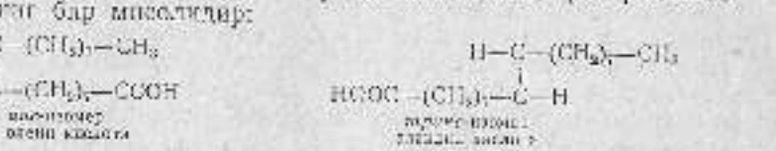
Кучли оксидланиш натижасида молекула парчаланиб кетади:



Олеин кислотани оксидлаш натижасида молекулалари тўққиз углерод атомидан тенглиги топган иккита занжирли карбон кислота ҳосил бўлиши олеин кислота тузилишини исботлайди; демак, олеин кислота молекуласида фақат нормал углерод занжири бор ҳамда қўшбоғ тўққизинчи ва ўнинчи углерод атомлари ўртасида жойлашган.

Олеин кислота оз миқдордаги нитрат кислота таъсирида қаттиқ изомер — элаидин кислотага айланади.

Олеин ва элаидин кислоталарнинг изомерлари *цис-транс*-изомерияга бир мисолдир:



Олеин кислота қўшимча маҳсулот сифатида стеарин заводларида олинади; ундан совун пишириш, пластиглар тайёрлаш, жуни йигириш олдидан ёғлаш учун фойдаланилади.

Олеин кислотага нисбатан линол кислота $C_{17}H_{31}COOH$ ва линолен кислота $C_{17}H_{29}COOH$ кўпроқ тўйинмагандир. Бу кислоталар глицерин эфир (глицерид) ҳолида учрайди; масалан, луб ва канва мойининг асосий таркиби шу кислоталар эфиридан иборат. Линол кислота молекуласида икки қўшбоғ бор. Унинг молекуласи тўрт атом водородни ёки галогенни бириктириб олиши мумкин. Линолен кислота молекуласида учта қўшбоғ бор; шунинг учун бу кислота олтита водород ёки галоид атомини бириктиради. Бу икки кислота водородни бириктириб, стеарин кислотага айланади.

114. Акрил ва метакрил кислота ҳосилаларининг полимерлари асосида олинган синтетик материаллар. Акрил, шунингдек, метакрил кислоталар органик ёки анорганик пероксидлар ҳамда кислород иштирокида осонлик билан 100°С дан пастда полимерланади. Акрил (ҳамда метакрил) кислота ва унинг ҳосилаларининг (мураккаб эфирлари, нитрилари, амидлари) полимерлари *полиакрилатлар* деб аталади. Полиакрилатлар турли-туман полимеризатлар олишга, жуда катта техник аҳамиятга эга. Акрил кислота ҳосилалари полимерлари асосида

тайёрланган пластмассалар рангсиз, шаффоф бўлиб, кўп ҳолларда ишқорлар таъсирига чидамлидир; уларнинг айримлари қаттиқ ва эластик ипсимон шаклида бўлиб, бошқалари юмшоқ, каучукка ва ҳатто ҳаётга ўхшайди.

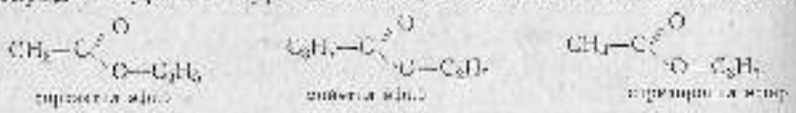
Техникада ва турмушимизда турли соҳаларида полиэтилен ойналар кенг қўлланилмоқда. Полиакрилатнинг яна бир қимматли техник хоссаси шуки, у ультрабинафша нурларни ўтказиш хусусиятига эга. Масалан, полиметилметакрилат қуёш нурининг 98% дан кўпроқ қисмини ўтказади ва бу билан силикат ойналдан устун туради. Агар ойналарнинг спектрини ультрабинафша қисмини ўтказиш қобилияти солиштирилса, полиакрил ойналарнинг устунлиги яна яққол кўринади: масалан, кварц шиша ультрабинафша нурни 100%; ўтказади, полиметилметакрилат 73,5%, кўзгу тайёрланадиган органик шиша 0,6% ўтказади.

Органик шиша кислота ишидан 10 баробар мустаҳкам ва механик қайта ишлашга чидамлидир.

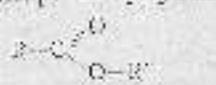
Акрил кислота полимерларидан суюқ эмульсияси (латекс типидаги) газлама, ёғоч, қоғоз, чарм ва ҳоказоларга шимдириш учун қўлланилади. Шунингдек, улардан медицинада ёпишқоқ пластирлар ишлаб чиқаришда, замшасимон материаллар, сунъий парча олишда фойдаланилади. Полиакрилатларнинг суюқ эмульсиясини металл ва ёғоч саноат тақ сифатида, резак қурилиш материалларини, шунингдек, бетонни сув ўтказмайдиган қилиш мақсадида қўшиш учун ҳамда деворларни бўяшда қўлланиладиган олиф ўрнида ишлатилади.

КАРБОН КИСЛОТАЛАРИНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ

115. Мураккаб эфирларнинг тузилиши ва олиниш усуллари. Карбон кислоталар мураккаб эфирларининг тузилиш формулаларидан кўрашиб турибдики, *карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини карбонил группадаги водородининг углеводород радикалига алмашинишидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин.*

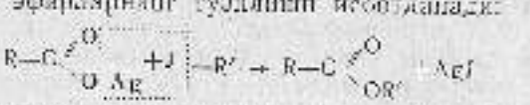


Демак, мураккаб эфирларнинг умумий формуласи:

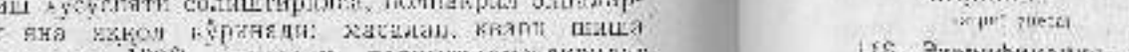


бунда R ва R' — углеводород радикаллари.

Кислота тузларига галоид алкиллар таъсир эттириб эфир олиш орқали эфирларнинг тузилиши исботланади:

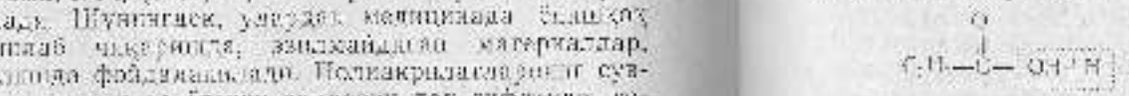


Мураккаб эфирлар тузларининг номига ўхшаб номланади: сирка кислота тузлари ацетатлар деб аталади, шу кислотанинг этил эфири этилацетат, амил эфири эса амилацетат деб аталади:

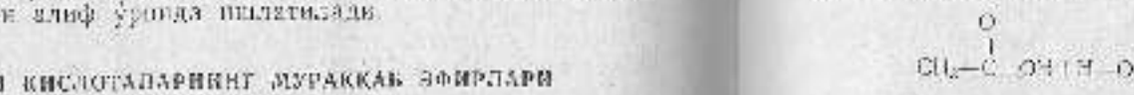


116. Этерификация. Кўпчилик мураккаб эфирлар сульфат кислота иштирокида карбон кислота билан спиртнинг бевосита таъсири натижасида осон ҳосил бўлади. Бу реакция *этерификация* реакцияси деб аталади.

Масалан, мой кислота билан этил спирт аралашмасига сульфат кислота таъсир эттириб қиздирилса, мой кислотанинг этил эфири ҳосил бўлади:



Сирка кислота ва пропил спиртдан сирка кислотанинг пропил эфири олинади:



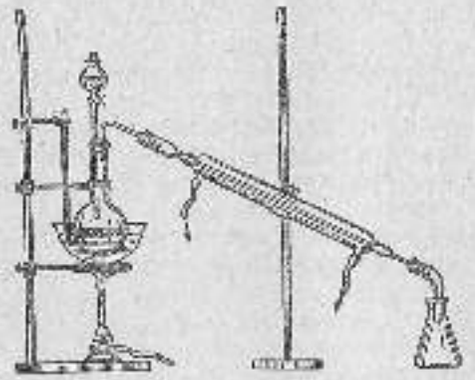
Бу реакцияда спирт молекуласидаги гидроксил группанинг водороди, кислота молекуласидан гидроксил ажралиб чиқади. Реакциядан олдинроқ бўлган бундай схемага ҳозирги вақтда бевосита тажриба орқали тасдиқланади.

Юлий (1938 йил) бензой кислота C_6H_5COOH га (озгина водород хлорид иштирокида) таркибида оғирроқ изотопдаги кислород ^{18}O бўлган этил спирт таъсир эттирди.

Реакция натижасида ҳосил бўлган сувда кислороднинг оғир изотопи топилмаган. Демак, реакция қуйидаги схема билан боради:

Бу реакцияда гидроксил спирт молекуласидан эмас, балки кислота молекуласидан ажралади.

47-расмда лабораторияда сирка кислотанинг этил эфирини олиш учун мўлжалланган асбоб кўрсатилган. Температурани тартибга солиб туриш учун мой ҳаммомига жойлаштирилган колбага 50 мл этил спирт ва 50 мл концентрланган сульфат кислота солинади ва аралашма 140° гача қиздирилади. Унга спирт ва сирка кислотанинг тенг миқдордаги аралашмаси (400 мл) эҳтиёжлик билан қўшилади. Ҳосил бўлаётган эфир ва сув бошқа идишга ҳайдаб олинади. Ҳайдаб олинган эфир таркибидаги кислота қўшилмаслиги учун ҳаво ортиқча юқа эритмаси билан, спиртни йўқотиш учун эса кальций хлорид эритмаси билан сайқалаб ювилади. Сўнгра эфир аввалгича водород сувдан ажратилади (у сувдан енгил бўлиб, сувга аралашмайди), кальций хлорид ёрдамида қуритилади ва сўнг ҳайдалади.



47-расм. Лабораторияда сирка-этил эфири олишдаги асбоб.

Сирка кислотанинг этил эфирини олишнинг бу методи 1873 йилда В. В. Марковников томонидан таклиф этилган. Шундандан, Марковников бу реакциянинг механизмини ҳам тушунтирган.

Этерификация реакцияси қайтар реакциядир, у охиригача бормайди, чунки этерификация билан бир қаторда гидролиз (*совунланиш*), яъни мураккаб эфирнинг кислота ва спиртга парчаланиш реакцияси ҳам боради.

Мувозанат температура ўзгариши билан деярли ўзгармайди, у реакцияга олинган кислота ва спиртнинг миқдори ҳамда табиатига боғлиқ бўлади.

Агар этил спирт билан сирка кислота эквимолекуляр миқдорда олинган бўлса, спирт билан кислотанинг учдан икки қисми эфирга айланганда мувозанат қарор бўлади.

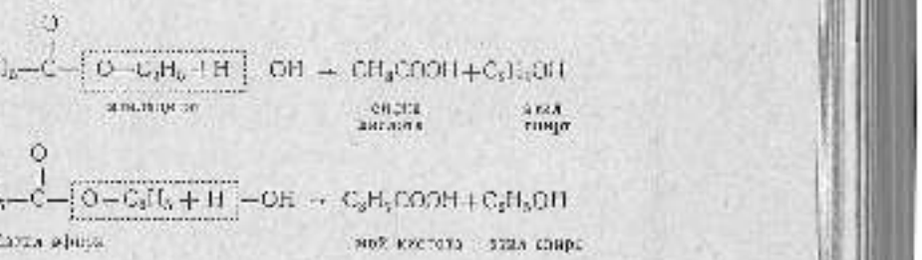
Бу ерда массалар таъсири қонунини қўллаш билан сувни боғлаш учун қўшилган сульфат кислота этерификацияланишни тезлатиши ҳамда унинг чегарасини жуда оширib юборишини осон тушуниш мумкин. Худди шундайдек, реакцияга киришаётган моддалардан бири, масалан, кислота ёки спирт кўпроқ миқдорда олинса, иккинчи компонент деярли тўла эфирга айланади.

Н. А. Меншутконинг кўрсатишича, мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиш тезлиги бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар учун турличадир. Органик кислоталарнинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлишида доимо бирламчи спиртлар иккиламчи спиртларга нисбатан тезроқ, иккиламчи спиртлар эса учламчи спиртлардан тезроқ реакцияга киришади. Масалан, агар тўрли спиртлар эквивалент миқдорда сирка кислота билан 155°С гача бир соат қиздирилса, 46—47% бирламчи спирт, 22% дан кўпроқ иккиламчи спирт, тахминан 2% учламчи спирт эфирга айланади. (Н. А. Меншуткин маълумоти.)

Кислоталарнинг хлорангидридлари ва ангидридларидан мураккаб эфирлар олишни 230 ва 251-бетлардан қаранг, амидлардан Тишченко реакцияси бўйича мураккаб эфирлар олиш 178-бетда келтирилган.

117. **Мураккаб эфирларнинг хоссалари.** Мураккаб эфирларнинг биринчи вакиллари учувчан, сувда кам эрийдиган суюқликлардир. Кўп мураккаб эфирлар жуда ёқимли ҳидга эга бўлиб, уларнинг ҳиди баъзи бир мева ҳидларини эслатади.

1. *Мураккаб эфирларнинг гидролизи (совунланиши).* Мураккаб эфирларнинг хоссаларини белгиловчи ўзига хос хусусиятлари шуки, уларда кислота ва спирт қолдиқлари кислород атоми орқали боғланганлар. Углерод занжирининг узунлиги жуда қийин, лекин мураккаб эфирлардаги кислородли боғ ҳатто сув таъсирида ҳам узилиб кетади (*гидролиз*):



Мураккаб эфирларнинг сув таъсирида спирт ва кислотага гидролизланиши жуда секин боради, лекин озгина минерал кислота қўшилса, анча тезлашади. Бунда кислота ҳеч қачон ўзгаришга учрамайди, у фақат реакциянинг тезлигини оширади, яъни катализатор бўлади. Худди шундайдек, ишқорлар ҳам совунланиш реакциясини тезлатади, лекин бунда реакция бир оз мураккаблашади. Агар ишқор олинган реакциянинг тезлашишига қўлмасдан (OH ионлари катализаторидир), ҳосил бўлаётган кислота би-

лаш реакциясига ҳам киришади, натижада туз ва спирт ҳосил бўлади:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$\overline{CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH}$$

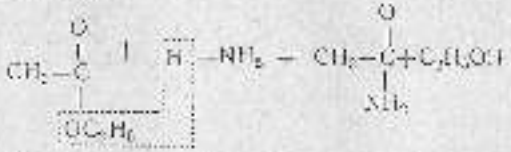
Шундай қилиб, ишқор иштирокида борадиган гидролиз қайтмас реакциядир.

2. *Мураккаб эфирларнинг алкоголиза.* Мураккаб эфирлар спиртларнинг эритмасида қиздирилса, алкоголь радикаллари ўзаро алмашиши мумкин (қайта этерификация дейилади):

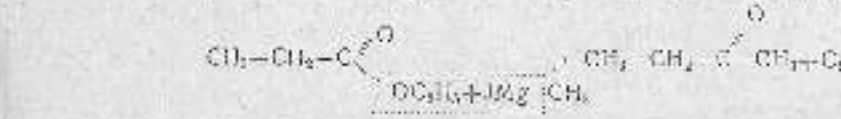
$$CH_3COOC_2H_5 + C_3H_7OH \xrightleftharpoons{\text{эфир}} CH_3COOC_3H_7 + C_2H_5OH$$

Реакция одатда ишқорлар иштирокида олиб борилади. Агар спиртдан кўп миқдорда олиб, ҳосил бўлаётган (эски қайноқоқ) мураккаб эфир қайдаб турилса, спирт радикаллари тўла алмашиши мумкин. Шу йўл билан ёғлардан ёғ (алифатик) кислоталарнинг эфирлари тайёрланади.

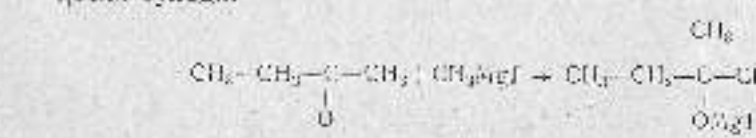
3. *Мураккаб эфирларнинг аммонолиза.* Аммиак таъсирида кўпинча, ҳатто совуқда ҳам мураккаб эфирлар парчаланиб, амидлар ҳосил қилади:

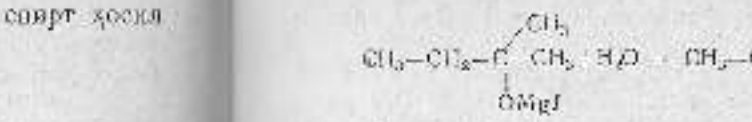


4. *Мураккаб эфирларга магний органик бирикмалар таъсир эттирилса,* кетон ва учламчи спиртлар ҳосил бўлади:



Агар реакция кам миқдорлари магний-органик бирикма билан совуқда олиб борилса, реакциядан кетон ҳосил бўлиши бошқинча тўхтатиш мумкин. Магний-органик бирикма етарли миқдорда бўлса, кетон реакцияга киришиб кетади ва учламчи спирт ҳосил бўлади:





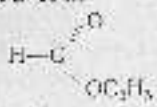
5. *Мураккаб эфирларнинг қайтарилиши* натижасида молекуласида шу мураккаб эфирни ҳосил қилган кислотадаги углерод атоми сонига тенг углерод атомли бир спирт ҳосил бўлади:

$$C_3H_{31}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow{+2H} C_{31}H_{63}-CH_2OH + C_2H_5OH$$

Реакция мураккаб эфирнинг спиртдаги (этил ёки бутил спиртлари) эритмасига натрий кетали тезда эритилиб билан олиб борилади. Кейинги вақтларда бундай қайтарилиш реакциялари *кенет никель катализатори* деб аталадиган катализатор (бу катализатор никелнинг алюминий билан ҳосил қилган қотишмасини ишқор эритмаси билан ишлаб тайёрланади *Реней катализатори* деб ҳам аталади) иштирокида босим остида водород гази билан олиб борилмоқда.

118. Карбон кислоталар мураккаб эфирларининг айрим вакиллари. Кўпчилик мураккаб эфирларнинг хушбўй мева ҳидига эга эканлиги юқорида айтиб ўтилган эди.

Чумоли кислота эфирлари. Чумоли кислотанинг этил эфири 54°С да қайнайди; ром ҳидига эга.



Сирка кислота эфирлари. Сирка кислотанинг этил эфири (ёки этилацетат хушбўй ҳидга эга бўлган суюқликлар, 77°С да қайнайди, сувда ёмон эрийди. Реагент ва эритувчи сифатида кенг қўлланилади. Юқорида айтиб ўтилганидек, этилацетат алюминий алкоголят иштирокида сирка альдегидидан олинади (Тищенко реакцияси).

Сирка кислотанинг изоамил эфири, кетоа изоамилацетат $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_5H_{11}$ 139°С да қайнайди. У нок ҳидига эга. Лаклар тайёрлаш учун эритувчи сифатида кўп миқдорларда қўлланилади.

Мой кислота эфирлари. Мой кислотанинг этил эфири $C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5$ 121°С да қайнайди, у ўрик ҳидига эга. Мой кислотанинг бутил эфиридан $C_3H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_4H_9$ ананас ҳиди келади.

Изовалериан кислота ва кок кас спиртдан олинган эфирдан озроқ ҳиди келади.

Юқорида айтиб ўтилган мураккаб эфирлар сунъий мева эссенцияларини тайёрлашда қўлланилади. Сунъий эссенциялардан кондитер ва ароматик моллар, мева сувлари ишлаб чиқаришда кенг фойдаланилади.

119. Мумлар. Мумлар асосан юқори молекуляр кислота билан бир атомли юқори молекуляр спиртларнинг мураккаб эфирларидан ташкил топган. Улардан ташқари мумлар таркибида эркин ҳолдаги юқори молекуляр кислота, спирт ҳамда углеводородлар бўлиши мумкин. Асалари мўми асосан пальмитин кислотанинг мирацил эфири $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ дан иборат; мум унинг таркибида 10—14% церотин кислота $C_{25}H_{51}COOH$ ва 12—17% углеводород бўлади.

Цетин анча қаттиқ модда бўлиб, капалаклнинг жалла суюқлиги майсимон суюқликдан олинади; у асосан пальмитин кислотанинг цетил эфири $C_{15}H_{31}C\overset{O}{\underset{OC_{16}H_{33}}{<}}$ дан иборат.

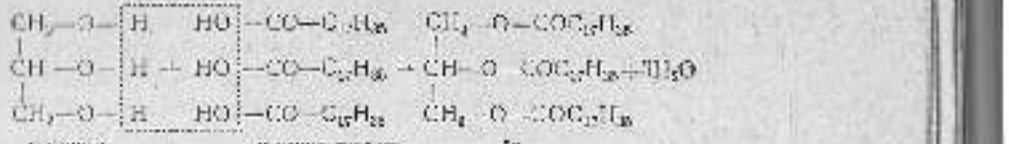
120. Ёғлар. Ёғлар ҳайвон организми ва ўсимликларда кўп учрайди. Олдин айтиб ўтганимиздек, улар уч атомли спирт — глицериннинг юқори кислоталарининг, асосан, стеарин, пальмитин, олеин, линол ва линолен кислоталарининг мураккаб эфирларидир. Ёғларнинг тузилиши уларни глицерин ва кислоталарга парчалаш ҳамда ҳосил бўлган глицерин ва кислоталар қайсидан ёғ синтез қилиш билан тасдиқланган.

Ёғларнинг тузилиши XIX аср бошларида Шеврель томонидан аниқланган. У ҳайвон ва ўсимлик ёғини ишқор билан эритилганда ҳосил бўлган маҳсулотлар миқдорий реакцияга киришган ёғ эритилган ҳамма- сининг 5% ини ташкил этишини аниқлади. Бунда углероднинг сероблик ўзгармайди, кислород ва водороднинг сероблик бу элементларнинг суздаги нисбати каби нисбатда ортади. Бундан Шеврель ёғлар гидролизланганда ўзига сувни бирикгириб олади деган хулосага келади.

Шеврель ёғларни парчалаб, учта кислота олди: тиниқ қаттиқ (стеарин ва картаран) кислота ҳамда битта сезик ёғсимон (кислота олди.

Баъзи бир ёғларда (масалан, пиёз, пилтакунгут ёғи) Шеврель кўрсатган уч кислотадан бошқа кислоталарни ҳам топди: масалан, к-нок кислота, калрда кислоталар олди. Шеврелнинг маълумоти систематик эмас, у ўзи ажратган кислота билан XIX аср ўртасларида топилган кислоталар аралашмасидан иборат бўлиб чиқди.

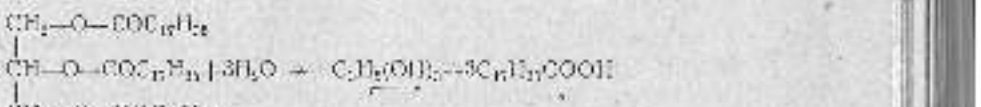
Ёғларни биринчи марта Бертло (1854) синтез қилган. У глицелин билан кислота аралашмасини анча юқори температурада қиздирди:



Стеарин кислота глицериди тристеарин, пальмитин кислота глицериди эса трипальмитин деб аталади. Тристеарин ва трипальмитин қаттиқ моддалардир. Триолеин, яъни олеин кислота глицериди — 4° да қотадиган суюқликдир. Линол ва линолен кислота глицеридлари ҳам суюқ моддалардир. Олдинги уч модда турли пропорцияларда қаттиқ ёғнинг асосий қисмини ташкил этади. Ёғда тристеарин ва тripальмитин қанчалик кўп бўлса, у шунчалик қаттиқ бўлади (сигир ва қўй ёғлари). Юпқок ёғларда (ўрдак ва чўчқа ёғларида) триолеиннинг миқдори кўпдир.

Ёғлар озиқ модда сифатида катта аҳамиятга эга. Улар иссиқлик бериш хусусияти жиҳатидан озиқ моддалар қаторида биринчи ўринни эгаллайди. 1 грамм ёғ ёнганда, 9300 кал иссиқлик беради. Ёғлар техникада ҳам катта аҳамиятга эга. Улар стеарин, совун ва глицерин олиш учун хом ашёдир.

121. Ёғларнинг парчаланиши. Техникада ёғларни қайта ишлаш асосан уларнинг совунланишидан, яъни уларнинг кислота ва глицеринга парчаланишидан иборат:



Бу процесс одатда турли катализаторлар иштирокида олиб борилади. Катализатор сифатида баъзи металларнинг оксидлари (оҳак, магнезия, рух оксиди) ёки махсус тайёрланган органик бирикмалар қўлланилади. Бундай катализаторлардан бўлган «Петров контакти» кенг кўламда ишлатилади. «Петров контакти» нефтнинг айрим фракцияларини сульфат кислота билан ишлаш йўли билан тайёрланади.

Петров контакти қуюқ ва тиниқ суюқлик бўлиб, тўқ сариқ рангдан қўнғир ранггача бўлиши мумкин. Унинг таркибида 40% ва нефтни сульфокислоталар, 15 % га яқинли жой, озгина эркин сульфат кислота ва сув бор. Петров контакти ёғларни эмульсияга айлантиради, натижада ёғларнинг гидролизловчи суюқлик таъсир этадиган сатҳи ошади, бу реакцияни тезлатади.

Ҳайвон организмидаги ёғлар махсус ферментлар — *липазалар* таъсирида парчаланади. Липазани ошқозон остидаги безлар ишлаб чиқаради. Липаза ошқозонда, ичакда, қонда ва ҳужайрада

бўлади. Липаза таъсирида ёғлар иссиқда глицерин ва кислоталарга парчаланади, буларни организм ўз ёғларига айлантиради.

Липаза кўп ўсимлик уруғида учрайди. Айниқса канакунжут уруғи липазага бойдир. Ундан техникада стеарин парчалаш учун фойдаланилади.

Ёғ 10° билан 40° ўртасида парчаланади, бунда ёғ миқдорини ошириш керак.

Ёғ олдин сув билан ҳаво пуфлаш орқали аралаштирилади. Сўнгра унга канакунжут уруғидан олинган экстракт қўшилади. Липазани активлаштириш учун озроқ хлорид кислота ҳам қўшилади. Тахминан икки сутка давомида ёғ бутунлай парчаланади.

Липаза фақат ёғларгинаэмас, балки деярли ҳамма мураккаб эфирларни ҳам парчалай олади.

122. Стеарин ишлаб чиқариш ва совун пишириш. Стеарин ишлаб чиқаришда хом ашё сифатида қаттиқ ёғлар қўлланилади. Уларни сульфат кислота иштирокида гидролиз қилиб, асосан стеарин, пальмитин ва олеин кислоталар олинади. Сув буғи билан қайноқ тозаланган кислота дағал материалдан ясалган салфеткаларга ўраб, гидравлик прессга жойланади. Босим остида суюқ олеин кислота сиқиб чиқарилади, стеарин кислота билан пальмитин кислота салфеткада қолади. Олинган масса стеарин деб аталади.

Олеин кислота совун тайёрлашда ишлатилади.

Совун саноатида совунланиш реакциялари олиб борилади. Бунда ёғлар глицерин ва совунга, яъни юқори молекулали кислоталарнинг натрий ва калийли тузига парчаланади:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-COC_{17}H_{35} \end{array} + 3NaOH \rightarrow \underset{\text{глицерин}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\underset{\text{совун}}{C_{17}H_{35}COONa}$$

тристеарин

Совун пишириш учун турли ёғлар қўлланилади: қаттиқ ёғ, пахта мойи, пахта мойи ва бошқалар. Совун пиширишда стеарин ишлаб чиқаришда олинадиган олеин кислотанинг аҳамияти катталир.

Йирик заводларда совун бошқа усул билан пиширилади. Аввал ёғ глицерин ва кислотага парчаланади, сўнгра кислота сода билан ишланади:

$$2C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2C_{17}H_{35}COONa + H_2O + CO_2$$

Бу усул жуда соза глицерин олиш ҳамда қиммат ўювчи натрийни арзон сода билан алмаштириш имкониятини беради.

123. Ўсимлик мойлари. Ўсимлик ёғлари *мойлар* деб аталади. улар қаттиқ ва суюқ бўлиши мумкин. Қаттиқ мойлар (пальма, кокос мойи) таркибида кўп миқдорда тристеарин ва тripальмитин бўлади. Суюқ мойлар асосан тўйинмаган кислота — олеин, линол ва линолен кислота глицеридларидан иборатдир. Ҳавода ўзгаришга қараб, суюқ мойлар қурийдиган, чала қурийдиган ва қуримайдиган мойларга бўлинади.

Қуримайдиган мойлар (зайтун ва бодом мойи) асосан триолеиндан иборат бўлади. Сақланганда, айниқса, ёруғда улар ачиқ мазага эга бўлиб қолади. Бунда мой микроорганизмлар таъсирида глицерин ҳамда тўйинган ва тўйинмаган кислоталарга парчаланади. Тўйинмаган кислоталар оксидланиб, молекуласида кам углерод атоми бўлган альдегид ва кислоталарга парчаланади. Тўйинган кислоталар микроорганизмлар таъсирида кетонларга айланади. Бу кетонларнинг ҳидлари, масалан, метилгептилкетонга қўлланса хушбўй ҳидга эга. Кислоталарнинг парчаланиши β-оксидланиш схемаси бўйича боради, яъни карбоксил группага нисбатан β-ҳолатда бўлган углерод оксидланади, масалан:

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{\beta}{CH_2}-CH_2-COOH \xrightarrow{-O_2}$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_2-\underset{\text{четланмаган}}{[COOH]} \xrightarrow{CO_2} CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_3$$

Қурийдиган мойлар (зигир мойи, канопа уруғи мойи) асосан линол ва линолен кислота глицеридларидан иборат. Бу мойларнинг характерли хусусиятга шуки, улар ёруғлик ва ҳаво таъсирида айниқса юпқа ҳолат ҳолида қотади. Бунда қаттиқ эластик пардалар ҳосил бўлади. Қуриётганда мой кислород билан бирикади, бунда температура шунчалик ошиб кетадики, мой билан ҳўлланган латта ўз-ўзидан ёниб кетиши мумкин. Қуригандан кейинги оғирлиги ўртача 11—18% ошади. Оксидланган ва полимерланган зигир мойи *линоксин* деб аталади. Бу қўнғир рангли қуюқ эластик массадир.

Линоксин линолеум, линкруст, клеёнка ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Чала қурийдиган мойлар (кунгабоқар, пахта мойи) қурийдиган мойлардан фарқ қилиб, уларнинг таркибида линолен кислота кам бўлади. қуримайдиган мойлардан фарқ қилиб, уларнинг таркибида линол кислота кўп бўлади.

Баъзи ёғ ва мойларнинг тахминий таркиби 11-жадвалда келтирилган.

Ёғ ёки мойларнинг тўйинмаганлик даражаси маълум миқдордаги модданинг бириктира оладиган бром ёки йод миқдори

11-жадвал

Баъзи ёғ ва мойларнинг таркиби

Номи	Таркиби, % ҳисобида			
	тўйинган ва тўйинмаган кислоталар қолдиғи	триолеин	тристеарин	бошқа глицеридлар
Мол ёғи	75	25	0	0
Сигнет (зарюқ мой кислота глицериди бор)	53	39	0	8
Ҳайвон мойи	25	70	5	0
Пахта мойи	25	25	47	3
Кунгабоқар мойи	3,5	35	58	2,5
Зайтун мойи	3	18	30	44
Пальма мойи	0	15	70	15

билан аниқланади. Амалда йод кўпроқ қўлланилади. Лекин йодга қўйиб ҳисобга биринчи кейин бўлгани учун реакция махсус шароитда — сулемаларнинг спиртли эритмасида олиб борилади. Тўйинмаганлик даражаси *йод сони*, яъни 100 *г* ёғ бириктирган йодлар грамм сони билан ифодаланади. Демак, ёғ ёки мойда тўйинмаган глицеридлар қанча кўп бўлса, йод сони шунча юқори бўлади.

Баъзи ёғ ва мойларнинг йод сонини келтирамиз:

Мол ёғи 35—38	Кунгабоқар мойи 123—136
Чўчқа ёғи 48—61	Пахта мойи 145—165
Зайтун мойи 77—91	Зигир мойи 175—201
Пахта мойи 101—115	

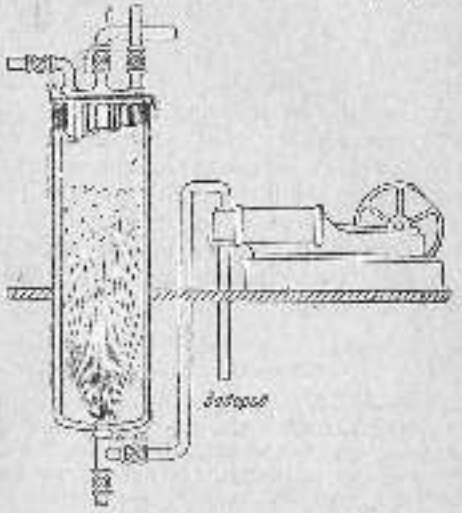
Қурийдиган мойлар тез қурийдиган ерда ҳосил қиладиган қуюқ суюқлик — *олиф* тайёрлаш учун кўп миқдорда ишлатилади. Олиф тайёрлаш учун зигир мойи *оксидловчилар* деб аталадиган катализаторлар қатнашида қиздирилади. Катализатор сифатида баъзи бир кислоталарнинг марганец, кўрғошин ёки кобальт тузлари қўлланилади. Оксидловчи тайёрлашнинг бир усулида зигир мойи, нафтель ёки нефть кислоталари маълум миқдорлари сурик Pb_3O_4, марганец (IV)-оксид MnO_2 ёки кобальт ацетат $(CH_3COO)_2Co$ билан қиздирилади. Одатда оксидловчи нефть мойларида эритилган бўлади.

Олиф тайёрлаш процессининг моҳияти мойнинг оксидланиши ва полимерланишидадир. Айрим ҳолларда оксидловчи қўшилмасдан аввал қиздирилган мойга ҳаво юборилади. Бунда ҳаво кислороди глицеридларни оксидлайди. Олиф мойи бўёқлар, лаклар тайёрлашда ва типографияда қўлланилади. Яхши сифатли олиф 4—6 соат давомида қуритилади.

Типографияда ишлатиладиган олиф оксидловчилар қўшилмасдан ва карбонат ангидрид гази атмосферасида (яъни кислородсиз атмосферада) тайёрланади.

124. Ёғларни гидрогенлаш. Усимликдан олинган суюқ мойлар таркибида асосан олеин, линол ва линоленит кислота глицеридлари бўлиб, тристеарин жуда оз миқдорда бўлади.

Усимликлардан олинган суюқ мойларни техникада ва озиқ-овқат учун ишлатиш мумкин бўлган қаттиқ ёғларга айлантириш масаласи химикларни узоқ вақтлардан бери қизиқтириб келди. Бу масала XX аср бошларида ҳал қилинди ва ҳозирги вақтда ўсимлик мойларини (ҳамда ҳайвонлар)* қаттиқ ёғларга айлантириш бутун бир саноат тармоғини ташкил этади. Ёғларни гидрогенлаш деб аталадиган бу процессининг моҳияти шундаки, водород бириктириш йўли билан тўйинмаган кислоталарнинг суюқ глицеридларини тўйинган кислоталарнинг қаттиқ глицеридларига айлантиришдир.



48-расм. Ёғларни гидрогенлаш аппарати

Водород босим остида ва айрим катализаторлар (одатда майда-сочилган никель) иштирокида осон бирикади. Ёғларни гидрогенлаш учун автоклавдаги қиздирилган мойга катализатор қўшилади ва суспензия ҳосил бўлгунгача сўнг ундан водород ўтказилади (48-расм). Ҳосил бўлган маҳсулот иссиқлигича босим остида дилтлида фильтрланиб, катализатордан ажратиб олинади ва бочкаларга солиб қўйилади, совигандан сўнг у қотиб ҳалади. Бу маҳсулот *саломас* деб аталади.

Ёғларни гидрогенлашнинг техникавий усулини биринчи марта С. А. Фокин кашф қилган (1865—1917).

Ўсимлик мойларининг айрим сортларидан озиқатга ишлатиш мумкин бўлган қаттиқ ёғлар олинади. Улар ўсимлик мойлари ва сут билан аралаштирилиб, маргарин номи билан сотилади. Қаттиқ ёғ, ўсимлик мойлари ва сут махсус заводларда аралаштирилади, бунда аралашма эмульсияга айланади.

* Парҳез — диетик ҳайвонларнинг эритилган ёғи. (Таҳр.)

123. Синтетик алифатик кислоталар. Совун ишлаб чиқаришда ишлатиладиган оддий ёғлар ўрнига бошқа хомашёларни қўллаш мақсадида саноатда парафиндан олинадиган углеводородлар оксидланиб карбон кислоталар олиш усули ишлаб чиқилган. Қаттиқ парафин $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ таркибга эга бўлган тўйинган углеводородлардан иборат (*n* 15 дан 35 гача). Оксидлаш 100—120°С да ҳаво ёрдамида олиб борилади. Катализатор сифатида кўпинча калий перманганат қўлланилади. Бундай шароитда углерод занжири узилади ва оксидларга CH_3 группалар карбоксилгача оксидланади. Навбатдаги жиҳатдан эса бир кетган жойдан узилиши мумкин, шунинг учун оксидланиш вақтида ҳамма вақт тўқсон кислотадан тортиб, $CH_3(CH_2)_{36}-$ $-COOH$ гача кислоталарнинг ҳаммаси ҳосил бўлади. Амалда $-COOH$ гача кислоталарнинг ҳаммаси ҳосил бўлади. Амалда оксидлаш учун шундай шароит танлаб олинадики, бунда совун тайёрлаш учун керак бўладиган кислоталар (углерод атомларининг сони 10 дан 20 гача) кўпроқ ҳосил қилинади.

Бунда борадиган асосий реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$CH_3-(CH_2)_n-(CH_2)_m-CH_2-CH_3+O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_n-COOH+CH_3-(CH_2)_m-COOH+H_2O$$

Оксидланиш суюқлантирилган парафин билан тўлдирилган вертикал колонналарда олиб борилади. Колонналарнинг пастидан суюқлантирилган парафин эритма ҳаво юборилади, колонналарнинг юқори қисмига эса оқимда реакция эритма-озиқа перманганат кўшиб турилади. Кўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишини олдини олиш учун 40% парафин оксидланганда сўнг жараён тўхатилади. Қисқа молекулали кислоталар (сирка ва бошқа кислоталар) сув билан ювиб юборилгандан сўнг реакция маҳсулотига ишқор қўшилади. Бунда алифатик кислоталарнинг тузлари эритмага ўтади ва реакцияга киришмай қолган парафинлар ажралади. Сульфат кислота қўшилганда эса алифатик кислоталар ажралишмаси ҳосил бўлади. Бу аралашма вакуумда ҳайдаш йўли билан ажратилади.

Синтетик алифатик кислоталар совун тайёрлашда ўсимлик ва ҳайвонлардан олинган мойларнинг ўрнини босади. Улар бир-биридан фақат углерод атомларининг сони билан фарқланадилар. Табиий кислоталарда доимо молекуладаги углерод атомларининг сони жуфт бўлади, синтетик кислоталарда эса молекуласида тоқ ва жуфт углерод атомига эга бўлган кислоталар тахминан тенг миқдорда аралашган бўлади.

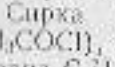
КИСЛОТА ХЛОРАНГИДРИДЛАРИ

125. Кислота хлорангидридларининг тузилиши ва олиниши. Спиртлардаги гидроксил группа галогенга алмашган ҳосила, галоид ангидридлар ҳосил бўлади. 125-бет. Худди оддий, карбоксил



группадаги гидроксил ҳам галогенга алмаштирилиши мумкин. Натижада кислота галоид ангидридлари ҳосил бўлади. Булар орасида хлорангидридлар катта аҳамиятга эга. Шундай қилиб, *карбон кислота хлорангидридлари* кислота гидроксилининг хлор атомининг ўрнини олиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот деб ҳараш мумкин.

Сирка кислота хлорангидриди (баъзан ацетилхлорид CH_3COCl), пропион кислота хлорангидридлари (баъзан пропионил хлорид C_2H_5COCl) хлорангидридларга мисол бўла олади. Бир асосли кислота хлорангидридларининг тузилишини қуйидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин:

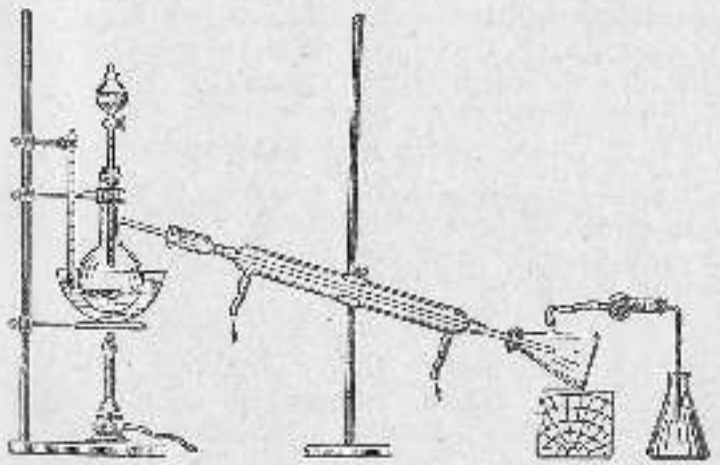


Хлорангидридлар карбон кислоталарга фосфор (V)-хлорид ёки фосфор (III)-хлорид таъсир эттириш билан олинади:

$$3CH_3CO-OH+PCl_3 \rightarrow 3CH_3CO-Cl+H_3PO_3$$

сирка кислота — эритма — фосфат кислота

49-расмда ацетил хлоридни лабораторияда олиш учун қўлланиладиган асбоб кўрсатилган. Вюрц колбасига 30 *г* суюқ сирка кислота солинади. Колба пробкасига ўрнатилган томчилатма воронкага 40 *г* фосфор (III)-хлорид солинади. Колба сув ҳаммомига жойланади ва совитгичга уланади. Совитгичнинг иккинчи



49-расм. Ацетил хлоридни олиш асбоби.

учига этилат хлорид қисмлашган идиш қўйилади. Сув билан совитилаётган колбадаги сирка кислота устига фосфор (III)-хлорид томчилаб қўшилади. Сўнгра сув ҳаммоми иситилади ва ҳосил бўлган этилат хлорид (қайнаш температураси 55°С) йиғгич склянкага ҳайдаб олинади.

Этилат хлориднинг ҳаводаги нам билан реакцияга киришишидан сақлаш учун у йиғилаётган пицца склянкасининг ён шохчасига кальций хлорид тўлдирилган найча кийгизиб қўйилади.

127. Кислота хлорангидридларининг хоссалари. Кичик углеродли хлорангидридлар сувда оғир суюқ моддалар бўлиб, уларнинг буғлари ўткир ҳидга эга ва кўз ҳамда бурунчиғ шиллиқ пардаларига таъсир қилади.

Хлорангидридларнинг энг асосий хусусияти шундаки, улардаги хлор жуда активдир. Масалан, хлорангидридлар ҳатто совуқ сув таъсирида ҳам жуда тез парчаланиб кетади. Бунда кислота ва водород хлорид ҳосил бўлади:

$$CH_3CO-\boxed{Cl}+H_2-OH \rightarrow CH_3COOH+HCl$$

Осон қайнайдиган хлорангидридлар ҳавода тутайди. Уларнинг буғлари юқоридаги тенглама бўйича ҳаводаги нам билан реакцияга киришиб, органик кислота ва водород хлориднинг иборат туман ҳосил қилади.

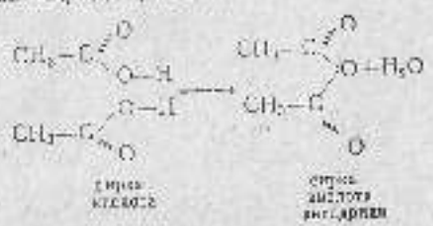
Катта молекулали кислота хлорангидридлари сув билан секин реакцияга киришади.

Хлорангидридларнинг спиртга таъсири натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:

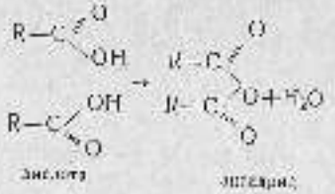
$$CH_3CO-\boxed{Cl}+H-O-C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{этилацетат}}{CH_3CO-O-C_2H_5}+HCl$$

КИСЛОТА АНГИДРИДЛАРИ

128. Кислота ангидридларининг тузилиши ва олиниши. Икки молекула карбон кислотанинг гидроксил группасидан бир молекула сув чиқариб ҳосил бўлган моддалар кислота ангидридлари деб аталади:



Бу тенглама умумий ҳолда қуйидагича ёзилади:



Бу реакция кислота буғларини айрим катализаторлар устидан ўтказиш йўли билан амалга оширилади.

Хлорангидридларга кислоталарнинг натрийли тузини таъсир эттириб ангидрид олиш усули уларнинг тузилишини тасдиқлайди, масалан:

$$\underset{\text{натрий этилат}}{CH_3CO-O-Na}+\underset{\text{ацетил хлорид}}{Cl-C-COCH_3} \rightarrow \underset{\text{Зирка кислота ангидриди}}{\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}}O+NaCl$$

Шу реакция ёрдамида Жерар 1852 йилда биринчи марта бир асосли кислота ангидридларини олди.

129. Кислота ангидридларининг хоссалари. Кислота ангидридларининг қуйи вакиллари сувда эримайдиган суюқ моддалар бўлиб, ўткир ҳидга эга.

Ангидридлар химиявий хоссалари жиҳатидан хлорангидридларга ўхшайди. Ammo ангидридлар хлорангидридларга нисбатан сув билан анча секин реакцияга киришади. Масалан, ангидридлар сув билан фақат қиздирилгандагина тез парчаланади:

$$\underset{\text{сирка ангидриди}}{(CH_3CO)_2O}+H_2O \rightarrow \underset{\text{сирка кислота}}{2CH_3COOH}$$

Ишқорлар билан реакция янада тез боради:

$$(CH_3CO)_2O+2NaOH \rightarrow 2CH_3COONa+H_2O$$

Ангидридлар спиртлар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади:

$$(CH_3CO)_2O+C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5+CH_3COOH$$

Сирка ангидрид сувдан оғир суюқлик бўлиб, 140°С да қайнайди. Саноат ишлаб чиқаришда кўп миқдорда қўлланилади.

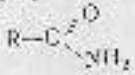
Чумоли кислота ангидриди маълум эмас, у ҳосил бўлиши билан CO ва H_2O га парчаланиб кетади.

КИСЛОТА АМИДЛАРИ

130. Кислота амидларининг тузилиши ва олиниши. *Кислоталар гидроксил группасининг аминогруппа NH_2 га алмашинуви натижасида ҳосил бўлган моддалар кислота амидлари деб аталади.*

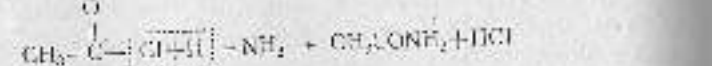
$H—CO—NH_2$	чумоли кислота амиди (формамид)
$H—CO—N(CH_3)_2$	диметилформамид
$CH_3—CO—NH_2$	сирка кислота амиди (ацетамид)
$C_2H_5—CO—NH_2$	пропион кислота амиди
$C_6H_5—CO—NH_2$	уэй кислота амиди

Кислота амидларининг умумий формуласи қуйидагичадир:

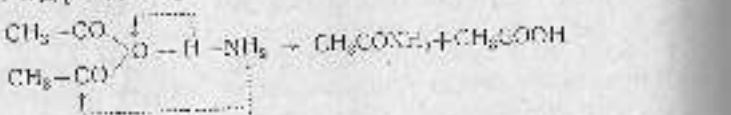


Кислоталарнинг турли ҳосилаларига аммиак таъсир эттириш билан кислота амидларини ҳосил қилиш мумкин:

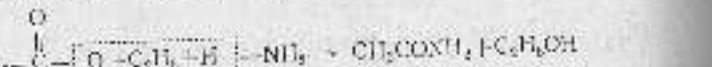
а) хлорангидридлар



б) ангидридлар



в) мураккаб эфирлар



Кислота амидларини карбон кислоталарнинг аммоний тузларини қиздириш йўли билан олиш мумкин:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3CONH_2+H_2O$$

Шунингдек, кислота нитрилларини гидролиз қилиш билан ҳам ҳосил қилиш мумкин:

$$C_2H_5—C\equiv N+H_2O \rightarrow C_2H_5—CO—NH_2$$

131. Кислота амидларининг хоссалари. Кислота амидлари орасида чумоли кислота амиди суюқ бўлиб, қолган амидлар кристалл моддалардир. Аммиакдан фарқ қилиб, амидлар деярли асос хоссасига эга эмас. Улар фақат кучли кислоталар билан

тузлар ҳосил қилади (масалан, $CH_3CONH_2 \cdot HCl$), лекин бу тузлар сув таъсирида осон парчаланиб кетади. Кислота амидларидаги аминогруппанинг водород металларга алмашиш хоссасига эга, масалан, ацетамиднинг $(CH_3CONH)_2Hg$ таркибли бирикмаси маълумдир.

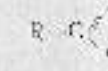
Кислота амидлари ишқор ёки кислота нитритларида сув билан қайнатилса, аммиак ва тегишли кислота ҳосил бўлади:



Амидларга нитрит кислота таъсир эттирилса, азот ҳамда карбон кислота ҳосил бўлади:



132. Кислоталарнинг ҳосилалари ва кислота радикали. Кислоталарнинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



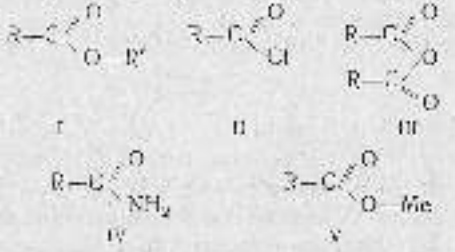
Кислота гидроксилидаги водороднинг углеводород радикалига алмашиниши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотни мураккаб эфирлар деб қараш мумкин (I формула).

Кислота хлорангидридлари гидроксилнинг хлорга алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. уларнинг тузилишини II формула билан ифодалаш мумкин.

Кислота ангидридлари икки молекула кислотадан сув чиқариб юборилиш йўли билан олинади, уларнинг тузилиши III формулага мос келади.

Кислота амидлари кислота гидроксилининг аминогруппага алмашинишидан ҳосил бўлган (IV формула).

Ниҳоят, тузларнинг тузилишини V формула билан ифодалашни (Me-металл) тушунтириб ўтиришга ҳожат йўқ:



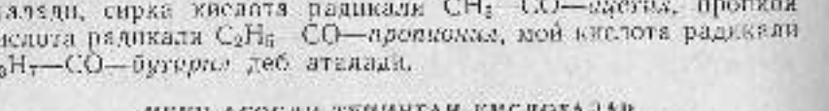
Шундай қилиб, бу моддалар фақатгина кислота гидроксилини ўзгартириш йўли билан ҳосил қилинади, R—CO— группа ўзгармасдан қолади. кислоталардаги гидроксил группани ўзгар-

тириш йўли билан олинган моддалар *кислота ҳосилалари* деб, молекуланинг ўзгармайдиган қисми эса *кислота радикали* ёки *ацил* деб аталади.

Чумоли кислотанинг кислота радикали H—CO—*формил* деб аталади, сирка кислота радикали CH_3—CO—*ацетил*, пропион кислота радикали C_2H_5—CO—*пропионил*, мой кислота радикали C_3H_7—CO—*бутирил* деб аталади.

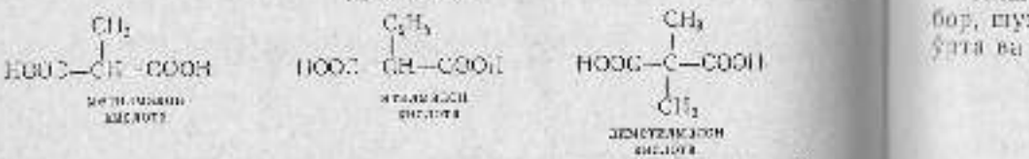
ИККИ АСОСЛИ ТЎЙИНГАН КИСЛОТАЛАР

133. Икки асосли тўйинган кислоталарнинг тузилиши. Икки асосли тўйинган кислоталарга қуйидагилар мисол бўлади:



Тўйинган икки асосли кислоталарнинг гомологик қаторини умумий $C_nH_{2n}(COOH)_2$ формула билан ифодалаш мумкин. $n=0$ бўлганда бу гомологик қаторнинг биринчи аъзоси формуласи ҳосил бўлади. Одатдагидек, гомологик қаторнинг дастлабки вакиллари кейинги тикин гомологлардан фарқ қилиб, айрим хоссаларга эга бўлади.

Нормал углерод занжирнинг икки четасида карбоксил группа жойлашган, яъни HOOC—$(CH_2)_n$—COOH тузилишга эга бўлган кислоталар икки асосли кислоталар ўртасида айниқса катта аҳамиятга эга. Бу кислота молекулаларидаги метилен группанинг водород атомлари алкилларга алмаштириб, тармоқланган занжирли икки асосли кислоталарни олиш мумкин. Шу йўл билан малон кислотадан ушбу гомологи бўлган бир қатор кислоталар олинади:



Кахрабо, глутар ва бошқа кислоталардан ҳам худди шундай йўл билан қатор кислоталар ҳосил қилиш мумкин.

134. Икки асосли тўйинган кислоталарнинг физик ва химиявий хоссалари. Баъзи икки асосли кислоталарнинг физик хоссалари 12-жадвалда келтирилади.

Икки асосли тўйинган кислоталар қаттиқ кристалл моддалардир. Жуфт сонли углерод атомига эга бўлган икки асосли

12-жадвал

Икки асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари

Кислота	Формуласи	Сувдаги эритмасининг диссоциланиш константаси, 25°С	100 г сувда 100 г сувли эритма ҳосил қилувчи кислота миқдори	Электролитик диссоциланиш биринчи константаси
Оксалат	HOOC—COOH	184,5	8,6	$3,8\cdot10^{-2}$
Малон	HOOC—CH_2—COOH	130,8	73,5	$1,58\cdot10^{-3}$
Кахрабо	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	182,9	5,8	$6,65\cdot10^{-5}$
Глутар	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	63,9	$4,79\cdot10^{-5}$
Адипин	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	153	1,5	$3,71\cdot10^{-5}$
Пимелин	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105,5	5,0	$3,46\cdot10^{-5}$
Пробка	HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	140	0,16	$2,93\cdot10^{-5}$
Азелаин	HOOC—$(CH_2)_7$—COOH	107,5	0,24	$2,53\cdot10^{-5}$

кислоталар тўйинган бир асосли кислоталар каби ўзининг тоқ сонли углерод атомига эга бўлган қўшни гомологидан юқори температурада суюқланади. Тоқ сонли углерод атомига эга бўлган икки асосли кислоталарнинг сувдаги эрувчанлиги углерод сони жуфт бўлган гомологларининг эрувчанлигидан кўп. Шунингдек, углерод атомларининг сони ортиб бориши билан кислоталарнинг сувдаги эрувчанлиги камайиб боради.

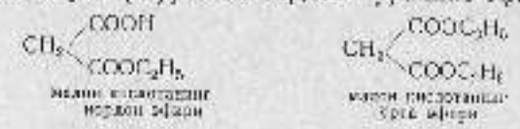
Икки асосли кислоталар қуйидагича диссоциланади:

$$HOOC—COOH \rightleftarrows [HOOC—COO]^- + H^+$$

$$[HOOC—COO]^- \rightleftarrows [OOC—COO]^{--} + H^+$$

Улар ўзига мувофиқ келадиган бир асосли кислоталардан кучлироқдир. Оксалат кислота нонларга айниқса кучли диссоциланади. Молекулаяр оғирлигининг ортиши билан икки асосли кислоталарнинг диссоциация даражаси камаяди.

Икки асосли кислота молекуласида иккита карбоксил группа бор, шунинг учун бундай кислота икки қатор ҳосилалар беради: ўрта ва нордон тузлар, ўрта ва нордон мураккаб эфирлар:

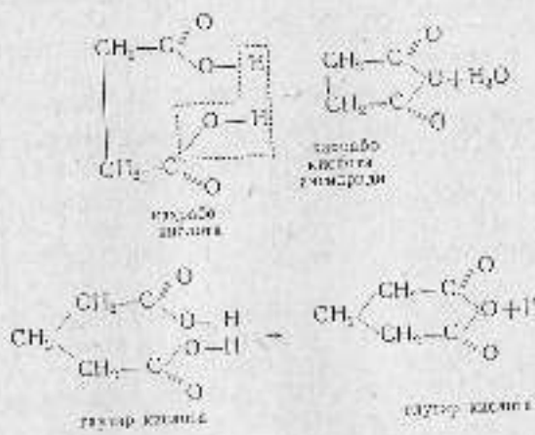


Оксалат ва малон кислоталар қиздирилса, CO_2 ажралиб чиқади:

$$HOOC—COOH \rightarrow HCOOH + CO_2$$

$$HOOC—CH_2—COOH \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Молекуласида тўртта ва бешта углерод атоми бўлган икки асосли кислоталар (каҳрабо ва глутар кислоталар) қиздирилганда бир молекула сув чиқиб кетади ва ички циклик ангидридлар ҳосил бўлади:



Бундай ангидридлар молекуласида тўртта ёки бешта углерод атомидан ташкил топган занжир кислород атоми орқали бирикиб, ёпиқ ҳалқа ҳосил қилади.

Каҳрабо ва глутар кислоталарнинг циклик ангидридлар беришга хусусиятини Вант-Гоффнинг тетраэдрик моделидан фойдаланиб осон тушунтириш мумкин. Углерод атомлари ҳисобга шаклида жойлашган бўлса (144-бетдаги 24-расм, *а*, *б*), тўрт ва айниқса, беш атомдан тузилган занжирнинг охирги звеноси бирига жуда яқинлашади. Агар бундай занжирнинг охирида гидроксил группа бор бўлса (масалан, каҳрабо ва глутар кислотадаги каби), валент боғлари бир оз бурчак остида йўналган кислород атоми ҳалқани бекитади (56-бетга қаранг).

135. Оксалат кислота. Оксалат кислота HOOC—COOH энг оддий икки асосли кислотадир. У табиатда кенг тарқалган. Унинг калийли нордон тузи HOOC—COOK тловул ва ровоч ўсимлигида, калцийли тузи $(COO)_2Ca$ жуда кўп ўсимликларда учрайди.

Оксалат кислота чумоли кислота каби гомологик қаторнинг биринчи вакили сифатида ўз тузилиши ва химиявий хусусияти билан бошқа икки асосли кислоталардан ажралиб туради. Ҳақиқатда ҳамма карбон кислоталарни — сирка, пропион, стеарик ва бошқа кислоталарни водород атоми карбоксилга алмашган углеводород ҳосиласи деб қараш мумкин. Чумоли ҳамда оксалат кислоталарни бундай деб қараб бўлмайди. Чумоли кислота карбоксилнинг водород атоми билан ҳосил қилган бирикмасидир, оксалат кислота икки карбоксил группанинг ўзаро бирикишидан ҳосил бўлган дейиш мумкин. Чумоли ва оксалат кислота хоссаларида кўп ўхшашликлар бор.

Оксалат кислота икки молекула сув билан бирга кристалланади:

$$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$$

Уни гигроскопик сувсиз кристаллар ҳолида олиш мумкин.

Тез қиздирилганда кислота парчаланади:

$$HOOC—COOH \xrightarrow{} \begin{cases} \rightarrow CO_2 + HCOOH \\ \rightarrow CO_2 + CO + H_2O \end{cases}$$

Агар қиздириш сульфат кислота иштирокида олиб борилса, реакция натижасида карбонат ангидрид, углерод (II)-оксид ва сув ҳосил бўлади.

Оксалат кислотанинг ўзига хос хусусияти шундаки, у осон оксидланади. Оксалат кислота оксидланганда карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади.

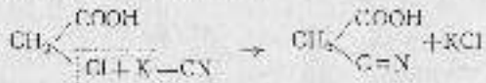
Оксалат кислота жуда кўп органик бирикмаларнинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Оксалат кислотанинг техникада олишга усулларидан бири шакарни ванадий катализатори иштирокида нитрат кислота билан оксидлашга асосланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12HNO_3 + H_2O \rightarrow 6HOOC—COOH \cdot 2H_2O + 12NO$$

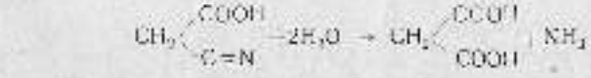
136. Малон кислота HOOC—CH_2—COOH нолғомининг сувида тоза ҳолда. Малон кислотани синтез йўли билан олиш учун сирка кислота молекуласидаги водородлардан бири хлорга алмаштирилади:

$$Cl—\boxed{Cl+H}—CH_2COOH \rightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

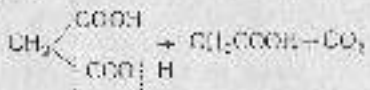
Монохлорсирка кислотага калий цианид таъсир эттирилса, циансирка кислота ҳосил бўлади:



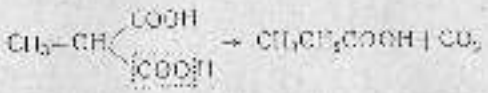
Бу модда гидролиз натижасида малон кислотага айланади:



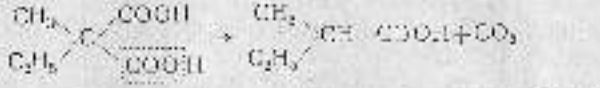
Малон кислота ўзининг суюқланиш температурасидан юқорироқ температурада қиздирилса, CO_2 ажралиб чиқади ва сирка кислота ҳосил бўлади:



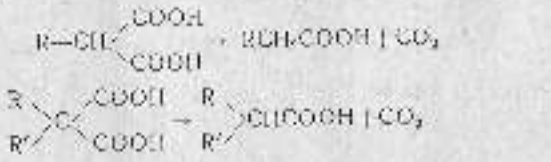
Худди шунингдек, алкилмалон кислоталар ҳам суюқланиш температурасидан юқорироқ температурада қиздирилса, CO_2 ажралиб ажралиб, алкилсирка кислоталарга айланади, масалан, метилмалон кислота метилсирка, яъни пропион кислота ҳосил қилади:



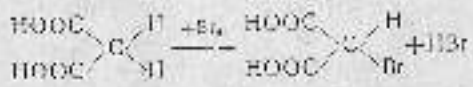
Метилэтилмалон кислота метилэтилсирка кислотага, яъни валериан кислота изомерларидан бирига айланади:



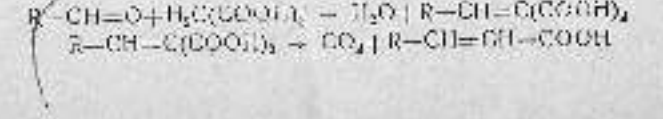
Умумий шаклда бу реакцияни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



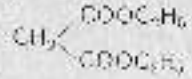
Карбоксил группа кўпинча углерод атомидаги водород атомларининг реакцияга киришиш қобилиятини оширади (257 ва 213-бетларга қаранг). Малон кислота ва унинг эфирларида икки карбоксил билан боғланган CH_2 группа водородларининг активлиги жуда катта, бу водородлар осонлик билан галоидга алмашади:



Альдегидлар таъсирида тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:

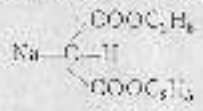


137. Малон эфири ёрдамида синтез қилиш. Малон кислота ҳосилалари орасида унинг диэтил эфири катта аҳамиятга эга, у кўпинча малон эфири деб аталади:



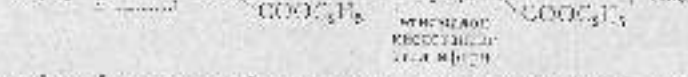
Малон эфири мева ҳидига эга бўлган суюқлик бўлиб, 199°С да қайнайди. У лабораторияларда турли синтезлар учун кенг қўлланилади.

Бу бирикманинг энг ажойиб хусусияти шундаки, унинг метилен группасидаги водород атомлари натрийга алмашишини хусусиятига эга. Натижада натриймалон эфири ҳосил бўлади:

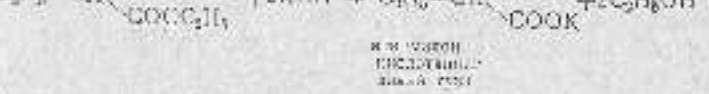


Натриймалон эфирини олиш учун малон эфирга натрий этилат таъсир эттирилади.

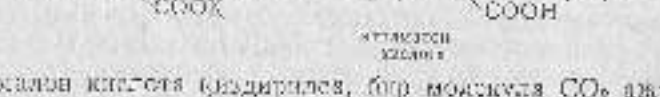
Натриймалон эфири галоидалкиллар билан реакцияга киришиб, алкилмалон кислоталарни ҳосил қилади, масалан:



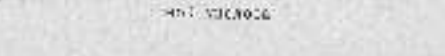
Бу эфир ўювчи калий иштирокида гидролизланса, этилмалон кислотанинг калий тузи ҳосил бўлади:



Бу туздан осонлик билан кислота олинади:

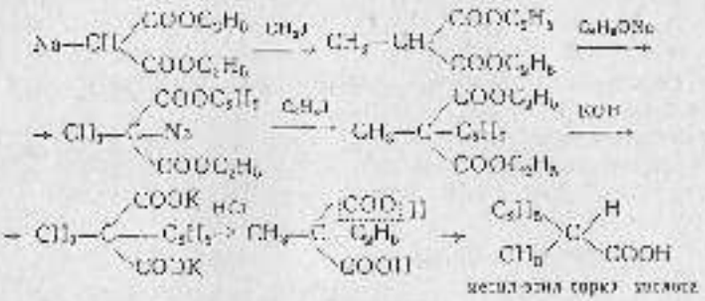


Этилмалон кислота қиздирилса, бир молекула CO_2 ажралиб чиқади ва натижада май кислота ҳосил бўлади:

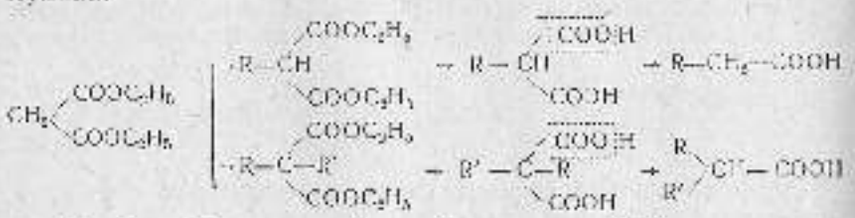


Малон эфирининг метилен группасининг иккинчи водороди ҳам юқоридагидек натрий атомига, бу натрийни эса бошқа углеводород радикалига алмаштириш мумкин.

Мисол сифатида валерия кислота изомерларидан бири метилэтил сирка кислотанинг синтезини келтирамиз:

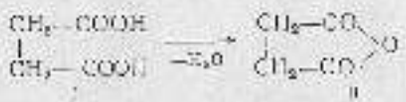


Шундай қилиб, малон эфири ёрдамида сирка кислота гомологлари олишнинг умумий тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



138. Каҳрабо кислота. Каҳрабо кислота (I) биринчи марта каҳрабони ҳайдаш йўли билан олинган. У қўнғир кўмирлар ва кўп усимликлар таркибида учрайди.

Каҳрабо кислота ҳайдалганда каҳрабо ангидрид (II) ҳосил бўлади.



Каҳрабо ангидрид кристалл модда (суюқланиш температураси 120°С, қайнаш температураси 261°С). Каҳрабо ангидрид сувда эрийди ва совуқда жуда секинлик билан сувни бириктириб, каҳрабо кислотага айланади.

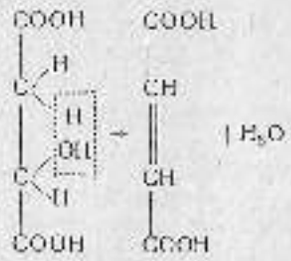
Жуда кўп икки асосли карбон кислоталар техникада катта аҳамиятга эга. Адипин, себацин, ортофтал кислоталар ва бутил, октил ҳамда бошқа спиртлардан олинган мураккаб эфирлар полихлорид, хлорид ва бошқа полимерлар учун пластификатор-

дир. Бундан ташқари, адипин кислота синтетик полиамид толаларни ишлаб чиқаришда оралиқ маҳсулот сифатида кўп миқдорда тайёрлаб чиқарилади.

ТЎЙИНМАГАН ИККИ АСОСЛИ КИСЛОТАЛАР

139. Фумар ва малеин кислота. Шатара немис бегона ўтда ҳамда кўпчилик кўзиқоринлар таркибида фумар кислота HOOC—CH=CH—COOH бўлади. Бу кислота тўйинмаган икки асосли кислоталарнинг энг оддий вакилидир. Синтетик йўл билан таркиби шу формулага тўғри келадиган малеин кислотани олиш мумкин.

Иккала кислота ҳам олма кислотани қиздирилганда ҳосил бўлади:



Қиздириш оҳисталик билан олиб борилса, асосан, фумар кислота ҳосил бўлади. Кучли қиздириш натижасида эса малеин кислота[*] ҳосил бўлади.

Малеин ва фумар кислоталарнинг бир хил тузилишга эгалиги иккаласининг ҳам водород таъсирида каҳрабо кислота ҳосил қилишидан исботланади:

HOOC—CH—CH—COOH + 2H → HOOC—CH_2—CH_2—COOH

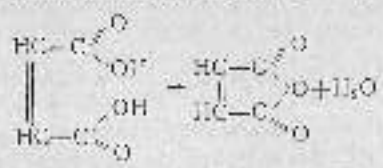
Бир хил тузилишга эга бўлишига қарамай, фумар ва малеин кислота ўз хоссалари жиҳатдан бир-биридан тамомила фарқ қилади.

Фумар кислота кристалл модда бўлиб, суюқланмасдан 200°С да сублимацияланади, ҳатто сувда ёмон эрийди. Малеин кислота 130°С да суюқланади, сувда жуда яхши эрийди ҳамда фумар кислотага нисбатан кучли кислотадир. Малеин кислота табиатда топилган эмас.

---

[*] Малеин кислоталар номи олма кислотанинг лотинча номидан олинган олма кислота — acidum malicum.

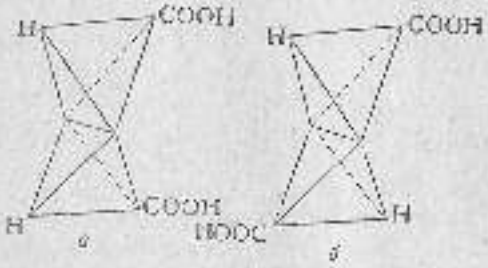
Малеин кислота қиздиришганда осонлик билан бир молекула сувни ажратиб, малеин ангидрид ҳосил қилади:



малеин ангидрид

Малеин ангидрид оғнашиқон кристалл модда (суюқланиш температураси 52,6°С, қайнаш температураси 202°С). Сув таъсирида у осонлик билан малеин кислотага айланади.

Малеин ангидрид кўпчилик органик бирикмаларнинг қаттиқ оксид-ангидрид катализаторида ҳосил бўлади. Техникада малеин ангидрид олиш усуллари ана шуёрга асосланган. Саноатда у бензол ёки бутиленни катализатор оксидлаш йўли билан олинади. Малеин ангидрид стеклопластиклар деб аталадиган синтетик материаллар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. У стеклопластиклар олишда асосий маҳсулотлардан бири бўлган полиэфир смолаларни тайёрлашда ишлатилади.



а *б*

59-расм. Фумар ва малеин кислоталарнинг стереомодаллари:

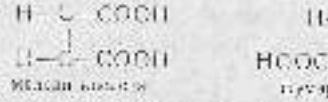
а — малеин кислота; *б* — фумар кислота.

Фумар кислота 300°С гача қиздиришганда сув ажратиб чиқади, ҳамда малеин ангидрид ҳосил бўлади. Фумар ангидрид, яъни сув таъсирида фумар кислота ҳосил қиладиган модда маълум эмас.

Малеин кислота қаттиқ сиз бўлиб, турли катализаторлар (масалан, жуда озгина йод ёки нитрит кислота) иштирокида фумар кислотага айланади. Малеин кислотанинг ёниш иссиқлиги фумар кислотаникидан анча катта. Демак, малеин кислотадан фумар кислотага айланиши анчагина энергия билан боғлиқ экан. Малеин кислота эфирларини сульфидларга қиздиришда фумар кислота эфирларига айланиб кетади.

Малеин кислотанинг диметил эфири иодид диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$ иштирокида фумар кислота эфирига деярли тўла реакция натижасида айланади. Бунда анчагина иссиқлик чиқади. Буларнинг ҳаммаси фумар кислота малеин кислотага нисбатан анчоқ энергияга эга бўлган қўлланишини кўрсатади. Фумар кислотанинг малеин кислотага айланишда энергия миқдорининг бундай бошқалиги. Бу айланиш фумар кислотага ультрабинафша нурлар таъсирида содир бўлади.

Фумар ва малеин кислоталар орасидаги муносабат кротон ва изокротон ёки олеин ва элаидин кислоталар ўртасидаги муносабатга ўхшайди. Улар бир-бирига нисбатан цис-ва транс-изомерлардир:



малеин кислота фумар кислота

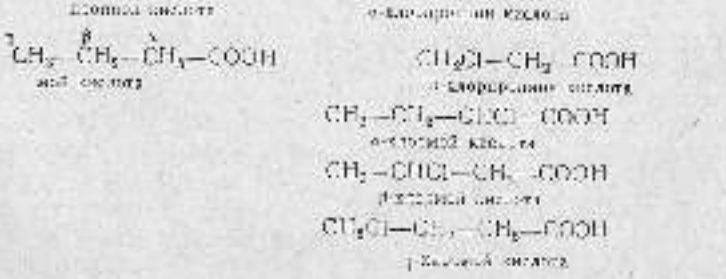
Бу кислоталарнинг ҳар бири учун юқорида шу асосда танланган малеин кислота сув ажратиб чиқаради ва демак ангидрид ҳосил қилади; фумар кислота ангидрид эса маълум эмас. Агар пиклар карбоксил цис ҳолатда бўлса, осонлик билан пиклик ангидрид ҳосил бўлади. Демак, малеин кислота цис-изомер, фумар кислота эса транс изомерлар. Бу хулоса нинг тўғрилигини шу кислоталарнинг бошқа хоссалари ҳам тасдиқлайди.

VIII боб. ГАЛОИДАЛМАШГАН КИСЛОТАЛАР

140. Галоидалмашган кислоталарнинг тузилиши ва олиниш усуллари. Галоидалмашган кислоталар карбон кислоталар таркибидаги углерод атоми билан боғланган бир ёки бир неча водородни галоидга алмаштириш йўли билан олинади, масалан:

$CH_2Cl—COOH$	монохлорсирка кислота
$CHCl_2—COOH$	дихлорсирка кислота
$CCl_3—COOH$	трихлорсирка кислота

Қайси углерод атомидаги водород галоидга алмашганини кўрсатиш учун кислота молекулаларидаги углерод атомлари грек алфавитининг биринчи ҳарфлари билан белгилаб қўйилади. Карбоксил группаси билан боғланган углерод атоми грек ҳарфи α (альфа) билан, кейинги атомлар эса β (бета), γ (гамма), δ (дельта) ва бошқалар билан белгиланади. Масалан:



α-Галоидалмашган кислоталар бевосита кислотага галоид таъсир эттириб олинади:

$$CH_3—COOH—Cl_2 \rightarrow CH_2Cl—COOH—HCl$$

Тўйинган бир асосли кислоталарнинг хлорлаш ва бромлаш 1868—1870 йилларда В. В. Марковников томонидан ўрганилган. Унинг кўрсатишича, галоидлаш галоид ташувчилар (масалан, йод) иштирокида боради ва карбоксилга нисбатан α-ҳолатда турган водород галоидга алмашади. Галоидалмашган кислоталар олишнинг яна бир усули тўйинмаган кислоталарга водород галогенид бириктиришдир.

Шуни кўрсатиб ўтиш керакки, агар қўшбоғ карбоксил билан бўлса, галоид карбоксилга нисбатан β-ҳолатда бўлган углерод атомига бирикади:

$$\underset{\text{кротон кислота}}{CH_3—CH=CH—COOH} + HBr \rightarrow \underset{\text{β-бромой кислота}}{CH_3—CH_2—CH_2—COOH}$$

$$\underset{\text{винил кислота}}{CH_2=CH—COOH} + HJ \rightarrow \underset{\text{β-йодпропион кислота}}{CH_2J—CH_2—COOH}$$

Шундай қилиб, кейинги мисолда бирикиш Марковников қоидасига биноан бормайди.

141. Галоидалмашган кислоталарнинг хоссалари. Галоидалмашган кислоталар карбон кислоталарга хос бўлган ҳамма реакцияларга киришади. Кислота молекуласига галоид киритилса, унинг кислоталик хоссаси ортади: монохлорсирка кислота сирка кислотадан, дихлорсирка кислота монохлорсирка кислотадан кучли, трихлорсирка кислота эса жуда кучли кислотадир. Кислоталик хоссанинг ортиши галоид атомининг кўшни атомларданмас, балки анча узоқда турган атомларнинг ҳам электронларини ўзига тортиши билан тушунтирилади. Шу сабабли протон молекуладан осон ажралади, яъни электролитик диссоциланишнинг содир бўлиши енгиллашади. α-ҳолатдаги галоид айниқса кучли таъсир қилади, карбоксил гуруҳидан узоқлашган сари галоидларнинг таъсири камайиб боради.

	Электролитик диссоциланиш доимийлари
α-Хлормой кислота	$140 \cdot 10^{-4}$
β-Хлормой кислота	$8 \cdot 10^{-5}$
γ-Хлормой кислота	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$
Мой кислота	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$

Галоидалмашган кислоталар орасида хлорсирка кислота саноатда катта аҳамиятга эга. У сирка кислотани хлорлаш билан олинади. Монохлорсирка кислота гербицид (химиявий ўтоқ препаратлари) қилиб сақаришда ярим маҳсулот сифатида кўп миқдорда ҳосилланади, шунингдек, у йодсиз қизил ранг

олишда ҳам, баъзи бир спирт-кислота моддалар ва бошқа бирикмаларни олишда ҳам ишлатилади. Монохлорсирка кислота ҳавода суюқланиб кетадиган рангсиз кристалл модда (суюқланиш температураси 61,5°С, қайнаш температураси 187°С).

Монохлорсирка кислота, шунингдек, трихлорсирка кислота биринчи марта 1790 йилда рус академиги Товий Егорович Ловиц томонидан олинган.

IX боб. ОКСИКИСЛОТАЛАР

Молекуласида ҳам спирт гидроксили, ҳам карбоксил гуруппа бўлган моддалар оксикислоталар ёки спиртокислоталар деб аталади.

Қуйидагилар оксикислоталарга мисол бўлади:

Оксисирка ёки гликоль кислота	$CH_2(OH)—COOH$
α-Оксипропион ёки сут кислота	$CH_3—CH(OH)—COOH$
β-Оксипропион кислота	$CH_2(OH)—CH_2—COOH$
γ-Оксимой кислота	$CH_2(OH)—CH_2—CH_2—COOH$

Женева номенклатурасига биноан оксикислота номини ҳосил қилиш учун молекуланинг тегишли жойида оксигруппа борлигини кўрсатувчи «ол» суффикси қўшилади. Масалан, гликоль кислота, этанол кислота, α ва β-оксипропион кислоталар пропанол-2 ва пропанол-3 кислота деб аталади. Оксикислота номига асосланиб, унинг тузилишини осон билиб олиш мумкин, масалан, 2-метилпропанол-2 кислота,

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH)—COOH$$

2-метилбутанол-3 –кислота

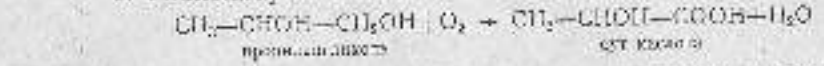
$$CH_3—CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H(OH)—COOH$$

Оксикислоталарда асосли ва атомли тушунчаси бор. Оксикислоталардаги карбоксиллар сони кислотанинг неча асосли эканлигини, гидроксиллар сони эса (бунда карбоксил группа гидроксил ҳам киради) неча атомли эканлигини кўрсатади. Масалан, формулалари юқорида келтирилган кислоталар бир асосли ва икки атомли оксикислоталардир. Олма кислота $HOOC—CH_2—CH(OH)—COOH$ икки асосли ва уч атомли оксикислота...р

142. Оксикислоталарнинг олиниш усуллари ва уларнинг тузилиши. Оксикислоталарда бир вақтнинг ўзида гидроксил ва

карбоксил группаларнинг мавжудлиги уларни ҳам спиртлардан, ҳам кислоталардан олиш имкониятини беради.

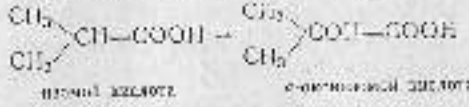
1. Гликолларни оксидлаш:



2. Галоидалмашган кислоталардаги галоидни гидроксилга алмаштириш. Бу реакция галоидалмашган кислотани ишқор ёки сув билан қиздириш орқали амалга оширилади:

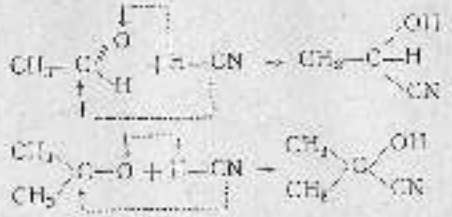
$$CH_2Cl—COOH + H_2O \rightarrow CH_2OH—COOH + HCl$$

3. Карбоксилга нисбатан α-ҳолатда турган учламчи углерод атоми бор кислоталарни калий перманганат билан оксидлаш:

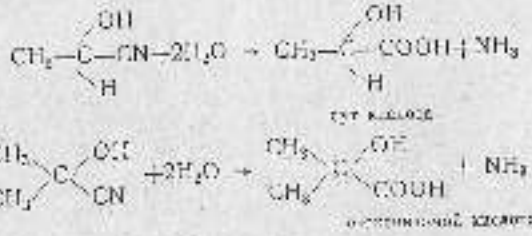


4. Тўйинган кислоталарнинг β-ҳолатдаги углеродини оксидлаш (208-бет).

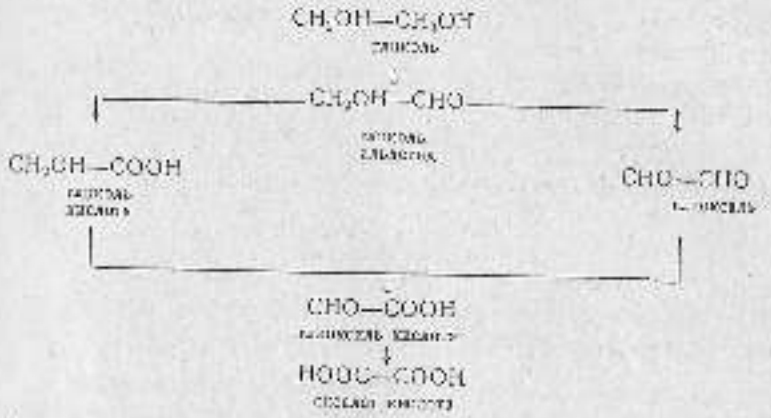
5. Оксикислоталарни альдегид ва кетонлардан олиш усули катта аҳамиятга эга бўлган усул ҳисобланади. Альдегид ва кетонлар водород цианидни бириктириб олиш хусусиятига эга:



Реакция натижасида оксинитриллар (циангидринлар) ҳосил бўлади, уларнинг гидролизланишидан α-оксикислоталар олинади:

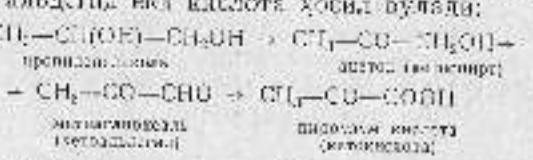


143. Кўп атомли спиртларнинг оксидланиши. Этиленгликолнинг $CH_2OH—CH_2OH$ оксидланишида бирламчи спиртлар учун хос бўлган CH_2OH группаларнинг ҳар бири альдегид CHO ёки карбоксил COOH группага айланиши мумкин. Натижада формуласи ва номи қуйидаги схемада кўрсатилган моддалар ҳосил бўлади:

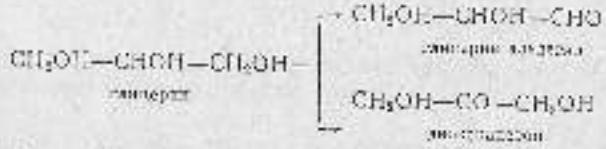


Гликоль альдегид бир вақтнинг ўзида ҳам альдегид, ҳам спиртдир; гликолевая кислота спирт ва кислотадир, глиоксиль кислота альдегид ва кислотадир.

Пропиленгликоль $CH_3—CH(OH)—CH_2OH$ молекуласида CH_2OH ва $CH(OH)$ группалар бор; иккинчи группа иккиламчи спиртлар учун хос бўлиб, оксидланганда кетон группага айланади. Шунинг учун пропиленгликоль оксидланганда кетон группа тутган спирт, альдегид ёки кислота ҳосил бўлади:



Глицерин оксидланганда дастлаб глицерин альдегид ва диоксиацетон ҳосил бўлади:



Шундай қилиб, кўп атомли спиртларни оксидлаш йўли билан аралаш функционал турли моддалар: альдегидоспиртлар, кетоспиртлар, кетоальдегидлар, спиртокислоталар (гликолевая кислота), альдегидокислоталар ва бошқалар олиш мумкин.

144. Оксикислоталарнинг хоссалари. Оксикислоталар кристалл моддалар бўлиб, сувда осон эрийди. Улар ўхшаш мос келадиган тўйинган кислоталарга нисбатан сувда яхши эрийди ва юқори температурада суюқланади. Шунингдек, тўйинган кислоталарга нисбатан оксикислоталарнинг диссоциланиш константаси каттадир.

Оксикислоталар молекуласида карбоксил ва гидроксил группаларнинг мавжудлиги шунга олиб келадики, бу бирикмалар ҳам спирт, ҳам кислота сифатида турли реакцияларга киришади. Масалан, гликоль кислота этил спирт билан реакцияга киришиб, мураккаб этил эфирини ҳосил қилади:

$$HO-CH_2-COOC_2H_5$$

гликоль кислотанинг этил эфири

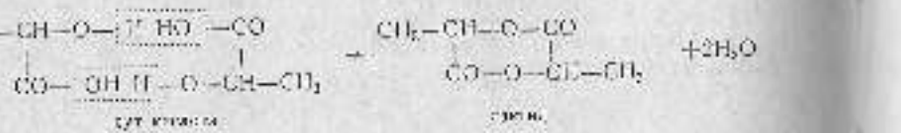
Шу билан бирга гликоль кислотанинг сирка кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири ҳам маълум:

$$CH_3CO-O-CH_2-COOH$$

ацетилгликоль кислота

Оксикислоталар аста-секин қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб чиқарилиб, натижада, гидроксил группанинг ҳолатига қараб, турли моддалар ҳосил бўлади:

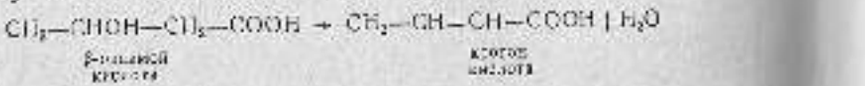
1. α-Оксикислоталар қиздирилганда осонлик билан сув молекуласи ажралиб чиқади: бунда тўрт углерод ва икки кислород атомидан иборат олти аъзоли ҳалқадан тузилган циклик мураккаб эфир ҳосил бўлади. Бу реакцияда икки молекула кислотанинг гидроксил ва карбоксил группаси ўзаро этерификацияга учрайди. Этерификация натижасида ҳосил бўлган эфирлар лактидлар деб аталади (сут кислотанинг латинча номи acidum lacticum дан олинган):



сут кислота — лактид

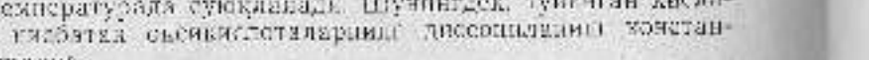
Лактидлар кристалл моддалардир. Улар сув билан қайнатилганда гидролизга учрайди; бунда оксикислоталар ҳосил бўлади.

2. β-Оксикислоталар қиздирилганда сув ажратиб чиқаради, бунда тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:



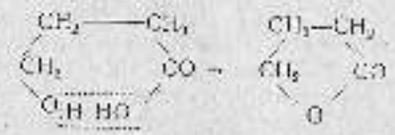
β-оксимой кислота — кротон кислота

3. γ ва δ-Оксикислоталар эркин ҳолда жуда барқарор бўлиб кўп ҳолларда фақат туз шаклидагина маълумдир. Бу тузларга бирор кислота таъсир эттирилса, оксикислота ҳосил бўлиши керак, масалан:



γ-оксимой кислота

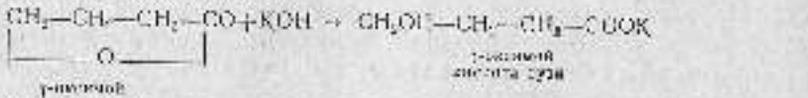
Лекин спиртнинг OH группаси билан карбоксилнинг OH группаси фазода бир-бирига яқин тургани сабабли улар ҳосил бўлган онда бент ва олти аъзоли циклик *лактонларга* айланади:



γ-оксимой кислотанинг лактони

Лактонлар циклик мураккаб эфирлардир. Улар одатда суюқ ёки осон суюқланадиган моддалар бўлиб, парчаланмасдан ҳайдалади.

Ишқорга ўхшаш ишқор таъсир эттирилса, лактон ҳалқаси узилади ва туз ҳосил бўлади:



γ-оксимой кислота лактони — γ-оксимой кислота тузи

Оксимой кислотанинг лактони биринчи марта 1870 йилда А. М. Зайцев томонидан олинган.

145. Сут кислота. Сут кислота ёки оксипропион кислота

$$CH_3-CH(OH)-COOH$$

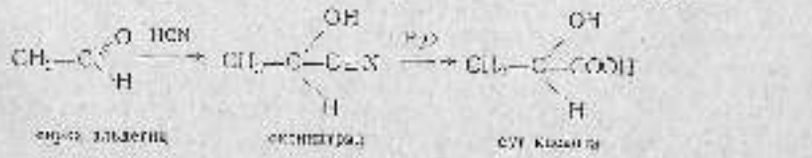
1780 йилда Шееле томонидан қатиқда топилган.

Оксипропион кислота учун яна изомер бўлиши мумкин:

$$CH_3-CHOH-COOH \qquad CH_2OH-CH_2-COOH$$

α-оксипропион кислота — β-оксипропион кислота

Сирка альдегид ва водород циан кислота синтез қилиш кислотасида тузилишини аниқлаш имконини берди:



сирка альдегид — оксинитрил — сут кислота

Сирка альдегидда кислород фақат битта углерод атоми билан боғланган; демак, сут кислотада ҳам гидроксил билан карбоксил битта углерод атомига бириккан бўлиши керак. Шундай қилиб, сут кислота α-оксипропион кислотадир. Бунга ҳозир бўлган β-оксипропион кислота биринчи марта Вюрц томонидан этилен-хлоргидриндан олинган:

$$CH_2OH—CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2OH—CH_2—CN \xrightarrow{H_2O} CH_2OH—CH_2—COOH$$

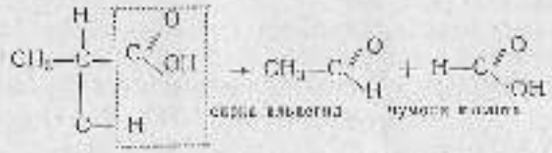
Сут кислотанинг структура формуласидан

$$CH_3—CH(OH)—COOH$$

кўриниб турибдики, унинг молекуласида асимметрик углерод атоми бор. Шунинг учун унинг оптик актив изомерлари маълум.

Ўнгга ва чапга бурувчи сут кислоталар 25—26°C да суюқланади. Улар бир-бирига нисбатан оптик антиподлардир, яъни қутбланиш текислигини турли томонга буради. Бундан ташқари оптик актив бўлмаган сут кислота ҳам маълумдир. У қуюқ сироп ҳолида бўлиб, жуда кичик босим остида буғлатилса, 18°C да суюқланадиган кристаллларга айланади. Оптик актив бўлмаган рацемик сут кислота ўнгга ва чапга бурувчи сут кислоталарнинг бирикмаси бўлса керак.

Сут кислота суюлтирилган сульфат кислота эритмаси билан қиздирилганда сирка альдегид ва чумоли кислотага парчаланади:



Агар қиздириш концентрланган сульфат кислота иштирокида олиб борилса, ҳосил бўлган чумоли кислота парчаланиб углерод (II)-оксид ажралиб чиқади.

Чумоли кислота ҳосил қилиш билан парчаланиш α-оксикислоталарнинг характерли хоссасидир.

Сут кислота чарм ишлаб чиқаришда, тўқимачилик саноатида материалларни бўяшда ва саноатнинг бошқа соҳаларида қўлланилади. *Оптик актив бўлмаган сут кислота* шакар моддаларининг бижғишида, сут ачиганда, карам тузлашганда ва моллар учун силос тайёрлаганда ҳосил бўлади. Бу кислота, шунингдек, глюкозани ўювчи натрий эритмаси билан қиздирилганда ҳам ҳосил бўлади.

Чапга бурувчи сут кислота айрим бактериялар ёрдамида борадиган бижғиш натижасида олинади.

Ўнгга бурувчи сут кислота мускуллар таркибида бўлади; у мускулларда зодда алмашинуви маҳсулоти сифатида катта аҳамиятга эга. Бу кислотани 1837 йилда Либих* кашф этган ва гўшт-сут кислота деб аталади.

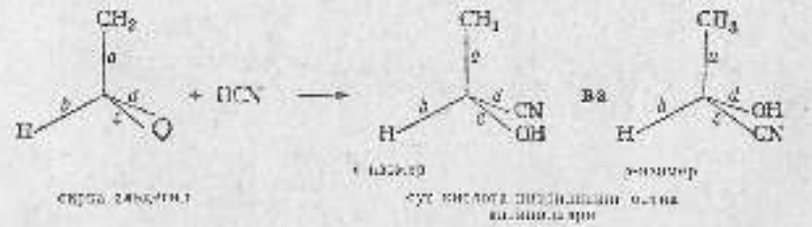
1869 йилда Вислиценус кўрсатдики, бир хил тузилишга эга бўлган сут ва гўшт-сут кислоталар изомерларининг сабаби улар молекулаларини молекуладаги фазовий жойлашишидадир. Вант-Гоффнинг айтишича, Вислиценуснинг хабарига (1873 йилда босилиб чиққан) улы стереохимия назариясининг ривожланишида ўз ифодасини топган фикрларга олиб келди.

Кейинги йилларда аниқ физик методлар билан оксикислоталарнинг абсолют фазовий конфигурацияси аниқланди. Маълум бўлишича, ўнгга бурувчи сут кислота биз қабул қилган белгилаш системасига биноан (145-бетга қаранг) 2-*S*-оксипропион кислота, чапга бурувчи сут кислота эса 2-*R*-оксипропион кислота экан.

Химиявий синтезларда оптик актив бўлмаган сут кислота, яъни ўнгга ва чапга бурувчи антиподларнинг тенг миқдордаги аралашмаси ҳосил бўлади. Худди шунингдек, лаборатория усулида оптик актив бўлмаган бирикмалардан асимметрик углерод атомига эга бўлган жодда тайёрланса ҳам турли антиподлар тенг миқдорда ҳосил бўлади. Бу ҳар иккала антиподнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги бутунлай бир хил эканлиги билан тушунтирилади.

Асимметрик углерод атомига эга бўлган молекулалар ҳосил бўладиган уч ҳолни кўриб чиқамиз.

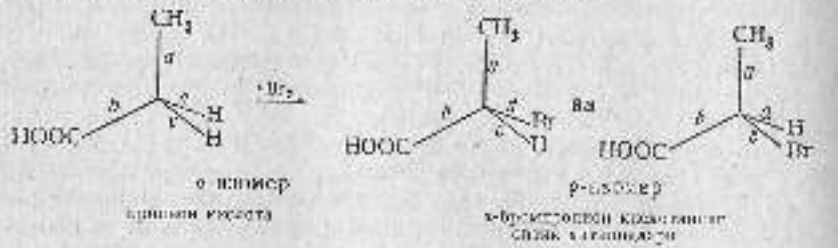
1. Бирикиш реакцияси. Сут кислота нитрилни сирка альдегидга водород цианиднинг бирикишидан ҳосил бўлади:



* Юстус Либих (Liebig) машҳур немис олимлари (1803—1873). Гиссен университетининг профессори бўлиб, у ерда химиклариниг катта илмий мактабини ташкил этди. Либих молекуласи қийин суюқланадиган пайда эмас оксид билан темир оксиди углерод ва водороднинг аниқлаштирилган анализ методикасини ва аппаратурасини ишлаб чиқди (1831). У жуда кўп органик бирик-

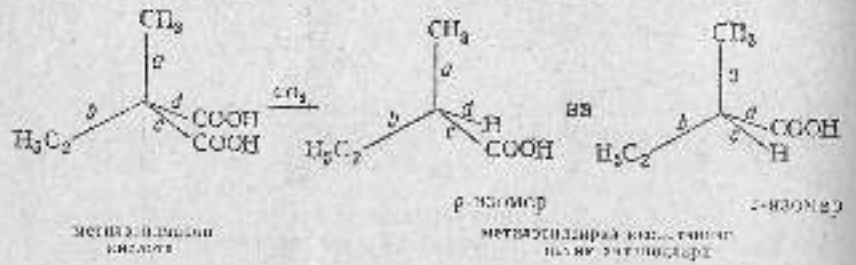
Бунда углерод атомини кислород атоми билан боғлаб турувчи боғлардан бири узилади: ёки *d* боғ узилади ва кислород атоми углерод атоми билан *c* боғ ёрдамида боғланиб қолади, ёки *c* боғ узилиб, *d* боғ қолади. Иккала ҳолда ҳам асимметрик углерод атомига эга бўлган молекулалар ҳосил бўлади, лекин бу зарраларнинг бир-бирига нисбатан симметрик бўлмаган пространствода қандай тасвирга ўхшайди, демак, улар оптик активдирлар. *c* ва *d* боғлар бутунлай бир хилдир, шунинг учун уларнинг узилиш эҳтимоллиги ҳам баробардир. Шунинг учун ҳам иккала изомер бир хил миқдорда ҳосил бўлиши керак; демак, ҳосил бўлган сут кислота оптик актив бўлмайди.

2. *Алмашиниш реакцияси.* α-Бромпропион кислота пропион кислотани бромлаш йўли билан олинади:



Бром атоми *d* ёки *c* боғ билан бириккан водородга алмашиниши мумкин. Бу иккала боғ бир хил бўлгани учун ҳар иккала антиподнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги тенгдир.

3. *Парчаланиш реакцияси.* Метилэтилмалон кислотадан CO_2 ажралиб чиқса, метилэтилсирка кислота ҳосил бўлади; бунда углерод атомларидан бири асимметрик бўлиб қолади:



миларини тарқибини аниқлади. Улар қандирқи кислота ҳосилларини ўтидаги сиқларсиз ва Белер билан биргаликда бензальдегид (ошиқ бодом мойи) ва бензоил радикалга ҳосилларга ўтказиб кўрсатиб бўлиш (1832). У оқсилга хлорнинг таъсирини ўрганди; спирт альдегид, хлорид ва хлороформ ҳади ва ўрганди.

CO_2 нинг *d* ёки *c* боғлардан ажралиб чиқиш эҳтимоллиги бутунлай бир хилдир, шунинг учун ҳам ажала аитилган миқдорда ҳосил бўлади.

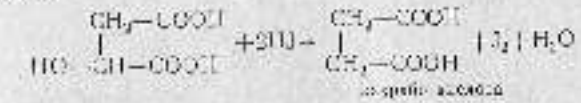
146. Олма кислота. Олма кислота



формулага эгадир. Бу кислотанинг битта водород атоми гидроксил группага алмашган икки асосли кислота



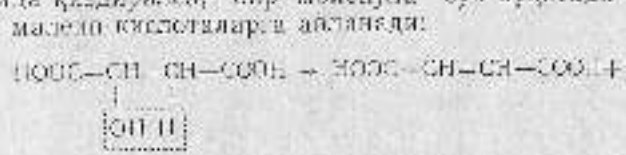
деб қараш мумкин. У икки асосли кислотадир. Бу олма кислотанинг қайтарилишидан икки асосли кислота ҳосил бўлиши билан исботланади:



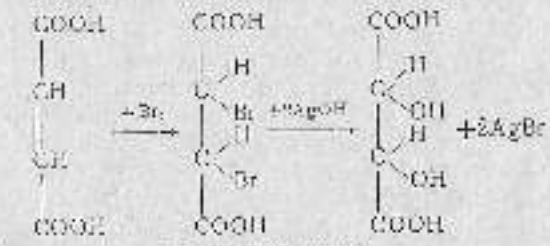
Ўнгга ва чапга буровчи олма кислота 100°C да суюқланади; улар фақат оптик хоссалари билангина бир-биридан фарқ қилади.

Оптик актив бўлмаган кислота 130—131°C да суюқланади; у чапга ва ўнгга буровчи кислота молекулаларининг бирикмасидир. Чапга буровчи олма кислота хом рябинада, олмада, узум ширасида учрайди.

Олма кислота суюқланиш температурасидан юқори температурада қиздирилса, бир молекула сув йўқотади ва фумар ҳамда малеин кислоталарга айланади:

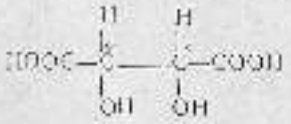


147. Вино кислоталар. Вино кислоталар $C_4H_6O_6$ ни қуйидаги усул билан фумар кислотадан олиш мумкин:



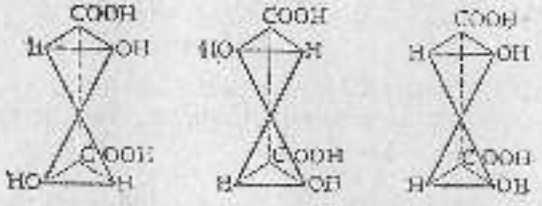
Демак, вино кислотани иккита водород атоми тригоксилга алмашган хазрабо кислота, яъни диоксихазрабо кислота деб қараш лозим.

Вино кислота молекуласида иккита бир хил асимметрик углерод атоми бор:



Шунинг учун бу кислотанинг бир неча стереоизомерлари бўлиши лозим.

Вино кислоталари молекулаларидаги атомларнинг фазовий жойлашиши 51-расмда келтирилган.



I *II* *III*

51-расм. Вино кислоталар молекулаларидаги атомларнинг фазовий жойлашиши:

I — *D*- вино кислота; *II* — *L*-вино кислота; *III* — мезовинокислота.

1. *Ўнгга буровчи ёки D-вино кислота*[*]. Бу изомерда иккала асимметрик углерод атоми ўнгга буради.

2. *Чапга буровчи ёки L-вино кислота.* Бу изомерда иккала асимметрик углерод атоми чапга буради.

3. *Узум кислоти оптик актив эмас, чунки тенг миқдордаги ўнгга ва чапга буровчи вино кислота аралашмасидан иборат.*

4. *Мезовино ёки i-вино кислота.* Бу ҳам оптик актив эмас. Бу кислотанинг оптик актив эмаслигига сабаб шуки, унинг молекуласидаги битта асимметрик марказнинг конфигурацияси (ҳаяда қузбошлаш нуқтаи бурчи) *D*-кислотага, аксинча эса *L*-кислотага ўхшайди. Шундай қилиб, бир молекуланинг ярми ўнгга, ярми чапга буради ва ўзаро айниган ҳолда. Шунинг учун ҳосилиш кислота оптик актив бўлмай, икки бирламага ажралланмайди.

[*] *D* ва *L* белгиларнинг моҳияти 152-§ ва 155-б да тушунтирилган.

Оптик актив бўлган вино кислота молекуласидаги иккала углерод атомлари билан боғланган группаларнинг бир хил жойлашишига эришиш ҳосил қилиш учун скелет тетраэдрлар ундан ўтувчи горизонтал текисликда ётган тетраэдрлар ўзид

...ук тип

$-CH(OH)-CH(OH)-COO(Sb=O)\cdot\frac{1}{2}H_2O$

...мда читга гул босишда хируш сифатида ва ме-...латилади.

...тузи

$NaOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOK\cdot 4H_2O$

...ишда ва лабораторияларда қўлланилади. Вино кисло-...нинг ишқорли эритмасига мис тузларининг эритмаси, масса-..., мис купороси эритмаси қўшилса, мис гидроксид чўкмага тушиши керак эди, лекин тўқ кўк рангли тиниқ эритма ҳосил бўлади. Бундай эритмалар оксидловчи хоссага эга. Унга оксидланиш хусусиятига эга бўлган кўп моддалар, масалан, альдегидлар, шакарлар қўшилса ёки сариқ чўкма ҳолидаги мис (I)-гидроксид $CuOH$, ёки қизил чўкма ҳолидаги мис (I)-оксид Cu_2O ҳосил бўлади. Лабораторияларда қайтарувчиларни аниқлаш учун *фелинг суюқлигидан* фойдаланилади. Бу суюқликни тайёрлаш учун колбада 1 л сувда 34,6 г мис купороси, иккинчи бир колбадаги 1 л сувда 177 г сегнет тузи ва 60 г ўювчи натрий эритилади. Ишлатиш вақтидан бир оз олдин иккала эритма бир-бирига аралаштирилади. Фелинг суюқлигини узоқ вақт сақлаб бўлмайди, шунинг учун у ҳар бир тажрибадан олдин озгина миқдорда тайёрланади.

Чапга бурувчи вино кислота айрим табиий маҳсулот сифатида топилган эмас, у биринчи марта Пастер[*] томонидан узум кислотадан олинган.

Мезовино кислота ёки *i*-вино кислота *D*-вино кислотани кўп миқдордаги ўювчи натрий билан бир неча соат давомида қиздирилганда узум кислота билан биргаликда ҳосил бўлади. Унинг калийли нордон тузи бошқа вино кислоталарнинг калийли тузларидан фарқ қилиб, совуқ сувда яхши эрийди.

[*] Пастер Луи (Pasteur L.) машҳур франциз олими (1822—1895). Дель шаҳрида тери заводчиси оиласида туғилган. У Страсбург, Лилль ва Париж университетларида профессор бўлган. Студентлик йилларида Ж. Дюма раҳбарлиги остида ишлаган. Пастернинг кўрсатишича, вино кислотанинг оптик активлиги билан кристалларидаги асимметрия орасида бир бирига узвий боғлиқлик; унинг молекулаи симметрия тўғрисидаги назария асосчиларидан ҳисоб олинишга сабаб бўлган. У бижғиш жараёнларини ҳам текширган. Сут кислота ҳосил қилувчи бактериялар таъсирини қандларнинг бижғишидаги рол кислота ҳосил бўлишини 1857 йилда Пастер аниқлади. Пастернинг бошқа соҳаларда, жумладан тирик организмлардаги молекулалар ишлаб чиқариш (сирка кислота, пиво) ҳамда инсон бузилишини олдини олишдаги (пастерлаштириш) тадқиқотлари катта аҳамиятга эга бўлди.

Пастернинг ғояларини микробиологиянинг кейинги фан сифатида ривожланишига сабаб бўлди.

Мезовино кислота 140°С да, яъни бошқа вино кислоталарга нисбатан анча паст температурада суюқланади.

Узум кислотадан ўнгга ва чапга бурувчи вино кислоталарнинг эритмасини қўлтиқ йўли билан олиш мумкин. Агар эритмалар концентрланган бўлса, аралаштириш вақтида нисбатан оз эрийдиган бўлганлиги сабабли кристалл ҳолда чўкмага тушади.

Оптик активлиги бўлган вино кислоталардан фарқ қилиб, уларнинг кристаллари таркибида кристаллизацион сув бўлмайди; узум кислота эса сувдан $2C_4H_6O_6\cdot H_2O$ гидрат ҳолида ажралиб чиқади. Сувсиз узум кислота 204°С да суюқланади. Узум кислота тузлари билан ўнгга ва чапга бурувчи вино кислоталарнинг тузлари таркибидаги кристаллизацион сувнинг миқдори бир хил бўлмайди. Шунингдек, бу тузларнинг эрувчанлиги ҳам турлича бўлади. Масалан, узум кислотанинг калцийли тузи сувда шунчалик кам эрийдики, агар узум кислота эритмасига гипсли сув қўшилса, лойқа ҳосил бўлади; гипсли сув бошқа вино кислоталари билан лойқа ҳосил қилмайди. Бу маълумотларнинг ҳаммаси шуни кўрсатадики, узум кислота оптик активизомерларнинг аралашмаси бўлмасдан, балки уларнинг химиявий бирикмасидир.

Бундай оптик активлиги бўлмаган бирикмалар *рацемик моддалар ёки рацематлар* деб аталди. Бу ибора узум кислотанинг номидаги acidum racemicum[*] келиб чиққан бўлиб, ўнгга ва чапга бурувчи изомерларнинг тенг миқдордаги аралашмасининг оптик активлиги бўлмаслиги биринчи марта шу кислотада аниқланган. Бунда, эритмада ва суюқланмаларда рацематларнинг оптик активлиги нисбатининг аралашмасидан иборат бўлса керак. Масалан, узум кислота эритмасининг муайян температурасининг дасайишидан унинг молекулаи оғирлигини аниқланда $C_4H_6O_6$ формулага мос келадиган катталик топилган. Худди шунингдек, узум кислота эфирлари буғларининг зичлиги оддий молекулага тўғри келади. Рентгенографик анализнинг кўрсатишича, узум кислотанинг кристаллик панжарасида молекулалар қўшалоқ ҳолда бўлади.

Вино кислоталарининг кашф этилиш тарихи. 1769 йилда Шееле вино тошлари одатда икки хил вино кислотаги беради. 1822 йилда эса шу кислоталар ишлаб чиқаришда кўпикка келтирувчи модда сифатида узум кислота топилди.

Узум кислотани 1820 йилда Берцелиус сўзда ўрганди. Натижада бу кислота ўнгга бурувчи вино кислотанинг изомери эканлиги аниқланди. Берцелиус узум кислота билан ўнгга бурувчи оптик кислоталардан ўзининг турли хоссалари билан фарқ қилишини кўрсатди. Масалан, ўнгга бурувчи вино кислотадан фарқ

[*] Лотинча racemus — узум сўзидан.

қилиб, узун кислота оптик актив эмас, чунки кристалларида ўнгга бурувчи вино кислота кристалларидан кўзгу симметрик бўлмаган майдончалар кўп.

Пастердан Парнж жанубидаги студент Пастер ўтган асрнинг 40-йилларда охирида немис олими Митчерлихнинг бир қанча билан қизиқиб қолди. Бу эди. Митчерлих билан бирлашиб вино кислотанинг натрий-аммонийли тузи эритмаси кристаллари ҳосил қилганда ўнгга бурашади. Унга кристалланиш натрий-аммоний тузи эса оптик фаол эритмани беради. Иккала туз шу чоғлари бир-биридан фарқ қилади. Митчерлихнинг кўрсатишича, бу тузларнинг қолган ҳамма хоссалари, шу жумладан, кристалларининг шакли ҳам бир хилдир. Пастернинг аниқлаши, узум кислота тузлари кристалларида винокислота тузлари кристалларидан табиий симметрик жойлашган бўлишлигида бу тузларда эритмаларнинг нурга нисбатан турлича муносабатини тушунтириш мумкин. Шу сабабли Пастер Митчерлих олими даражасига қарор қилди.

Пастер эътиборини шундан кейин бўлиши, ўнгга бурувчи винокислотанинг натрий-аммоний тузи кристаллари узун кристалларнинг аралаш ҳолда чиқиши кристаллардан фарқ қилиб, поляриметрик майдончаларга эга. Узун кристаллар натрий-аммонийли тузи 28°С дан пастда совитилса, икки хил кристалл тушади. Бу кристалларда ҳам поляриметрик хоссалардан бўлиб, бу кристалларнинг бири иккинчисининг кўзгудаги тасвирига ўхшайди. Пастер ана шу икки хил кристалларни ажратиб олди. Бу кристаллардан бирининг эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга бурганда иккинчисининг эритмаси чапга бурашини аниқлади. У ана шу икки хил кристалларни тенг миқдорда аралаштирганда, оптик актив бўлмаган эритма ҳосил бўлди.

Ўнгга бурувчи туздан Пастер ўнгга бурувчи кислотани, чапга бурувчи туздан биринчи навбатда чапга бурувчи кислотани ажратиб олди.

Шундайлиқда, Пастер ўнгга ва чапга бурувчи винокислоталарнинг хоссаларини эритмасини, энг-биринчи қўшиб, узум кислота тўғрисини олди.

Кейинчалик Пастер кристалли кислоталар тузи ва рацемик бирикмаларни сиртқи ясси шаклларга ажратиш усулларини яратиб чиқди.

148. Рацемик моддаларни оптик антиподларга парчалаш. Пастер узум кислота эритмасида рацематларни оптик антиподларга парчалашнинг учта усулини яратиб чиқди.

1. *Ўз ҳолича парчаланиш.* Рацематлар айрим ҳолларда кристалланиш вақтида ўнгга ва чапга бурувчи изомерларга парчаланади. Ҳосил бўлган энантиоморф кристалларни тагин кўрилишига қараб механик усулда ажратиб олиш мумкин.

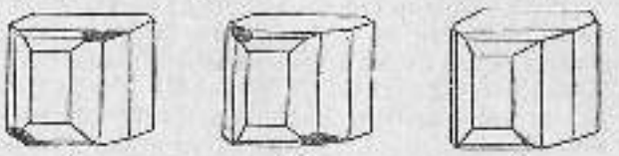
Узум кислотанинг тўшалиқ натрий-аммонийли тузининг кристалланишини ўз-ўзидан парчаланишига мисол бўла олади:

$$Na(OOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COONH_4{\cdot}4H_2O$$

Температура 28°С дан юқори бўлса, эритмадан узум кислота тузларининг кристаллари тушади: 28°С дан паст температурада *D* ва *L*-винокислота тузларининг кристаллари алоҳида-алоҳида тушади. Бу кристаллар асимметрик жойлашган майдончалари (*энантиоморф кристаллар*) билан фарқ (52-расм) қилади; шунинг учун уларни механик усул билан ажратиб олиш мумкин. Бу кристалларнинг таркиби қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$NaOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COONH_4{\cdot}4H_2O$$

2. *Биохимиявий парчаланиш* микроорганизмларнинг яшаш процессларида оптик антиподлардан фақат биттаси, одатда, ҳайвонот ёки ўсимлик дунёсида табиий маҳсулот сифатида учрайдиган изомери сарф қилишига асосланади. Масалан, мосор замбуруғи Penicillium ўнгга бурувчи винокислотали чапга бурувчи винокислотага нисбатан осон ва тез сарфлайди. Шунинг учун узум кислота эритмасида яна шундай замбуруғ кўпайтирилса ва ўстирилса, маълум бир вақтда сўнг эритмада фақат чапга бурувчи винокислота қолади.



а *б* *в*

52-расм. Винокислоталар (*а*, *б*) ва узум кислотанинг (*в*) натрий-аммонийли тузлари кристаллари.

3. *Химиявий парчаланиш.* Рацематларнинг бу усулда парчаланишда оптик актив кислоталарнинг оптик актив асослар билан берган тузларининг ҳар хил эрувчанликка эга эканлигига асосланади.

Мисол тариқасида узум кислотанинг цинхонин ёрдамида парчаланишини кўрсатиш мумкин. *Цинхонин* алкалоидлар гуруҳасига киради. У хинин билан бирга хина дарахтининг пўстлоғида учрайди.

Цинхонин кристалл модда бўлиб, поляризация текислигини ўнгга буради, кучли асос хоссасига эга, кислоталар билан туз ҳосил қилади.

Агар узум кислотага цинхонин таъсир эттирилса, пекита туз ҳосил бўлади; *D*-винокислотанинг ўнгга бурувчи цинхонин билан берган тузи. *L*-винокислотанинг ўнгга бурувчи цинхонин билан берган тузи.

Бу тузлар оптик антипод эмас, чунки ўнгга бурувчи винокислота билан ўнгга бурувчи цинхонин ҳосил қилган тузга пантга бурувчи винокислота билан чапга бурувчи цинхонин ҳосил қилган тузнинг оптик антипод бўлиши мумкин:

ўнгга бурувчи кислота ўнгга бурувчи асос	чапга бурувчи кислота чапга бурувчи асос
оптик антиподлар	
ўнгга бурувчи кислота ўнгга бурувчи асос	чапга бурувчи кислота ўнгга бурувчи асос
бунлар оптик антипод эмас	

Стереоизомерлар фақат оптик антипод бўлганларида, яъни бирининг конфигурацияси иккинчисининг кўзгудаги тасвирига ўхшаганларида бир хил хоссага эга бўлади. Юқорида ҳосил бўлган туздар оптик антипод бўлмаган учун тузли хоссаси, хусусан, турли эрувчанликка эга бўлиши керак. Масалан, *L*-вино кислотанинг цинхонин тузи *D*-вино кислотанинг цинхонин тузига нисбатан сувда ёмон эрийди; шунинг учун бу тузларни кристаллга тушириш йўли билан бир-биридан ажратиш мумкин. Ажратилган ҳар бир тузга алоҳида-алоҳида хлорид кислота таъсир эттирилса, бир туздан ўнгга буровчи вино кислота, иккинчи туздан чапга буровчи вино кислота ҳосил бўлади. Цинхонин эса водород хлоридли туз сифатида ажралади.

149. Асимметрик синтез. Агар энантиомер синтезларда симметрик молекулали моддалардан асимметрик углерод атоми тутган модда олинайтган бўлса, улар оптик актив бўлмаган ҳолда шаклида ҳосил бўлади. Лекин оптик актив бўлган моддалардан фойдаланиб, айрим ҳолларда симметрик углерод атоми тутмаган моддалардан оптик актив бирикмалар олиш мумкин. Бунинг учун тажрибага олинган модда оптик актив бўлган моддага бириктирилади ва янги асимметрик атом ҳосил қилингандан сўнг аввалги асимметрик углерод атомини тутган бирикма чиқариб юборилади. Масалан, шу йўл билан молекуласида асимметрик углерод атоми бўлмаган пировузум кислота CH_3—CO—$COOH$ дан оптик актив сут кислота

$$CH_3—CH(OH)—COOH$$

ни синтез қилиш мумкин. Бунинг учун дастлаб пировузум кислотага чапга буровчи спирт — борнеол $C_{10}H_{17}OH$ (289-§.) таъсир эттириб, мураккаб эфир олинади. Бу эфирнинг қайтарилиш натижасида сут кислотанинг борнеол эфири ҳосил бўлади. Бунда молекуладаги янги асимметрик углерод атоми ва аввалги ҳолда ҳосил бўлади: чапга буровчи барбеолгинт чапга буровчи сут кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири, чапга буровчи борнеолнинг ўнгга буровчи сут кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири. Бу моддалар бир-бирига нисбатан оптик антипод бўла олмайди. Демак, уларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ҳам турлича бўлиши керак: биринчи модда иккинчисига нисбатан кўпроқ миқдорда ҳосил бўлади. Шунинг учун реакция маҳсулоти гидролиз қилинса, бир оз чапга буриш хоссасига эга бўлган сут кислота ҳосил бўлади.

Бундай асимметрик синтезларга оптик актив бўлган ферментлар ёрдамида ҳам амалга оширши мумкин. Масалан, бодом кислотанинг C_6H_5—$CH(OH)$—$COOH$ рацемик эфири ишқор эритмаси ёрдамида гидролиз қилинганда, ўнгга буровчи фермент таъсир этганда, бир-оз чапга буриш хоссасига эга бўлган сут кислота ҳосил бўлади.

C_6H_5—$CH(OH)$—CN ни бензой альдегид C_6H_5CHO ва HCN дан ачиқ бодом ёғини олиш — эмульсин ферментида синтез қилинса, оптик актив нитрил ҳосил бўлади. Шундай қилиб, энантиомерлар ферментида оптик актив моддалар оптик актив бўлмаган молекулалардан ҳамда рацематлардан ҳосил бўлиши мумкин экан. Табиий оптик актив моддалар шу икки процесс натижасида ҳосил бўлса керак. Ўсимлик оптик актив бўлмаган моддалар (карбонат ангидрид ва сувдан ўнгга буровчи глюкоза ва бир қанча оптик актив моддаларни синтез қилади, вахоланки, лаборатория синтезларида оптик актив бўлмаган моддалардан фақат оптик актив бўлмаган моддалар ҳосил бўлади. Аммо оптик актив органик моддаларнинг биринчи марта табиатда қандай пайдо бўлганлиги ҳозиргача маълум эмас.

Бир қатор олимлар оптик актив моддаларнинг тирик табиатда биринчи марта ҳосил бўлишини фотохимиявий процесслар билан тушунтирадилар. Ҳақиқатда ҳам айрим рангсизланган моддаларга айланиш бўйича ўнгга ёки чапга қутбланган нур таъсир эттирилса, антиподлардан бири иккинчисига нисбатан кўпроқ ҳосил бўлиши ва шу сабабли тезроқ парчаланиши кузатилади. Шундай қилиб, нур таъсир эттирилган модда оптик актив бўлиб қолади. Айланиш бўйича қарама-қарши йўналишда қутбланган нур таъсир эттирилса, модда таркибида иккинчи антиподнинг миқдори кўпаяди. Кейинги икки йил давомида тажрибалар қутбланган ультрабинафша нурлар таъсирида бир неча синтезлар қилинди; ҳосил бўлган маҳсулотлар сезиларли оптик активликка эгадир.

Тирик табиатдан олинган маҳсулотлар иштирокисиз борадиган асимметрик синтез *абсолют асимметрик синтез* деб аталади. Бундан фарқ қилиб, фақат тирик табиатдан олинган моддалар иштирокида борадиган асимметрик синтез *нисбий асимметрик синтез* деб аталади.

Кейинги пайтларда совет химиклари (А. П. Терентьев, Т. П. Клабуковская, В. В. Петрикевич) янги аниқлагичча абсолют асимметрик синтез ўнгга ва чапга буровчи хиралъ кристаллари устида қолдирилган катализаторлар, яъни тирик табиат иштирокисиз ҳосил бўлган моддалар ёрдамида амалга оширилиши мумкин.

150. Молекуласида икки ёки бир неча асимметрик углерод атоми бўлган моддаларнинг стереоизомерияси. Диастереомерлар. Вино кислота молекуласида иккала асимметрик углерод атоми тенг қийматлидир. Бир неча асимметрик атомга эга бўлган моддалар стереоизомериясини қараб чиқишда бу атомлар бир хил бўлмаслиги лозим. Бундай моддаларга хлоролма кислота мисол бўла олади:

$$HOOC—\overset{*}{C}H(OH)—\overset{*}{C}HCl—COOH$$

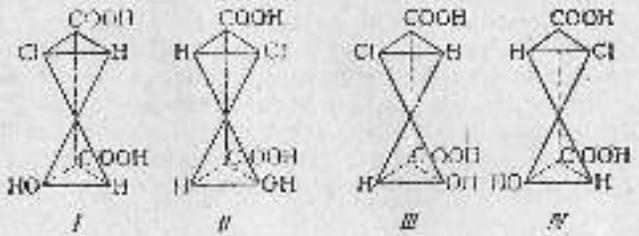
Унинг молекуласида асимметрик углерод атомларидан бирг гидроксил, иккинчиси эса хлор билан боғланган. Шунинг учун улар нурнинг қутбланиш текислигини турлича буриши керак.

Асимметрик атомларнинг бирини А, иккинчисини В орқали, уларга бурилиш плюс, чапга бурилиш эканлиги билан белгилаймиз, хлорлама кислотанинг тўртта стереоизомерга ёзилган схемасини қисқача, улар икки хил рацемат ҳосил қилади:

1	2	3	4
+А	−А	+А	−А
+В	−В	П	П

1-рацемат 2-рацемат

Бу рацематлардан бири 145°С да, иккинчиси эса 134°С да суюқланади. Хлорсирка кислотага асимметрик атомлар тенг қийматли бўлганлигидан улар III ва IV шаклларга ўхшаш бўлиб, ички компенсацияга боради. Натижасида оптик активлик йўқолади — хлорсирка кислотанинг ўзидир.



57-расм. Хлорсирка кислоталарнинг стереоизомерлари:

I ва II — бир-бирининг кўзгудаги тасвирлари; III — IV — бир-бирининг кўзгудаги тасвирларидан фарқ қилмайди; I ва III — хлорсирка кислотанинг оптик изомерлари; II — IV — хлорсирка кислотанинг оптик изомерлари.

57-расмда тўртта хлорлама кислотанинг моделлари кўрсатилган. I ва II шакллар III ва IV шакллар сингари ўзаро оптик антиподлардир, чунки булар бир-бирларининг кўзгудаги тасвирларидир. Лекин I шакл билан III шакл ўртасида бундай муносабат йўқ. I шакл III шаклнинг кўзгудаги тасвирига ўхшамайди. Бу кислоталар бир-бирига нисбатан оптик антипод эмас ҳамда нурнинг қутбланиш текислигини турли бурчакка бурайди. II шакл билан IV шакл ҳақида ҳам худди шуларни айтиш мумкин. Оптик антипод бўлмаган бундай стереоизомерлар диастереомерлар деб аталади. Шундайдек, диастереомер моддаларга ўтиш ва оптик бурилиш вино кислоталарнинг дипхлорли тузлари ёки оптик актив кислота билан оптик актив спиртнинг бир изомеридан ҳосил бўлган мураккаб эфирларнинг оптиклари мисол бўла олади.

Диастереомерлар бир-биридан фақат оптик хоссалари билангина эмас, шунингдек, бошқа физик ва химиявий хоссалари билан фарқ қилади. Молекуладаги асимметрик углерод атомларининг сони ортиши билан бундай фарқ ортиб боради.

Хлорсирка кислота молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бўлиб, унинг учун 4 та, яъни 2^2 стереоизомер ҳақидир. Агар молекуладаги учта асимметрик атом бўлса, стереоизомерлар сони 2^3, яъни 8 та бўлади, чунки учинчи асимметрик атом аввалги тўрт шаклнинг ҳар бири билан иккита турли конфигурацияда комбинацияга ўтиши мумкин:

1	2	3	4	5	6	7	8
+А	−А	−А	−А	А	−А	−А	−А
+Б	−Б	+Б	−Б	−Б	+Б	+Б	−Б
+С	−С	−С	−С	+С	+С	+С	−С

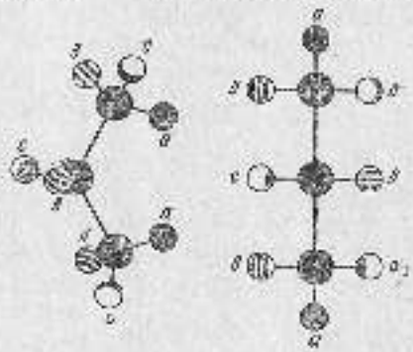
1-жуфтнинг 1-изомери 2-жуфтнинг 1-изомери 3-жуфтнинг 1-изомери 4-жуфтнинг 1-изомери

Бу саккизта изомерлар оптик антиподларнинг тўрт жуфт группасини ташкил этади. Тўртта асимметрик атом бўлса, стереоизомерлар сони 2^4, яъни 16 та бўлади. Шундай қилиб, агар молекулада *n* турлик қийматга эга бўлган асимметрик атом бўлса, жумкин бўлган стереоизомерларнинг сони 2^nга тенг бўлади. Бундан танқари $\frac{2^n}{2}$, яъни 2^{n-1} та рацемат бўлиши мумкин.

Агар молекулада бир неча асимметрик углерод атоми бўлса, бундай молекулани ифодалаш учун ёзувлар текисликда бўлиши шарт эмас, проекцион формулалардан фойдаланилади.

Бундай формулалар қуйидагича ҳосил қилинади.

Молекуланинг фазовий моделидаги атомларни олдин бесграфида шундай аниқлаштириб керакки, бунда занжирнинг углерод атомлари бир текисликда жойлашган ва занжир ёйга ўхшаб эгилсин (58-расм, чапда). Сўнгра занжир кузатувчига бурилиб турган томони билан қаратилган ҳамда кўрсатилган текисликда тўғри чизиқ бўйича жойлашган, чап углерод занжири билан боғланган ўринбосарлар ўзининг дастлабки ҳолатида (текисликнинг ясси ўзи жойлашган қисмида) турибди

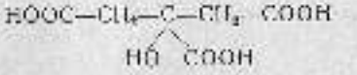


58-расм. Молекуланинг модели ва проекцион формуласи.

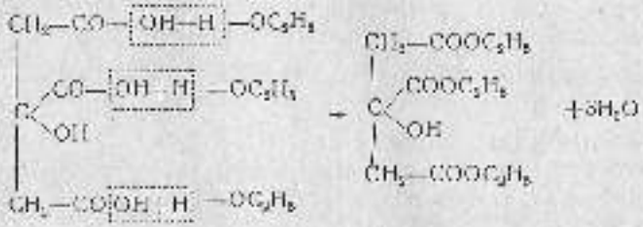
деб фараз қилайлик. Бунда проекция қоғоз текислигига тушади (54-расм, ўнгда).

151. Лимон кислота. Лимон кислота $C_6H_8O_7$ ўсимликларда кўп миқдорда учрайди; у лимон, крыжовник, малина, узум шарбатида бўлади. Шунингдек, тамаки баргида ҳам кўп миқдорда лимон кислота бўлади. У хом лимон шарбатидан (унда 6—7% $C_6H_8O_7$ бўлади) ёки глюкозани айрим бактериялар ёрдамида бижғитиш йўли билан олинади. Лимон кислота гидрат шаклида (бир молекула сув билан) ва сувсиз ҳолда маълум. Унинг гидрати 70°С да суюқланади. Сувсиз кислота эса 153°С да суюқланади. Лимон кислота сувда яхши эрийди.

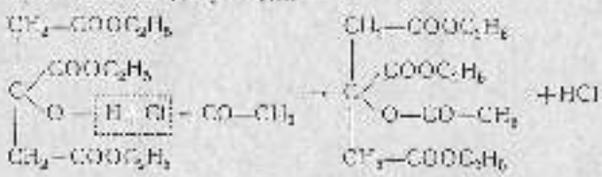
Лимон кислотанинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



Бундан ташқари, лимон кислотанинг бундай тузилиши синтез қилиш билан исботланади. Лимон кислотанинг уч молекула спирт билан мураккаб эфир ҳосил қилиши унинг молекуласида учта карбоксил группа мавжудлигини кўрсатади:



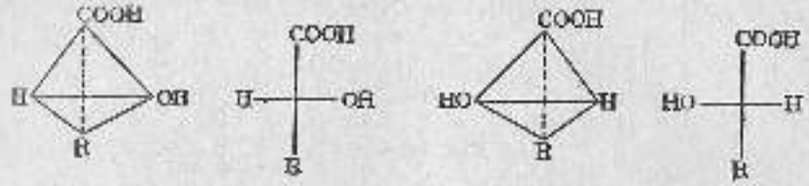
Бу мураккаб эфир спирт каби сирка кислота хлорангидриди билан реакцияга киришиб, яна бошқа мураккаб эфир ҳосил қилади. Бу эса лимон кислота молекуласида спиртга хос гидроксил борлигини тасдиқлайди:



Лимон кислота тузлари орасида унинг кальцийли тузи аҳамиятлидир, у совуқ сувда иссиқ сувга нисбатан яхши эрийди.

Лимон кислота озиқ-овқат саноатида, фотографияда ва қонни узоқ вақт сақлашда қўлланилади.

152. α-Оксикислоталарнинг стереоизомерияси. Кўпчилик оксикислоталар молекуласида асимметрик углерод атоми бор: унинг ёнида гидроксил группа бўлади. Бу оксикислоталарнинг конфигурацияси қуйидагича белгиланади (бир хилликни сақлаш мақсадида):



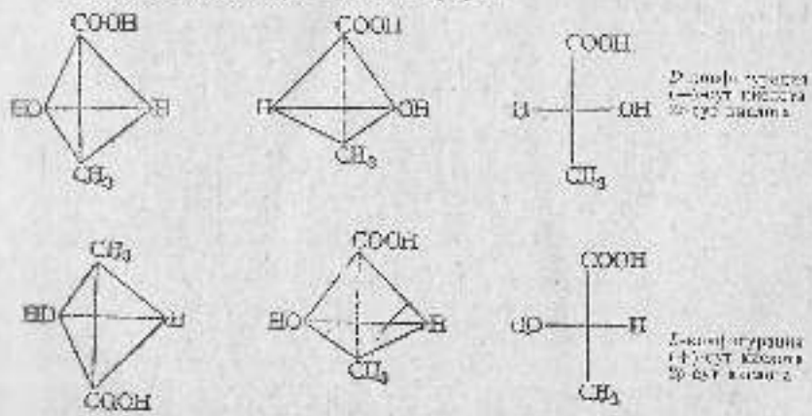
D-конфигурация *L*-конфигурация

Шундай қилиб, *L*-α-оксикислоталар 2э-оксикислоталардир, *D*-α-оксикислоталар эса 2р-оксикислоталардир.

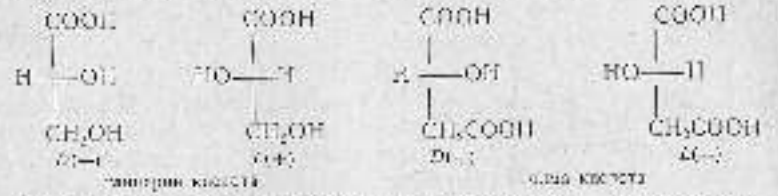
Биз шу пайтгача фойдаланиб келган р ва о белгилар (147-бет), *D* ва *L* белгилар ва буриш қаторалари (+) ва (—) бир-бирларига боғлиқ эмас. Улар бирга ишлатилиши мумкин, масалан, *D* (—) р-сут кислота. Булар ўртасидаги фарқ шундаки, *D* ва *L* белгилар бу ҳолда α-оксикислоталар оиласига тааллуқли, р ва о белгилар эса универсалдир. У молекулаларнинг ҳажмига қараб фазовий тузилишини яққол тасаввур қилиш учун киритилган.

D ҳамда *L* белгилари бу кислота ёки унинг ҳосилаларн томонидан ёруғликнинг текислигининг буриш йўналишини кўрсатмайди. Балки фақатгина асимметрик углерод атоми ёнидаги группаларнинг фазодаги ўзаро жойлашишини кўрсатади.

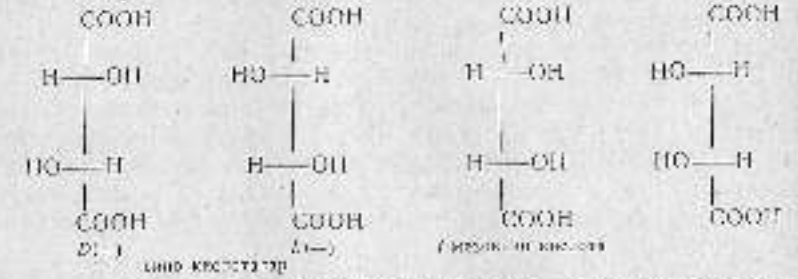
Шундай қилиб, сут кислота учун:



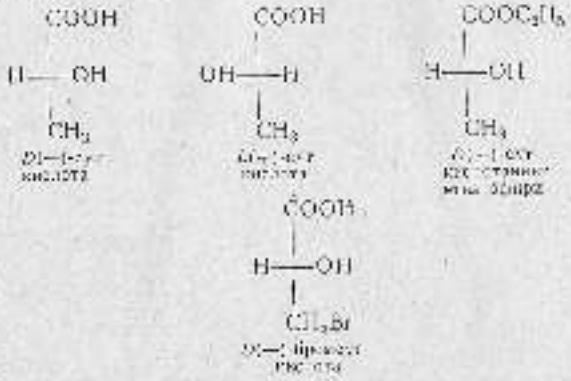
Молекуланинг проекцияси фазовий модель асосида тузилади. Проекцияда диаграммада (283-бет) кўрсатилгандек, горизонтал чизиқ (H—OH) фазовий моделга ўтганда тетраэдрнинг пастки текисликда ётадиган қиррасини ифодалайди:



Икки кислотанинг тузилиши проекцион моделларда қуйидагича ифодаланади:

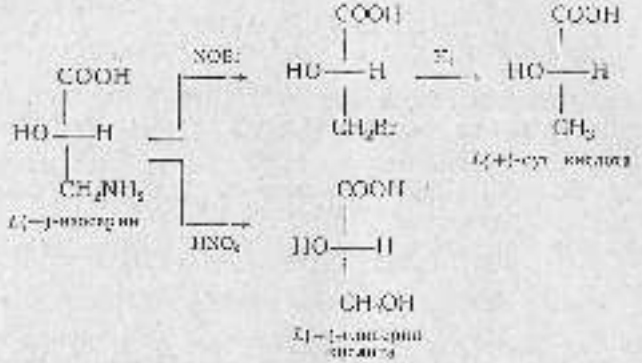


Агар дастлабки модда асимметрик углерод атоми билдаги боғларга таъсир этмайдиган химиявий реакцияга учратилса, конфигурацияси ва шу билан бирга белгиси (*D* ёки *L*) ўзгармасдан қола беради, лекин қурғи буриш белгиси (+ёки—) ўзгариши мумкин*.



*П. И. Вальденнинг кўрсатишича, асимметрия марказга таъсир этадиган реакциялардан кўпинча конфигурациялар ўзаро бир-бирига айланади (бу ҳодисани «инверсия» деб аталади).

Тажриба йўли билан аниқланганки, *L*(−)-сут кислота билан (+)-глицерин кислота молекулалари бир хил конфигурацияга эга; бу иккала кислота ҳам (юқоридаги шартни сақлаб туриб) (−)-изомериндан олиниши мумкин; (−)-изомерни (−)-глицерин кислота каби *L*-конфигурацияга эга:



L-(−)-изомерни табиий (—)-олча кислотадан олинади. Булардан шу нарсага чиқадики, демак, олма кислота ҳам *L*-конфигурацияга эга.

X боб. АЛЬДЕГИДОКИСЛОТАЛАР ВА КЕТОНОКИСЛОТАЛАР

153. Альдегидокислоталар ва кетонокислоталарнинг тузилиши ва айрим вакиллари. Молекуласида карбоксил ҳамда альдегид группаси ёки карбоксил ҳамда кетон группаси бўлган бирикмалар альдегидокислоталар ёки кетонокислоталар деб аталади.

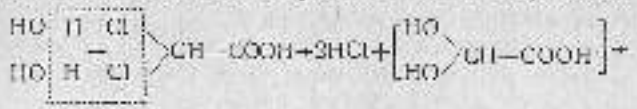
Қуйидагилар бундай кислоталарга мисол бўла олади:

Глиоксил (этанал) кислота	H—CO—COOH
Пируузум (пропанон) кислота	CH_3—CO—COOH
Ацетосирка (3-оксопентан-2) кислота	CH_3—CO—CH_2—COOH
Левулин (4-оксопентан) кислота	CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH

Пируузум кислота α-кетонокислота, ацетосирка кислота β-кетон кислота, левулин кислота γ-кетонокислотадир.

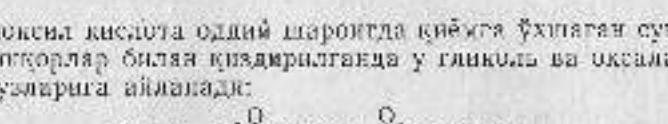
Глиоксил кислота H—CO—COOH·H_2O хом маҳсулот таркибида учрайди, уни совуқ қилиб ёки глиоксил кислота эритмасини буғлатиб кетади. Глиоксил кислота молекуласи бир молекула сув билан учтадирак боғланган. Шунинг учун бу кислота *икки атомли спирт* деб қаралади. Глиоксил кислота дихлор-

sirka kislotaga suv bilan qaytatiqlab xosil bo'ladi, bu reaksiya glikolsil kislotaning tuzilishini tasdiqlaydi:



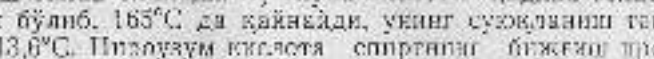
$$H—CO—COOH + H_2O + 2HCl$$

Glikolsil kislota oddiy sharoitda qiyomga o'xshagan suyuqlikdir. Ishqorlar bilan qizdirilganda u glikol va oksalat kislota tuzlariga aylanadi:



Bunda bir molekula kislotaning aldegid gruppasi qaytariladi va boshqa molekuladagi aldegid gruppa esa oksidlanadi (Kannizzaro reaksiyasi).

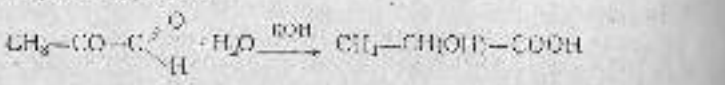
Pirouzum kislota $CH_3—CO—COOH$ uzum kislotasini quruq haydash bilan olinadi. Bu sirka kislota hidini eslatuvchi suyuqlik bo'lib, 165°C da qaynaydi, uning suyuqlanish temperaturasi 13,6°C. Pirouzum kislota spirtlarni birikish protsessida qo'shimcha mahsulot sifatida chiqadi; *karboksilaza* fermenti (achitqi zamarasining tarkibiy qismi) pirouzum kislotani sirka aldegid va karbonat angidridga parchalaydi:



Pirouzum kislotaga mos keladigan aldegid *metilglioksal* deb ataladi, chunki uni glioksaldagi bir vodorod atomi metil gruppasiga almashinishi natijasida hosil bo'lgan deb qarash mumkin:

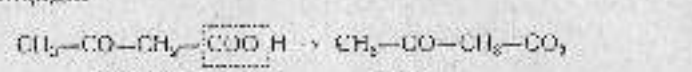


Metilglioksal o'tkir hidli moysimon suyuqlik bo'lib, oson polimerlanadi. Unga ishqor ta'sirida suv ta'sir ettirilsa, sut kislota hosil bo'ladi:



Bunda keton gruppa qaytariladi, aldegid gruppa esa oksidlanadi.

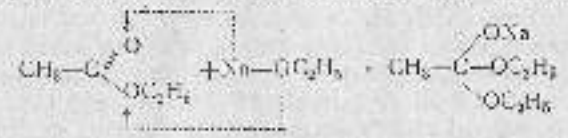
Atsetosirka kislota $CH_3—CO—CH_2—COOH$ oyoqli xolda qiyomga o'xshagan suyuqlikdir. Hamma β-ketonokislotalar kabi atsetosirka kislota ham qarorsiz bo'lib, xatto kuchsiz qizdirilganda parchalanib ketadi, natijada karbonat angidrid ajralib chiqadi:



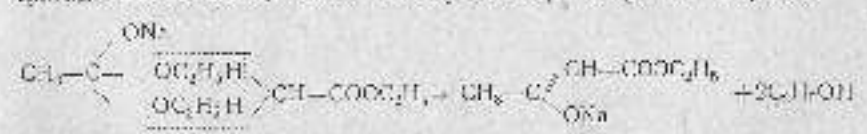
154. Atsetosirka kislotaning efiri. Keton kislotalarning xossalari orasida atsetosirka kislotaning etil efiri (odatda atsetosirka efir deb ataladi) $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ katta ahamiyat ega. Bu efir organik ximiyadagi turli sintezlarda keng ishlatiladi xamda katta nazariy ahamiyatga ega.

Atsetosirka efir o'ziga xos xidga ega bo'lgan suyuqlikdir; u 180°C da qaynaydi, lekin bir oz parchalanadi. Shuning uchun bu efir kichik bosim ostida haydab tozalanadi; suvda emas eriydi.

Atsetosirka efir olish. Atsetosirka efir sirka kislotaning etil efiriga natrii ta'sir ettirib olinadi. Bu reaksiyaning mexanizmi to'g'risida turli fikrlar bo'lib, bulardan biriga binoan reaksiya quyidagicha boradi (Klayzen kondensatsiyasi). Sirka kislotaning etil efiri tarkibidagi spirtdan (efir juda toza bo'lmasada xam uning tarkibida bir oz spirt bo'ladi) xosil bo'lgan natrii alkogolyat efir molekulasiga birikadi:



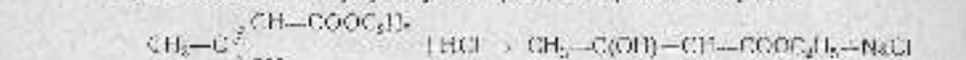
Reaksiya maxsuloti efirning ikkinchi molekulasiga ta'sir qiladi va natijada ikki molekula spirt ajralib chiqadi:



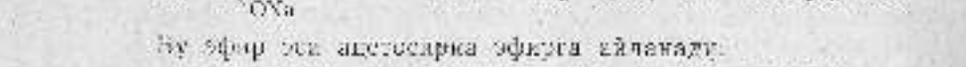
Spirt yana alkogolyat beradi, u esa etilatsetatga birikadi va xokazo.

Reaksiya natijasida oksikroton kislota etil efirining natriyli xosilasi olinadi; unga kislota ta'sir ettirilsa, oksi-

кротон кислота эфири ҳосил ҳолда ажралиб чиқади:

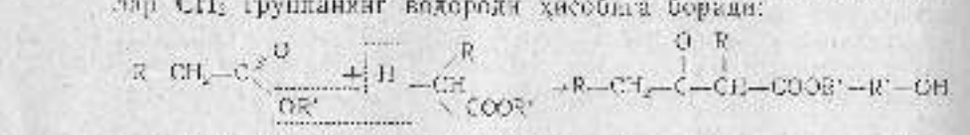


Бу эфир энол ацетосирка эфирга айланади:

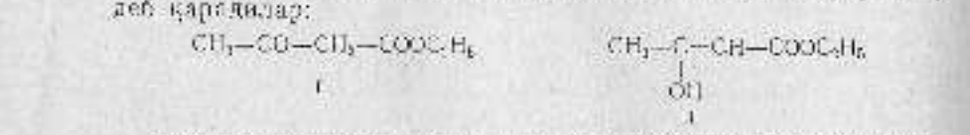


Карбоксил ёнида CH_2 группа бор бошқа мураккаб эфирлар ҳам юқоридагидек конденсацияга учраши мумкин.

β-кетонокислота ҳосилаларн ҳосил қиладиган ҳамма конденсациялар CH_2 группанинг водороди ҳисобига боради:



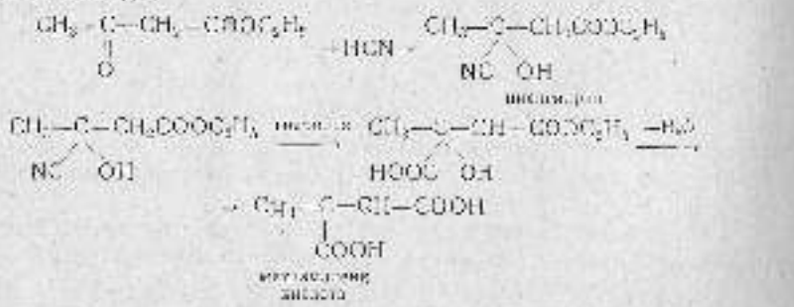
Ацетосирка эфирнинг тузилиши. «Оддий» ацетосирка эфирнинг тузилиши ҳақида кимёлар бир неча ўн йиллар давомида баҳслашиб келдилар. Баъзилар учун ацетосирка эфир (I) деб ҳисобласалар, бошқалар уни оксикротон кислотанинг эфири (II) деб қарадилар:



Биринчи формулага биноан оддий ацетосирка эфир бир вақтнинг ўзида ҳам эфир, ҳам кетонлар. Иккинчи формулага биноан эса у ҳам эфир, ҳам тўйинмаган спиртдир.

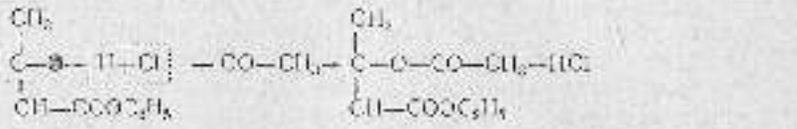
Айрим ҳолларда оддий ацетосирка эфир ацетосирка кислотанинг эфири сифатида реакцияга киришади. Масалан, у бошқа кетонлар каби натрий бисульфитни бириктириб олади.

Синил кислота билан у циангидрин ҳосил қилади. Циангидрин гидролиз ва дегидратация натижасида кетокислотага айланади:



Бу реакцияларнинг ҳаммаси ацетосирка эфирнинг кетон тузилишига эга эканлигини кўрсатади.

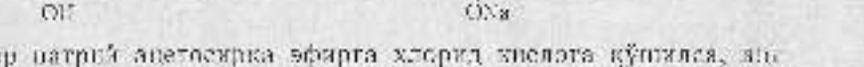
Бошқа реакцияларга у электротон киритганлар энол эфирлар каби киришади. Масалан, у маълум шароитда ацетил хлорид билан кислота қолдиғи хлорангидрид билан боғланган ҳолда ҳосил қилади:



Ацетосирка эфир тўйинмаган бирикмалар каби бромни бириктириб олади; қўш боғли углерод ёнида гидроксил бор спиртларга ўхшаб, темир (III)-хлорид билан бинафша ранг ҳосил қилади (енолдар учун хос реакция).

Жуда кўп текширишлар шуни кўрсатдики, оддий ацетосирка эфир икки изомер аралашмасидан иборатдир: I (кетон шакли) ва II (енол шакли). Иккала изомер ўзаро мувозанатда туради ва мувозанат бузилганда тезлик билан бири иккинчисига айланади. Агар ацетосирка эфирнинг сувли эритмасига бир неча томчи темир (III)-хлорид қўшилса, енол шаклидаги изомер бинафша ранг ҳосил қилади. Сўнгра унга томчилаб бром қўйиб, енол шаклни бромли бирикмага айлантириш мумкин, бунда бинафша ранг йўқолади. Маълум вақт ўтгандан сўнг бинафша ранг яна пайдо бўлади, чунки бузилган мувозанат тикланади ҳамда кетон шакл қисман енол шаклга ўтади. Бром қўшиш билан енол шаклни яна бромли бирикмага айлантириш мумкин. Шундай йўл билан олинган ацетосирка эфирнинг ҳаммасини енол шаклда реакцияга киритиш мумкин. Иккинчи томондан кетон группани боғлайдиган реагент, масалан, $NaHSO_3$ таъсир эттириб, ацетосирка эфирни кетон шаклда реакцияга киритиш мумкин.

Натрий ёки унинг алкоголати таъсирида ацетосирка эфир молекуласидаги битта водород натрийга алмашинади. Натижада натрий ацетосирка эфир ҳосил бўлади:



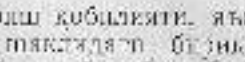
Агар натрий ацетосирка эфирга хлорид кислота қўшилса, ацетосирка эфирнинг енол шакли ажралиб чиқади; у сувда ёмон эрийди:



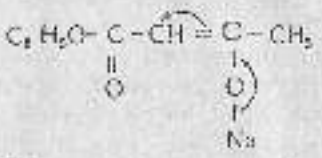
Химиявий реакцияларнинг тезлиги, шунингдек, енолнинг кетонга айланиш тезлиги температура пасайиши билан жуда секинлашади. Шунинг учун юқорида тажрибани кучли совитиш билан олиб борилиши натижасида деярли тоза енол шаклини олишга муваффақ бўлинган.

Ацетосирка эфирнинг енол шакли, яъни оксикротон кислотанинг эфири — 78°С да ҳам қотмайдиган мойсимон модда бўлиб, ишқорларда тез эриб кетади, бромни бириктиради, темир (III)-хлорид билан бинафша ранг беради. Бу реакциялар кетон шаклига хос эмас. Иккинчи томондан оддий ацетосирка эфирнинг петролей эфирдаги эритмасини сувсиз ҳаво билан совитиб, кристалл ҳолдаги (суюқланиш температураси 39°С) тоза ацетосирка эфир олинди. У бром билан реакцияга киришмайди ҳамда $FeCl_3$ билан ранг беролмайди. Иккала шакл ҳам оддий температурада одатдаги ацетосирка эфирга айланади. Одатдаги ацетосирка эфир таркибида 92,5% кетон ва 7,5% енол бор.

А. Н. Несмеяновнинг ишларидан маълумки, натрий ацетосирка эфир фақат енол шаклда бўлади:



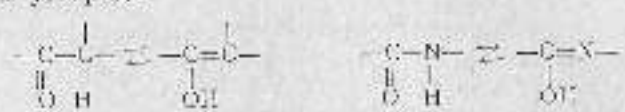
Реакцияга икки хил кириш қобилияти, яъни натрий ацетосирка эфирнинг кетон ва енол шаклидаги бирикмаларни бериш хусусияти эса молекуладаги битта бир хил группа системаси мажмуидлиги ва реакция марказининг четлаш билан боғланган кислород атомидан четлаш группанинг углеродга кўчиши натижасида пайдо бўлади. Бу схематик равишда қуйидагича тасвирланади (296-бетга ҳам қаранг):



155. Таутомерия. Демак, ацетосирка эфир бир-бирига ўтиб турадиган икки изомер шаклда бўлар экан. Бу эфир иккала изомерга хос бирикмалар беради.

Бир моддани бир-бирига осонлик билан ўта оладиган ва қуйидаги мувозанатда бўладиган икки неча изомерлар шаклда учраш ҳодисаси *таутомерия* деилади; таутомерия органик химияда жуда кўп учрайдиган ҳодисалар. Бир-бирига ўзаро тўрадиган шакллар *таутомерлар*, бир шаклнинг иккинчи шаклга ўтиши эса *таутомер ўзгариш* деб аталади.

Кетон группали моддалар билан енолдар ўзаро таутомер бўлса (масалан, ацетосирка эфирнинг изомер шакллари — 292-бетга қаранг), бундай таутомерия *кето-енол таутомерия* деб аталади. Таутомер ўзгаришларда водород атоми ўз ҳолатини осонлик билан ўзгартиради, бунда албатта боғларнинг хусусияти ҳам ўзгаради:



Айрим таутомер моддаларнинг (масалан, ацетосирка эфир, фенилнитрометан) иккала изомери ҳам тоза ҳолда ажратиб олинди. Лекин, кўпинча, таутомериянинг бундай ҳолларини учратиш қийин, бунда моддаларнинг ўзи бир шаклда маълум бўлса ҳам у иккала изомерга хос бирикмалар беради. Масалан, фақат битта циано кислота маълум, лекин у икки таутомер шаклда реакцияга киришади:

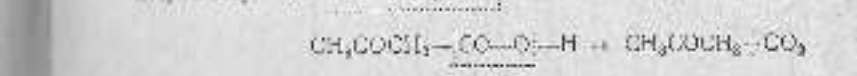


Таутомер ўзгаришларнинг тезлиги жуда катта бўлгани сабабли циано кислотанинг иккала шаклини ажратиб олиб бўлмайди.

Таутомерия ҳодисаси бўлиши мумкинлигини 1876 йилда А. М. Бутлеров олдиндан айтиб берган. Фанлар Академиясининг 1876 йилда матбуотда босилиб чиққан докладида у бундай ёзади: «Бир хил молекулалар сони жуда кўп ва бошқа хил ёки бир неча хил молекулаларнинг сони жуда кам бўлганда кўпчилик суюқ ва газ моддалар химиявий хусусият ҳолатида бўлади... Аммо шундай ҳоллар ҳам бўладики, бунда изомерларнинг бирининг миқдори минимал эмас ва иккала изомер молекулалари докимий «конкуренция»да туради... Демак, бундай моддаларнинг химиявий ўзгаришлари реагентларнинг табиати ва тажрибанинг шароитига қараб, у ёки бу химиявий группировкага мос келади».

156. Ацетосирка эфир ёрдамида қилинадиган синтезлар. Ацетосирка эфир ишқорлар таъсирида парчаланади. Шароитга қараб, бу парчаланиш турлича бўлади.

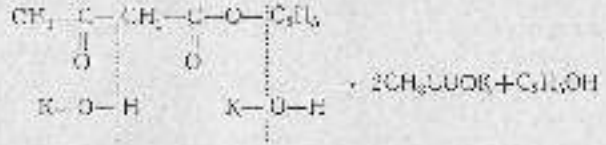
1. Ацетосирка эфирга суюлтирилган ишқорлар (ёки кислота) таъсир эттирилса, у гидролизланади. Сўнгра ҳосил бўлган ацетосирка кислотадан CO_2 ажралиб чиқади:



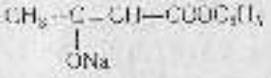


Ацетосирка эфирнинг бундай парчаланиши *кетонли парчаланиш* деб аталади. Натижада карбонат ангидрид, спирт ва ацетон ҳосил бўлади.

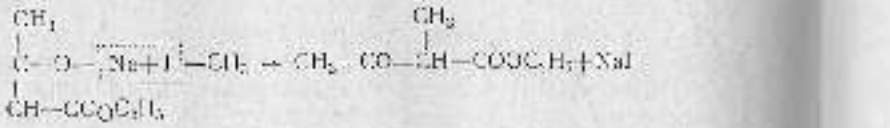
2. Ацетосирка эфирга ишқорларнинг концентрланган эритмаси таъсир эттирилса, *кислотали парчаланиш* боради:



Кетон ва кислоталар синтези ҳақида. Аввал кўрсатиб ўтилганидек (291-бетга қаранг), ацетосирка эфирга натрий ёки унинг алкоголяти таъсир эттирилса, натрий ацетосирка эфир ҳосил бўлади:

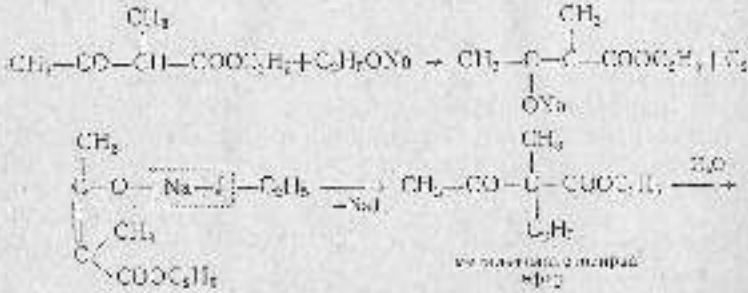


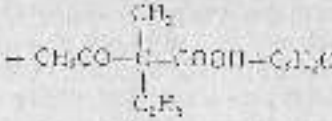
Унга галоид алкиллар таъсир эттирилса, металл алкил группаси билан алмашади, лекин натрий ацетосирка эфирда натрий кислород билан боғланган бўлишига қарамасдан, алкил кислородга эмас, балки углеродга бирикади:



Бу ҳодисани ҳамда радикалларнинг, 294-бетда кўрсатиб ўтилганидек, аввал металл эгаллаган ўриндан бошқа ўринга бирикиши каби кўп ҳоллар *«реакцион жараённинг кўчиши»* деб аталади.

Олинган эфирдаги яна бир водород атомини натрийга ва уни эса радикалга алмаштириш мумкин:

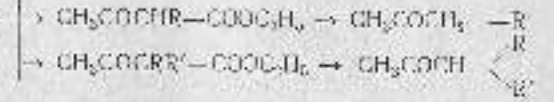




Натижада ацетосирка эфирнинг иккита водороди алмашган ҳосиласи олинади.

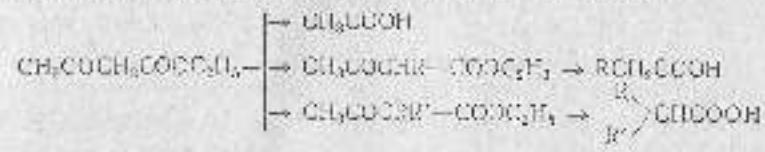
Ацетосирка эфирга ўхшаб, унинг бир ва иккита водороди алмашинган бирикмалари кетонли ва кислотали парчаланишга учрайди. Бу ацетосирка эфир ёрдамида бир радикали ўзига, иккинчиси углерод атомларининг кирмал ёки тармоқланган занжиридан иборат кетонлар синтез қилиш имкониятини беради.

Кетон синтези схемаси (287-бетга қаранг):



Ацетосирка эфир ва унинг бир ёки икки алмашган ҳосилаларидан кирмал ва тармоқланган тузилишга эга бўлган кислоталарни ҳам синтез қилиш мумкин.

Кислота синтези схемаси (288-бетга қаранг):



XI боб. УГЛЕВОДЛАР

137. **Углеводлар классификацияси.** Углеводлар ўсимликларда ва ҳайвонлар организмларида кўп бўлади. Улар тирик организмда борадиган процессларда жуда муҳим роль ўйнайди. Углеводларга глюкоза ёки узум шакари ($C_6H_{12}O_6$), шакарқамиш ёки қанд лавлаги шакари ($C_{12}H_{22}O_{11}$), крахмал ва целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_x$ киради.

Келтирилган формулалардан кўриниб турибдики, бу ҳодилар углерод, водород ва кислороддан иборат, шу билан бирга, водород ва кислородларнинг нисбати худди сув молекуласидагига ўхшайди, яъни икки атом водородга бир атом кислород тўғри келади. Шундай қилиб, уларнинг таркиби $C_n(H_2O)_m$ умумий формула билан ифодаланади.

Улар кўпол углерод ва сувдан иборатга ўхшайди. Шунинг учун улар углеводлар деб аталга бошланган. Биринчи марта бу номни рус олими К. Шмидт (1822—1894) таклиф этган.

Ҳозирги вақтда водород ва кислород ўртасида шундайдек нисбатда сақланмайдиган, лекин шубҳасиз глюкоза ёки целлюлоза каби углеводлар қаторига кирадиган бир неча табиий ва синтетик моддалар маълумдир. Аммо кўпчилик углеводларнинг таркиби $C_n(H_2O)_n$ формулага тўғри келади.

Углеводлар икки группага бўлинади:

1) моносахаридлар ёки монозалар, булга глюкоза мисол бўлади;

2) полисахаридлар ёки полиозалар.

Полисахаридлар ўз навбатида икки группага бўлинади:

а) шакарсимон полисахаридлар, оддий шакар буларнинг вакили бўла олади;

б) шакарга ўхшамаган полисахаридлар, масалан, крахмал ва целлюлоза.

Полисахаридларнинг молекулалари моносахаридлар молекулаларининг қолдиқларидан тузилган, полисахаридлар гидролизланганда оддийроқ углеводларга парчаланади. Моносахаридлар гидролизга учрамайди.

МОНОСАХАРИДЛАР

158. Моносахаридларнинг тузилиши. Моносахаридларнинг тузилиши билан глюкоза ва фруктоза мисолида танишиб чиқамиз. Глюкоза ҳамда фруктозанинг таркиби $C_6H_{12}O_6$ формула билан ифодаланади.

Бир молекула глюкоза билан беш молекула сирка кислотадан ҳосил бўлган мураккаб эфир маълум. У глюкозани маълум шароитда сирка ангидриди билан ишлаш натижасида олинади. Демак, глюкоза молекуласида беш гидроксил группа бор. Бу биринчи марта 1869 йили А. А. Колли* томонидан тажрибада тасдиқланган.

Глюкоза альдегидларга хос бўлган айрим реакцияларга ҳам киришади, масалан, у кумуш кўзгу реакциясини беради, оҳистлик билан оксидланганда глюкоза молекуласига бир атом

* Александр Андреевич Колли (1840—1916) Москва университетининг ўқитувчиси эди. 1876—1903 йилларда Москва олий техника билим юртида кимё кафедрасининг мудири бўлган.

Углеводлар химиясида принципиал аҳамиятга эга бўлган бир неча ишлари бор. Масалан, глюкозанинг беш атомлилигини аниқлади, моносахаридларни циклик шаклда ифодалашни таклиф қилди (1881 йил), биринчи марта дисахарид синтез қилди.

кислород бирикади ва бир асосли кислота ҳосил бўлади. Демак, глюкоза молекуласида альдегид группаси бор.

Глюкоза водород йодид билан пиширилганда қайтарилса, 2-йодгексан $CH_3CH_2CH_2CH_2CHJCH_3$ ҳосил бўлади. Бу глюкозанинг углерод атомларининг нормал занжирига эга эканлигини кўрсатади.

Шундай қилиб, бир углерод атоми фақат бир гидроксил группани тутиб тура олишини назарга олсак, глюкозанинг тузилиши қуйидагича ифодаланади:

$$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

Бу формулага биноан глюкоза бир вақтнинг ўзида ҳам альдегид, ҳам спиртдир, глюкоза альдегидоспиртдир.

Фруктоза молекуласида глюкозадаги каби бешта гидроксил группа бор. Лекин фруктоза глюкозадан фарқ қилиб, бирор гидроксид ишқорлида сирка (II) оксид билан оксидланганда иккита кислотага ажралади: трикарбон кислота

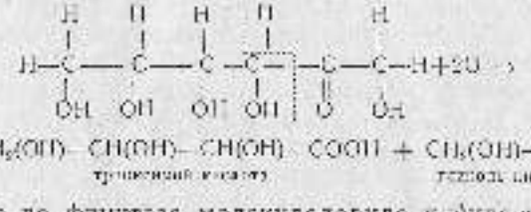
$$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—COOH$$

ва гликоль кислота $CH_2(OH)—COOH$. Бу фруктоза молекуласидаги иккинчи углерод атомида кетон группаси борлигини кўрсатади, демак, фруктозанинг тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаймиз:

$$\overset{6}{CH_2(OH)}—\overset{5}{CH(OH)}—\overset{4}{CH(OH)}—\overset{3}{CH(OH)}—\overset{2}{CO}—\overset{1}{CH_2OH}$$

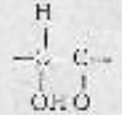
Фруктоза бир вақтнинг ўзида ҳам кетон, ҳам спиртдир; фруктоза — кетоноспиртдир.

Фруктозанинг $Ba(OH)_2$ ишқорлида сирка (II)-оксид билан оксидланишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



трикарбон кислота гликоль кислота

Глюкоза ва фруктоза молекулаларида қуйидаги атом группаси бор:



Альдегид группасига эга бўлган моносахаридлар *альдозалар* деб аталади, кетон группасига эга бўлган моносахаридлар эса *кетозалар* деб аталади. Альдоза ва кетозалар молекулаларидаги кислород атомлари сонига қараб *биноза, триоза, тетроза, пентоза, гексоза, гептозаларга* бўлинади. Масалан:

$CH_2(OH)-[CHOH]_2-CHO$	альдотетроза
$CH_2(OH)-[CHOH]_4-CHO$	альдогексоза
$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CO-CH_2OH$	кетогексоза

Табиатда асосан пентоза ва гексозалар учрайди. Кўпчилик моносахаридлар углерод атомларининг нормал занжирига эга бўлади.

Юқоридаги формулага биноан

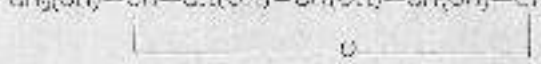
$$\overset{6}{CH_2(OH)}-\overset{5}{CH(OH)}-\overset{4}{CH(OH)}-\overset{3}{CH(OH)}-\overset{2}{CH(OH)}-\overset{1}{CHO}$$

глюкоза альдегидоспиртдир. Лекин бир қатор фактлар борки, уларнинг сабабини бу формула асосида тўла тушунтириб бўлмайди. Глюкоза альдегидларга хос бўлган айрим реакцияларни бермайди, масалан, фуксинсульфит кислота таъсирида рангсиз ҳосил қилмайди; сув ҳитароккенв ҳиду ва бром билан реакцияга киришмайди (А. А. Колли). Глюкоза таркибида оғзини водород хлорид бўлган (катализатор сифатида) суюқ метил спирт билан қиздирилса, гидроксил группаларнинг биттасининг водороди метилга алмашади, яъни метилглюкозид ҳосил бўлади. Метилглюкозид альдегидларга хос бўлган реакцияларни бермайди, у осон гидролланиб метил спирт ва глюкоза ҳосил қилади. Агар метилглюкозидда метоксил (OCH$_3$) ва хлор атоми ёнма-ён таъсир этгирилса, қолган тўртта гидроксил группанинг водородларга ҳам метил группага алмашади. Натижада тетраметил-метилглюкозид ҳосил бўлади. Бу бирикма гидролиз қилинса, аввал бир метил группа ажралиб чиқади ва ҳосил бўлган 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкозанинг ўзи учун хос хоссаларни бўлган альдегидларга хос реакцияларга киришади. Демак, глюкоза молекуласидаги бир гидроксил алоҳида хусусиятга эга, бу гидроксил группалагги водород атомининг бошқа бирор группага алмашинишга шароитда глюкозанинг альдегидлик хоссаси йўқолади. Алоҳида хусусиятга эга бўлган бу гидроксил группа одатда *глюкозид гидроксили* деб аталади.

---

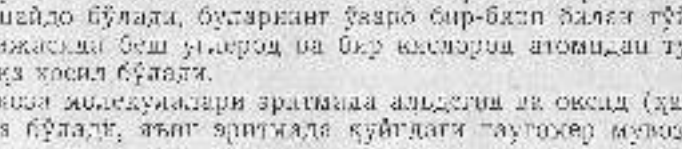
* Дисахаридлар базан биозалар деб аталади (214-бетга қаранг).

Бу ҳодисаларни глюкозанинг циклик (оксид) тузилишига эга бўлган қуйидаги формулалар асосида яхши тушунтириш мумкин:

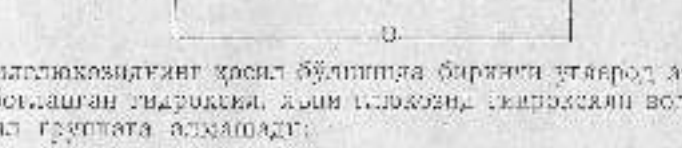


Кўриниб турибдики, глюкозанинг альдегид формуласидаги бешинчи углерод атомидаги гидроксил водороднинг биринчи углерод атомидаги кислородга ўтиши орқали циклик формула ҳосил бўлади. Натижада биринчи углерод атоми ҳамда бешинчи углерод атоми билан боғланган кислородда эркин валент боғлар пайдо бўлади, булариинг ўзаро бир-бири билан тўйиниш натижасида беш углерод ва бир кислород атомидан тузилган халқа ҳосил бўлади.

Глюкоза молекулалари эритмада альдегид ва оксид (ҳалқа) формада бўлади, яъни эритмада қуйидаги таутомер мувозанат бўлади:

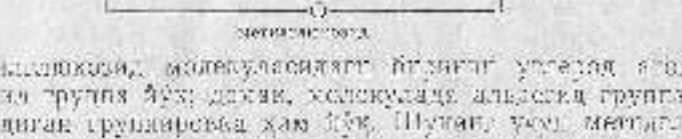


Метилглюкозиднинг ҳосил бўлишида биринчи углерод атоми билан боғлашган гидроксил ёки глюкозид гидроксилян водорода метил группага алмашади:

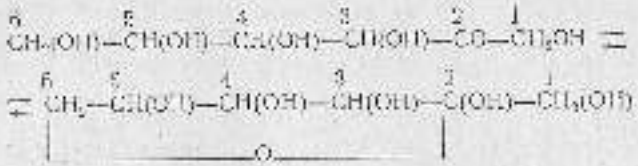


метилглюкозид

Метилглюкозид молекуласидаги биринчи углерод атомида гидроксил группа йўқ; демак, молекулада альдегид группасига ўта оладиган группировка ҳам йўқ. Шунинг учун метилглюкозидлар альдегидларга хос реакцияларни бермайди. 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза таутомер ўзгариш орқали альдегид шаклга ўтиши мумкин:

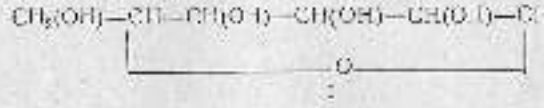


Фруктоза ҳам глюкоза каби турли таутомер шаклларда реакцияга киришга олади:

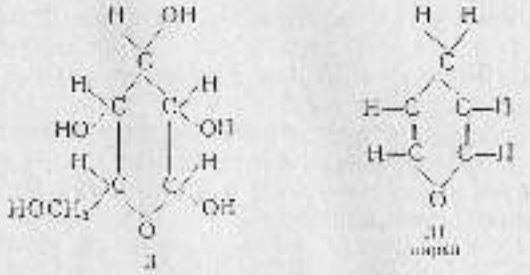


Глюкоза ва фруктозанинг қаттиқ ҳолатдаги тузилиши оксид формула билан ифодаланади, чунки тўйинган эритмадаги фақат оксид форма сақланиб энолга.

Глюкозанинг циклик тузилишини очиқ кўринишдаги тузилиш формуласини (I)



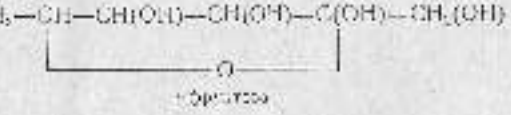
қуйидагича (II) ёзиш мумкин:



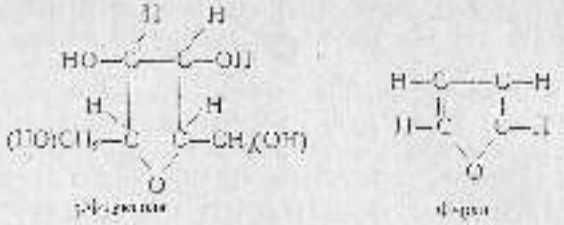
Бу формулани пиран (III) формуласи билан солиштириб, глюкозада гидроксил ҳалқаси борлигини ва уни глюкопираноза деб аташ мумкинлигини аниқлаш мумкин.

Глюкоза ва фруктозанинг қарорли формаларидаги ҳалқа бешта углерод ва битта кислород атомидан ташкил топган.

Бу углеводларнинг қарорсиз формаларга, масалан, γ-фруктозадаги ҳалқа тўрт углерод ва бир кислород атомидан тузилган:

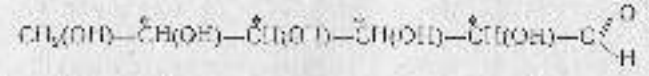


Бундай ҳалқа фуран группаси бирикмаларига (541-бет) ўхшаш бўлгани сабабли фруктозани фруктофураноза деб аташ мумкин:



Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, А. А. Келти 1871 йилдаёқ глюкоза тузилиши учун циклик (оксид) формани таклиф этган. У вақтда бу таклифнинг формасини аниқлаш ҳақида сўз ҳам бўлиши мумкин эмас эди. Моносахаридларнинг барқарор формаларида оғир атомли ҳалқа борлигини (294-бет) Хеворс ва Хеуорс 1926 йилдагина аниқладилар.

159. Альдогексозаларнинг стереоизомерияси ҳақида тушунча. Глюкоза альдогексозадир. Глюкозанинг формуласи

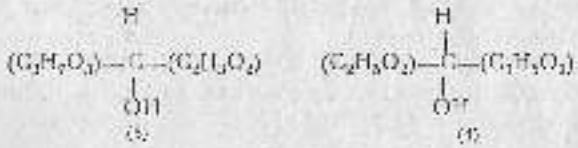


дан кўриниб турибдики, унинг молекуласида ўзаро турли қийматга эга бўлган* тўрт асимметрик углерод атоми бор. Бу ҳолда 2^4, яъни ўн олтига стереоизомер бўлиши мумкин, бу стереоизомерлар ўз навбатида саккиз жуфтга бўлинади. Ҳар бир жуфтнинг бири иккинчисига нисбатан оптик антипод, яъни улардан бирининг молекуласи иккинчисининг кўзгудаги тасвирига ўхшайди, булардан бири нурнинг қутбланиш текислигини ўнга буради, иккинчиси эса шунча градус чапга бурайди. Ҳар бир жуфт бир хил ном билан аталади, лекин бирининг номи олдига *D* ҳарфи, иккинчисининг номи олдига эса *L* ҳарфи ёзилади, масалан, *D*-глюкоза, *L*-глюкоза. Турли жуфтлар фақат оптик хоссалари билангина эмас, балки бошқа физик ва айрим химиявий хоссалари билан ҳам бир-биридан фарқ қиладилар.

D ва *L* ҳарфлари билан аввал оптик актив бирикмаларнинг ўнга ва чапга буручи изомерлари (dexter — ўнг, laevus — чап) белгиланар эди. Ҳозирги вақтда ўнга буриш плюс (+)

---

* Ёнаи асимметрик углерод атомлари турли группалар билан боғланган, масалан, 5 ва 4-углерод атомлари қуйидаги группалар билан боғланган:



белгиси, пастга бурилган жануб (—) белгиси билан ифодаланади. *D* ва *L* ҳарфлар эса конфигурация турини белгилаш учун ишлатилади.

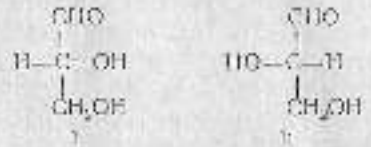
Ҳарфий белгиларни бурилишининг йўналиши билан аралаштириб юбормаслик учун кичик ҳарфлардан эмас, балки бош ҳарфлардан *D* ва *L* дан фойдаланилади.

Моддаларнинг қутбланиш текислигини бураш хусусияти шу моддани характерлаш учун катта аҳамиятга эга, лекин бир-бирига жуда ўхшаш, ҳатто икки бирикманинг қутбланиш текислигини бурилиш бурчаги қиймати ўзаро солиштириб, уларнинг бир хил ёки турли конфигурацияга эга эканлигини аниқлаб бўлмайди.

Қуйидаги мисолларни келтириш мумкин: тўпиқ-сут кислота қутбланиш текислигини ўнга буради, уларнинг тузлари ва мураккаб эфирлари эса қутбланиш текислигини чапга бурайди, аксинча, бу тузнинг мураккаб эфирларидан ҳам қутбланиш текислигини ўнга бурувчи сут кислота олиш мумкин. Ҳосил бўлган сут кислота, шубҳасиз, унинг тузи ва мураккаб эфирлари билан бир хил конфигурацияга эга бўлади. Бурилиш ишораси кўп ҳолларда эритувчи ва, ҳатто, эритма концентрациясига қараб ўзгариб кетади.

Э. Фишер *d* ва *l* белгиларни эритаётганда *d*-глюкозадан ҳосил бўлган бирикмаларни *d*-қаторга жануб деб ҳисоблаган.

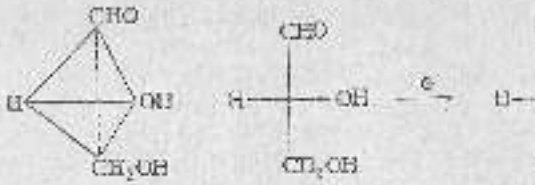
Ҳозирги вақтда (Н. А. Розанованинг 1906 йилдаги таклифига биноан) оптик актив бирикмаларнинг конфигурацияларини солиштириш учун дастлабки модда сифатида икки атомли спирт қўлида маълум бўлган глицерин альдегид қабул қилинган:



Унга бурувчи глицерин альдегид учун (I) конфигурация қабул қилинади ва *D*(+)-глицерин альдегид деб белгиланади.

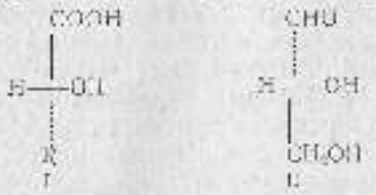
D-глицерин альдегид конфигурациясига ўхшаш конфигурацияга эга бўлган моддалар *D*-қаторга киритилади. *L*-қатордаги моддалар *L*-глицерин альдегид конфигурациясига (II) ўхшаш конфигурацияга эга.

D(+)-глицерин альдегиднинг оксидланишидан *D*(−)-глицерин ҳосил бўлади. Бу иккала бирикма конфигурацияси бир хиллигини кўрсатади:

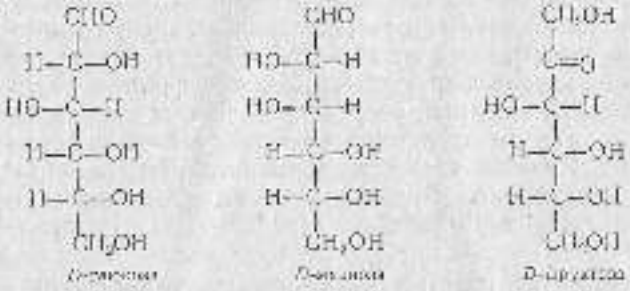


Бошқа *d*-оксикислоталарнинг нисбий конфигурацияси ҳам шундай усул билан аниқланади.

Глицерин кислотанинг карбоксил группага нисбатан *α*-ҳолатдаги асимметрик марказ конфигурациясига, яъни (I) «қатор»га биноан *D*-оксикислота деб ҳисобланишдан, оксиальдегидларнинг эса (II) «қатор»га биноан *D*-қаторга киритилишига қарамасдан (—)-глицерин альдегид ва (—)-глицерин кислота қаторларининг белгиси бир хиллар, бу эса англашиляпсовчилик-ка олиб келиши мумкин (187-параграфга қаранг):



Углеводларнинг *D*-ёки *L*-қаторга тегишлилиги карбонил группасидан энг узоқда турган асимметрик углерод атомининг конфигурациясига қараб белгиланади:



Бир дона асимметрик марказга эга бўлган моносахаридларнинг *D* ва *L* билан белгиланиши бу заррачаларнинг конфигурацияси ҳақида ҳеч нарса билдирмайди. Конфигурацияни муфассал баён қилиш учун „у э³ белгилаш системасидан фойдаланиш қулай (357-бетга қаранг). Бу системада *D*-глюкоза, масалан, 2р, 3э, 4э, 5р, 6-пентаоксигексаналь ёки гексапентагидроксил- (2, 4,5)р, 3э, 6-ал-1 деб белгиланади. Фруктоза эса 1, 3э, 4р, 5р,

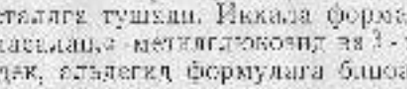
6-пентаоксигексанол-2 ёки гексапентенал - (4, 5) э, 3с, 1,6-оо-2 ва ҳоказо деб ифодаланади.

Моносахаридларнинг α ва β-формалари. Альдегид формуласига биноан альдогексозаларнинг 16 та изомери бўлиши керак. Лекин улар бундан ҳам кўп. Агар *D*-глюкозанинг (одатдаги табиий глюкозанинг) эритмаси тайёрлаб қўйилса, жуда қизиқ ходиса кузатилади: эритманинг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D$ + 113°* аста-секин ўзгармас миқдор $[\alpha]_D$ = 52° гача камайиб боради. Бу ҳодиса *мутаротация* деб аталади.

Демак, глюкоза камроқ солиштирма бурувчанликка эга бўлган қандайдир бошқа моддага ўтади. Текширишлар *D*-глюкозанинг иккита стереоизомери борлигини кўрсатди: α-*D*-глюкоза ва β-*D*-глюкоза, булардан биринчиси қутбланиш текислигини иккинчисига нисбатан олти марта кўп буради. Одатдаги *D*-глюкоза α-*D*-глюкозадир.

D-глюкозанинг иккала формаси ҳам эритмада ёки суюқлантиришганда осонлик билан бир-бирига ўтади. Масалан, β-*D*-глюкозанинг янги тайёрланган эритмасининг солиштирма бурувчанлиги $[\alpha]_D$ = 19° бўлиб, вақт ўтиши билан камайиб боради. Бу ўсиш солиштирма бурувчанлик ўзгармас миқдорга етгунча, яъни α-*D*-глюкоза эритмасига эришгандек +52°га баравар бўлгунча давом этади. Шундай қилиб, эритмада глюкозанинг такала формаси ҳам бўлиб, улар ўзаро маълум бир мувозанатда туради. Кристаллизация шароитига қараб, эритмадан у ёки бу формадаги глюкозани ажратиб олиш мумкин. α-*D*-глюкоза β-*D*-глюкозага нисбатан сувда ёмон эрийдиган бўлгани сабабли сувли эритмадан биринчи навбатда α-*D*-глюкоза кристалланади. Агар глюкозанинг жуда сирка кислотадаги совитилган эритмасига бир бўлак β-*D*-глюкоза қўшилса, β-*D*-глюкоза кристаллга тушади. Иккала форманинг ҳам ҳосилалари олинган: масалан, α-метилглюкозид ва β-метилглюкозид.

Худди шунингдек, альдегид формулага биноан кўпгина бошқа кўпчилик стереоизомерларнинг ҳам икки формада бўлиши тасдиқланган. Бу ҳодиса очиқ формулага асосланиб жуда осон тушунтирилади:

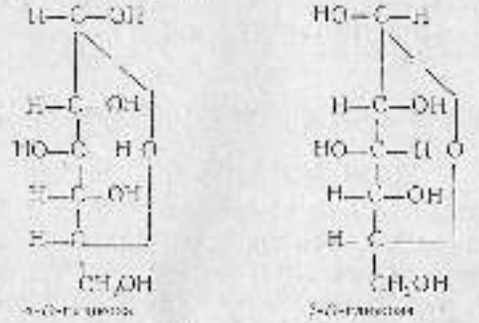


Бу формулага асосан альдогексозалар молекуласида тўрт эмас, балки беш асимметрик углерод атоми бор ва шунинг учун

* $[\alpha]_D$ билан солиштирма бурувчанлик натрийнинг сариқ нурларини *D* чизиғи учун (тўлқин узунлиги 589 мк) аниқланганлигини кўрсатади.

стереоизомерлар сони ўн олтита эмас, ўттиз иккита бўлиши керак. Бошқача сўз билан айтганда, альдегид формулага мос келадиган ҳар бир стереоизомер учун икки модификация бўлиши мумкин: α ва β-формалар. Оксид эли альдегид формулаларни солиштириш тўғри кўрсатадиган, оксид формулага биноан альдогексоза молекуласида битта ортиқча асимметрик углерод атоми бор, у биринчи углерод атомидир. Шундай қилиб, α ва β-формалар ўртасидаги фарқ шу углерод атоми атрофида тетраэдр асосини ташкил этувчи тўртлик атрофидаги группаларнинг фазода турлича жойланишидан иборатдир.

Хаёлда ОН группадаги Н атоми орқали молекуладаги ҳаракатни секинлаштирган кислородга ўтиш учун соат стрелкаси бўйлаб, иккинчи формадаги молекулада эса соат стрелкасига тескари ҳаракат қилиш керак:



α-D-глюкоза β-D-глюкоза

β-форма молекуласида биринчи ва иккинчи углерод атомларидаги гидроксил группалари ҳалқанинг турли томонида жойлашган, бу гидроксил группалар орасидаги масофа α-форма молекулаларидаги худди шу гидроксил группалар орасидаги масофадан катта. Глюкоза эритмасида энергия запаси кам бўлган β-форманинг кўплиги шу билан тушунтирилади.

160. Моносахаридларнинг табиатда учраши ва олиниш усуллари. Моносахаридлар эркин ва бирикмалар ҳолида табиатда кенг тарқалган. Улар полисахаридлар, таянч тўқимадаги оқсилсимон моддалар, бошқа мураккаб оқсиллар — нуклеопротеидлар ва гликопротеидларнинг гидролизидан ҳосил бўладилар. Масалан, крахмалнинг гидролизланишидан глюкоза ҳосил бўлади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Шакар моддани биринчи марта 1861 йилда А. М. Бутлеров синтез қилган. Чумоли альдегид билан оҳакли сув аралашмасини пиширб, оч сариқ рангли ширин шарбат ҳосил қилган ва ма-

ўтказса (метилланиш эски номда ўхшатиб, *метилланиш* деб аталди. Бу эса моносахаридларнинг одатдаги реакцияларини беради. Кейинчалик метилланганда α-акроза, яъни таъсирчан оксиметилфурфурол ажратиб олинди. α-акроза 1887 йилда Э. Фишер[*] CH_2—CH CHO акролеинидан соф ҳолда сифатида синтез қилди, акролеинга бром бириктириб, дибромид олинди; унга бариллк сув таъсир эттирилганда глицерин альдегиди ҳосил бўлди, у қисман изомеризацияланиб, дигидроксиацетон ҳосил қилади ва α-акрозага айланади:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) \xrightarrow{[O]} CH_2=CH-CHO \xrightarrow{+Br_2}$$

глицерин акролеин

$$\rightarrow CH_2Br-CHBr-CHO \xrightarrow{+Ba(OH)_2} CH_2(OH)-CH(OH)-CHO$$

дибромакролеин глицерин альдегиди

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CHO \rightleftarrows CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)$$

глицерин альдегиди дигидроксиацетон

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CHO-HCH(OH)-CO-CH_2(OH) \rightarrow$$

глицерин альдегиди дигидроксиацетон

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH)$$

α-акроза

Э. Фишер акрозаси кўп шакарларнинг аралашмаси бўлиб чиқди: унда глюкоза, манноза, фруктоза борлиги аниқланди. Шундай қилиб, Фишер ифодасича, «углерод билан табиий шакар моддаларининг синтезига олиб борадиган энг оддий» йўлни топди.

Молекуласида кўп углерод атоми бор моносахаридлар углерод сони кам бўлган альдозалардан фойдаланиб синтез йўли билан олинган мумкин. Пентозадан гексозага ўтиш бунга мисол бўла олади.

Альдоситозага водород цианид бириктирилса, оксинитрил ҳосил бўлади, уни гидролиз қилиб, бир асосли оксикислота олинади:

$$CH_2(OH)-[CHOH]_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{+HCN} CH_2(OH)-[CHOH]_3-C\overset{OH}{\underset{CN}{<}} \xrightarrow{+2H_2O}$$

альдоситоза оксинитрил

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CHOH]_4-COOH+NH_3$$

оксикислота

Оксикислота сўнгра лактонга айланади, у натрий амальгамаси таъсирида қайтарилса, альдогексоза ҳосил бўлади:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

оксикислота

$$\rightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH-CH(OH)-CH(OH)-CO \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

альдогексоза

Гептоза $C_7H_{14}O_7$, октоза $C_8H_{16}O_8$, ноноза $C_9H_{18}O_9$ ва, ҳатто, декоза $C_{10}H_{20}O_{10}$ ҳам шундай усулда олинган.

Кўп углерод атомли моносахаридлардан углерод атоми кам моносахаридлар Руфф усули билан олинади. Бунда альдоза аввал оксидланиб, бир асосли оксикислотага айлантирилади, унинг кальцийли тузи темир (III)-оксид тузлари иштирокида H_2O_2 таъсирида оксидланади.

Оралиқ маҳсулот сифатида кетопентонокислота ҳосил бўлса керак; у CO_2 ажралиб чиқариб, таркибида бошланғич альдозага нисбатан битта углерод атоми кам бўлган альдозага айланади:

$$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CH(OH)-C\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{O}$$

альдогексоза

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CHOH]_3-CH(OH)-COOH \xrightarrow{H_2O_2}$$

оксикислота

$$\rightarrow CH_2(OH)-[CHOH]_3-CO-\underline{[COO]}H \xrightarrow{-CO_2} CH_2(OH)-[CHOH]_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

кетопентонокислота альдопентоза

181. Моносахаридларнинг хоссалари. 1. Моносахаридлар оғир оксидланади, улар кумуш оксидининг аммиакли эритмасини ва фелинг суюқлигини қайтаради. Альдозалар оҳисталик билан

* Эмил Фишер (1852—1919) машҳур химик-органикларидан биридир. У Рейнда ўқиди ва энг яхши разбарламда ишлади. 1882 йилда А. Б. Гафлик ўрнига Берлин университетининг химия кафедрасига мудир қилиб тайинланди. У ўзининг илғор ишлари билан оламга танилди. Биринчи, дастлабки ишлари гидразинлар синфини, хусусан, фенилгидразинни текширишга оид эди. Шу ишларидан кейин Фишер углеводлар устида ишлади. Бу ишлари билан Фишер углеводларнинг бир қисми альдегидоспирт, бир қисми эса кетоноспирт эканлигини исботлади. Фишер бўёқ моддалар — пурин, розанилин, пирозолонларни устида ҳам бир қатор ишлар олиб борди. Фишер кўпгина ферментларнинг таркибини текширишга ҳам катта ҳисса қўшди ва ферментлар таъсирида ҳамда бижғиш процессида спиртсизланишда пўртана изоҳлаш тажрибаларини ўтказди. Фишернинг оқсил моддалар тўғрисидаги ишлари айниқса катта аҳамиятга эгадир, чунки бу оқсилларни синтез қилишга ҳўжайлик энергияни асосий қисми сарф бўлади.

оксидланса, углерод сони ўзгармай қолган бир асосли оксикислоталар ҳосил бўлади, бўлар *он* кислоталар деб аталади. Масалан, глюкоза глюкон кислота, маноза эса маннон кислота ҳосил қилади:

$$CH_2(OH)-(CHOH)_4-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\overset{O}{\longrightarrow}CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$$

Альдозалар кучли (масалан, концентрланган HNO_3 билан) оксидланса, икки асосли оксикислоталар ҳосил бўлади, глюкозанинг оксидланишидан ҳосил бўладиган икки асосли оксикислота шакар кислота деб аталади:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\overset{O}{\longrightarrow}HOOC-(CHOH)_4-COOH+H_2O$$

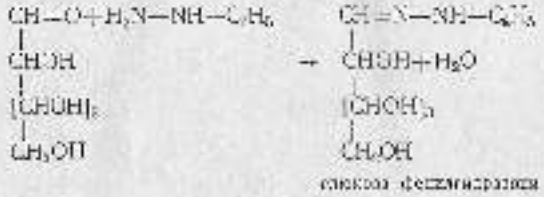
2. Моносахаридлар қайтарилса, кўп атомли спиртлар ҳосил бўлади:

$$CH_2(OH)-(CHOH)_4-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\overset{+H_2}{\longrightarrow}CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

3. Моносахаридларнинг фенилгидразин билан бўладиган реакцияси жуда характерлидир. Бу реакция натижасида озазонлар ёки анилроси фенилозазонлар ҳосил бўлади.

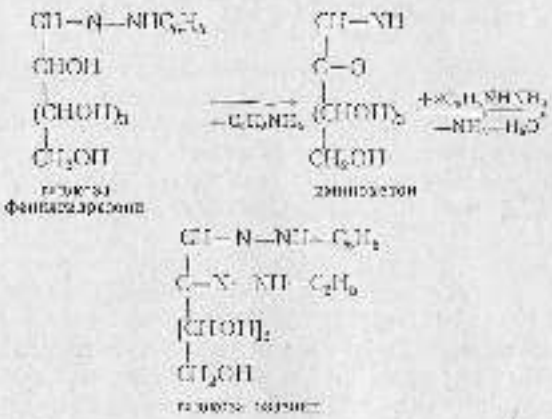
Бу реакцияни глюкоза мисолида тушунтирамиз.

Фенилгидразин глюкозанинг альдегид группасига таъсир этиб, эгарчаи фенилгидразон ҳосил қилади:



глюкоза фенилгидразон

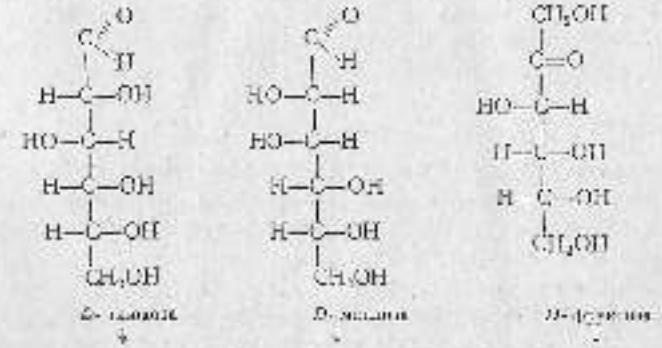
Фенилгидразон кўп миқдордаги фенилгидразин билан қиздирилса, гидразондан анилин молекуласи ажралиб чиқади. Бунда карбонил группа ўрнида имин группа бўлган, унинг ёнидаги CHOH группа карбонил группага айланиб, бирикма ҳосил бўлади. Бундай бирикманинг аталмиш имингидразон деб аталиши мумкин. Фенилгидразиннинг ортиқча миқдори ҳосил бўлган имингидразон билан дарҳол реакцияга киришади, натижада, аммиак ва сув ажралиб чиқиб, озазон ҳосил бўлади:

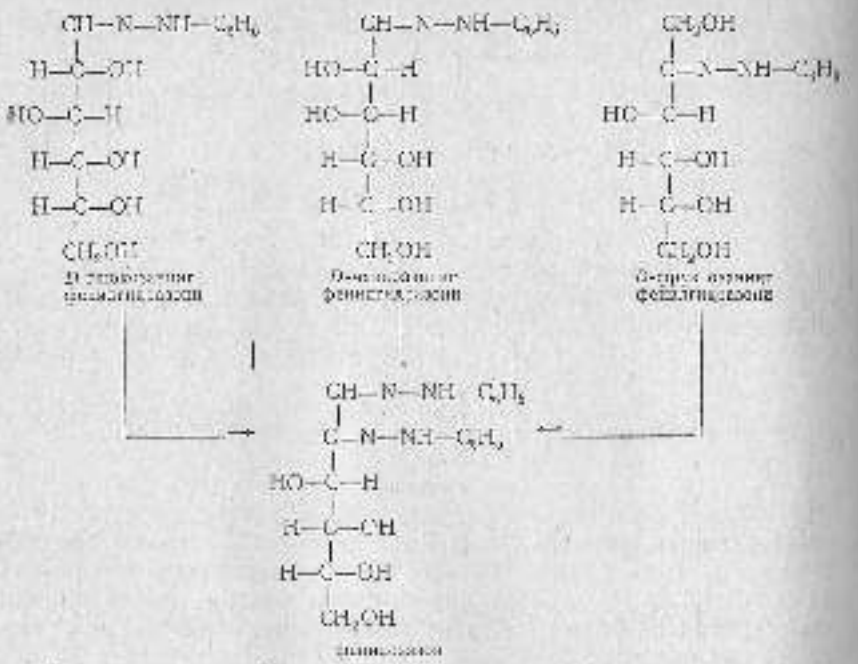


глюкоза озазон

D-глюкоза озазони сувда ёмон эрийди. У игнага ўхшаш сариқ кристалл бўлиб, 204—205°C да суюқланади. *D*-глюкоза, *D*-маноза ва *D*-фруктозалар бир хил озазон ҳосил қилади. Фенилгидразин билан биринчи навбатда карбонил группа реакцияга киришади.

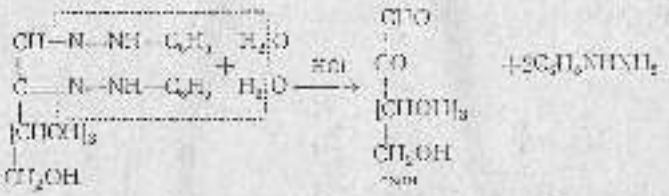
D-глюкоза ва *D*-маноза карбонил группасининг углероди биринчи углерод атомидир. *D*-фруктоза карбонил группасининг углероди эса иккинчи углерод атомидир. *D*-глюкоза, *D*-маноза, *D*-фруктоза озазонлари бир хилдир. Демак: 1) фенилгидразин қолдиғи озазон молекуласида биринчи ва иккинчи углерод атоми билан боғланган; 2) *D*-глюкоза, *D*-фруктоза ва *D*-маннозада учинчи, тўртинчи ҳамда бешинчи углерод атоми ёнидаги атомлар фазода бир хил жойлашган:



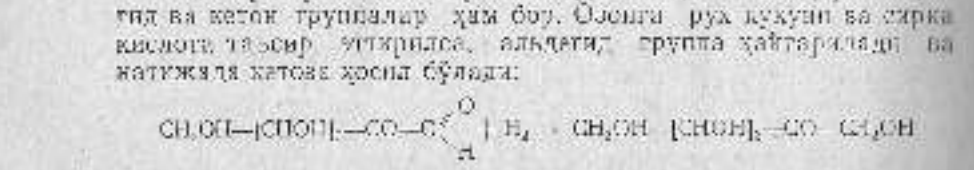


D-глюкоза ва *D*-манноза молекулаларининг конфигурацияси фақат иккинчи углерод атоми ёнидаги атомларнинг фазода турлича жойлашиши билан фарқланади. Бундай альдозалар *эпимер* альдозалар деб аталади.

4. Озазонлар кучли хлорид кислота билан қиздирилса, икки молекула фенилгидразин ажралиб чиқади ва *осазонлар* ҳосил бўлади:



Озазонлар таркибида гидроксил группалардан ташқари альдегид ва кетон группалар ҳам бор. Озазонга рух кукуни ва сирка кислота таъсир эттирилса, альдегид группа ҳайтарилади ва натижада кетоза ҳосил бўлади:



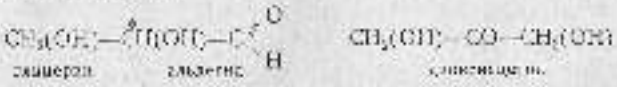
Демак, озазон ва озон орқали альдозалардан кетозалар олиш мумкин:

5. Суюлтирилган ишқорлар таъсирида альдозалар қисман ўз эпимерларига ва тегишли кетозага айланади, масалан, *D*-глюкоза бунда қисман *D*-манноза ва *D*-фруктозага ўтади. Концентрланган ишқор эритмаси таъсирида моносахаридлар парчаланади; эритма бунда қорайиб кетади; гексоза концентрланган ишқор эритмаси таъсирида сут кислота ва бошқа кислоталарга парчаланади.

6. Моносахаридлар спиртлар каби кислота ангидридлари таъсирида мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Улар ишқорлар ва ишқорий-ер металларнинг гидроксидлари билан алкоголятларга ўхшаш бирикмалар беради. Моносахаридларни хлорлаштирганда юқорида тегишли ўтган эдик (293-бетга қаранг).

7. Моносахаридларнинг бижғишини 312-бетдан ўқинг.

162. Триозалар. *Глицерин альдегид ва диоксиацетон* энг кичик триозалардир:



Глицеринни, масалан, темир (II)-оксид тузлари иштирокида водород пероксид билан оҳиста оксидлаш билан бу икки триоза аралашмаси олинади. Бу аралашма шарбатга ўхшаш қуюқ суюқлик бўлиб, моносахаридлар учун хос бўлган ҳамма реакцияларни беради, у *глицероза* деб аталади. Глицеринни сорбоза бактериялари билан оксидлаб, диоксиацетон олинади, сорбоза бактериялари фақат иккиламчи спирт группасига таъсир этади.

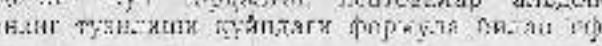
Глицерин альдегид молекуласида асимметрик углерод атоми бор, шу сабабли бу модданинг оптик актив формалари ҳам маълум. Оптик актив бўлмаган глицерин альдегид 142° да суюқланади, тирин мазага эга. У сувсиз ҳаркашга қўшиб қиздирилса, қисман диоксиацетонга айланади.

глицерин альдегид 2,4-динитрофенилозони

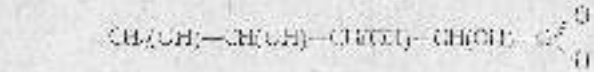
Диоксиацетон — кристалл модда. Глицерин альдегид ва диоксиацетоннинг молекуляр оғирлиги тенг, лекин икки марта катта экан. Улар эритмада аста-секин мономолекуляр формага ўтади.

163. Пентозалар. Пентозалар $C_5H_{10}O_5$ таркибга эга, яъни пентозалар молекуласида бешта кислород атоми бўлади. Пе-

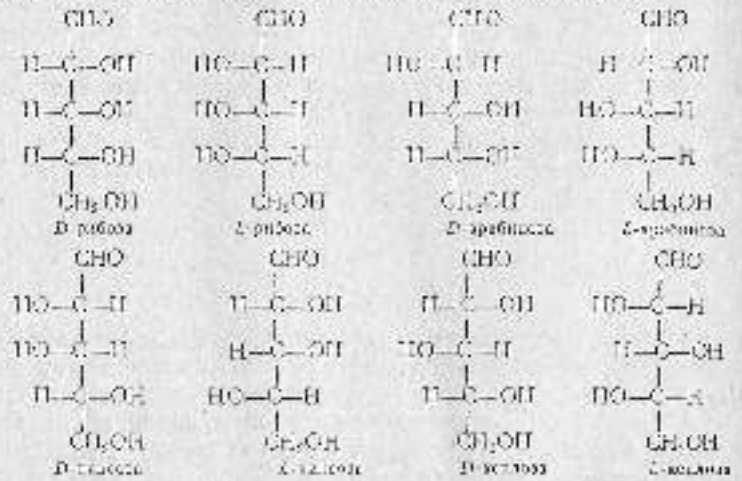
оксидланиб сўнг сувсизланиш пентозалар альдегидоспиртозаларидир. Уларнинг тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаймиз:



ёки

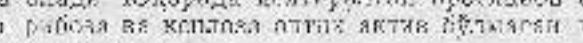


Биринчи бормулага биноан альдопентоза молекуласида учта асимметрик углерод атоми бўлади. шунинг учун альдопентозалар учун тўрт жуфт стереоизомерлар бўлиши мумкин:



Бу саккиз стереоизомернинг ҳар бирини α- ва β-формада бўлиши мумкин.

Ҳамма альдопентозалар оксидланиб трикарбон кислоталарга

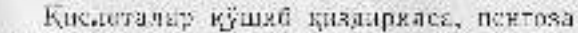


айлана олади. Юқорида келтирилган проекцион формулаларга биноан рибоза ва ксилоза оптик актив бўлмаган трикарбон кислотага беради:

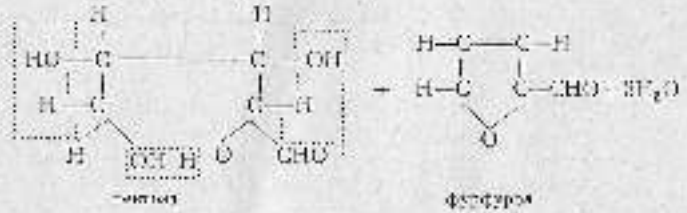


Бу кислота ялпи молекуласидаги карбоксил группалари оптик бошланғич икки асимметрик углерод атоми қарама-қарши конфигурацияга эга. Шунинг учун бунда қутбланган текисликнинг бурилиши ўзаро ёпишиб кетади. Бу кислота молекуласи симметрикдир. Аксинча, арабиноза ва ликсозаларнинг оксидланишидан ҳосил бўладиган трикарбон кислоталарнинг молекулалари симметрик эмас ва шунинг учун оптик активдирлар. Трикетогулутар кислоталарнинг стереохимиясини *D* ва *L* белгилар билан ифодалаб бўлмайди, аммо α- — β-белгилар ёрдамида осон ёзиб қўйиш мумкин (187 § га қаранг).

Табиатда пентозалар асосан полимерлар, *пентозанлар* $(C_5H_8O_4)_x$ ҳолида учрайди, шунингдек, улар пектин моддалари ва ўсимлик елими, мисалан, гуммиарабик, олча елими (329-бетга қаранг) таркибига киради. Пентозанлар ёғочда (барча дарахтлар таркибида 22—27% пентозан бор), хашакда (10—15%), соломда, уруғлар қобиғида, кунгабоқар пўчоғида учрайди. Пентозанлар гидролиз қилинса, пентозалар ҳосил бўлади:



Кислоталар қўшиб қиздирилса, пентоза пастлик альдегид *фурфуролга* айланади. Бунда пентозанни ҳар бир молекуласидан уч молекула сув ажралиб чиқади:



Фурфурол ўзига хос ранг реакциялар ёрдамида аниқланиши мумкин. Масалан, у флороглюцин ва хлорид кислота билан қизил, анилин тузлари билан эса тўқ қизил ранг беради.

L(+)-Арабиноза гумми-арабик ёки олча елимини сувитларидан сульфат кислота билан қиздириш орқали олинади; у 160°С да суюқланади. У пастки масалга эга бўлиб, глюкоза каби кўтарилмаланади. Рацемик арабиноза биланда сийдикда учрайди (пентозурия).

D(+)-Ксилоза (ёғоч шакари) бундай сувсизлик суюқларидан пентозаларга қайнатиш орқали олинади; унинг суюқланиш температураси 143°С. У ҳам пастки масалга бўлиб, кўтарилмаланади.

D(+)-Рибоза нуклеин пентозалар (191-параграф) таркибига киради. Суюқланиш температураси 95°С.

184. Гексозалар. Гексозалар орасида *D*-глюкоза, *D*-манноза, *D*-галактоза ва *D*-фруктоза катта аҳамиятга эга.

D(+)-*Глюкоза* (узум шакари) ўсимлик ва ҳайвон организмларида кўп миқдорда учрайди. Ў узум сувида, бошқа шарбатли меваларда, асалларда, уруғларда, барглар, илдиз ва гулларда бўлади. Ҳайвон организмида глюкоза қонда, лимфада, орқа мия суюқлиги таркибида учрайди. Жуда оз миқдорда глюкоза одам сийдигида ҳам учрайди. Қанд касаллигига учраган кишининг сийдигида глюкоза миқдори ошиб кетади (айрим ҳолларда 12% га етади).

Саноатда глюкоза крахмални суюлтирилган сульфат кислотада қайнатиш йўли билан олинади. Қайнатиш тугагандан сўнг кислота бўр билан дейтраллаштирилади, глюкоза эритмаси фильтрланиб, орқали кам эрувчан кальций сульфатдан ажратилади ва пастбосим остида буғлантирилади*. Ҳосил бўлган шарбат глюкоза деб аталади. Кристалл ҳолатидаги глюкоза одатда узун қрахмал кукуни қалин тўға шаклга айлантирилади ва қуюқ шарбат яшикларга солинади. Яшикларда қисм-қисм ёки сирланиб ҳолда қотиб қолади.

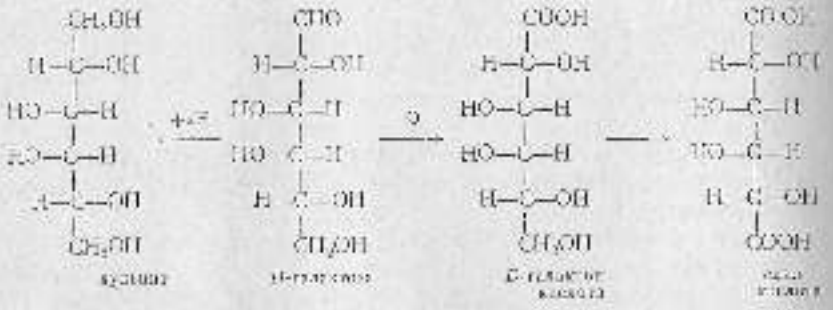
D-глюкоза молекуласида олти атомли ҳалқа борлиги қуйидагича исботланган: 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза

$$CH_2(OCH_3)-CH-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-CH(OH)$$

$$\underset{\text{O}}{\text{|}}\!\!\!

маънит бор. Оқ ёшгинда ўсадиган ўсимлик туз ўтларида ҳам кичкина миқдорда маънит учрайди. *D*-Маънит шарбат мевали кристалл модда; 165—166°С да суюқланади.

D-Галактоза табиатда полисахаридлар, масалан, сут шакари ҳолида учрайди. *D*-Галактоза шарбат ҳолли кристалл модда (суюқланиш температураси 165°С) сувда нисбатан яхши эрийди, мутаротация ҳодисасини учратади. Галактозанинг оксидланишидан *D*-галактон ва *илья кислота*, қайтарилишидан эса олти атомли спирт — дулцит ҳосил бўлади:



Илья кислота майда кристалл ҳолидаги кукун бўлиб, сувда жуда қийин эрийди, оптик фаол эмас.

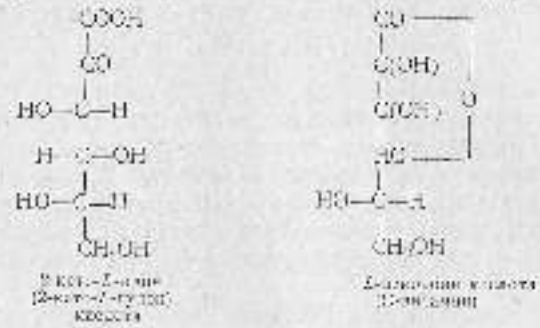
Дулцит ўсимликларда учрайди. У шарбатсимон кристалл бўлиб, 188°С да суюқланади, оптик фаол эмас.

D-*фруктоза* (мева шакари) кўпгина шарбатли мевалар таркибида *D*-глюкоза билан бирга бўлади; *D*-фруктоза ва *D*-глюкозанинг тенг миқдордаги аралашмаси асалнинг асосий қисмини (80%) ташкил қилади. Фруктоза қанд лавлаги ва шакарқамиш (321-бет) таркибига киради. *D*-фруктоза эритмада $2C_6H_{12}O_6{\cdot}H_2O$ таркибли кристаллар ҳосил қилади, у шакардан анча шарбатли, мутаротацияга қобилиятсиз.

Яхши мисол бўлиши учун *D*-глюкоза ва *D*-маннозанинг С витаминга яқин бўлишини учун, улар билан *L*-эритрозаларга қарашли ҳосилаларини:

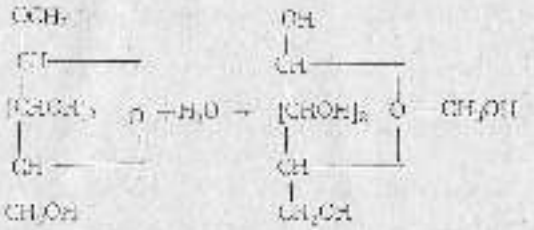


Витамин С ёки *L*-аскорбин кислота 2-кето-3-гулон) кислотага лактонланиш сабаб шаклидир:



Витамин С кристалл ҳолда 88°С, оптик фаол, 192°С да суюқланади, кучли қайтарувчи, табиатда кенг тарқалган. Янги мевалар, резавор-мевалар, сабзавотлар таркибида, озроқ миқдорда эса малина ва сариқ таркибида бўлади. Айниқса қора смородина, лимон, апельсин, помидор витамин С га бойдир. Овқатда витамин С етишмаса, киши цингга касали билан оғрийди. Ҳозирги вақтда аскорбин кислота (витамин С) *D*-глюкозадан катта миқёсда олинмоқда.

165. Глюкозидлар. Глюкоза гидроксилларига водород атомини углевод бўлмаган бирикма қолдиғи — *агликон* билан алмаштириш натижасида ҳосил қилинган углевод ҳосилалари глюкозидлар ҳисобланади. Глюкозидлар кислоталар ёки махсус ферментлар таъсирида углевод ва агликонга парчаланади. Масалан, метилглюкозид гидролиз натижасида глюкоза ва метил спиртга парчаланади:



Ферментлар селектив, яъни танлаб таъсир қилади. Шундай ферментлар борки, улар фақат α-глюкозидларни, яъни углевод қолдиғининг α-шаклидаги олинган глюкозидларни парчалайди. Бундай ферментлар α-*глюкозидазалар* деб аталади; булар қаторига оддий мальтаза ҳам киради. Ачиқ бодомда учрайдиган ферментэмульсин фақат β-глюкозидларни парчалайди.

Гликозидларнинг эмулсинлар таъсиридаги гидролизи қайтар реакциялар. Айни глюкозидлар парчаланадиган эмулсин худди шу глюкозидни синтез ҳам қилади, яъни муозанат ҳосил қилади:

глюкоза + спирт ⇄ углевод—аглюкон

Глюкозидлар ферментлар дунёсида кенг тарқалган. Гул ва меваларидаги рангли моддалар, дигиталис, салицин, амигдалин ва бошқа препаратлар глюкозидлар қаторига киради.

166. Спиртли бижғишнинг механизми. Қатор олимларнинг жуда кўп текширишлари натижасида шу нарса аниқландики, пакар моддаларнинг спирт ва карбонат ангидридга парчаланиш бир неча кетма-кет борадиган кимиявий реакцияларнинг натижасидир.

Спиртли бижғиш жараёнининг механизмини тушунтириш учун бир неча схемалар таклиф этилган. Улардан тўғрироғи қуйидаги схемадир:

1. Бижғишдан аввал глюкоза эчитадининг ҳужайра спирагидаги ёғ бижғиш даврида қўшилган жойлари тартибидаги фосфатлар ҳисобига фосфат кислотанинг эфирларига айланади.

Сўнгра бу эфирлар диоксиацетон ва глицерин альдегидига парчаланади. Бу икки модда ўзаро динамик (тautомер) муозанатда туради*:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_2(OH)-CO-CH_2(OH) \rightleftarrows 2CH_2(OH)-CH(OH)-C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

Кейин глицерин альдегидлар Канниццаро реакцияси бўйича глицерин ва глицерин кислота ҳосил бўлади:

$$2CH_2OH-CHOH-CHO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_2OH-CHOH-COOH$$

Атар бижғитадиган суюқликка натрий фторид қўшилса, бижғитишни шу босқичда тўхтатиш ҳамда глицерин билан глицерин кислотани суюқликдан фосфат эфирларга шаклида ажратиб олиш мумкин.

Бу босқич бижғиш процессининг бошланишини ҳисобланади.

2. Глицерин кислота пируузум кислотага айланади:

$$CH_2OH-CHOH-COOH \rightarrow CH_3-CO-COOH + H_2O$$

Карбоксилаза эмулсин таъсирида пируузум кислота CO_2 ва сирка альдегидга парчаланади:

$$CH_3-CO-COOH \rightarrow CO_2 + CH_3CHO$$

---

* Тушунтиришни осон бўлиши учун реакцияда фосфат кислота эфирлари эмас, балки тегишли спирт моддалар, яъни глицерат (ёки III, 9-жар) кўрсатилган.

3. Сирка альдегид глюкоза ҳисобига қайтарилиб, этил спирт ҳосил қилади; бир вақтнинг ўзида глицерин кислота ҳам ажралади.

Энди процесс узлуксиз бўлиб қолади: глицерин кислота янги (пируузум кислота ҳосил қилади) сирка альдегид ва CO_2 ҳосил қилади ва ҳоказо. Шундай қилиб, бижғиш биринчи босқичсиз боради. Агар бижғитаётган суюқликка Na_2SO_3 қўшилса, сирка альдегид ачитқи эмулсинлари таъсир эта олмайдиган бисульфит бирикмага айланади. Бунда бижғишнинг охирги босқичи амалга ошмасдан қолади. Бунда бижғишнинг асосий маҳсулоти глицерин, сирка альдегид ҳамда карбонат ангидрид бўлади:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_3CHO + CO_2$$

Ачитқилар *D* - глюкоза, *D*- манноза, *D* - фруктоза ҳамда *D*-галактозани бижғитади. Бошқа гексозаларга, ҳатто юмалоқ юқорида айтилган углеводларнинг актиноидларига ачитқилар таъсир этмайди. *D* - глюкоза, *D* - манноза, *D* - фруктоза молекуласида этмайди, тўртинчи ҳамда бешинчи углерод атомлари ёнидаги водород ва гидроксил фазода бир хил жойлашган. *D* - галактоза молекуласида эса тўртинчи углерод атоми ёнидаги водород ва гидроксил бошқаларга нисбатан фазода ўзгача жойлаштан. Шунинг учун бўлса керак, *D* - галактоза ачитқилар таъсирида қийинчилик билан спиртга айланади. Айрим ачитқилар *D*-галактозага бутунлай таъсир этмайди. Фишер иборасича, калит хулфга қандай мос келса, эмулсин углеводга шундай мос келиши керак.

Гексозаларнинг спиртли бижғиши ачитқилар таъсирида боради. Айрим бошқа микроорганизмлар таъсирида бижғишнинг бошқа турлари амалга оширилади:

1. Лимон кислотали бижғиш:

$$C_6H_8O_7 \rightarrow 2CO_2 + CH_3-CO-COOH$$

2. Мой кислотали бижғиш:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7-COOH + 2H_2 + 2CO_2$$

3. Лимон кислотали бижғиш:

$$C_6H_8O_7 \cdot O_2 \rightarrow 2COOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH + 2H_2O$$

4. Ацетон бутилли бижғиш:

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_9OH + CH_3COCH_3 + 4H_2 + 3CO_2$$

Бижғиш процесси саноатда катта аҳамиятга эга. Ферментлар таъсирида бораётган биохимиявий процессларидан саноатнинг айрим тармоқларида амалий мақсадлар учун фойдаланилади. Юқори ҳайвонлар организмида моносахаридларнинг

биохимиявий парчаланиши ва ачиш процесслари узлуксиз давом этиб туради. Масалан, мускуллар қисқаришида углеводлар парчаланиши натижасида сут кислота ва бошқа аёвли жараёнлар ҳосил бўлади.

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯЛИ ПОЛИСАХАРИДЛАР (ОЛИГОСАХАРИДЛАР)

187. **Дисахаридларнинг тузилиши ва хоссалари.** *Молекулалари сув қолдиғини, моносахаридлар ёки бошқа оддий полисахаридлар молекулаларини парчаланишидан қолганлар полисахаридлар деб аталади. Улар икки группага бўлинади: паст молекулали полисахаридлар (олигосахаридлар) ва юқори молекулали полисахаридлар.* Ўз хоссалари жиҳатидан қанд шакарига яқин турадиган полисахаридлар биринчи группага киради. Уларнинг кўпчилиги яхши кристалланади, сувда эрийди, ширин таъм ва аниқ молекулар оғирликка эга. Улар орасида энг оддийлари дисахаридлардир. *Молекуласи бир молекула сув билан тўлиқ, икки молекула моносахаридга парчаланадиган углевод-лар дисахаридлар деб аталади.*

Дисахаридлар қуйидагилар жумла бўлади: 1) қамиш ёки сабзавот шакари — сахароза; 2) солод шакари ёки мальтоза; 3) сут шакари ёки лактоза; 4) целлобиоза. Бу дисахаридларнинг умумлашган таркиби $C_{12}H_{22}O_{11}$ формула билан ифодаланади.

Сахароза D - глюкоза ва D-фруктозага гидролизланади:

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{D\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{D\text{-фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Мальтоза ва целлобиоза гидролизланса, фақат D-глюкоза ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow 2\underset{D\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Сут шакари гидролизланиб, D - глюкоза ва D - галактозага айланади:

$$\underset{\text{сут шакари}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightleftarrows \underset{D\text{-глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{D\text{-галактоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Дисахаридлар кислоталар ёки эгзимлар таъсирида гидролизланади. Аввал айтилганидек, эгзимлар танлаб таъсир қилади. Ачиткн таркибидаги эгзимлардан бири бўлган инвертаза сахарозани гидролизлайди, лекин сут шакарига таъсир этмайди, аксинча, эмульсин сут шакарини парчалайди, лекин сахарозага таъсир қилмайди. Дисахаридларнинг гидролиз қайтар реакциялар:

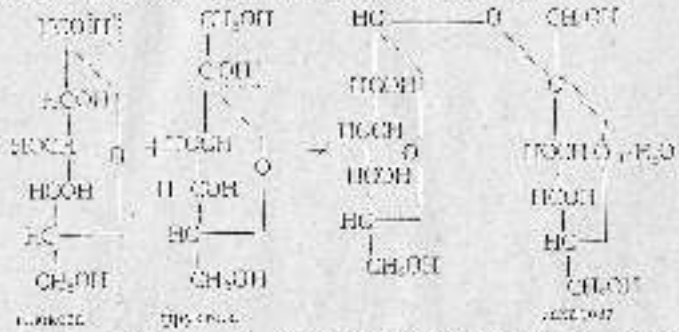
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 - C_6H_{12}O_6$$

Кўп сув иштирокида дисахаридни парчалаган энзим концентрланган эритмада дисахаридни ҳосил қилади. Маълум ачитқи таркибидаги эмульсин сахарозани глюкозага парчалайди, глюкозанинг концентрланган эритмасига мальтаза қўшилса, мальтоза ҳосил бўлади. Целлобиозага эмульсин таъсир эттирилса, глюкоза ҳосил бўлади, лекин глюкозанинг концентрланган эритмасига худди шу эмульсин қўшилса, целлобиоза ажралиб чиқади.

Сахароза шу дақиқача синтетик усул билан олинмоқда.

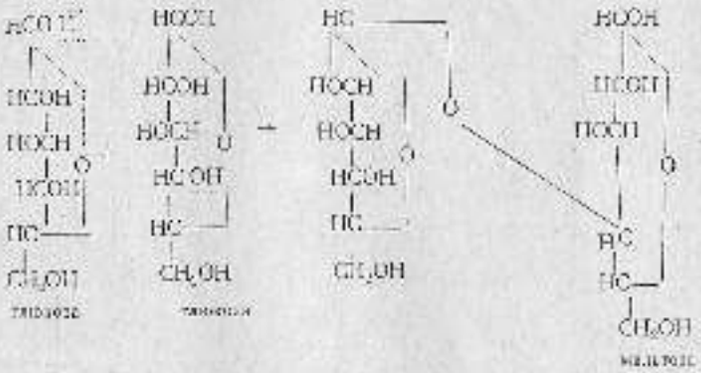
Айрим дисахаридлар фелинг суюқлигини қайтариб, фенилгидразон ва озазон ҳосил қилади, демак, уларнинг молекуласида карбонил группа ёки карбонилга осон ўта оладиган группировка бор. Барча дисахаридларда бундай группировка йўқ ва улар юқорида кўрсатилган реакцияларни бермайди. Мальтоза, сут шакари, целлобиоза биринчи тип дисахаридларга киради. Иккинчи тип дисахаридлардан айниқса сахароза кенг тарқалган.

Сахароза. Сахарозанинг молекуласи гидролизланганда D-глюкоза ва D - фруктоза молекуласи ҳосил бўлади. Демак, сахароза молекуласида D - глюкоза ва D - фруктоза молекулаларининг қолдиқлари кислород атоми ёрдамида бирикиб бўлган. Сахароза формуласини чиқаришда унда глюкоза ва фруктоза формуласидан гидроксил группа ҳисобига сув ажралиб чиқарилади. Сахарозанинг кетма-кет ва альдоль ҳоссаларига эга бўлмаганлиги, фенилгидразин, фенилгидразон, озазон ҳосил қилмаганлиги учун унинг молекуласида карбонил группа ёки эсланиш билан карбонилга ўта оладиган группировка йўқ деб ҳисоблашга тўғри келади. Демак, икки глюкозид гидроксилидан сув молекуласи ажралиб чиқиб, гликозид-глюкозид бог ҳосил бўлади, бу сахарозанинг молекуласида ацетил функционал группалар йўқлигини билдиради:

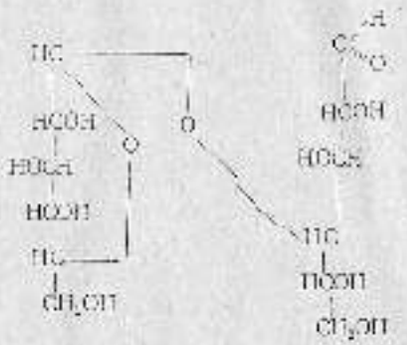


Мальтоза ва сут шакари. Мальтоза гидролизланса, икки молекула D - глюкоза ҳосил бўлади. Демак, унда D - глюкозанинг

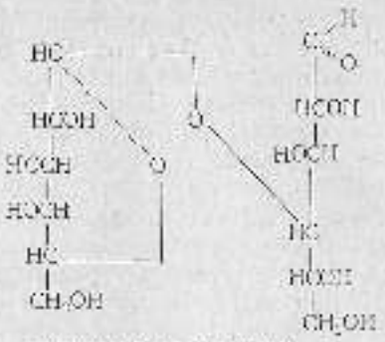
иккита қолдиғи кислород атоми орқали бирикқан. Мальтоза углеводлар биринчи, бир эквив. кислотагача оксидланади, фенилгидразин билан у фенилгидразон ҳосил қилади. Бу мальтоза молекуласида альдегид группа ёки ярим ацеталь билан альдегидга айланадиган группировка борлигини кўрсатади. Шунинг учун сув глюкозанинг бирикиш молекуласидаги глюкозид гидроксил билан иккинчи молекуласидаги глюкозид характерига эга бўлмаган гидроксил ҳисобига ажралиши лозим. Тўртинчи углерод атомининг гидроксили шундай гидроксил ҳисобланади (глюкозид-глюкозид боғланиш ҳосил бўлиши):



Глюкозид гидролизланиш кавжудлиги шунга олиб келадики, мальтоза молекуласи альдегид шаклда реакцияга киришга олади:

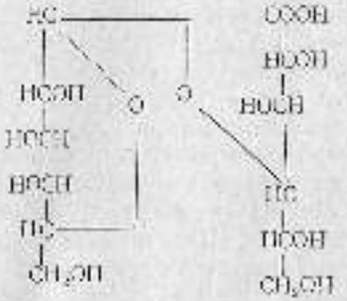


Сут шакарининг тузилиши мальтозанинг тузилишига ўхшайди, фақат сут шакаридаги бир молекула глюкоза ролини *D* - галактоза ўтайди:



сут шакари (альдегид шакли)

Сут шакарининг оксидланишидан лактобион кислотанинг ҳосил бўлиши альдегид группанинг галактоза қолдиғида эмас, балки глюкоза қолдиғида сақланиб қолганлигини тасдиқлайди:



Бу кислота гидролизланиб, *D* - галактоза ва *D* - глюкон кислота молекулаларига парчаланади. Бу кислота *D*-глюкозанинг оксидланишидан ҳам ҳосил бўлади.

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH$$

Сут шакари ва мальтоза молекуласидаги глюкоза модекуласининг альдегид группаси ўта эквивалент миқдорда *α*-*D* - глюкоза ёки *β*- *D* - глюкоза қолдиғи шаклида бўлиши мумкин. Шунинг учун сут шакари ва мальтоза бир-бирига осонлик билан ўта оладиган α - ҳамда β - шаклга учрайди, уларнинг эритмаси мутаротацияланади. Моносахаридларнинг биринчи қолдиғи ҳақида шуни айтиш керакки, у дисахарид молекула таркибига битта янги шаклда киради. Масалан, мальтоза молекуласида биринчи қолдиқ сифатида α- *D* - глюкозанинг қолдиғи бор.

Целлобиоза. Целлобиозанинг тузилиши мальтозанинг тузилишидан шу билан фарқ қиладики, целлобиоза молекуласидаги

биринчи қолдиқ β-*D*-глюкоза қолдиқларидан. Мальтоза молекуласидаги биринчи қолдиқ эса α-*D*-глюкоза қолдиқларидир. Бу қўшимчага тегишлилигини мальтоза ва целлобиоза *D*-глюкоза молекуласидаги глюкоза, гидроксил водороднинг бошқа бир глюкоза колекуласи қолдиғига алмашиниш натижасида ҳосил бўлади: шундай қилиб, улар глюкозидлар тоифасига киради. Бунда α-қатордаги глюкозидлар мальтоза таъсирида, β-қатордаги глюкозидлар эса эмулсин таъсирида парчаланади. Целлобиоза фақат мальтоза таъсир этмайди, эмулсин эса уни гидролизга учратади. Бу целлобиозанинг β-қаторга кирганлигини кўрсатади.

166. Сахароза. Қамиш шакари ёки оддий шакар деб аталадиган сахароза оддатдаги шакардир. У ўсимликлар дунёсида жуда кенг тарқалган. Сахароза энг асосий озиқ ва маза берувчи модда бўлиб, одам ҳаётида катта аҳамиятга эга. Уни одам организми жуда яхши ҳазм қилади, 1 г сахароза йўлакда 4000 кал энергия ажратади.

Сахароза ранги оқ тиниқ кристаллар ҳосил қилади. Унинг суюқланиш температураси 160°С, суюқлантирилган сахароза тиниқ, сариқ ҳосила — карамель ҳосил қилади. Шакар эритмаси қутбланиш текислигини ўнгга буради. Сахарозанинг гидролизланишидан эквимолекулар миқдорда *D*-глюкоза ҳамда *D*-фруктоза ҳосил бўлади. Тенг миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмаси қутбланиш текислигини чапга буради. Демак, сахарозанинг гидролизланишида қутбланиш текислигини бурилиш йўналиши ўзгаради. Шунинг учун сахарозанинг глюкоза ва фруктозага парчаланиш процесси тескари *инверсия* (айланиш) деб аталади.

Сахароза шакарқамиш томирида ва қанд лавлагида жуда кўп миқдорда бўлади.

Биринчи марта бундан 2½ минг йил муқаддам шакар шакарқамишдан олина бошланган. Саноат усули билан қанд лавлагидан шакар олиш ўтган асрнинг ўрталарида бошланган. Россияда биринчи шакар заводи 1802 йилда қурилган.

Шакар олиш учун қанд лавлаги жанжалларда майда бўлакчаларга ҳирқиланади ва иссиқ сув билан ишланади. Сувда лавлаги таркибидаги деярли ҳаммасига шакар эриб кетади. Сувда эримасдан қолган қолдиқ — жом (лавлаги чуриндиси) молларга озиқа сифатида берилади. Олинган эритма қора рангли бўлиб, унинг таркибида шакардан ташқари турли қўшимчалар бор (оқсиллар ва фосфат кислота, органиклар, бўёқ моддалар ва ҳоказо). Бу қўшимчаларни тозалаш учун оҳак билан ишланган эритма фильтрланади ва вакуум-аппаратларда буғлатилади. Эритмадан тушган кристаллар (шакар) центрифугада ажратиб олинади.

Шакар ажратиб олинадиган сўнг қолган суюқлик қора патока ёки *меласса* деб аталади. Унинг таркибида 50% гача шакар бор. Ундан яна шакар ёки спирт ва ачитқа фойдаланилади. Мелассадан шакар ажратиб олиш учун у $Ca(OH)_2$ эритмаси билан қўшиб қайнатилади: бунда эримайдиган $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ сахарат ҳосил бўлади. Сахарат фильтрлаб ажратилади ва сўнгра суюлтирилган карбонат ангидрид таъсир эттирилиб парчаланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO + 2CO_2 \rightarrow 2CaCO_3 + C_{12}H_{22}O_{11}$$

Олинган шарбат юқоридаги усул билан ишланади.

Оқ шакар таркибида 99,9% тоза сахароза бор. Жуда тоза ҳолда — тафилад олиш учун шакар суюлтирилади. У сузиб ўтирилади, кўмир орқали фильтрланади ва қуюлтирилиб буғлатилади. Бу суюқ эритма қолипларга солинади ва қотгандан сўнг тоза шарбат билан ювилади. Сўнгра кичик босим остида қуритилади.

Шакарқамишдан шакар худди лавлагидан олингандек олинади.

169. Мальтоза. Сут шакари. Целлобиоза. Крахмалга оғиз таркибидаги диастаза, шунингдек, гўшт ферментлари таъсир эттирилса, мальтоза ҳосил бўлади. Мальтоза ачиш ва пиво саноатининг оралиқ маҳсулотидир.

Мальтоза бир молекула сув билан биргаликда кристалланади. Унинг эритмаси полярланиш текислигини ўнгга буради. Мальтозанинг ҳозирги қабул қилинган тахминан 40°ли солиштирма бурилишини аниқланг.

Мальтоза ачитқилар таркибидаги мальтаза таъсирида *D*-глюкозага парчаланади, шунинг учун у биженишга мумкин.

Сут шакари (лактоза) сут таркибида бўлади (сигир сутида 4—5%, хотинлар сутида 5—6%). Сут шакари олиш учун таркибидаги ёғ ва оқсил моддалар йўқотилган сутдан фойдаланилади.

Лактоза бир молекула сув билан бирга кристалланади, солиштирма бурилиши +52° (мутаротация тугагандан сўнг); сут шакарининг ҳозирги сахарозадан тахминан 70% га кам. Сут шакари таркибида лактоза бўлган сут ачитқиларга таъсир этганда бижиллайди. Натижада у *D*-глюкоза ва *D*-галактозага парчаланади. Пиво ва вино ачитқилари таркибида лактаза йўқ, шунинг учун сут шарбати бу ачитқилар таъсирида бижиллайди. Сут шакарини билъярда шарлар тайёрлашда ишлатиладиган кашшоклар истеъмол қилади.

Целлобиоза целлюлозани сирка ангидрид ва концентрланган сульфат кислота билан ишлаб, сирка кислота эфири (эфират) ҳолида олинади. Целлобиоза кристалл ҳолдаги кукун бўлиб, деярли ширин мазали эмас, сувда эрийди. Целлобиоза қутбланиш текислигини ўнгга буради ва мутаротация ҳодисаси юз беради, у фелинг суюқлигини қайтаради.

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР ПОЛИСАХАРИДЛАР

Юқори молекуляр полисахаридларнинг кўпчилиги сувда эримайди; ўсимлик ҳужайралари коллоид эритмалар ҳосил қилади. Улар ҳайдалганда суюқланмасдан парчаланиб кетади.

Юқори молекуляр полисахаридларнинг асосий вакиллари крахмал, целлюлоза, гликоген ва инулиндир.

170. **Крахмал.** Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_x$ захира озиқ модда сифатида ўсимликлар таркибида бўлади. У одам ва ўтхўр ҳайвонлар учун энг асосий озиқ моддалардан бири сифатида хизмат қилади. Крахмал турли катталикдаги ва турли шаклдаги донлар ҳолида ўсимликларнинг асосан дон ва тугунакларида йиғилади. Масалан, картошкада 20% ва крахмал эса 75% сув бор бўлганда эса 70% гача крахмал бўлади.

Крахмал сувда эримайдиган оқ кукундир. Уни сувга солиб пиширилса, клейстер* ҳосил бўлади. Йод билан крахмал кўк ранг беради. Бу ранг крахмал қиздирилганда йўқолади, совитилганда яна пайдо бўлади. Крахмал фелинг суюқлигини қайтармайди.

Крахмал донаси икки хил моддадан тузилган: донасининг қобиғи *амилопектинлар* ва ички қисми эса *амилозалар* аралашмасидан иборат; амилопектин ва амилозанинг миқдори тахминан 2:1 нисбатда бўлади. Амилопектин клейстер ҳосил қилади; амилоза эса клейстер ҳосил қилмайдиган ҳақиқий эритма ҳосил қилади. Амилоза йод билан тоза кўк ранг, амилопектин эса қизғиш бинафша ранг ҳосил қилади. Амилоза углевод йўлиб, амилопектин бошқа бирор углеводнинг фосфат кислотали эфиридан. Амилоза молекулалари чизиқсил тузилишга эга, амилопектин молекулалари эса жуда тармоқланган.

Крахмал сув бириктириб аста-секин оддий углеводларга парчаланади. Дастлаб "эрувчан крахмал" айланади, сўнгра у *декстринларга* парчаланади. Декстринлар гидролизланиб, мальтозага айланади.

Мальтоза молекуласи икки молекула *D*-глюкозага парчаланади. Шундай қилиб, крахмал гидролизининг охирги маҳсулоти *D*-глюкозадир:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + xH_2O \rightarrow x\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Крахмал кислота қўшиб қиздириш орқали ёки аналогик таъсирида гидролизланади. Бундай элакларга гавда таркибидаги диастаз ҳамда сўлак *птиалин* ферменти киради. Булар крахмални мальтозагача гидролизлайди. Крахмални энзим ва кислоталар таъсирида аста-секин парчаланишини йод билан реакция қилиб кузатиш мумкин. Дастлабки эритма йод билан бинафша ранг ҳосил қилади; гидролизнинг кейинги босқичида олинган намуна йод билан қўнғир-қизил ранг ҳосил қилади. Нисбатан юқори молекуляр декстриллар шундай рангларни беради. Қуйи молекуляр декстринлар йод билан сариқ ранг ҳосил қилади. Олигосахаридлар ва моносахаридлар (жуда кичик молекулали декстринлар, мальтоза, глюкоза) йод таъсирида рангини ўзгартирмайди.

171. **Декстринлар.** Декстринлар сувда эрийдиган қаттиқ моддалар бўлиб, крахмалга нисбатан оддийроқ полисахаридлардир. Улар фелинг суюқлигини қайтаради. Техникада декстринлар крахмални 180—200°С гача қиздириш билан олинади. Крахмал аввал водород хлорид ёки нитрат кислота билан ҳўлланса, декстрин олиш учун уни 150°С гача қиздириш кифоя. Декстринлар техникада елим сифатида, бўёқларни қуюлтиришда, газламага гул босишда ва ҳоказоларда кенг қўлланилади. Ноннинг сатирроқ қаватти декстринлардан иборат. Декстринлар ёпишган нонинг ҳамма ҳажмида ҳам бўлади. Нон ёпиш процессининг «асосий моҳияти шундаки, бунда эримайдиган крахмал ахши эрийдиган ва оғизнинг осон ҳазм қила оладиган декстринларга айланади.

172. **Гликоген. Инулин.** Крахмал ўсимликларда захира озиқ модда ролини ўйнагани каби *гликоген* $(C_6H_{10}O_5)_x$ ҳайвон организмидаги захира озиқ модда ролини ўйнайди. Гликоген асосан жигарда йиғилади (10% гача), шунингдек, мускуллар таркибида ҳам бўлади. Гликоген оқ аморф кукун. Иссиқ сувда эриб, коллоид эритма ҳосил қилади. Бу эритма жуда озгина туз таъсирида коагуляцияга учрайди. Гликоген йод таъсирида қизғиш-сариқ ранг ҳосил қилади. Гликоген эритмаси поляризация текислигини ўнгга бурайди. Гликоген кислота ва ферментлар таъсирида гидролизланиб, *D*-глюкоза ҳосил қилади.

Инулин $(C_6H_{10}O_5)_x$ крахмал каби айрим ўсимликларнинг захира озиқ моддасидир. Лекин у крахмалдек кенг тарқалган эмас. У картошкагул тугунакларида (10—12%), сачратқи илдизида (10%), артишок, наркиз каби ўсимликлар таркибида бўлади.

Инулин иссиқ сувда осон эрийдиган оқ кукун; йод таъсирида ранг ҳосил қилмайди; унинг эритмалари поляризация текислигини чапга буради. Инулин кислота ва ферментлар таъсирида гидролизланиб, *D*-фруктоза ҳосил қилади.

173. **Целлюлоза.** Целлюлоза, яъни клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_x$ ўсимлик ҳужайралари қобиғининг асосий таркибий қисмидир. Целлюлоза молекулалари крахмал молекулаларига нисбатан анча узун занжирли тузилишга эга. Одат-

* Қайноқ сувда клейстер ҳосил қилмасдан эрийдиган крахмал.

да у ўсимликларда тоза ҳолда учрамайди, балки пентозанлар* ҳужайра билан бирга ҳолда бўлади. Гўзапоя, пахта ҳамда ипдан ва ҳатто толасидан тўқилган газламалар, фильтр қоғозларининг ҳаммаси сортлари ишлаш вақтида бир оз ўзгарган даражада тоза целлюлозадан иборатдир. Энг тоза табиий целлюлоза таркибида 99% дан ортиқ целлюлоза ва 6—8% сув бўлган пахта толасидир. Ипак барча дарахтлар ёғочи таркибида 50% га целлюлоза бор, барча дарахтларда целлюлоза анча камроқ миқдорда бўлади.

Целлюлоза суюлтирилган кислоталар, ишқорлар ва кучсизроқ оксидловчилар таъсир этмайди. Целлюлоза Швейцер реактивида ($Cu(OH)_2$ нинг аммиакдаги эритмаси), рух хлоридининг хлорид кислотадаги эритмасида, концентрланган сульфат кислотада эрийди.

Целлюлоза қоғоз ишлаб чиқаришда анчагина тоза ҳолда жуда кўп миқдорда олинади. XIX асрнинг биринчи ярмигача қоғоз тайёрлаш учун деярли эски тўлақа ва ип газламаларнинг бўлакларидан (булар тоза целлюлозадан иборат) фойдаланилган. Китоб ва газета босиб чиқариш ривожлантирилгандан сўнг бу усул билан олинган қоғоз эҳтиёжни қондира олмади. Шунинг учун целлюлозани ёғочдан олиш усуллари ишлаб чиқилди. Ҳозирги вақтда ҳатто энг оддий сортдаги арча ёғочидан олинади. Бундай қоғоз сақланганда, айниқса, ёруғлик таъсирида жўрт бўлиб қолади. Юқори сифатли қоғоз тайёрлаш учун ёғоч массасига тоза целлюлоза қўшилади.

Саноатда целлюлоза бир қатор усуллар билан олинади. Булар орасида сульфит усули кенг тарқалгандир. Бу усулда целлюлоза ишлаб чиқариш учун майдаланган ёғоч (асосан арча ёғочи) юқори босимда катта қозонларда, яъни 300 $м^3$ ҳажмли автоклавларда кальций бисульфит $Ca(HSO_3)_2$ эритмаси билан қайнатилади.

Бунда ёғоч парчалланади ва қисман эритмага ўтади, унинг таркибидаги целлюлоза толасимон масса ҳолда қолади.

Қайнатиш процесси тугагандан сўнг қозон ичидаги масса катта сузгичга — тагп тешик бетон резервуарга ўтказилади. Сузгичда целлюлоза суюқликдан ажратилади ва сув билан ювилади. Целлюлоза прессларда сиқилади, қуритилади ва қайта ишлаш учун қоғоз фабрикаларига юборилади.

Сузгичда ажратиб олинган эритма — *сульфитли ишқор* таркибида анчагина миқдорда шакар моддалар бор. Улар бижғитиш йўли билан спирт олиш учун фойдаланиш мумкин. Бу техник мақсадларда ишлатиладиган этил спиртни озиқ-овқат ўрнида ишлатилмайдиган маҳсулотлардан олишнинг кўпгина манбаларига киради.

Целлюлозанинг кўп қисми қоғоз ишлаб чиқаришда тола сифатида, деярли ўзгармасдан, яъни ҳеч ўзгаришга учрамасдан қўлланилади.

Целлюлоза гидролизи. Целлюлоза крахмал каби кислоталар таъсирида гидролизланади, бунда D-глюкоза ҳосил бўлади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Бу тенглама гидролизнинг фақат охирги натижасини ифодалайди. Ҳақиқатда целлюлоза гидролизи бир неча босқич билан боради, шунинг учун оддий моддалар ҳосил бўлади.

Целлюлозага қисқа вақт ичида кучли сульфат кислота таъсир эттирилса, амилоид ҳосил бўлади. У йод таъсирида кўкаради. Бу реакциядан кўпинча целлюлозани аниқлашда фойдаланилади. Баъзан бу мақсад учун сульфат кислота ва йод ўрнида хлорцинкйод, яъни йод ва калий йодиднинг рух хлоридининг тўйинган эритмасидаги эритмаси ишлатилади.

Амилоид ҳосил бўлишидан техникада тергамент қоғоз тайёрлаш учун фойдаланилади: елим суралмаган қоғоз 80% ли сульфат кислотага бир неча секунд давомида туширib турилади ва сўнгра сув ҳамда аммиак эритмаси билан ювилади. Бунда қоғоз сиртида амилоид қатлами ҳосил бўлади. Бу қатлам сув ўтказмаслик хоссасига эга.

Целлюлозага кучли кислоталар (водород хлорид, сульфат кислота) таъсир эттирилса, қисман гидролизланади. Натижада осонлик билан кукунга айланадиган, фелинг суюқлигини қайтарадиган ва кўпинча ишқорларда эрийдиган мўрт ҳосила ҳосил бўлади. Бу — ўзгарган ҳолдаги целлюлоза ва унинг гидролиз ҳамда парчаланиш маҳсулотларининг аралашмасидир.

Ҳатто суюлтирилган кислота шимдирилган целлюлоза қуритилса (айниқса иссиқ ҳаво оқимида) ҳам, у кукунга айланади. Целлюлозанинг бу хоссасидан пахта ва жун аралашмасидан тўқилган газламаларнинг эскисидан жун ажратиб олишда фойдаланилади. Кислота янада интенсивроқ таъсир эттирилса, целлюлоза оддийроқ полисахаридларга гидролизланади. Целлюлоза гидролизининг охирги маҳсулоти глюкозадир.

Целлюлозани саноатда пахтага айлантириш учун ёғоч ишлаб чиқадиган заводларнинг чиқиндиларидан фойдаланилади. Буниқ учун ёғоч чиқиндилари босим остида 0,1% сульфат кислота эритмасида қизартирилади, бу усулда олинган эритмадан вино спирти ишлаб чиқарилади.

Бошқа бир усулда ҳаво олиш процесси совуқда целлюлозага солиштирма оғирлиги 1,21 дан кам бўлган хлорид кислота таъсир эттириш билан олиб борилади. Сўнгра хлорид кислотани чиқариб юбориш учун гидролиз маҳсулоти қиздирилади ва сода

* Сўзма-сўз лотинча пўлак, пўст демакдир.

билан нейтраллашади. Нейтраллаштан маҳсулот моллар учун оқлаш сифатида қўлланилади.

Целлюлоза микроорганизмлар таъсирида ҳам парчаланиши мумкин. Бу процесслар табиатда жуда катта аҳамиятга эга, ер қазилаги ўсимлик қолдиқлари худди шундай кўл билан парчаланади. Бундай процесслардан бири ёғочдан қилинган уйларнинг уй замбуруғи томонидан бузилишидир. Уй замбуруғи ҳаво кислороди ёрдамида целлюлозани CO_2 ва H_2O га парчалайди. Оқмайдиган сув остида айрим бактериялар таъсирида бўладиган метанли бижғиш катта аҳамиятга эга. Бу бижғиш ҳаво киришсиз жойларга ошади, натижада метан, карбонат ангидрид ва май кислота ҳосил бўлади.

Целлюлозани ишқорларнинг таъсири. Целлюлоза кислоталар таъсирида осон ўзгарса ҳам, ишқорлар таъсирига жуда барқарордир.

Увович ишқорларнинг совуқ эритмасида целлюлоза яхши бўкади. Бунда целлюлоза ишқорни ютиб, у билан химиявий бирикма ҳосил қилади. Бу бирикма *ишқорий целлюлоза* ёки *натрий-целлюлоза* деб аталади. Агар 18% ли увович натрий эритмаси таъсир эттирилса, $[(C_6H_{10}O_5)_n \cdot (NaOH)]$ таркибли молекулалар бирикма ҳосил бўлади, уни ишқор эритмасидан тозалаш учун спирт билан ювилади ва қуритилади.

Ишқорий целлюлоза сув таъсирида осонлик билан парчаланади ва *гидратцеллюлоза* ҳосил қилади. Химиявий таркиби жиҳатидан гидратцеллюлоза целлюлозадан фарқ қилмайди, лекин у целлюлозага қарағанда гигроскопикдир; гигроскопик сувини олдин целлюлозага нисбатан қийинчилик билан йўқотади, осон бўкади ва химиявий таъсирга нисбатан қарорсиз.

Ип газламаларни ва ипларни ишқор билан ишлаш ва уларни сўнг сув билан ювиш *мерсеризация* деб аталади. Газлама ва ипларга ишқор таъсир эттирилса, уларнинг ўлчами тахминан 20% га қисқаради ва газлама қалинроқ, ип эса йўғонроқ бўлиб қолади. Ипнинг чўзилувчанлиги ортиб, узилиши қийинлашади. Ишқор сув билан ювилгандан кейин ҳам улар ўлчамининг қисқаришини ва чўзилувчанлигининг ортиши ўзгармайди. Агар газлама ёки ипнинг киришишига механик қаршилик кўрсатсак, яъни уни тортиб қўйиб мерсеризация қилсак, толя юпқалик ялтироқ бўлиб қолади.

Целлюлозанинг оксидланиши. Целлюлозага турли оксидловчилар (эркин хлор ва унинг ангидридлари, водород пероксид, калий перманганат) таъсир эттирилса, ҳар хил оксицеллюлоза ҳосил бўлади. Оксицеллюлоза ўзгармасдан қолган целлюлоза ва унинг оксидланиш маҳсулотларининг аралашмасидир. Оксицеллюлоза таркибида альдегид ва карбоксил группалари тутган моддалар бор; у ранги сарғайиб қолади, фуксинсульфит кислота

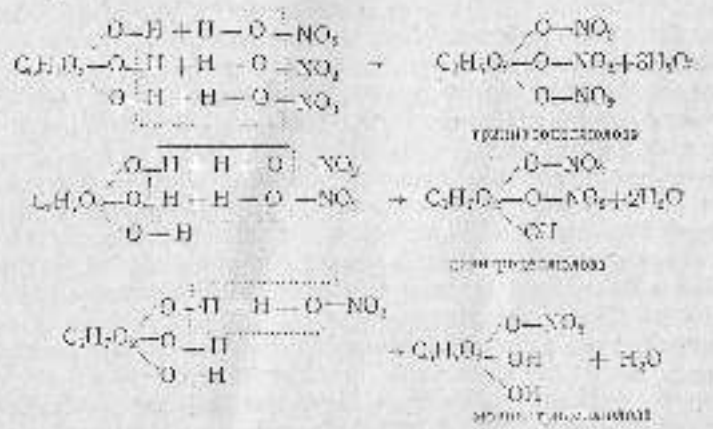
таъсирида қизил ранг беради ва кўпинча ишқорларда эрийди.

Ҳаво кислороди оддий шароитда целлюлозага деярли таъсир қилмайди, лекин ишқорий муҳит ва юқори температурада целлюлоза оксидланади. Целлюлоза ишқор билан ҳаво иштирокида суюқлантирилса, оксалат кислота ҳосил бўлади.

174. Целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари. Целлюлоза молекуласи таркибида гидроксил группалари бўлиб, унинг ҳар бир $C_6H_{10}O_5$ группасига учта гидроксил тўғри келади. Шунинг учун целлюлозанинг оддий формуласини $C_6H_7O_2(OH)_3$ билан ифодалаш мумкин.

Целлюлозанинг ҳар бир $C_6H_{10}O_5$ группасига бир асосли кислота молекуласининг учта қолдиғи тўғри келадиган мураккаб эфирлари маълум. Целлюлозанинг мураккаб эфирлари орасида нитрат, сирка ва ксантоген кислота эфирлари катта аҳамиятга эга.

Целлюлозанинг нитрат эфирлари целлюлозага нитрат ва сульфат кислота аралашмасини таъсир эттириб олинади. Битта $C_6H_{10}O_5$ группа билан борадиган реакцияни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Нитролашда* одатда юқоридаги нитрат эфирларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

Целлюлозанинг нитролашиш маҳсулотлари аралашмасида азот миқдори кўп бўлса (13—13,6%), бундай аралашма *пироксилин* деб аталади. Шашкалар тайёрлашда пресслаган порохни

* Нитролаш термини бу ерда целлюлозанинг нитрат кислота билан этерификацияланишини билдиради; одатда нитролаш деб нитрогруппанинг углерод билан С—NO_2 бог ҳосил қилиб алмашинишга берилиш процессига айтилади.

лан портлатиш ишларида портловчи модда сифатида ишлатилади. Ўт очадиган қуроллардан отиш учун тоза пироксилинни ишлатиб бўлмайди, чунки у жуда тез портлайди. Пироксилинни портлашини секинлаштириш учун у спирт, эфир ва бошқа моддалар билан аралашади ва сланган эластик массадан *тутунсиз порох* деб аталадиган лента ва пайчалар олинади. Тутунсиз порох 1886 йилда кашф этилган.

Таркибида 11—12% азот бўлган нитроцеллюлоза *коллоксилин* деб аталади. Унинг спирт билан эфир аралашмасидаги эритмаси *коллодий* номи билан медицинада ишлатилади.

Нитроцеллюлозанинг кўп миқдорда целлулоид, кинолента ва тез қурийдиган эрозол ҳамда мустаҳкам нитролак, эмаллар ишлаб чиқаришда сарф бўлади. Целлулоид ўттан асрдаёқ жуда кенг тарқалган биринчи пластмассадир. Целлулоид тайёрлаш учун коллоксилин қизиқиб турилиб, камфора ва озроқ спирт билан аралаштирилади; оғирлиги жами қилдирилган валлар орқали ўтказилиб, қатиқланади, эпқа плиталар ҳосил бўлади. Сўнгра улар юқори температурада гидравлик пресслар билан прессланади.

Целлулоид кенг истеъмол буюмлари тайёрлашда кенгайтирилади[*]. Кинолентлар тайёрлашда коллоксилин ва камфора аметон билан ҳамда спирт аралашмасида эритилади. Бу эритма кичкина тешик орқали ҳаракатлаиий турган металл лента устига қуйилади. Эритувчининг асосий қисми учиб кетгандан сўнг, лента ҳалода ҳуритилади.

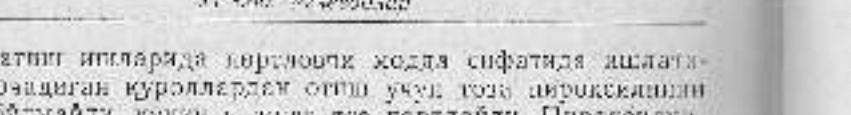
Целлулоид бошқача бўлганида ҳамда унда ёнғин бўлиш хавфи борлиги учун ҳозирги вақтда ўзининг аҳамиятини анча йўқотди. Уни кундан-кунга секин бошқа пластмассалар сиқиб чиқармоқда. Кинопленка ишлаб чиқаришда қўлланиладиган бошқа ацетат целлюлоза ҳам ёнмайдиган целлюлоза триацетати билан алмаштирилади.

Нитролаклар коллоксилиннинг органик эритувчилардаги эритмаси бўлиб, унга махсус аралашмалар (пластификаторлар, пластификаторлар) қўшилади. Бу аралашмалар пленкага қаралда хоссалари беради (ўсгалаётган юзага ёпишиш, мустаҳкамлик, эластиклик хоссалари). Нитролакга мисоллар ёки органик нитратлар қўшиб, нитробўёқ ёки эмаллар олинади.

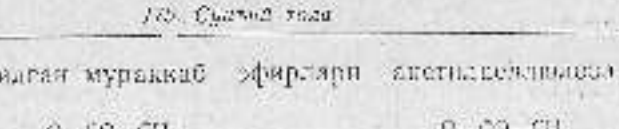
Нитролак, бўёқ ва эмаллар турли буюмларни бўяш учун кенг қўлланилади. Уларнинг асосий миқдори автомобилларни бўяш учун сарф қилинади. Целлюлозанинг сирка кислота би-

[*] «Триплекс» типли ярасида целлулоид ёки целлофан варақ жойлаштирилган шиша ишлатилган иборат

лан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ацетилцеллюлоза деб аталади.



триацетилцеллюлоза



иккиламчи ацетатцеллюлоза

Ацетилцеллюлозанинг ацетондаги эритмасидан ацетат толаси тайёрланади.

Пластификатор қўшилган целлюлоза ацетати, шунингдек, целлюлоза ацетобутирати (целлюлозанинг сирка ва мой кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфири) пластмассалар олиб чиқаришда ишлатилади; улардан бошқа нарсалар қатори қўйиш усули билан автомобиль штурвали ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Мураккаб эфирлардан ташқари целлюлозанинг оддий эфирлари ҳам маълум. Целлюлозанинг оддий эфири бўлган этилцеллюлоза $C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3$ ишқорий целлюлозага ишқорнинг нитрохида этил хлорид таъсир эттириб олинади. У эфир целлюлоза пластикларни ишлаб чиқаришда ишлатилади. Целлюлозани монохлорсирка кислота билан этерификациялаб олинадиган ва *карбоксиметилцеллюлоза* деб аталадиган, сувда эрийдиган эфир спирт таркибини ўзгартирувчи модда сифатида нефть саноатида бурғилаш учун, ювувчи моддаларнинг дисперсия ва кўпик ҳосил қилиш хусусиятини ошириш учун, тўқимачилик саноатида газламаларни бўяш ва тардозлашда кенг кўламда ишлатилади.

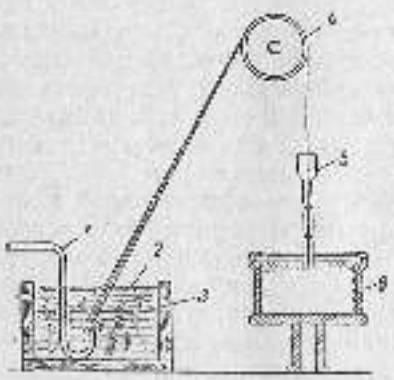
175. Сунъий толалар. Кейинги вақтларда сунъий толалар саноатининг жуда тез тараққий этаётгани сабабли целлюлозанинг химиявий усулда қайта ишлаш катта аҳамиятга эга бўлиб қолди.

Сунъий толани ишлаб чиқариш усулларини орасида вискоза усули кенг ишлатилмоқда.

1. *Вискоза толаси.* Вискоза усули билан сунъий толани олиш учун целлюлоза ўсимлик матни билан ишланиб, ишқорий целлюлозада ўсалтирилади. Сўнгра ишқорий целлюлоза секин айланиб турадиган катта барабанларда углерод сульфид билан аралаштирилади. Натижада целлюлоза эфири ва ксантоген кислота тузларидан ($C_6H_9O_4O—CS—SNa$)$_n$ иборат сариқ масса ҳосил бўлади (586-бетга қаранг). Ксантогенат ўювчи натрийнинг суюлтирилган эритмасида эритилади. Бунда ҳосил бўлган қовушоқ эритма *вискоза* деб аталади. Вискозага кислота таъсир эттирилса, ўсимлик целлюлозаси қайтадан гидратцеллюлозага айланиб, ксантогенатдан углерод сульфид ажралиб чиқади. Бунда ҳосил бўлган гидратцеллюлоза чўкмага тушади.

Вискозадан ип олиш схемасини келтирамиз.

Сульфат кислота ва натрий сульфат эритмаси солинган чўктиришли ванна (*2*) да тўпиритгич дай (*1*) дан маълум тезликда келаётган вискоза (50-расм) майин тешикли учга ўрнатилган махсус фильера (*3*) капиллярлар 0,1 мм диаметрли тешикларидан сиқиб чиқарилади. 40—60 толадан (фильерадаги тешиклар сонига қараб) иборат ип юқорига кўтарилади ва айланаётган ролик (*4*) ҳамда пипга воронка (*5*) орқали центрофуганинг (*6*) тез айланаётган (5000—8000 *айл/мин*) барабанлари ичига тушириларди. Марказдан қочма куч кучи ёрдамида деворларга отиб юборади, бунда ип ўралиш билан бирга бураларди ҳам.



50-расм. Вискоза толаси ипини ҳосил қилишнинг схемаси:

1 — вискоза юборилаётган воронка; *2* — чўктириш ваннаси; *3* — фильера қалпоғи; *4* — ролик; *5* — ипни ҳосил қилувчи воронка; *6* — центрифуга.

Ҳозир вискоза чўктирувчи эритмага тор ёриқлар орқали тўпирилса, ингичка тиниқ пленка — целлофан ҳосил бўлади. Механик хоссаларини яхшилаш учун целлофан глицерин билан пластификацияланади. Целлофан гуруч маҳсулотларини ўраш учун кенг миқёсда ишлатилади.

Вискоза тайёрлаш учун сульфит усули билан ёғочдан олинган целлюлозадан фойдаланилади.

2. *Ацетат* толаларни ацетилцеллюлозадан тайёрланади. Бунинг учун ацетилцеллюлоза аввал ацетонда эритилади. Сўнгра олинган эритма фильераларнинг тешиклари орқали сиқиб чиқарилади. Бунда қаърама қарши келаётган иссиқ ҳаво оқими эритувчи буғларини ўзи билан олиб кетади. Бу усул қуруқ йигириш деб аталади. Ацетат толадан тайёрланган ип (пахтанинг 5 мм узунликдаги бўлган толалари) ишлатилади.

3. *Мис-аммиак толаси* мис (II)-гидроксиднинг аммиакли эритмасида эритилган целлюлозадан тайёрланади. Целлюлозанинг бундай эритмаси иссиқ сув ва ҳўлланган сульфат кислота солинган ваннага фильера тешиклари орқали сиқиб чиқарилади. Бу ваннада целлюлоза тола (мис-аммиак толаси) ҳосил қилиб, гидратцеллюлоза ҳолида ажралиб чиқади.

Сунъий тола ишлаб чиқариш 1884 йилдан бошланган; шу йили Францияда сунъий тола тайёрлайдиган биринчи фабрика қурилган эди.

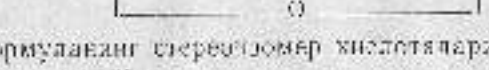
Россияда революциядан илгари сунъий тола деярли ишлаб чиқарилмаган; фақат йилига 100 т атрофида сунъий тола ишлаб чиқарадиган битта фабрика (Мытищи ётида) бор эди.

СССРда кейинги 30 йил ичида сунъий тола ишлаб чиқарадиган қудратли саноат барпо қилинди.

176. Гемицеллюлозалар ва пектин моддалар. Ўсимлик ҳужайралари қобиғида целлюлоза билан биргаликда унга жуда яқин бўлган углеводлар ҳам учрайди. Бундай углеводлар *гемицеллюлозалар* деб аталади. Гемицеллюлозалар гексозанлар $(C_6H_{10}O_5)x$ ва пентозанларга $(C_5H_8O_4)x$ бўлинади. Гексозанлар гидролизланса, глюкоза ва бошқа гексозалар (галактоза, фруктоза) ҳосил бўлади. пентозанлар гидролизланса, ксилоза ва арабиноза ҳосил бўлади. Гемицеллюлозалар ишқорларда осон гидролизланади, улар целлюлозадан фарқ қилиб ишқорларда эрийди.

Полисахаридларга *пектин моддалар* ва *камлар* ёки ўсимлик гилликлари киради. Камлар ўсимликнинг ҳавода қотиб қолган шираларидан иборатдир; олча елими ва трагант акацияларининг қотиб қолган шираси — гужумарабик уларга мисол бўлади.

Пектин моддалар айрим ўсимликлар — қанжошнинг, эсканияка ва олма меваларида кўп миқдорда бўлади. Таркибида пакар бўлган мева сиратлари қайнатилиб, сўнгра совитилганда желига ўхшаш масса ҳосил бўлади. Бунинг ҳосил бўлишига пектин моддалар сабабчи бўлади. Мармелад, желе, пастила тайёрлашда пектин моддаларининг шу хоссасидан фойдаланилади. Пектин моддалар *полигалактурон* кислотанинг кальцийли ва магнийли тузидир.



умумий формуланинг стереоизомер кислоталаридан бири *D*-галактурон кислотадир.

Бунда *D*-галактозадаги CH_2OH гуруҳининг оксидланиши маҳсулоти деб қараш мумкин. Пэн- *D* -галактурон кислотага галактурон кислота қолдиқлари целлюлоза молекуласидаги глюкоза қолдиқлари сингари бириккандир.

Пектин моддаларда карбоксил группаларнинг бир қисми хосил группалар билан этерификацияланган бўлади. Табиий пектин моддалар гидролизланганда *D*-галактоза (галактанлар) ва *L*-арабиноза (арабанлар) ҳосил қиладиган полисахаридлар билан аралашган бўлади.

Лигнин. Лигнин целлюлоза таркибидаги асосий инкрустир*

* Латинча crusta — пўстлоқ. Бу сода қаттиқ аралашмалар маъносида ишлатилмоқда.

моддадир. Қаранғи ёғочида 34%, бук ёғочида 22,5% лигнин бор. Лигнин углерод, водород ва кислороддан тузилган бўлиб, унда углеродниг процент миқдори целлюлозадагидан кўп. Лигнинниг таркиби тўла аниқланган эмас. Лигнин целлюлозага қарағанда кимёвий реагентлар таъсирига анча қарорсиз. Лигнин молекуласига жуда кўп миқдорда метоксил группаларнинг мавжудлиги ёғочни қуруқ ҳайдашда икки атом метил спирт ҳосил бўлишини тушунтиради. Тоза целлюлоза қуруқ ҳайдалганда метил спирт ҳосил бўлмайди.

Лигнин ишқор билан суюқлантирилса ва озон билан оксидланса, ароматик бирикмалар ҳосил бўлади.

XII боб. НИТРОБИРИКМАЛАР

177. Нитробирикмаларнинг тузилиши ва олиниш усуллари. *Молекуласида азот атоми бевосита углерод атоми билан боғланган нитрогруппа NO_2 бор бирикмалар нитробирикмалар деб аталади.*

Нитробирикмаларга нитрометан $CH_3—NO_2$, нитроэтан $C_2H_5—NO_2$ киради. Булар нитрат кислота эфирларига изомердир, улар нитрит кислота эфирларига қарағанда юқори температурада қайнайди.

Нитробирикмалар	Қайнаш температураси, °С	Нитрит кислота эфирлари	Қайнаш температураси, °С
$CH_3—NO_2$	101,3	$CH_3—O—NO$	−12
$CH_3—CH_2—NO_2$	114,0	$C_2H_5—O—NO$	17
$CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$	131,6	$C_3H_7—O—NO$	57

Нитробирикмалар қайтарилса, аминлар ҳосил бўлади, нитрит кислота эфирлари қайтарилса, спирт ва аммиак ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{нитроэтан}}{C_2H_5—NO_2} + 3H_2 = \underset{\text{этиламин}}{C_2H_5—NH_2} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{этилнитрит}}{C_2H_5—O—NO} + 3H_2 = C_2H_5—OH + NH_3 + H_2O$$

Нитрогруппа қандай углерод атоми билан боғланганлигига қараб, бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмалар бўлади:

$CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$ — бирламчи нитробирикма (1-нитропропан)

$CH_3—\underset{NO_2}{CH}—CH_3$ — иккиламчи нитробирикма (2-нитропропан)

$CH_3—\underset{NO_2}{\overset{CH_3}{C}}—CH_3$ — учламчи нитробирикма (2-нитро-2-метилпропан)

Агар нитробирикманинг молекуласидаги азот атоми ҳар бир кислород билан қўшбоғ орқали боғланган деб фараз қилинса, нитробирикмаларнинг электрон формуласи ортиқ қоидасига мос келмай қолади, яъни азот атоми ўзига электрон бириктириб олади:



Бундай бўлиши мумкин эмас. Шунинг учун электронлар қуйидаги I ёки II схемада ифодаланганидек жойлашган деб қабул қилинган:

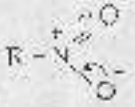


Бунда нитробирикма ҳосил ёнидаги кислород атомлари ҳеч қачонги бўлмайди, уларнинг бири азот атоми билан икки жуфт умумий электрон, иккинчиси эса фақат икки электрон билан бўлакка электронни ҳам битта азот атоми бераган) орқали боғланган. Бу электронлар кислород электронлик қобиғини октетгача тўлдиради. Натижада кислород атоми манфий, азот атоми мусбат зарядланиб қолади, чунки электрон жуфти энди фақат азотгагина тегишли эмас.

Бундай боғланишлар *ярим полюслар (болюслар)* бўлган* деб аталади. Семиполяр боғланишли моддаларнинг анчаси мавжуд. Улар кўпгина физикавий хоссалари, масалан, қайнаш температураси жиҳатидан ҳам ковалент бирикмалардан кескин фарқ қилади.

Шуни айтиш керакки, нитробирикмаларнинг юқорида келтирилган тузилиш формулалари содда формулалардир. Энг кейинги текширишларнинг кўрсатишича, нитробирикмалардаги икки ва кислород атомлари ўзаро тенг эмас.

Бу электрон тузилишни қуйидаги йўналишни кўрсатувчи стрелкалар ёрдамида ифодалайдилар:



Тўйинган углеводородларнинг нитробирикмаларини нитроалканлар деб аталади.

* Лотинча semi ярим деган маънони беради.

Нитропарафинлар бизнинг марта галоидалкилларга кумуш нитрат таъсир эттириб олинган:

$$C_2H_5I + AgNO_2 \rightarrow C_2H_5{-}NO_2 + AgI$$

Бунда нитробирикмалар билан бирга озгина миқдорда нитрит кислота эфирлари ҳам ҳосил бўлади.

М. И. Коновалов (1888) тўйинган углеводородларни суюлтирилган нитрат кислота HNO_3 да озми-кўпми юқори босимда 130—140°С гача қиздириш билан нитробирикмалар ҳосил қилишни кашф этди:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\text{гексан}}{\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}}{-}H + HO{-}NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{\text{3-нитрогексан}}{\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}}{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2 + H_2O$$

Нитрогруппа водородли кам бўлган углерод атоми билан боғланади.

Кейинги вақтларда Коновалов реакцияси техникада нефть углеводородларини нитролаш учун кенг қўлланилмоқда.

Олатда нитролаш учун углеводород буғларига азот (IV)-оксид таъсир эттирилади.

178. Нитробирикмаларнинг хоссалари. Нитропарафинларнинг қуйи гомологлари рангсиз, хушбўй суюқлик бўлиб, спирт ва эфир билан аралашади. Улар электр токини ўтказмайдилар, сувда ёмон эрийдиган нейтрал моддалардир. Ажсо бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар секинлик билан ўювчи ишқорлар эритмасида эриб, ишқорни нейтраллайди.

Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар молекуласидаги нитрогруппа билан боғланган углерод атомидаги водород атоми металларга алмашиниб кетади. Масалан, нитроэтан $C_2H_5NO_2$ ни натрий этилатнинг спиртдаги эритмаси аралаштирилса, $C_2H_4NaNO_2$ таркибли кристалл тўқма ҳосил бўлади. Бу хилдаги ҳосилалар сувда ёмон эрийди. Электр ўтказувчанликларига қарағанда сувда эритилганда улар ишқор каби диссоциланади ва ишқор билан тенг миқдорда нейтрал реакция беради, яъни улар кучли кислоталарнинг тузларидир. Уларни нейтрал нитробирикмаларга таутомер бўлган кислоталарнинг тузлари деб ҳисоблаш керак:

$$\underset{\text{нейтрал формаси}}{CH_3{-}CH_2{-}NO_2} \qquad \underset{\text{кислота формаси}}{CH_3{-}CH{=}N\overset{O}{\underset{OH}{<}}} \qquad \underset{\text{металлли ҳосиласи}}{CH_2{=}CH{-}N\overset{O}{\underset{ONa}{<}}}$$

Нитробирикмаларнинг кислота формаси қўшимча *азинитробирикмалар*[1] деб аталади. Металли ҳосилага кислота қўшилса, кислота формаси ҳосил бўлади, у кейин нейтрал ҳолдаги нитробирикмага айланади (изомерланади):

$$CH_3{-}CH{=}N\overset{O}{\underset{ONa}{<}} + HCl \rightarrow \left[CH_3{-}CH{=}N\overset{O}{\underset{OH}{<}}\right] \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}NO_2$$

Худди шундай ҳодисага иккиламчи нитробирикмаларда ҳам кўришимиз мумкин. Улар ҳам икки таутомер шаклда реакцияга киришади:

$$\underset{R''}{\overset{R'}{>}}CH{-}NO_2 \qquad \text{ва} \qquad \underset{R''}{\overset{R'}{>}}C{=}N\overset{O}{\underset{OH}{<}}$$

Шундай қилиб, нитрогруппа бирикқан углерод атомидаги водородлар актив бўлиб қолади. Учламчи нитробирикмаларда нитрогруппа билан боғланган углерод билан водород атоми йўқ, шунинг учун учламчи нитробирикмаларда водород металлга алмаша олмайди. Тўйинган углеводород нитробирикмаларининг кислота формаси ажратиб олинган эмас. Лекин, ароматик қатор углеводородлари нитробирикмаларининг кислота формаси олинган.

1896 йилда М. И. Коновалов ва бошқалар фенилнитрометан икки формада бўлишини аниқладилар.

Фенилнитрометан $C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2$ ни нитроэтан $CH_3{-}NO_2$ даги бир водород атоми фенил группага алмашган деб қараш мумкин. Фенилнитрометан 225—227°С да қайнайдиган мойсимон суюқлик. Фенилнитрохлорганли ишқорда эритиб, унга кислота таъсир эттирилса, 84°С да суюқланадиган кристалл модда чўкмага тушади, унинг таркиби ҳам фенилнитрометанга тўғри келади:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5{-}CH{=}N\overset{O}{\underset{ONa}{<}} \xrightarrow{+HCl} C_6H_5{-}CH{-}N\overset{O}{\underset{OH}{<}}$$

Бу кристалл модда бир неча соатдан сўнг суюқ ҳолдаги фенилнитрометанга айланади:

$$C_6H_5{-}CH{=}N\overset{O}{\underset{OH}{<}} \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2$$

---

[1] Изонитробирикмаларга тузилиши қуйидагича ифодаланиши ҳам мумкин:

$$CH_3{-}CH{=}N\overset{O^-}{\underset{OH}{<}}$$

Фенилнитрометаннинг кислота формаси сувда осон эрийди, эритманинг электр ўтказувчанлиги анча ошиб кетади, фенилнитрометаннинг нейтрал формага ўтиши (изомерланиши) билан эса анча-мунча камайиб боради ва бутунлай йўқолиб кетади.

Ишқорлар таъсирида ўзига изомер бўлган кучли кислота тузларини ҳосил қиладиган нейтрал моддалар *псевдокислоталар*[*] деб аталади.

XIII боб. АМИНЛАР

179. Аминларнинг тузилиши. *Аммиак молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомининг углеводород радикалига алмашиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар аминлар деб аталади.*

Углеводород радикалига алмашган водород атомларининг сонига қараб, бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар бўлади.

Аммиак:



Бирламчи аминлар:



метиламин анилин

Иккиламчи аминлар:



диметиламин дифениламин

Учламчи аминлар:



триметиламин трифениламин

Бирламчи аминлар таркибига киришган —NH_2 группа *аминогруппа* деб, иккиламчи аминлар таркибига кирувчи >NH группа *иминогруппа* деб аталади.

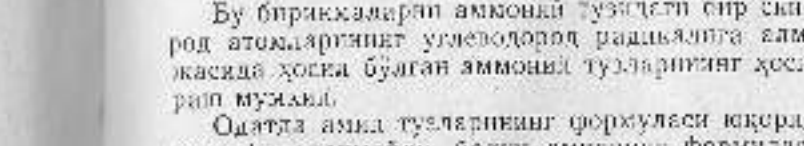
180. Аминларнинг хоссалари. Метиламин, диметиламин, триметиламин газ моддалардир, аминлар қаторининг ўрта аъзолари суюқлик, юқори аъзолари қаттиқ моддалардир. Аминларнинг молекулалар оғирлиги ортиб бориши билан полиэтилен олинадиган, қайнаш температураси ортиб, сувда эрувчанлиги камайиб боради. Юқори углеводородлар аминлари сувда эримайди. Паст молекулали аминлар аммиак ҳидига ўхшаш ҳидга эга бўлиб, юқори молекулали аминлар бутунлай ҳидсиз ёки жуда кучсиз ҳидга эгадир.

Химиявий хоссаларига жиҳатидан аминлар аммиакка ўхшашдир.

1. Маълумки, аммиакнинг ўзига хос хусусияти уни кислоталар билан бирикиб аммоний тузлари ҳосил қилишидир:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Худди шундайгек, аминлар ҳам кислоталар билан бирикиб аммоний тузларига ўхшаш тузлар ҳосил қилади:



метиламин метиламмоний хлорид
диметиламин диметиламмоний хлорид
триметиламин триметиламмоний хлорид

Бу бирикмаларни аммоний тузидаги бир ёки бир неча водород атомларининг углеводород радикалига алмашишига натижасида ҳосил бўлган аммоний тузларининг ҳосилалари деб қараш мумкин.

Одатда амин тузларининг формуласи юқорида кўрсатилгандек ифодаланмайди, балки аминнинг формуласи кислота формуласидан қўша билан алратиб ёзилади. Масалан, метиламмоний хлорид $(CH_3NH_3)Cl$ ни $CH_3NH_2 \cdot HCl$ деб қарашади ва метиламиннинг водород хлоридли тузи деб аталади, аввалги вақтларда аммоний хлоридни NH_4Cl аммиакнинг водород хлоридли тузи $NH_3 \cdot HCl$ деб ҳисобларанлар.

2. Аммоний тузлари ишқор таъсирида осонлик билан парчаланади ва натижада аммиак ажралиб чиқади:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Худди шунингдек, амин тузлари ишқорлар таъсирида парчаланади ва натижада эркин амин ажралиб чиқади:

$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH \rightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O$$

3. Аминнинг сувли эритмаси лакмусни кўкартиради, яъни у ишқорий хоссага эга, гўёки газсимон углеводород аминларининг сувдаги эритмаси ҳам лакмусни кўкартиради.

Аминларнинг сувли эритмасининг ишқорий хоссалари шу билан тушунтирилади, бу эритмаларда бир ёки бир неча водо-

* Грекча *псевдос* сўзи сохта деганидир.

роди углеводород радикалига алмашган аммоний гидроксид бирикмалари бўлади:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow [CH_3NH_3]OH$$

метиламин — метиламмоний гидроксид

$$(CH_3)_2NH + H_2O \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]OH$$

диметиламин — диметиламмоний гидроксид

$$(CH_3)_3N + H_2O \rightarrow [(CH_3)_3NH]OH$$

триметиламин — триметиламмоний гидроксид

Бу гидроксидлар аммоний гидроксидга нисбатан кучли асос хоссасига эга.

Шундай қилиб, аммиак билан аминларнинг хоссаларини солиштириш шуни кўрсатадики, аминлар аммиак ҳосиласи бўлгани учун уларнинг кўп хоссалари аммиак хоссаларида ўхшайди. Фақатгина қилиб айтганда, аминлар органик асослардир.

Кўп ҳолларда молекуласида тўйинган углеводород радикали бор аминлар аммиакка нисбатан кучли асосдир, яъни улар сувли эритмада кучли диссоциланади, ионларининг аммиакка нисбатан юқори бўлади. Аммиак ва органик асосларнинг электролитик диссоциланиш константалари 13-жадвалда келтирилади.

13-жадвал

Аммиак ва органик асосларнинг электролитик диссоциланиш константалари

Асос	Диссоциланиш константаси	Асос	Диссоциланиш константаси
Аммиак	$1,79 \cdot 10^{-5}$	Диметиламин	$5,20 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	$4,38 \cdot 10^{-4}$	Триметиламин	$5,45 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$5,60 \cdot 10^{-4}$	Дипропиламин	$5,9 \cdot 10^{-4}$
н-Пропиламин	$4,70 \cdot 10^{-4}$	Триэтиламин	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Изопропиламин	$5,30 \cdot 10^{-4}$	Дибутиламин	$1,02 \cdot 10^{-3}$
н-бутиламин	$4,1 \cdot 10^{-4}$	Трипропиламин	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Изобутиламин	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Диизобутиламин	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Изоамиламин	$4,2 \cdot 10^{-4}$		

Аммиакдан фарқ қилиб, аминлар ҳавода ёнади. Аминларнинг ҳавода ёниш хусусияти уларнинг қайта этилишига сабабчи бўлди (1848 й.). Вюрц дастлаб этиламин (17°С да қайнайди) бугларини ёқиниш деб ўйлади. Кейинчалик аммиак ҳидига эга бўлган бу ҳолатнинг ҳавода ёнганини тасодифий кўрий қолди.

Нитрат кислотанинг аминларга таъсири. Бирламчи аминлар нитрит кислота таъсир эттирилса, эркин ҳолдаги азот ажралиб чиқади ва спирт ҳосил бўлади:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{|}{N}}-H + O=N-OH \rightarrow CH_3OH + N_2 + H_2O$$

Иккиламчи аминлар нитрит кислота билан сувда ёмон эрийдиган сариқ суюқликлар — *нитрозаминларни* ҳосил қилади:

$$(CH_3)_2N-H + HO-N=O \rightarrow (CH_3)_2N-NO + H_2O$$

нитрозодиметиламин

Нитрозаминлар қуюқ хлорид кислота таъсирида қайтадан аминларга айланади:

$$(CH_3)_2N-NO + HCl \rightarrow (CH_3)_2NH + NOCl$$

Учламчи аминлар нитрит кислота таъсирига чидамлидир (нитрит кислота тузларини ҳосил қилади).

Тўртала водороди радикалга алмашган аммоний тузлари. Учламчи аминларни галоид алкиллар билан қиздирилса, тўртала водороди радикалга алмашган аммоний тузлари ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4N]I$$

тетраметиламмоний йодид

Бу бирикмалар кристалл моддалар бўлиб, сувда эрийди, сувли эритмада яхши диссоциланади.

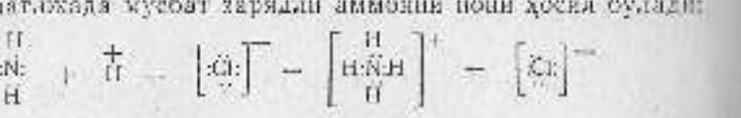
Тўртала водороди радикалга алмашган аммонийнинг йодли тузларига кумуш гидроксид таъсир эттирилса, тўртала водороди радикалга алмашган аммоний гидроксид эритмаси ҳосил бўлади:

$$[(CH_3)_4]^+ + J^- + Ag^+ + OH^- \rightarrow AgJ + [(CH_3)_4N]^+ + OH^-$$

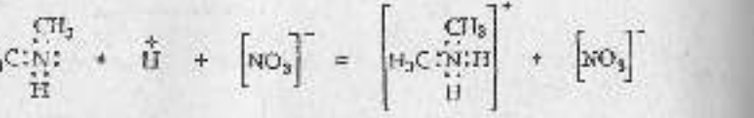
Бу гидроксидлар ўювчи натрий ёки ўювчи калий каби кучли ишқорлардир. Тетраметиламмоний гидроксид $[(CH_3)_4N]OH$ ни ўювчи ишқорларга ўхшаш қаттиқ оқ модда ҳолида ажратиб олиш мумкин.

181. Аммоний туларининг тузилиши. Аммиак ва хлорид кислотадан аммоний хлорид ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Аммиак молекуласидаги азотнинг бешта валент электронидан учтаси учта водород атоми билан ковалент боғ ҳосил қилишга сарф бўлади. Шундай қилиб, азот атомида бир жуфт эркин электрон қолади. Кислотадаги водород иони

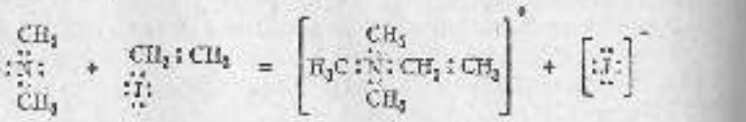
(протон) азотнинг ана шу бир жуфт эркин электронларига бирикади ва натижада мусбат зарядли аммоний ионн ҳосил бўлади:



Шубҳасиз, аммоний ионн ҳосил бўлгандан сўнг азотнинг ўзгармаган электронлари жуфтини қайси водород бириктириб олганлигини билиб бўлмайди. Шунингдек, энди хлор ионн ҳам муайян бир водород атомига тегишли эмас. Амин тузларининг тузилишини ҳам худди шундай тасаввур қилиш мумкин:



Учламчи аминларга галоидалкилларнинг бирикиши ҳам шу схема бўйича боради:



Амин тузларини комплекс бирикмалар деб қараш керак. Буларда азот атоми марказий атом бўлиб, унинг координацион сони тўртга тенг. Водород атомлари ва алкиллар азот атоми билан боғланган бўлиб, улар ички координацион қаватда жойлашган. кислота қолдиғи ёки гидроксил эса ташқи координацион қаватда жойлашган ва электролитик диссоциация вақтида осонлик билан ион ҳолида ажралади.

182. Аминларнинг олиниши. Аминларни турли усуллар билан олиш мумкин.

1. Галоидалкилларга аммиак таъсир эттириш (Гофман реакцияси). Бу реакцияни олиб бориш учун аммиакнинг спиртли эритмаси галоидалкил билан қиздирилади. Бу реакцияни метил йодидга аммиак таъсир эттириш мисолида кўриб чиқамиз.

Аммиак водород йодид молекуласини бириктириб олиб, аммоний йодид ҳосил қилади:

$$NH_3 + HI \rightarrow [NH_4]I$$

Худди шунингдек, метил йодидга аммиак таъсир эттирилса, метиламмоний йодид ҳосил бўлади:

$$CH_3I + NH_3 \rightarrow [(CH_3)NH_3]I$$

Ҳосил бўлган метиламмоний йодидининг бир қисми ортиқча миқдордаги аммиак таъсирида парчаланиб, эркин метиламинга айланади:

$$[(CH_3)NH_3]I + NH_3 \rightarrow NH_4I + CH_3NH_2$$

Метиламин яна метил йодид билан бирикиб, диметиламмоний йодидни ҳосил қилади:

$$CH_3NH_2 + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]I$$

Бу туз аммиак билан реакцияга киришиб, эркин диметиламинга айланади:

$$[(CH_3)_2NH_2]I + NH_3 \rightarrow NH_4I + (CH_3)_2NH$$

Кейин триметиламин ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow \underset{\text{триметиламмоний йодид}}{[(CH_3)_3NH]I}$$

$$[(CH_3)_3NH]I + NaI \rightarrow NH_4I + \underset{\text{триметиламин}}{(CH_3)_3N}$$

Ниҳоят, триметиламин молекуласи ўзига яна бир молекула метил йодидни бириктириб олади ва тетраметиламмоний йодид ҳосил қилади:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4N]I$$

Бу бирикма тўртала водорода радикалга алмашган аммоний тузидир. Шундай қилиб, бу реакциялар натижасида водородлари радикалга алмашган аммоний тузлари аралашмаси ҳосил бўлади.

2. Кислота амидларини гидробромит ёки гипохлорит тузларидаги ишқорли эритмаси билан қайдириш. Бу реакцияда сопи бўлмаган кислота қолдиғига боғланган аминогруппа бевосита радикал билан боғланади. Реакция механизми жуда мураккаб бўлиб, унинг охирги натижасини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$R—CO—NH_2 + 2NaOH + NaClO \rightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

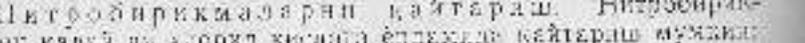
Бу реакцияни 1881 йилда Гофман* очди. Бу реакция саноат аҳамиятига эга бўлиб, ундан кўпгина синтез ҳолларида қўлланилади.

* Август-Вильгельм Гофман (A. W. Hofmann (1818—1892) Гиссенда (Германия) туғилган. Узоқ йиллар давомида Лондонда, 1864 йилдан бошлаб эса Берлинда ишлаган. У органик ҳамда саноатдаги жуда кўп масалалар билан шуғулланган. Галоид бирикмаларга аммиак таъсир эттириб, биринчи, иккинчи, учинчи аминлар олган. Бу аминларни ўрганиш давомида ароматик аминлар синтези соҳасидаги кашфиётларни амалга оширган.

А. В. Гофман тошкўмир смоласидаги бензол ажратиб олди ва уни нитролаш йўли билан нитробензолга айлантирди, кейин бўёвчи ўсимлик ва ўсимлик маҳсулотларини синтез қилди.

ладиган витрамин кислотани (467-бетга қаранг) олиш учун фойдаланилади.

3. Нитробирикмаларни қайтариш. Нитробирикмаларни қизиб ва хлорид кислота ёрдамида қайтариш мумкин:



Нитробирикмаларнинг камлиги сабабли тўйинган нитробирикмалардан кўпинча зақкумларга амин олишда ҳам фойдаланилган. Ахмо А. Б. Топчиев ва А. И. Титовнинг ишлари натижасида парафинларни нитролаш саноатда катта ютуқларга эришилди, натижада, бу усулнинг аҳамияти ортиб кетди.

Нитрил ва изоцианат кислота эфирларидан амин олиш 372- ва 377- бетларда ёзилган.

Аминлар табиатда тарқоқлигида оқсил моддалар тутган органик қолдиқларнинг чириши натижасида ҳосил бўлади.

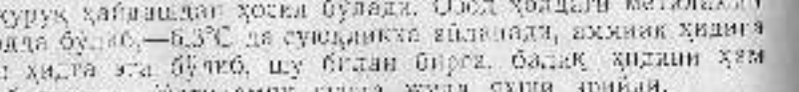
183. Аминларнинг оддий вакиллари. *Метиламин* CH_3NH_2 сувнинг қуруқ ҳайдашдан ҳосил бўлади. Озод ҳолдаги метиламин газ модда бўлиб, —6,3°C да суюқликка айланади, аммиак ҳидига ўхшаш ҳидга эга бўлиб, шу билан бирга, балиқ ҳидини ҳам эслатиб туради. Метиламин сувда жуда яхши эрийди.

Диметиламин $(CH_3)_2NH$ сельдь балиғи тузланган сувда учрайди, у балиқнинг чиришидан ҳосил бўлади, +6,9°C да суюқликка айланади.

Триметиламин $(CH_3)_3N$ сельдь балиғи тузланган сувда ва айрим ўсимликларда учрайди, лавлаги барбатини қуруқ ҳайдаш йўли билан олинади, у +2,8°C да суюқликка айланади.

Концентрланган триметиламиннинг ҳиди аммиак ҳидини ўхшайди. Лекин у кучли концентрацияда қўланса ҳидли бўлиб, бир оз балиқ мойи ҳамда ворвань ҳидини эслатади. Триметиламиннинг ҳиди кийик, тери ва сочда узоқ вақтларгача сақланиб қолади.

Техникада алкиламин юқори температура ва босим остида спиртга катализатор иштирокида аммиак таъсир эттириб олинади, масалан:



Монометиламин спирт тарангланган ўзгартирувчи моддалар (повучи моддалар) олиш учун қўлланилади, диметиламин ва триметиламин каучук вулканизацияловчи тезлатувчи моддалар олишда бошланғич маҳсулотдир.

Этилендиамин $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (1, 2-диаминоэтан) диаминлар, яъни молекуласида иккита аминогруппа бўлган моддалар-

нинг энг оддий вакилидир. Диаминлар сувда осон эрийди, улар кучли ишқорий реакцияга эга бўлиб, ҳаводаги карбонат ангидридни бириктириб олади. Улар икки эквивалент кислота билан барқарор туз ҳосил қилади.

Этилендиаминга этилен бромидга аммиак таъсир эттириб олиниши мумкин:



Этилендиамин аммиак ҳидига эга бўлган суюқлик бўлиб, 116,5°C да қайнайди, 8,5°C да суюқланади.

Тетраметилендиамин (1,4-диаминобутан) ёки *путресцин*



ва *пентаметилендиамин* (1,5-диаминопентан) ёки *кадаверин*



оқсил моддаларнинг парчаланиш маҳсулотлари орасидан топилган ва *птомаинлар* (грекча «птома» сўзидан олинган бўлиб, ўликлик дегандир) деб аталади, аслияти сақларда буларни «мурда заҳари» деб ҳисоблаганлар. Ҳозирги вақтда чириётган оқсилларнинг заҳарлилигига улар таркибида птомаинларнинг мавжудлиги эмас, балки ҳаммасига табиати номаълум бўлган бошқа моддаларнинг бориши сабабли эканлиги аниқланди.

Путресцин ва кадаверин кўпчилик замбуруғ ва бактерияларнинг (масалан, қоқпол ва вабо қўзғатувчи) ҳаёт жараёнида ҳосил бўлади, у пиёзликда, тошқуяда, ошша тутунлик, гиво ачитқисида учрайди.

Путресцин (putreso — чириш сўзидан) биринчи марта йирингда топилган. У кристалл ҳолда бўлиб, 27—28°C да суюқланади, 135—160°C да ҳайдайди. Кадаверин (cadaver — мурда сўзидан) чириётган мурада топилган. У суюқ ҳолда бўлиб, 178—179°C да қайнайди. Бу диаминларнинг технологиясини кўрсатувчи реакциялар 352- бетда келтирилган. Путресцин ва кадаверин кучли асослардир.

Спермин $NH_2(CH_2)_3NHCH_2CH_2CH_2NH(CH_2)_4NH_2$ тетраминларга киради. Уни путресцинлар ҳар бир аминогруппаси битталаб водород аминопропил гуруҳи билан алмашган деб қараш мумкин. Спермин ди-N, N′-(γ-аминопропил)-путресцидир. Спермин одам сперматозоидидан ажратиб олинган. Уни парамоддий сиқиқсоз вети безидан ажратиб олиш жуда осон. Спермин кучли ишқорий хоссага эга бўлган кристалл модда.

Кейинги вақтларда айрим диаминлар полиамид толалари ва пластмассалар олиш учун ҳом ашё сифатида жуда қўлланмоқда. Масалан, гексаметилендиаммоний $NH_2(CH_2)_6CH_2CH_2(CH_2)_6NH_2$ дан қаттиқбардош синтетик толя — нейлон олинади (368- бетга қаранг).

XIV боб. АМИНОСПИРТЛАР ВА АМИНОКИСЛОТАЛАР

184. Аминоспиртлар. Аминоспиртлар молекуласида амино ва оксигруппа бўладиган ярашган функционал бирикмалардир. Аминоспиртларнинг энг оддийси — этаноламин ёки бошқача айтганда колламин $HO—CH_2CH_2—NH_2$ ҳосил бўлиб, хатто ҳаракатга ҳам.

Этаноламиннинг (2-аминоэтанол-1) сувлигини унинг оддий эфирларини олиш учун ишлатиш мумкин.

Этаноламин қуйидаги усулларда:

1. Этиленоксидга аммиак таъсир эттириб:

$$H_2C(CH_2)O—NO_2 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2+HO$$

2. Этилен оксидга аммиак бириктириб олинади:

$$CH_2—CH_2 + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2$$

\O/

Этаноламин қуюқ мойсимон модда бўлиб, 171°С да қайнайди; сув билан истаган нисбатда аралашади. У кучсиз ишқорий хоссага эга. Юқоридаги усуллар билан этаноламин олинганда моноэтаноламин билан бирга диэтаноламин ва триэтаноламин ҳам ҳосил бўлади:

$$HOCH_2CH_2NH_2+CH_2—CH_2 \rightarrow (HOCH_2—CH_2)_2NH \text{ ва } (HOCH_2CH_2)_3N$$

\O/

этаноламин — триэтаноламин

Этаноламинлар экстрагатор ва бошқа сирт-актив моддалар сифатида, шунингдек, турли газ газлардан протессларида, суюқ карбонат ангидрид ва қуруқ муз олишда, ёқилғи углеводородлардан карбонат ангидрид ажратиб олиш учун ишлатилади.

Холин тўртта водород атоми радикаллар ва алмашинган аммоний асосидир. Ундаги азот атоми учта метил ва битта оксиэтил группалари билан боғланган:

$$\left[HOCH_2—CH_2—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}+\right]OH^-$$

холин

Холин ацетилтриметиламмоний гидроксиддир.

Холин мойсимон моддалар — лецитинлар таркибига киради. У ҳайвон ва ўсимлик организмларида кенг тарқалган бўлиб, улардан ажратиб олишга мумкин. Синтетик холин триметиламин

хлорнинг концентрланган эритмасига одий температурада этилен оксид таъсир эттириб олинади.

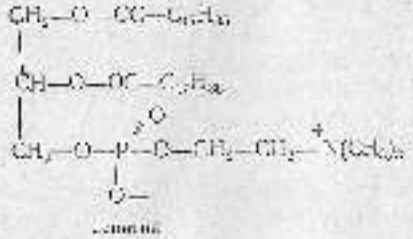
$$(CH_3)_3N \cdot H_2O \rightarrow (CH_3)_3NH]OH$$

$$CH_2—CH_2 + [(CH_3)_3NH]OH \rightarrow \left[HOCH_2—CH_2—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}\right]OH^-$$

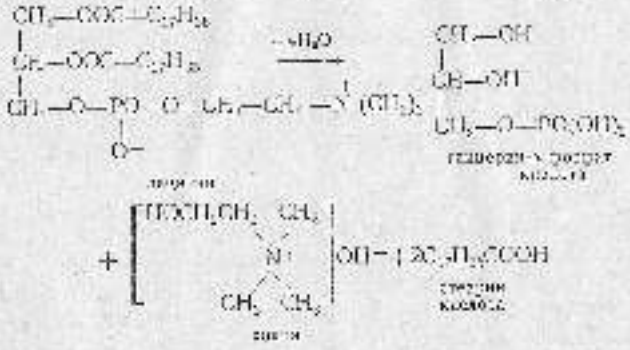
\O/

Холин ранг гигроскопик кристалл модда бўлиб, ҳавода осон суюқланиб кетади. У кучли ишқор хоссасига эга бўлганлиги учун кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади.

Лецитинлар молекуласидаги иккита гидроксил ўз кислоталар билан, битта гидроксил эса ортофосфат кислота билан этерификацияланган мураккаб эфирларни *лецитинлар* деганда, ортофосфат кислота ўз навбатида холин билан мураккаб эфир ҳосил қилади, масалан[1]:



Суюлтирилган кислота ёки ишқорлар билан қиздирилганда лецитинлар гидролизланиб, холин, алифатик кислоталар ва оптик актив бўлган глицерин-3-фосфат кислоталар ҳосил қилади:



[1] Бу формулада фосфат кислота ва холин қолдиғи орасида икки молекулар (богланиш бор (900 бет) бор деб қабул қилинган.

Молекуласида глицериннинг β гидроксил группаси фосфат кислотага алмашинган лецитинлар анчагина тарқалган. Бундай лецитинлар гидролизланганда оғир оқсил бўлмаган глицерин-β-фосфат кислота олинади:



глицерин-β-фосфат кислота

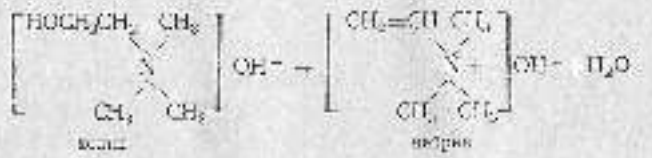
Лецитинлар деярли ҳамма ўсимлик ва ҳайвон организмларида учрайди.

Лецитинлар айниқса мия, жигар моддаси, сперма, тухум сариғи (9,4%) (грекча «лекитос» сўзи — тухум сариғи демакдир) таркибида кўп бўлади; ўғитликларда лецитинлар дон ва ўсимликларда учрайди. Кўпгина лецитинлар синтез қилиб олинган.

Лецитинлар ёғсил хроматланадиган моддалардир. Улар сувда бўкади ва коллоид эритмалар ҳосил қилади.

Лецитинлар турли моддалар — ацетил, шакар ва алкалоидларни кучли равишда адсорбциялайди.

Лецитинлар сақлашда ёки ҳолин бирикиб сув билан қайта-тилганда кислотали группадаги сув ажралиб чиқади ва винилтриметиламмоний гидроксид, ёки, бошқача айтганда, *нейрин* ҳосил бўлади:



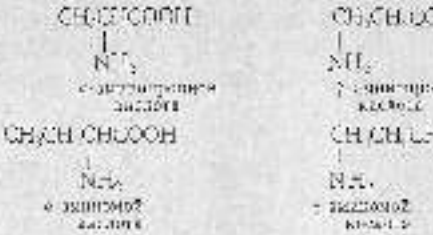
холин нейрин

Нейрин мураббосимон масса бўлиб, кучли ишқорий хоссага эга; у жуда заҳарли.

Кефалинларда, лецитинлардан фарқли равишда, холин қолдиғи ўрнида коламин қолдиғи бўлади (342-бетга қаранг); кефалинлар мия моддаси таркибида бўлади ва ундан ажратиб олинади ҳам.

183. Аминокислоталарнинг тузилиши, олиниш усуллари ва хоссалари. *Молекуласида бир вақтнинг ўзида ҳам карбоксил группа бўлгандаги бирикмалар аминокислоталар деб аталади.* Шундай қилиб, аминокислоталар бир вақтнинг ўзида ҳам асос, ҳам кислотадир. Уларга аминосирка кислота NH_2-CH_2-COOH мисол бўла олади.

Аминогруппанинг карбоксилга нисбатан турлича ҳолатига қараб, α-, β-, γ- ва ҳоказо аминокислоталар бўлади:



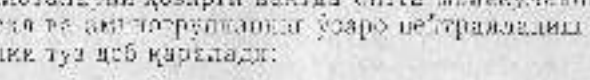
α-аминопропион кислота

β-аминопропион кислота

α-аминосирка кислота

β-аминомой кислота

Аминокислоталарнинг ҳозирги вақтда битта молекуласида фенадан карбоксил ва аминогруппалар ўзаро нейтралланиш маҳсулоти, яъни ички туз деб қаралади:



ички туз ёки диполь

ички туз ёки биполяр ион

Ички туз молекулалари молекуласининг ички тузилиши турлича эритмаларда ҳар хил бўлади. Ички туз молекулалари ионланган бўлишига қарамай, диссоциланмайди. Эритмада молекулаларнинг бир қисми (I) формулада ифодаланган ҳолда бўлади, шу сабабли кислоталик хоссалари намоён бўлади:

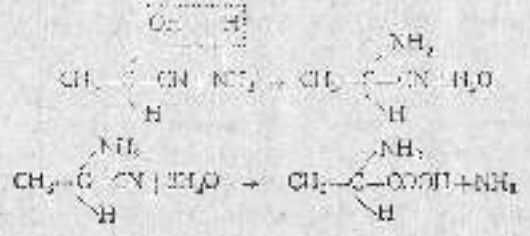
$$NH_2-CH_2-COOH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3-CH_2-COO^-$$

Аминокислоталарнинг катта физиологик аҳамияти бор; улар ҳайвон ва ўсимлик организмларидаги оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўлади.

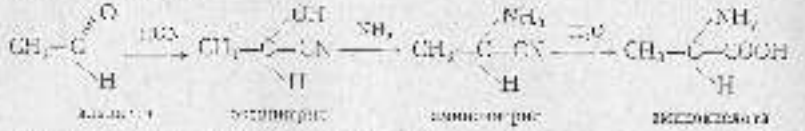
Углеводородларнинг галоидли ҳосилаларига аммиак таъсир эттирилганда галоидлар ҳосил бўлганидек, водород атоми галоидга алмашинган кислоталарга аммиак таъсир этилса, аминокислоталар ҳосил бўлади:

$$ClCH_2COOH+NH_3 \rightarrow NH_2CH_2COOH+HCl$$

α-Аминокислоталар нитрилларга аммиак таъсир эттириб олинади; бунда аввал аминонитрилар ҳосил бўлади. Аминонитрилар гидролизланиб, тегишли аминокислоталар ҳосил қилади:



Оксинитрилар альдегид ёки кетонларга циан кислота бириктириб олинади. Шунинг учун бу реакция альдегид ва кетонлардан аминокислоталарга ўтиш имконини беради (циангидрин синтези):



Академик Н. Д. Зелинский ва унинг шогирдларининг кўрсатишича, α-аминокислоталар олишнинг энг оддий йўли альдегид ва кетонларга калий цианид ва аммоний хлоридини сувдаги эритмаларини таъсир эттиришдир. Бунда алмашиниш реакцияси натижасида калий хлорид ва аммоний цианид ҳосил бўлади:

$$RCHO+KCN+NH_4Cl \rightarrow RCH(NH_2)CN+KCl+H_2O$$

Аммоний цианид альдегид ёки кетон билан реакцияга киришиб, аминонитрил ҳосил қилади.

Аминокислоталар кетокислоталарни аммиак ёки аминлар иштирокида водород таъсирида каталитик қайтариш йўли билан ҳам олинади:

$$CH_3-CO-COOH+NH_3+H_2 \rightarrow CH_3-CH(NH_2)-COOH+H_2O$$

пировиноград кислота — α-аминопропион кислота

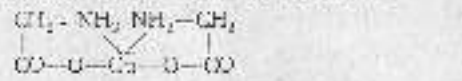
Шуни айтиб ўтиш керакки, бу реакцияда катализатор ва водород ўрнига цистеин (352-бет), яъни оқсилларнинг таркибида бўладиган олтингугурт ишлатиш ҳам мумкин. Эҳтимол, табиатда аминокислоталар шу йўл билан ҳосил бўлса керак.

Аминокислоталарнинг хоссалари. 1. Кўпчилик аминокислоталар рангсиз кристалл моддалар бўлиб, одатда, сувда яхши эрийди; аминокислоталар кўпгина шарин бўлади.

2. Аминокислоталар молекуласида карама-қарши хоссага эга бўлган иккита группа: кислота хоссали карбоксил группа ва асос хоссали аминогруппа бўлади. Шунинг учун аминокислоталар бир вақтнинг ўзида ҳам асос, ҳам кислота хоссаларини кўрсатади. Кислоталар каби, аминокислоталар спиртлар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар, металл ва асослар таъсирида эса тузлар ҳосил қилади:



Аминокислоталарнинг узига хос хусусияти мисли кўк тузлар ҳосил қилишидир. Бу моддалар ички комплекс тузлардир; уларда мис атоми фақатгина кислород атоми билан эмас, балки аминогруппалардаги азот атоми билан ҳам боғланган:



Мис ва азот атомлари орасидаги боғ координацион (аминогруппа азотининг эркин электронлар жуфти ҳисобига) боғдир. Бундай бирикмалар хелат бирикмалар дейилади. Никелнинг диметилглиоксимати (198-бет) ҳамда металларнинг аллил ацетонатлари (197-бет) ҳам ички комплекс бирикмалар эканлигини эслатиб ўтамиз.

Аминокислоталарнинг мисли тузларига бўяви моддалар таъсир эттирилганда мис гидроксид чўкмага тушмайди. Аммо водород сульфид таъсирида ички комплекс бирикма парчаланади ва сувда ёмон эрийдиган мис сульфид чўкмага тушади.

Моноаминокислоталарнинг кислоталик хоссалари жуда кучсиз бўлиб, аминокислоталар лакмус рангини деярли ўзгартирмайди. Демак, аминокислоталарда карбоксил группанинг кислоталик хоссалари жуда сусайиб кетган.

Аминлар каби, аминокислоталар ҳам кислоталар билан бирикиб тузлар ҳосил қилади, масалан:

$$HCl+NH_2CH_2COOH$$

Аммо бу тузлар анча беқарор бўлиб, осонлик билан парчаланади. Демак, аминокислоталарда аминогруппанинг асос хоссалари ҳам анча сусайган бўлади.

3. Аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилса, оксикислоталар ҳосил бўлади:

$$NO_2CH_2COOH+HNO_2 \rightarrow HOCH_2COOH+N_2+H_2O$$

Бу реакция бирламчи аминларга нитрит кислота таъсирида спиртлар ҳосил бўлиш реакцияси билан мутлақо бир хилдир.

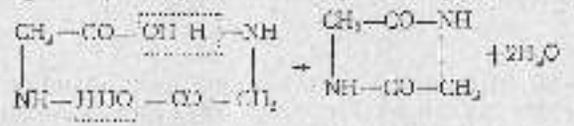
4. Аминокислоталарга кислота ангидридларини таъсир эттирилса, бир вақтнинг ўзида ҳам аминокислота, ҳам кислота амид бўлган моддалар ҳосил бўлади. Масалан, аминосирка кислотага ацетил хлорид таъсир эгилса, ацетиламиносирка кислота ҳосил бўлади:

$$CH_3COCl+NH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3CONHCH_2COOH+HCl$$

ацетиламиносирка кислота

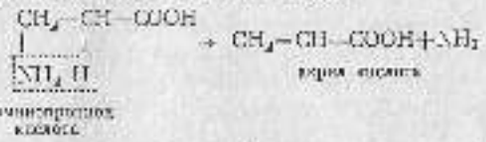
Ацетиламиносирка кислотадаги аминосирка кислотанинг молекуласидаги аминогруппанинг бир водороди ацетил группа CH_3CO- га алмашинган ҳосиласи ёки молекуласидаги аминогруппанинг водороди сирка кислота қолдиғи CH_3COOH билан алмашинган ацетамид деб қараш мумкин.

б. α-Аминокислоталар қиздирилганда осонлик билан сув ажралиб чиқаради; бунда икки молекула аминокислотадан икки молекула сув ажралиб, *дикетопиперазинлар* ҳосил бўлади:



Дикетопиперазинлар ҳалқаси тўртта углерод ва иккита азот атомидан тузилган циклик бирикмалардир. Улар яхши кристалланувчи қаттиқ моддалардир.

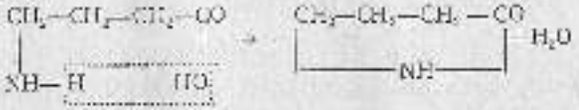
β-Аминокислоталар қиздирилганда аммиак ажралиб чиқади ва тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:



β-аминопропион кислота

акрил кислота

γ-Аминокислоталар осонлик билан сув ажратиб, *лактамлар* ҳосил қилади:



Лактамларни ички амидлар деб қараш мумкин.

6. Кўпчилик α-аминокислоталарнинг молекуласида ассиметрик углерод атоми бор; шу сабабли аминокислоталар оптик антиподлар шаклида бўлади. Конфигурацияси ўнгга бурувчи глицерин альдегидининг конфигурациясига ўхшаш бўлган антиподлар *D* ҳарфи билан белгиланади; *L* ҳарфи билан конфигурацияси чапга бурувчи глицерин альдегидининг конфигурациясига мос келадиган антиподлар кўрсатилади:



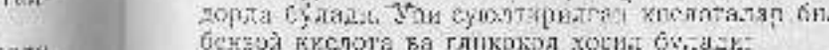
D-конфигурация

L-конфигурация (табиий аминокислоталар)

Аминогруппаси 2 э-ҳолатда бўлган антиподлар *D*-қаторга, аминогруппаси 2 α-ҳолатда бўлган антиподлар *L*-қаторга киритилади. Шундай қилиб α-аминокислоталар оиласи конфигурацияси жиҳатдан α-оксикислоталар оиласига яқин туради. Аминокислоталарнинг стереохимиявий белгиланиши тўғрисида кўпроқ маълумотни 187-§ та қаранг.

188. Аминокислоталарнинг айрим вакиллари. *Глицерин* (грекча «глукос»— ширин, «коллао»—елим) ёки *глицин* деб аталувчи *аминосирка кислота* NH_2CH_2COOH турли ҳайвонларнинг мускулларида учрайди. Ипакнинг оқсил моддаси гидролиз қилинганда кўп миқдорда (ҳом ашё оғирлигининг 36% ига) глицерин ҳосил бўлади. Ҳайвонот аминни сувлантирилган сульфат кислота ёки барийли сув билан қиздириш, шунингдек, гиппур кислотани гидролиз қилиш йўли билан олинади.

Гиппур кислота $C_6H_5CONHCH_2COOH$ оз сийдикда кўп миқдорда бўлади. Уни сувлантирилган кислоталар билан қиздирилса, бензой кислота ва глицерин ҳосил бўлади:



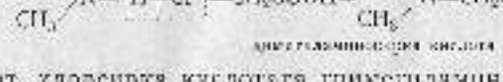
Глицерин аммиак ва хлорсирка кислотадан синтетик усулда олиниши мумкин. Агар бу синтезда оддий ўрнига амид ишлатилса, глицериннинг молекуласидаги аминогруппанинг водороди алкилга алмашинган ҳосилалар олинади; масалан, хлорсирка кислотага метиламин таъсир эттирилса, метилглицерин ёки бошқача айтганда *саркозин* олинади:



саркозин

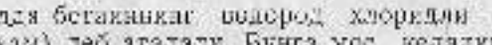
Сариқозни мускулда учрайдиган ҳолда — креатин (386-бет) гидролиз қилинганда ҳосил бўлади.

Хлорсирка кислотага диметиламин таъсир эттирилса, у диметиламиносирка кислотага айланади:

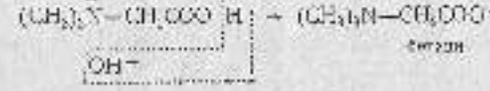


диметиламиносирка кислота

Нихоят, хлорсирка кислотага триметиламин таъсир эттирилса, аммоний асосининг тўртта водороди радикалга алмашинган тузи ҳосил бўлади:



Бу модда бетаинсимон водород хлоридли тузи (ёки унинг ўзи) деб аталади. Бунга мос келадиган асос беқарор бўлиб, сув ажратиб чиқаради ва бетаин ҳосил қилади; бетаиннинг аммоний асосининг тўртта водород атоми радикалга алмашмаган ички туз деб қараш керак:



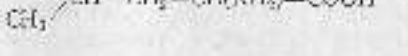
бетаин

Бетаин кўп ўсимликларда учрайди. Масалан, у қанд лавлаги япрагида (латинча beta — лавлаги) бўлади ва қанд ишлаб чиқариш жараёнида патокада йиғилади. Бетаин бир молекула сув билан кристалланади. Сувда жуда яхши эрийди; бетаиннинг сувдаги эритмаси ишқорий реакция беради. Сувсиз бетаин 293°С да суюқланади.

Ҳозирги вақтда тўртта водород радикалга алмашинган аммоний асосининг тузлари ҳам бетаинлар деб аталади.

α-*Аланин* $CH_3—CH(NH_2)—COOH$, α-аминопропион кислота (2-аминопропан кислота). Ипак фибронини гидролиз қилинганда кўп миқдорда *L* (+)-аланин ҳосил бўлади; кўпгина оқсил моддалар гидролизланганда ҳам очиқ бўлса-да, *L* (+)-аланин ҳосил бўлади.

Лейцин



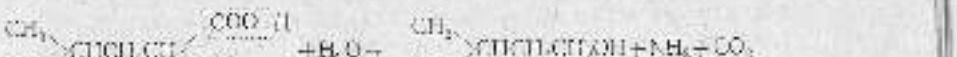
α-Аминогексапрон кислота (2-аминo-2-метилпентан-5-кислота) дир. Оқсил моддалар, масалан: қон гемоглобини, казеин, тухум альбумини гидролиз қилинганда ҳосил бўлган маҳсулотлар таркибида кўп миқдорда лейцин бўлади. Табиий лейцин қийтиқ тангасимон кристаллар (грекча «лейкос» — оқ қийтиқ деган сўздир) ҳосил қилади. Унинг эритмаси кутбланиш текислигини ўнга бурали.

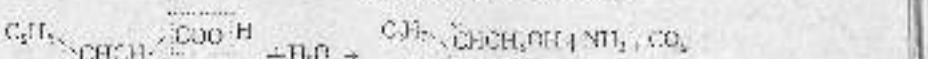
Изолейцин



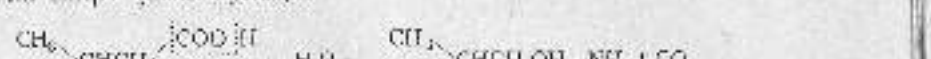
α-амидо-β-метилпентан кислота (2-амино-3-метилпентан кислота) дир. Изолейцин оз миқдорда оқсил моддаларнинг гидролиз маҳсулотлари таркибида ва лейцин билан биргаликда қанд лавлаги патокасида бўлади. Изолейцин молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бор; табиий изолейцин қутбланиш текислигини ўнга бурали.

Лейцин ва изолейцин. Баъзи микроорганизмлар, масалан, ачитқилар таъсирида спиртларга кимёвий усулда углерод атомлари сони аминокислота таркибидагига нисбатан битта кам бўлади. Бунда аминокислота молекуласидан CO_2 ажралиб чиқади, аминогруппа эса гидроксилга алмашинади. Шу йўл билан лейциндан этил ва бўлмаган бирламчи изоамил спирт, изолейцилдан эса оптик актив бирламчи изоамил спирт ҳосил бўлади:





Валин (α-аминоизовалериан кислота) бижғитилганда бирламчи изобутил спирт ҳосил бўлади:



Вино тайёрлашда спиртли ичимликларнинг ҳосил бўлиши шу реакциялар билан тушунтирилади. Улар шакарлардан эмас, балки бижғитиш учун олинган хом ашё таркибидаги оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўладиган аминокислоталардан олинади.

Аспарагин (аминокаҳрабо) кислота

$$HOOC—CH_2CH(NH_2)—COOH$$

ва глутамин (α-аминоглутар) кислота

$$HOOC—CH_2CH_2CH(NH_2)—COOH$$

молекулаларида иккита карбоксил ва битта аминогруппа бўлади; булар кислота хоссалари анча кучлилиги билан бир неъмат аминокислоталардан фарқ қилади. Ўсимликларда учрайдиган *аспарагин*

$$NH_2CO—CH_2CH(NH_2)—COOH$$

ва *глутамин*

$$NH_2 \cdot CO—CH_2CH_2CH(NH_2)—COOH$$

бу кислоталарнинг тўла бўлмаган амидларидир.

L (—) аспарагин айниқса кўп тарқалган; у биринчи марта спаржа (*Asparagus*) ўсимлигининг новдасидан топилган. *L* (—)-аспарагин қаровсиз ўстирилган ўсимлик майсаларида кўп миқдорда учрайди; ёввойи нўхат майсасида 28% гача аспарагин бўлади. Ёввойи нўхат кўкатида *DL* (+)-аспарагин ҳам бор. Бу иккала антиподларнинг физиологик таъсирида анчагина фарқ бор: *L*-аспарагин қалқиб, *D*-аспарагин эса пиёзни бўлади. Баъзи оптик антиподлар ҳам физиологик таъсири жиҳатдан ўзаро фарқланади. Масалан, *L* (—)-никотин (табиий маҳсулот) ўсимликнинг антиподига нисбатан 2—3 марта заҳарлидир. Пастернинг фикрича, оптик антиподлар филологик таъсирининг турлича бўлиш-

ишга сабаб бўлган, улар тирик тўқималардаги асимметрик модда билан реакцияга киришиб, бир-бирига нисбатан энантиомер эмас, балки диастереомер бўлган бирикмалар ҳосил қилади ва, шунинг учун, ўзаро физик ҳамда кимёвий хоссалари билан фарқланади.

Бошқа аминокислоталардан лизин ёки норлизин α,ε-диаминокапрон кислота (2,6-диаминогексан кислота)

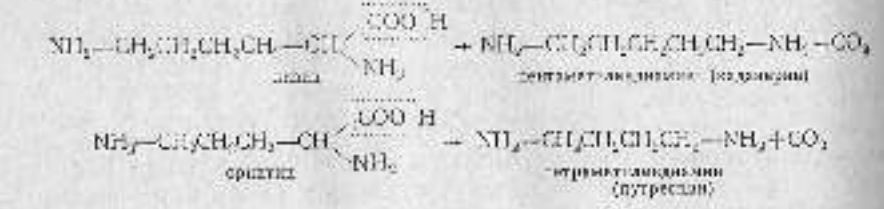
$$NH_2—CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)—COOH$$

ва орнитин, ёки норлизин α, δ-диаминовалериан кислота

$$NH_2—CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)—COOH$$

катта аҳамиятга эга.

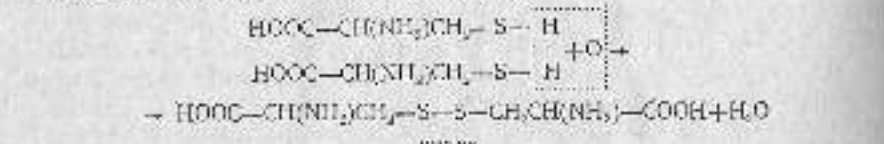
Лизин ва орнитин молекулаларида иккита аминогуруҳ ва фақат битта карбоксил группа бўлгани учун улар кучли асос хоссаларига эга. Чиритувчи бактериялар таъсирида бу моддалардан карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва птомаинлар ҳосил бўлади:



L-Лизин ва *L*-орнитин, одатда, оқсилларнинг гидролизланиш маҳсулотлари таркибида бўлади.

Орнитин, эҳтимол, оқсил моддалар парчаланганда ҳосил бўладиган илк аланинсиз маҳсулотлар. Оқсиллар гидролизланганда бевосита аргинин (385-бет) олинади. Аргинин гидролиз қилинса, мочевина ва орнитин ҳосил бўлади.

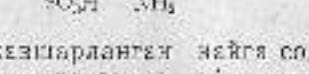
Цистеин $HS—\overset{*}{C}H_2CH(NH_2)—COOH$ α-аминопропион кислотанинг ҳосиласи бўлиб, унинг молекуласида битта водород атоми — SH группага алмашинган. Ҳаво кислороди билан оксидланганда цистеин цистинга айланади:



Оқсил моддалар гидролизланганда улар таркибидаги олтингугуртнинг кўпчилик қисми *L*-цистеин ёки *L*-цистин ҳолида ажралиб чиқади. Баъзи касалликларда цистин қовуқ ва бўйракда тош ҳосил қилади.

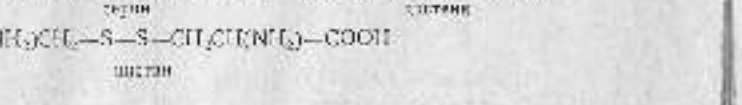
Серин $HO—CH_2CH(NH_2)—COOH$ цистеиннинг кислородли аналогидир. У ипак оқсили — серицин ва бошқа оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўладиган маҳсулотлар таркибига киради.

Таурин $NH_2—CH_2CH_2—SO_3H$ бир вақтнинг ўзида ҳам амин, ҳам сульфокислотадир; уни цистеиндан олиш мумкин. Цистеин шундай равишда оксидланса, сульфокислота ҳосил бўлади:



Бу кислота орган хлорпарлангач сайга солиб қайнатилганда CO_2 ажралиб чиқади ва тауринга айланади. Таурин биринчи марта бука ўти гидролиз қилинганда ҳосил бўладиган маҳсулотлар таркибида топилган (грекча «таврос» — бука демакдир). Бука ўти таркибида асосан таурохол кислота бўлади. И-жадвалда баъзи аминокислоталар ва уларга тегишли карбон кислоталарнинг формулалари келтирилган.

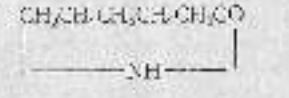
Қуйидаги аминокислоталар ҳам пропион кислотанинг ҳосилаларидир:



15-жадвалда табиий аминокислоталарнинг физик хоссалари келтирилган.

Оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўладиган бирикмалар орасида анча мураккаб аминокислоталар: аргинин (385-бет), фенилаланин (468-бет), гистидин (469-бет), гидроксиан (469-бет), пролин (566-бет), триптофан (575-бет) ва бошқалар учрайди. Улар билан биз кейинроқ танишамиз.

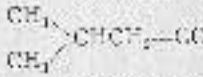
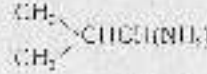
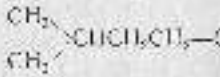
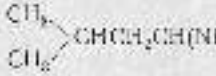
Кейинги вақтларда ε-аминокапрон кислота ва унинг лактами:



катта амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Бу кислота табиатда учрамайди. Бу кислота кўп миқдорда синтез қилинмоқда; ундан синтетик толаларнинг бир тури — капрон (368-бет) олинади.

14- жадвал

Баъзи α-аминокислоталар ва уларга тегишли карбон кислоталар

Оддий кислота	Аминокислота
$CH_3—COOH$ сирка кислота	$CH_2(NH_2)—COOH$ глицин
$CH_3CH_2—COOH$ пропион кислота	$CH_3CH(NH_2)—COOH$ аланин
 циклопропан кислота	 пролин
 циклогексан кислота	 лизин
$(CH_3)_2CHCH_2—COOH$ изовалериан кислота	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)—COOH$ валин
CH_3 β-метилглутарли кислота	$CH_3CH_2CHCH(NH_2)—COOH$ изолейцин
$HOOC—CH_2—CH_2—COOH$ янтарь кислота	$HOOC—CH_2CH(NH_2)—COOH$ аспартат кислота
	$NH_2—C(=O)—CH_2CH—COOH$ аспарагин
$HOOC—CH_2CH_2CH_2—COOH$ глутар кислота	$HOOC—CH_2CH_2CH(NH_2)—COOH$ глутамин кислота
	$NH_2—C(=O)—CH_2CH_2CH—COOH$ глутамин
$CH_3CH_2CH_2CH_2—COOH$ капрон кислота	$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)—COOH$ аргинин
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2—COOH$ капрон кислота	$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)—COOH$ лизин

187. Таркибида амино ва оксигруппа бўлган аминокислоталар молекулаларини белгилаш. Кўпгина молекулаларни ифодалаш учун дастлаб «кўзи» ва «қўли» очиқ тузилишларидан фойдаланилган эди. Бу тузилишлар спиртлар, турли продуктлар ёки молекулалар қўшилиши кўзи ёки «қўли» ёпилади.

Бирикмаларнинг кўпгина синфлари учун изомер конфигурациялар талаб этилганда, улар шартли равишда ўнг изомер *D* ва чап изомер *L* ҳарфи (Декстро — ўнг) билан, уларнинг қўзғалиш эканлигини ёки ҳосилаларни *D* ҳарфи (Глицеро — чап) билан белгиланади.

15- жадвал

Алифатик қаторлага баъзи табиий аминокислоталарнинг физик хоссалари

Номи	Суюқланиш ёки парчаланиш температураси, °С	Оптик активлик	Сувда эрувчанлиги
Глицин	290—300	оптик фаол	Яхши эрийди
L(+)-Аланин	297	+2,7	Яхши эрийди
L(−)-Серин	228 (парчал.)	−6,8°	—
L(−)-Цистин	258—261 (парчал.)	−222,4° (хлорид кислота-ли эритмада)	Сувдаги ишқорда эрийдилар
L(+)-Валин	315	+5,42	Жуда яхши эрийди
L(−)-Лейцин	337	−10,4°	1:45(30 °С да)
L(+)-Изолейцин	290	+9,7°	1:25,8 (15°С да)
L(+)-Аргинин	228 (парчал.) (сульфат тузи)	+26,1° +10,8° (нитрат тузи)	Осон эрийди
L(−)-Орнитин	324 (парчал.)	+10,3 (хлорид тузи)	Осон эрийди
L(−)-Аспарагин кислота	270	+8°(21,5° да) (бунинг ишқорли эритмада чапга буриши)	1:222(20°С да)
L(+)-Глутамин кислота	248	+12,0°	1:100 (16°С да)
L(−)-Аспарагин	236	— 5,4°	3,1:100 (25°С да)
L(+)-Глутамин	—	+ 6,15°	1227,7 (18°С да)

Агар молекулада битта асимметрик марказ мавжуд бўлса, *D* ва *L* шаклга боғлиқлик атомларнинг молекулада қандай жойлашишини аниқ характерлайди. Молекулада асимметрик марказлар кўп бўлса, *D* ва *L* белгилар энг яхши (оптик) асимметрик марказларнинг конфигурациясини ифодалайди. α-Оксикислоталар қаторида α-углерод атоми (яъни карбоксил группага энг яқин бўлган атом) асосий асимметрик марказ ҳисобланади. Оксальдегид ва дистетонлар қаторида карбонил группадан энг узоқда турган асимметрик атом асосий асимметрик атом ҳисобланади. Функционал группаларнинг конфигурациясини бошланғич бирикмалар конфигурациясининг белгиси билан ифодалайдилар.

Аминокислоталар қаторининг схемаси («проекция»):



L-қатор *D*-қатор

Оксикислоталар қаторининг асоси (эталон):



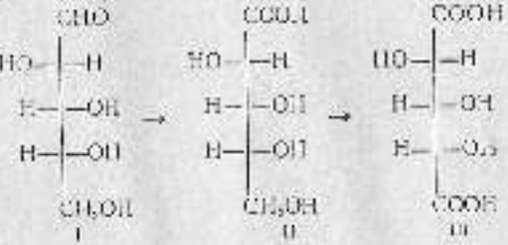
L-қатор D-қатор

Оксальдегидлар қаторининг асоси (эталон):



L-қатор D-қатор

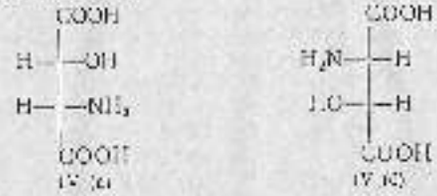
Асимметрик «эталонлар» тушунчасидан хулосага, асосий, бир неча асимметрик углерод ва бўлган бирикмалар, хусусан, углевод ва оқсиллар номенклатураси тартибга солинди. Бу тушунчалар кўп ҳолларда қовар ҳам ёт ҳимоятини йўқотиши мўлқ. Шунга қарамасдан, бир хилларни спиралдан бошқасига ўтганда ҳалқасимон йўқотилмаган турли алмашинувчанлар пайдо бўлди. Масалан, *D* аравинозани (I) оксидланганда тегишли *D* арабон кислота (II), ундан сўнг трикарбонат кислота (III) ҳосил бўлади (бундан оксальдегидлар «эталон» жиҳатдан *D*- қаторга киради):



I II III

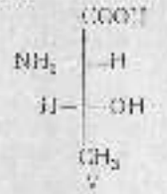
Худди шу бирикмалар 3-оксикислоталар ҳалқи жиҳатдан *L*- қаторга киритилиши лозимлигини кўзги осон. Трикарбонат кислотани (III) эса иккала ҳалқи жиҳатдан *D*- қаторга ҳам, *L*-қаторга ҳам киритиш мумкин.

Турли «эталон»ларга тегишли бир неча асимметрик марказга эга бўлган бирикмаларда яхлит мураккаб ҳолларни кўрамиз. Масалан, аминооксикарбон кислотани *D*- оксикислоталар қаторига ҳам (IVа), *L*- аминокислоталар (IVб) қаторига ҳам киритиш мумкин:



IV (а) IV (б)

Табиатда кенг тарқалган аминокислоталар ва оксиаминокислоталарнинг бирортасига эътиборимиз *D* ва *L* ёзилишлар бутун ифодаланган яна ҳам кўпроқдир. Масалан, 3-метил-3-оксимасляной кислота — треонин (V) оксальдегидлар «эталон» жиҳатдан *D*-қаторга, аминокислоталар «эталон» жиҳатдан эса *L*-қаторга киритилган мумкин:



V

Чалкаштиришга ўрганиб жўсаларда, бундай бирикмалар учун ҳўшимоз *g* ва *s* ҳарфлар ишлатилади. D_g ва L_g ёзилишлар конфигурацион оксальдегидлар «эталонига» бирлаш (*g*—глицерин альдегид, глюкоза), D_s ва L_s конфигурацион оксикислоталар (*s* — серин) «эталонлар» билан аниқланган кўрсатади.

Шартли «эталонлар» усулидан фойдаланиб ҳозирги-кунги «эталонлар» ва бирикмаларнинг ҳар бир янги гуруҳларида *D* ва *L* қаторни аниқлаш учун қоидалар киритишга тўғри келади. Шундай қилиб, унга зўр бўлмаган бирикмаларни тартибга солиш учун кутган бўлган оддий схема бирдан мураккаблашган сари қўлай ва ноқулай бўлиб қолади. Бу муаммонинг моҳиятини яна, янада тўлароқ очиш учун эътиборга олиб келишини кўрсатувчи хоссаларни ёзамиз.

«Р,О — сигма» системаси. Бизнинг фикримизча, энг яхшиси шакл бўлиб қолди (148 ва 287- бетга қаранг).

«γ—σ» боғлар ёрдамида молекулаларнинг фазовий тузилиши ҳақидаги тасаввур ҳосил қилиш мумкинлиги спиртлар, оксикислоталар ва оксиальдегидлар озгина мисолларда баён этишга кўриб ўтган эдик. Бу системани «эталонлар» системаси ўрнига бўлиб қолган ҳолларда ҳам татбиқ этиш мумкин. Масалан, сигирда учрайдиган 2-амино-3-оксикапрон кислотани (IV) 2σ-амино-3σ-оксикапрон кислота ёки Женева номенклатураси бўйича, 2σ-амино-пентанол—2σ-ди,1-4 кислота деб аташ мумкин.

«Р,σ — сигма» системасининг афзаллиги шундаки, у ҳар бир асимметрик марказнинг конфигурациясини ифодалайди. Шунинг учун ундан оптик изомерларнинг ҳамма ҳолларини ифодалашда фойдаланиш мумкин. Шу тавсифда кўрсатилган бирикмалар «Р,σ — сигма» системада қуйидагича белгиланади:

I — пентантетрасол-2σ, (3, 4)σ, 5-ал-1 ёки 2σ, (3,4)σ, 5-тетраоксипентаналь;

II — пентантетрасол-2σ, (3, 4)σ-1,5-кислота ёки 2σ, (3, 4)σ, 5-тетраоксипентан кислота;

III — пентантрисол-2σ (3,4)σ-ол-1,5 кислота, ёки 2σ, (3,4)σ-трикарбонат кислота.

«Р,σ — сигма» системаси конфигурацияни асосий асосида ҳам, проекцион формулалар асосида ҳам белгилашга ва қилиб ҳамда проекцион формулалар чизмасини қўлларига тегиш беради.

Сўнгги пунт эсда тутиш керакки, 118 бетда кўрсатилгандек, углерод атоми занжири бўлиб ҳаракат қилмайдиган, ҳал томондаги ўринбосар *p* ҳарфи билан, ўнг томондаги ўринбосар эса *σ* ҳарфи билан белгиланади. Бу оксикислоталар, аминокислоталар ва оқсилларнинг умумий қабул қилинган проекцияларда *p* билан *D*- конфигурацияга, *σ* эса *L*-конфигурацияга мос келишини кўрсатади.

«Р,σ — сигма» системаси ва унинг татбиқ этилиши билан махсус адабиётларда танишиш мумкин*.

---

* Мақолалар: А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Шкляр, В. М. Потапов «Номенклатура органических соединений». СССР ФА нашри. 1955 та қаранг.

XV боб. ОҚСИЛ МОДДАЛАР

188. Табиатда оқсиллар. Оқсил моддалар ёки оқсиллар ҳамма ўсимлик ва ҳайвон организмларида бўлади. Оқсиллар протоплазманинг асосий таркибий қисмини ташкил этади, ҳайвонларнинг қон, сут, мускули ва тоғай таркибида бўлади; оқсиллар товуқ тухумининг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Оқсиллар соч, тирноқ, тери, сат, жун ва ипак таркибига киради. Ўсимлик организмига нисбатан ҳайвон организмида оқсил кўп бўлади. Ўсимликларда оқсиллар протоплазма, ядро, ҳужайра суюқлиги ва уруғ таркибида бўлади. Ўсимликнинг асосий қисмини эса целлюлоза ташкил этади.

Оқсил моддаларни ўсимликлар тупроқдаги туздар таркибидаги азот ҳисобига, дуккакли ўсимликлар эса атмосфера азоти ҳисобига синтез қилади. Ҳайвонлар оқсил синтез қила олмайди. Улар ўсимликларни ёки бошқа ҳайвонларни еб, оқсилларни тайёр ҳолда оладилар. Организм таркибидаги оқсиллар организмнинг ҳаёти даврида узлуксиз парчаланиб ва оксидланиб туради: шунинг учун озиқат таркибида оқсиллар албатта бўлиши керак.

Деярли ҳамма оқсиллар таркибига бешта элемент: углерод, водород, кислород, азот ва олтингугурт киради; баъзи янги муҳим оқсил моддалар таркибида булардан ташқари фосфор ҳам бўлади.

Оқсилларда бу элементлар ўртача қуйидаги миқдорда бўлади (% ҳисобида):

Углерод	50—55	Кислород	19—24
Водород	6,6—7,3	Олтингугурт	0,3—2,4
Азот	15—19		

Таркибидаги олтингугурт миқдори 5% гача етадиган оқсиллар ҳам бор. Иккинчи гуруҳдан баъзи спермотозоидида бўладиган оқсиллар таркибида олтингугурт мутлақо бўлмайди; бундай оқсиллар *протаминлар* деб аталади.

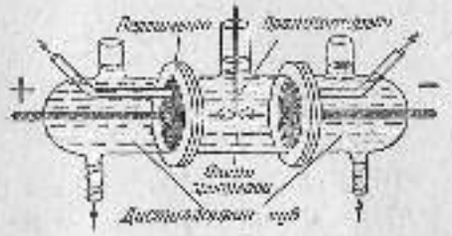
Қолдиқ оқсиллардан бири — *гемоглобин* таркибида темир (0,3—0,5%) бўлади. Нуклеин, таркибида йод ва бошқа элементлар бўладиган оқсиллар ҳам бор.

189. Оқсилларнинг хоссалари. Оқсиллар учувчан бўлмаган, оддатдаги эритувчиларда эримайдиган юқори молекулар бирикмалардир, сувда эриганда оқсиллар коллоид эритмалар ҳосил қилади. Оқсиллар куйдирилганда кўмирга айланади ва бунда ёнаётган тоҳ ҳидига ўхшаш ўзига хос ҳид чиқади.

Оқсилларни аниқлаш учун рангли моддалар ҳосил бўладиган қуйидаги реакциялардан фойдаланилади.

Ксантопротеин реакцияси[1]. Оқсилга концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилса сариқ ранг пайдо бўлади. Концентрланган нитрат кислота ғажраганда терида сариқ доғ ҳосил бўлиши тери оқсиллари билан бўлган ксантопротеин реакция натижасидир.

Биурет реакцияси. Оқсил эритмасига ўювчи натрий ва мис сульфатнинг сувлатирилган эритмасидан бир неча томчи қўшилса, синафша ранг пайдо бўлади. Оқсил бор-йўқлигини топишда, кўпинча шу реакциялар фойдаланилади.



56-расм. Электродиализаторнинг схемаси.

Оқсиллар қиздирилганда ёки кўпчилик реагентлар таъсирида мураккаб ўзгаришларга (денатурацияга) учрайди. Оқсилларнинг бундай хоссаси уларнинг химиявий тузилишини ўрганишнинг биринчи босқичида қийинлаштириб юборади. Бундан ташқари, оқсиллар табиатда мураккаб аралашма ҳолида учрайди, шу сабабли уларни ажратиш ва тозалаш янги қийинлашади. Учрамайдиган алоҳида усуллар топишга тўғри келади.

Сувда эриган оқсилларни ажратиш ва тозалаш учун, одатда, қуйидаги нейтрал тузлар: NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ эритмаси ёрдамида фракцион (бўликлаб) чўктириш усулидан фойдаланилади. Шу усул билан ажратилган оқсил фракцияларни тузлардан ярим ўтказгич пардалар (пергамент, коллоидий плёнкаси, оширилган желатина) орқали ўтказиб диализ ёрдамида тозаланади. Ярим ўтказгич парда туз ва бошқа кичик молекулар моддаларни осон ўтказиб юборади, лекин юқори молекулар оқсилларни ушлаб қолади. Қўшимча, *электродиализдан* ҳам фойдаланилади.

56-расмда электродиализаторнинг схемаси кўрсатилган. Ўртадаги идишга туз аралашган оқсил эритмаси солинади; ўрталиқ идишдан пергамент парда ёрдамида ажратиб қўйилган ёндаги идишларга аста-секин дистилланган сув юборилади. Туз ионлари парда орқали тегишли электродларга қараб тез ҳаракат қилади. Шу усул билан тозаланган оқсилларни ҳатто кристалл ҳолатда ҳам олиш мумкин.

---

[1] «Ксантопротеин» сўзи иккита грекча сўздан: ксантос — сариқ, протеин — оқсил сўзларидан олинган.

Оқсилларнинг молекулар оғирлигини аниқлаш учун бу эластиклигининг ўзгариш, қайнаш температурасининг кўтарилиши ва аритмалар қатиш температурасининг пасайишига асосланган оддийдан усулларидан деярли фойдаланиб бўлмайди. Кўпинча, юқори молекулар моддаларни текширши учун ишлаб чиқилган махсус усулларидан: диффузия тезлигини, эритмаларнинг қовушоқлигини аниқлаш, ультрацентрифугалаш ва бошқа усулларидан фойдаланилади.

Айрим ҳолларда химиявий усуллардан ҳам фойдаланиш мумкин. Буни сутдан ажратиб олинадиган оқсил — казеин мисолида кўриб чиқамиз. Унинг процент таркиби қуйидагича:

Углерод	53,13	Азот	15,77
Водород	7,06	Олтингугурт	0,80
Кислород	22,37	Фосфор	0,86

Шундай қилиб, 100 эритма қисм казеин таркибида 0,80 эритма қисм олтингугурт бўлади. Маълумки, казеинда олтингугурт пистин колекуласи $[—OC—CH(NH_2)—CH_2S]_2$ қолдиғи ҳолида бўлади; демак, оқсил колекуласида ҳамида иккита олтингугурт (ёки 64 оғирлик ҳисс) бўлиши лозим. Шунга асосланиб, казеиннинг молекулар оғирлиги қуйидаги пропорциядан топилади:

$$\frac{0,80—100}{64—x} \qquad x=\frac{100\cdot 64}{0,80}=8000$$

Агар казеин заррачасида иккита кислиц қолдиғи бор деб қабул қилинса, унинг молекулар оғирлиги $8000\times 2=16\,000$ га тенг бўлади. Бу қиймат казеиннинг молекулар оғирлигини физик усуллар билан топилгандаги қийматга яқин келади. Бу ҳолда казеиннинг молекулар формуласи $C_{720}H_{1\,\,\,\,n}O_{224}N_{180}S_2P_3$ бўлади.

Тухум альбумини (оқи) нинг ультрацентрифугалаш усулида аниқланган молекулар оғирлиги тахминан 34 000, қон гемоглобинники эса тахминан 68 500 ва гепсин эса 83 000 га тенг. Молекулар оғирлиги бундан ҳам катта бўлган оқсиллар ҳам бор.

Бундай катта колекулаларнинг тузилишини қанчалик мураккаб ва химиявий тузилишини аниқлаш ҳақида оқсилга ўхшаш бирикмаларни систематик синтез қилиш қанчалик қийинлигини шу ердан тушуниб олиш мумкин.

Оқсил моддаларни икки катта группага бўлиш мумкин: 1) *асл оқсиллар* ёки *протеинлар* ва 2) *протеидлар*. Протеидлар молекуласи оҳиста гидролизланганда асл оқсилларга ва оқсиллар жумласига кирмайдиган моддаларга парчаланади.

190. Асл оқсиллар. Асл оқсилларни ўзига хос кўпгина хоссаларига қараб бир неча группачаларга бўлиш мумкин.

1. *Альбуминлар.* Булар сувда эрийди, қиздирилганда пиёб қолади, нейтрал туз эритмалари таъсирида осон қийин чўкади. Альбуминларга қуйидагилар мисол бўла олади: товуқ тухуми оқининг альбумини, қон зардоби альбумини, мускул тўқимаси альбумини, сут альбумини. Сут альбумини сутда бошқа оқсил — казеин билан бирикканда бўлади; қайнатилган сут кўпиги альбуминдан иборатдир.

Қон зардоби альбумини техник аҳамиятга эга; у бруцелёз тез таъсир этадиган қотоқ тайёрлаш ҳақида чиғир гул босишда ишлатилади. У фибриноген каби, хушхоналарда ҳайвонлар қонидан олинади. Фибриноген қон томирларидан чиқаётганида фибринга айланиб қолади. Фибрини, яхшилаб аҳралиш учун қон шопирилади. Қон шопирилганда фибрин оқ ип шаклида аҳралиб чиқади ва дикта қон тасмачаларни қисартирган суюқлик қолади. Қизил қон тасмачаларни центрифугада аҳратилади, натижада қон зардоби олинади.

Бу зардоб оҳиста буғлатилса, альбумин кристалл ҳолда аҳралиб чиқади.

2. *Глобулинлар.* Улар сувда эримайди, лекин тузларнинг жуда кучсиз эритмасида эрийди. Тузларнинг концентрланган эритмаси таъсирида қайтадан чўкмага тушади; глобулинларни чўктириш учун туз эритмасининг концентрацияси альбуминларни чўктириладиган даражада бўлиши керак. Глобулинлар жуда кучсиз кислоталардир. Глобулинларга қуйидагилар мисол бўлади: фибриноген, қон зардоби глобулини, мускул тўқимаси глобулини, товуқ тухуми глобулини. Шундай қилиб, товуқ тухумида, демак, мускул тўқимасида ҳам глобулин, ҳам альбумин бор. Бундан фарқли ўлароқ, сутда глобулинлар деярли сўлмайди. Кўпчилик ўсимлик оқсиллари ҳам глобулинлардан иборат.

3. *Гистонлар.* Булар хос хоссасига эга бўлган оқсиллардир. Улар нуклеопротеидлар таркибида лейкоцитларда ва қизил қон шарчаларида учрайди.

4. *Протаминлар.* Булар таркибида олтингугурт бўлмайди, лекин кучли асос хоссаларига эга, кристалл тузлар ҳосил қилади; нуклеопротеидлар ҳолида балиқлар спермотозоидида бўлади. Баъзи тажрибачилар протаминларни энг оддий оқсил моддалар деб ҳисоблайдилар.

5. *Проламинлар.* Тупроқ ранга дон ўсимликлари таркибига бўлади. Проламинларнинг энг ажойиб хусусияти уларнинг 80% ли спиртда эришидир. Клиновкинг асосий ҳисобот ташкил этувчи *глиадин* бундай оқсилларга мисол бўла олади. Глиадинни бошқалардан олиш мумкин. Бунинг учун бир ҳовуч ун қамир қилинади ва докага ўраб, жўмрак остида ювилади. Натижада чўзилувчан, хира сариш елимлик қолади.

Бундай синалиш турли оқсиллар аралашмасидан иборат бўлиб, унда глобулинлар миқдори кўпроқ. Елимлик таркибидаги бошқа оқсиллар спиртда эримайди.

б. *Склеропротеидлар* (эски номи альбуминоидлар). Булар сувда эримайдиган оқсиллар бўлиб, ҳайвонлар терисида ва толиқа қаватида, шунингдек, сезгир ва бириктирувчи тўқималар таркибида бўлади. Уларга кератин, коллагенлар, эластин, фиброин киради.

Кератин. Соч, жун, тирноқ, шох ва терининг ташқи қалами асосан кератинлар иборат. Товуқ тухумининг пўчоғи оҳак ва кератиндан тузилган. Агар тухум пўчоғидаги оҳак кислотада эритиб юборилса, кератиндан иборат юпқоқ парда қолади; тухумдаги пўчоқ тагидаги (тухумни ўраб турадиган) парда ҳам кератиндан иборат. Кимиявий таркиби жиҳатдан кератинга олтингугурт кўп.

Коллагенлар. Булар ҳайвон организмида жуда кенг тарқалган. Бириктирувчи тўқималар коллагенлардан иборат. Коллагенлар тогай таркибида бўлади. Умуртқали ҳайвонлар суяги анорганик моддалар (кальций фосфат ва кальций карбонат), ёғ ҳамда коллагенлардан тузилган.

Сув билан қайнатилса ёки ўта қиздирилган сув буги таъсир эттирилса коллагенлар елим ҳосил қилади. Агар сузиқ бодан тозаланмаган сўнг унга кислота таъсир эттириб, кальций фосфат эритиб юборилса, қолдиқ сифатида оқсил модда — *оссеин* қолади. Оссеин ута қиздирилган буг билан ишланса елим ҳосил бўлади. Тоза сузиқ елими *желатина* деб аталади. Жуда тоза желатина балиқ пуфагини сувда қайнатиш йўли билан олинади.

Эластин томирлар ва бириктирувчи тўқималар бошқа эластик моддалари таркибига киради.

Ҳўл ипак ипини оқсил модда — *фиброин* ва ипак елими ролини ўйнайдиган иккинчи оқсил модда — *серицинлар* иборат бўлади. Сув билан қиздирилганда ипак устидаги елим йўқолади, яъни у эритмага ўтиб кетади.

191. Протеидлар. *1. Фосфопротеидлар* таркибида фосфор бўлади. Улар ишқорий хоссага эга бўлган протаминларга қарама-қарши ўлароқ, елим кислотали хусусиятга эга.

Фосфопротеидларнинг асосий вакилларидан бири—сут *казеиндир*. Казеинда кислоталик хоссалари асосланиб кучлироқ, у карбонат тузларини парчалаб, карбонат ангидрид ажратиб чиқаради. Казеин ишқорларнинг кучсиз эритмаларида эриб, тузлар ҳосил қилади. Масалан, сутда казеин ўзининг кальцийли тузи ҳолида бўлади. Казеин тузларини *казеинатлар* деб аталади.

Қиздирилганда казеин ивимайди. Казеин тузларига кислоталар таъсир эттирилса, эркин ҳолда казеин ажралиб чиқади. Сутнинг ачиганда ивишига сабаб ҳам ана шулар. Сут совиб

қўйилганда унинг таркибидаги сут шакари бактериялар таъсирида сут кислотага айланади. Ҳосил бўлган бу кислота казеинни коллоидлик сувини парчалайди ва казеин юлқ масса ҳолида тўкилади. Шу масса 35—40°С ла қиздирилса творог ҳосил бўлади.

Сутга атиқд модда эритмалари таъсир эттирилса, казеин жуда ўзгариб кетади ва эримайдиган параказеинга айланади, параказеин қуюлган ҳолда тўкилади. Уни қайта ишлаб пишлоқ тайёрланади. Пишлоқ асосан параказеинлар иборатдир. Бундай пишлоқни одатдаги нордон пишлоқдан фарқлаш учун ширдон пишлоқ деб аталади. Ширдон пишлоқ тайёрлаш учун сутга бузоқ ширдонидан (ҳайвон меъдасининг бир бўлими) ажратиб олинган озгина таъсир эттирилади.

Казеин шохга ўхшаш пластмасса — *галалит* тайёрлаш учун ишлатилади. Галалит олиш учун казеинга сув, бўёқ ва тўлдирувчилар қўшилади, сўнгра прессланади. Шундан кейин унга формалин таъсир эттирилади. Казеинда фосфат кислотанинг хураккаб эфири ҳолида фосфор бўлади.

Бошқа фосфопротеидлардан товуқ тухуми сариғида учрайдиган *вителлинни* кўрсатиб ўтиш лозим.

2. Нуклеопротеидлар ҳужайра ядросида бўлади. Оҳактошлик билан гидролизланганда, улар оқсил ва нуклеин кислотага парчаланади.

Нуклеин кислоталар жуда хураккаб моддалар бўлиб, гидролизланганда фосфат кислота, углеводлар ва пиримидин ҳамда пурин группасига кирувчи азотли органик моддаларга парчаланади (509-бетга қаранг).

3. Хромопротеидлар. Оқсилларга рангли моддалар қўшилишидан ҳосил бўлган протеидлар хромопротеидлар деб аталади. Хромопротеидлардан *гемоглобин* — қизил қон тирчаларининг бўёқ моддаси яхши ўрганилган. Гемоглобин кислород билан бирикиб, *оксигемоглобинга* айланади. Оксигемоглобин ўз кислородини бошқа моддаларга бериб, яна гемоглобинга айланади. Гемоглобиннинг одам ва ҳайвонлар ҳаётида жуда катта аҳамияти бор. У ўпкадан тўқималарга кислород ташийди. Ўпкада ҳосил бўлган *оксигемоглобин* қон орқали бутун танага тарқалади ва ўз кислородини бериб, организмда оксидланиш процессининг боришига имкон туғдиради. Бундан ташқари, гемоглобин қон плазмаси билан биргаликда қоннинг pH миқдорини, шунингдек, карбонат ангидридининг организмда бўлиб қолишини тартибга солиб туради.

Гемоглобиннинг ўзига хос хусусияти унинг углерод (II)-оксид билан бирикишидир, шундан кейин у кислородни бириктира олмайди. Углерод (II)-оксиднинг заҳарлилигига сабаб ҳам ана шудир.

Гемоглобин оқсил модда — *глобин* билан бўёвчи асос — *гемнинг* бирикмасидир. Организмдан ташқарида гемоглобин ҳаво кислороди таъсирида *метгемоглобинга* айланади: метгемоглобинда кислород оксигемоглобиндагига нисбатан мустаҳкам боғлангандир. Метгемоглобинга муз сирка кислота таъсир эттирилса, глобин ва *гематингина* $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$ парчаланади. Метгемоглобин ана шу реактив билан NaCl эритмасида ишланса, гематиннинг хлорид тузи — *гемин* $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ ҳосил бўлади.

Гемин ўзига хос қизил-жигар ранг кристаллар ҳосил қилади. Шунинг учун бу реакция қонларда қон борлигини (ҳатто бир неча йил кейин бўлса ҳам) билишга имкон беради.

4. *Глюкопротеидлар.* Бу группага кирувчи баъзи оқсиллар ҳайвон организмларидан ажралиб чиқадиган ишлиқ суюқликларда учрайди. Бу суюқликлар жуда суюлтирилганда ҳам ип шаклида чўзилиш хоссасини йўқотмаслиги уларда глюкопротеидлар борлигидандир. Бу оқсиллар жағ ости безлари (жағ ости бези — сўлак безларидан бири), жигар, ошқозон ва ичак безларида ҳосил бўлади. Айрим глюкопротеидлар тоғай, тухум оқи, кўзнинг шишасимон моддаси таркибида бўлади.

Глюкопротеидларнинг ўрганилган вакиллари оқсилларнинг олиге ва полисахаридлар билан бирикмасидан ташкил топган.

192. Оқсилларнинг химиявий тузилиши ҳақида тушунча. Органик молекулалардаги углерод-углерод боғлар химиявий реактивлар таъсирига энг барқарор эканлигига бир неча бор кишни ҳосил қилган эдик. Молларини кислота ва ишқорларнинг сувдаги эритмаси билан қиздирилганда, одатда, углерод-углерод боғ узилмайди; гидролиз натижасида эса кислород ёки азот ёнидаги боғлар узилади. Бунга мураккаб эфирларнинг (масалан, ёғлар) ёки амидларнинг гидролиз натижасида парчаланиши мисол бўла олади. Оқсил моддалар гидролизланиб, охирида α-аминокислоталарга айланади. Агар оқсил таркибига фақат турли α-аминокислоталар кирса, *бундай оқсиллар* ёки *протеинлар* бўлади. Таркибида бошқа органик ва анорганик бирикмаларнинг қолдиги бўладиган мураккаб оқсиллар ёки протеидлар ҳам бор.

Оқсил молекуласида аминокислоталар асосан қандай боғлар билан боғланган?

1891 йилдаёқ А. Я. Данилевский оқсилларда аминокислоталар бир молекула кислотанинг карбоксил группаси ва иккинчи молекула аминокислотанинг аминогруппасидан ҳосил бўлган амид боғлари орқали боғланган деб тахмин қилди.

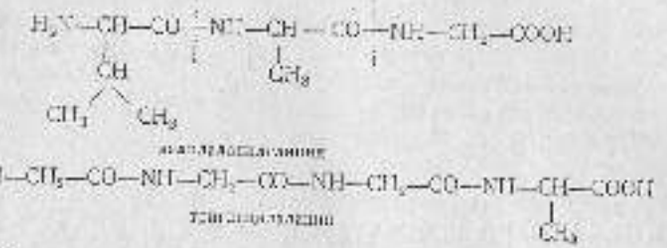
$$H_2N-CH_2-C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} + HNH-CH_2-COOH \rightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$$

Бундай боғ *«пептид боғ»* деб аталади. Шу кўл билан бир хил ёки турли аминокислоталарнинг 2, 3, 4... қолдиқлари дипеп-

тид, трипептид, тетрапептид ҳолида бирикиши мумкин, бундай бирикмалар *полипептидлар* деб аталади.

Бу тахминни кейинчалик Гофмейстер ва Э. Фишер (1902) исботлаб беради.

Пептид боғли бирикмаларга қуйидагилар мисол бўла олади:

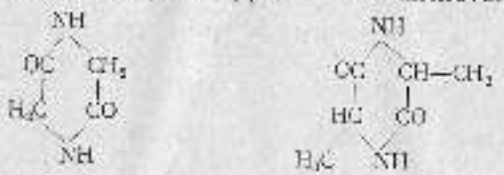


ва ҳоказо.

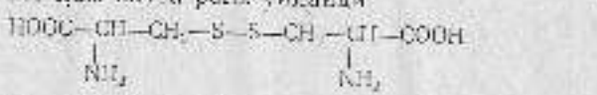
Полипептидлар занжирининг бир учида эркин аминогруппа, иккинчи учида эса эркин карбоксил группа бўлади.

Кейинги йилларда биологик аҳамиятга эга бўлган бир неча жуда мураккаб ва хўжа табиий полипептидлар синтез қилинди. Буларга масалан, гормонлар: 31 аминокислота қолдиғидан тузилган инсулин, окситоцин ва бошқалар киради.

Бундай чизиқсимон занжирли системалардан ташқари, табиий моддаларда циклик ангидрид — *циклопептид* ҳолидаги занжирлар ҳам топилган. Н. Д. Зелинский ва Э. Абдергальден оқсил молекуласида энг оддий пиклопептидлар — *дикетопиперазинлар* бор деб тахмин қилган олимлар, аммо булар оқсилларда топилмади. Ҳалқаси турли аминокислоталар қолдиғидан тузилган табиий циклопептидлар маълум. Грамицидин ва тиротоцин (681-бет), окситоцин гормони шулар жумласидандир.

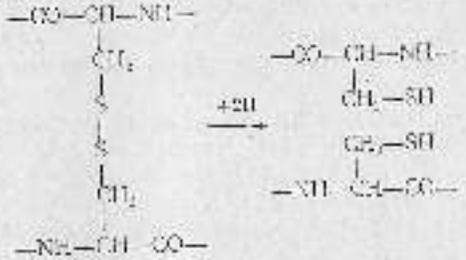


Цистеин қолдиқлари олтингугурт орқали бирикиб ҳосил қилган дисульфид боғ ҳам катта роль ўйнайди:



Шундай қилиб, пептид занжирлари дисульфид куприкчалари орқали «тикилиб қолиши» мумкин. Пептид боғ гидролиз

ҳақида ушлайди, дисульфид боғ оса қайтарилиш реакцияси натижасидаги ўзгаришни кўрсатиш мумкин:



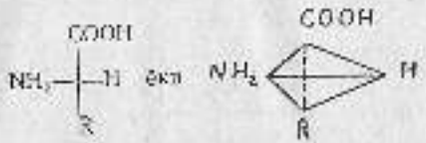
α-Амино —$\overset{\beta}{C}$ оксикислоталардаги [HO—CH_2—CH(NH_2)—COOH—серин] гидроксил группалар ҳам мураккаб эфирлар таркибидаги занжир ҳосил бўлишида қатнашса керак. Аммо бу ҳали тўла-тўкис тасдиқланмаган.

Шундай ковалент боғлардан ташқари, полипептид занжирлари ва циклар орасида ассоциацион кучлари ҳам таъсир этади[1].

Шуни унутмаслик керакки, табиий оқсиллар таркибига кирувчи аминокислоталар орасида моноаминодикарбон ҳамда диаминокарбон кислоталар ҳам бўлади. Моноаминодикарбон кислоталар кўп бўлса, оқсилнинг кислоталик хоссаси кучаяди. Асос хоссасига эга бўлган оқсилларда диаминокислоталар кўпроқ бўлади.

Оқсилларнинг ўзига хос баъзи реакциялари улар таркибига гетероциклик (триозин (468 бет) ҳамда гетероциклик системали аминокислоталар: триптофан (573 бет), пролин (566-бет) ва бошқалар бирлигидандир.

Глицилдан бошқа ҳамма α-аминокислоталарда асимметрик углерод атоми бор: бундан шуни айтиб ўтиш муҳимки, табиий оқсиллар таркибига кирувчи аминокислоталар L-қаторга тегишлидир:



Оқсиллар таркибидаги аминокислоталарни ўрганиш жуда мураккаб масаладир, чунки бунда тузилиши ва таркиби жиҳатидан яқин бўлган моддаларни бир-биридан ажратишга тўғри келади. Рус ботаниги М. С. Цвет кашф этган хроматографик ад-

[1] Қаралсин, оқсиллар ассоциланишидаги кейин.

сорбция усулининг татбиқ этилиши бу масалани ҳал этишда хатто ёрдам берди.

Бу усул 559-бетда баён этилган. Ҳозир шуни айтиб ўтамизки, оқсилларнинг гидролизланиш маҳсулотларини ўрганиш учун улар дастлаб қизиқадиган ажратувчи хроматография усулидан фойдаланилади.

Шундай қилиб, оқсил моддалар химиявий функцияларининг турли-туманлиги билан ажралиб туради: оқсил бўлакчалари молекулалари билан бирикади, табиий шароитда ферментлар билан курашаолмайди ёки парчаланади. Масалан, оқсилни гидролиз қилиш учун оқсилга юқори температурада узоқ вақт давомида минерал кислоталар таъсир эттириш лозим. Аммо худди шу гидролиз органик катализаторлар — ферментлар ёрдамида 30—40°С да қисқа вақт ичида тугайди.

Оқсил-хазм қилувчи ферментлар таъсирида овқатнинг ҳазм бўлиш жараёни, шунингдек, кўпчилик жойда алмашинув процесслари органик катализаторларнинг таъсирига асосан бўлиб ошади.

153. Оқсиллар синтез қилиш ҳақида. Юқорида кўрганимиздек, оқсил моддалар ўзаро амид, дисульфид ва бошқа боғлар системаси орқали бирикканα-аминокислоталарнинг жуда кўп қолдиқларидан иборат. Ҳозир органик химия фанида хилма-хил синтетик усуллар бор. Маълум тузилишга эга бўлган полипептидлар ҳосил қилишнинг ажойиб ва позик усуллари таклиф этилган. Бу тузилиш жиҳатдан оқсилларга ўхшаш бирикмаларни сунъий йўл билан олиш учун химикларга асос бўлиши ва бўлиб келмоқда.

Жуда кўп олимларнинг тадқиқотларига қарамасдан, табиий оқсилга ўхшаш ҳозда ҳали олинган эмас. Бу масалани ҳал қилишнинг қийинлиги шу билан тушунтирилади-ки, бир томондан, оқсилларнинг физик-химиявий хоссалари уларни тоза ҳолда олишни қийинлаштиради, иккинчидан, ҳосил бўлиши эҳтимоли бор изомерлар сони миқдорда кўпдир. Масалан, оқсил молекуласи гидролиз қилинса, йигирмата маҳсулот чиқади, деб фараз қилайлик; агар шу оқсил таркибида ҳар бир маҳсулотдан биттадан молекула бўлса, уларнинг бирикиш тартибини ўзгартириб $2{,}4 \cdot 10^{18}$ хил изомер ҳосил қилиш мумкин. Агар оқсил молекуласида битта аминокислотанинг бир эмас, балки бир неча молекуласи бўлиши мумкинлигини ҳамда оқсиллар бир-биридан тузилиши жиҳатидангина эмас, балки атомларининг фазода жойлашиши жиҳатдан ҳам фарқ қилишини эътиборга олсак, изомерлар сони яна кўп марта ошиб кетади. Шундай қилиб, оқсилларнинг сони ҳамда турлари деярли чексиз бўлиши мумкин. Аммо оқсилларнинг гидролизланиш маҳсулотларини ўрганиш оқсил молекуласи тузилишини билиш учун илмий қурол бўлиб, оқсил

моддалар синтез қилишдек оғир масалани ҳал қилишга ёрдам беради. Одамлар синтез қилишда бүкмаси кислотанинг роли ҳақида 604-бетга қаранг.

194. Синтетик тола. *Полиамид смолалар.* Ҳайвонлардан олинадиган тола материаллар (ипак, жун ва бошқалар) оқсил моддалардир. Уларнинг молекуласи амид боғлари билан боғланган аминокислоталарнинг узун занжиридан тузилган. Сувда эрийдиган оқсиллардан сунъий толалар тайёрлаш мумкин. Бунинг учун оқсил (масалан, казеин) эритмаси босим остида фильтрлардан ўтказилади. Ҳосил бўлаётган ип формальдегид билан ишланса, сувда эримайдиган бўлиб қолади.

Полиамид смолалардан тайёрланган ўта типик синтетик толалар кўпроқ аҳамиятга эга. Полиамид смолаларда полимер ҳосил қилувчи компонентлар ўзаро худди оқсиллардаги (жун) аминокислоталар каби бирикканлар. Бундай полимерлардан қуйидагилар саноатда кенг кўламда ишлатилмоқда: 1) *капрон* (ёки найлон), бу адипин кислота ва гексаметилендиаминнинг бир неча молекуласининг конденсатланиши *(поликонденсатланиш)* натижасида ҳосил бўлади:

$$nHOOC-(CH_2)_4-COOH + nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow HO[OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_n H + (2n-1)H_2O$$

2) *капрон (перлон)* ε-аминокапрон кислотанинг поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлади:

$$nH_2N-(CH_2)_5-COOH \rightarrow H[NH-(CH_2)_5-CO]_n OH + (n-1)H_2O$$

Найлон ёки капролон суюлтирилган ҳолда юқори босим остида диаметри 0,25 мм бўлган фильтрлардан ўтказилиб, бошқа табиий ёки сунъий толаларга нисбатан мустаҳкам бўлган толалар олинади.

Полиамид смолалардан тайёрланган толалар авто ва авиапокришкалар, мустаҳкам ҳамда чириқайдиган балиқчилик тўрлари ва ҳоказолар тайёрлашда ишлатилади. Капрон ва найлон толалар трикотаж буюмлар ишлаб чиқаришда айниқса кенг фойдаланилмоқда. Бу синтетик толалардан тайёрланган газламаларни жуда иссиқ дазмол билан дазмолласа ярамайди, чунки улар қалдирлашда суюқланиб кетади.

Совет химиклари мудида яна тола — *акрил* кашф этилган. У ўз хоссалари жиҳатидан бошқа полиамид толалардан ҳам фарқ қилади. Эластиклиги капролга нисбатан ёруғлик таъсирида ҳам

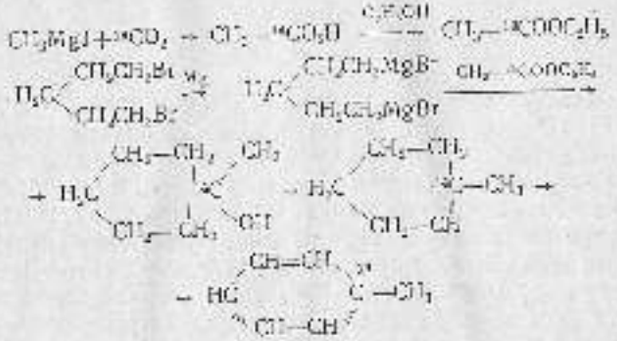
деярли ўзгармайди. Эгилган ерлари тезда ўзидан ўзи текисланади. Эгилган ерлари тезда ўзидан ўзи текисланади. Эгилган ерлари тезда ўзидан ўзи текисланади

чиқарилаётган маҳсулотнинг сифати шу тариқа текшириб турилади.

1940 йилда Н. А. Виноградов ва Р. В. Тейс оптоналитик усуллар усулидан фойдаланиб, фотосинтез процессида ўсимликлардан чиқадиган кислород карбонат ангидрид гази кислородидан эмас, балки сув кислородидан ҳосил бўлишини аниқладилар. А. Л. Курсанов ўсимликлар карбонат ангидридли алмаш системасини ҳам ўзлаштиришни мумкинлигини аниқлади.

Таркиби $CD_3—^{14}CO_2H$ бўлган нишонланган сирка кислотадан фойдаланиб, анча қизиқ биохимиявий текширишлар ўтказилган. Масалан, алмаштиришли таркибида радиоактив фосфор ^{32}P бўладиган бирикмалар ёрдамида ўрганиш соҳасида жуда кўп ишлар амалга оширилди. Таркибида изотопи бор бирикмалар ^{32}X бор моддалардан (углеводлар, аминокислоталар) кенг фойдаланилмоқда.

Таркибида олтингугурт бор баъзи аминокислоталар, масалан, $CH_3—^{34}S—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ (метионин) синтез қилинди ва ишлатилмоқда. Лекин органик химия ва биохимия соҳасида таркибида углероднинг радиоактив изотопи ^{14}C бор турли моддалар айниқса кенг ишлатилмоқда. Бундай бирикмалар синтез қилиш учун, кўпинча, бошланғич модда сифатида $^{14}CO_2$ ($Ba^{14}CO_3$ дан олинган) ишлатилади. Кўпчилик синтез реакцияларида: кислоталар, мураккаб эфирлар, кетонлар, спиртларда ва бошқалар синтез қилишда Гриньяр реакциясидан фойдаланади ва бошқалар синтез қилишда Гриньяр реакциясидан фойдаланади. Шундай қилиб, амалга татбиқ этиб бўлмайди деб ҳисобланган синтезлар катта аҳамиятга эга бўлиб қолмоқда. Масалан, толуол ва бензолни қуйидаги схемага мувофиқ олиш тавсиф этилган:



Олинган бирикмаларнинг ўзи турли текширишларда керак бўладиган моддалар, масалан, дори моддалар синтез қилиш учун хом ашё бўла олади; тадқиқотни шу йўлининг қайси ор-

гганизмдаги ҳаракатини ўрганишга ҳожат бўлса, бу дори таркибида радиоактив элементнинг (^{14}C, ^{32}P ва бошқалар) борлигини тегишли физик методлар билан жуда осон аниқлаш мумкин.

XVI боб. ЦИАН БИРИКМАЛАРИ

196. Цианг бирикмалари ва уларнинг олиниш манбалари. Таркибида циан CN радикали бор моддалар циан бирикмалари дейилади. Бу радикал икки хил тузилишда бўлиши мумкин:

$$-C\equiv N \qquad C—N—$$

нитрил изонитрил

Дициан $(CN)_2$ ва циан кислота HCN энг оддий бирикмалардир.

«Циан» сўзи грекча «кюаносс» — кўк сўздан келиб чиққан. Циан радикалининг бундай ном билан аталишига сабаб шуки, у кўк бўёқлар — берлин лазури ва турнбул кўки таркибига киради.

Цианли бирикмалар олишдаги манбалардан бири калий ферроцианидлар $K_4[Fe(CN)_6]$; бу ҳолда уч молекула сув билан кристалланади: $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$. Бу кристаллар сариқ қон тузи номи билан маълум. Калий ферроцианид аввал асосан қайвон чиқиндиларини (шох, туёқ, қон) темир қириндилари иштирокида поташ билан қиздириш орқали олинар эди. Ҳозирги вақтда ёритувчи газни тозалаш вақтида ҳосил бўладиган массадан (унинг таркибида темир (III) гидроксид бўлади) олинмоқда.

Калий ферроцианид натрий металли билан бирга қиздирилса, бир вақтнинг ўзида калий цианид ва натрий цианид ҳосил бўлади:

$$K_4[Fe(CN)_6]+2Na \rightarrow 2NaCN+4KCN+Fe$$

Натрий цианид бошқа усуллар ёрдамида, масалан, содали азот атмосферасида кўмир билан қўшиб қиздирганда ҳам олиниши мумкин:

$$Na_2CO_3+C+N_2 \rightarrow 2NaCN+2CO$$

Калий цианид ва натрий цианид — оқ кристалл моддалар бўлиб, жуда заҳарлидир. Улардан сувдаги эритмаси ҳаво кислороди иштирокида олтинни эрита олади ва шунинг учун олтинли рудалардан олтин ажратиб олишда ишлатилади (цианид усули):

$$2Au+4KCN+2H_2O+O_2 \rightarrow 2K[Au(CN)_2]+2KOH+H_2O_2$$

Ҳосил бўлган водород пероксид олтиннинг комплекс туз ҳосил бўлишида қатнашади:

$$2Au+4KCN+H_2O_2 \rightarrow 2K[Au(CN)_2]+2KOH$$

Шу усулда олинган комплекс туздан олтин турли йўллар билан, масалан, рух металли таъсирида ажратиб олинади.

Металл цианидлар оптик ва кумуш сув югуртиришда ҳамда гальванопластика) ишлатилади. Органик химияда калий тиоцианат турли синтезларда кенг ишлатилади. Масалан, бир атомли ва кўп атомли карбон кислоталар, окси- ва аминокислоталарнинг нитриллар орқали олинишини эслаб кўрайлик (200-бетга қаранг).

Натрий цианид ёки калий цианидга кислоталар таъсир эттирилса, цианид кислота HCN ҳосил бўлади.

$$NaCN+HCl \rightarrow NaCl+HCN$$

187. Нитриллар. Олиниши ва хоссалари. Органик радикал CN группанинг углероди билан боғланган моддалар нитриллар деб аталади:

$CH_3—CN$ — оддий кислота нитрили (метил цианид)

$C_6H_5—CN$ — ароматик кислота нитрили (фенил цианид)

Галоид алкилларга калий цианид таъсир эттириб нитриллар олиш мумкин:

$$C_2H_5J+KCN \rightarrow C_2H_5—C\equiv N+KJ$$

Бунда углерод занжири бир звенога ўзаяди.

Натриллар олишнинг бошқа усулида кислота амидлари сувни тортиб олувчи моддалар (масалан, фосфат ангидрид) билан қиздирилади, бунда амидлардан сув ажралиб нитриллар ҳосил бўлади:

$$CH_3—C(=O)—NH_2 \rightarrow CH_3—C\equiv N+H_2O$$

Молекуласида ўн тўрттагача углерод атоми бўлган нитриллар — суюқликлар, юқори молекуляр нитриллар эса қаттиқ моддалардир. Нитрилларнинг ачитқи бодом ҳидини эслатувчи ўзига хос ҳиди бор. Улар заҳарли, аммо заҳарлилиги цианид кислотага нисбатан анча кучсиз бўлади.

Нитрилларнинг икки асосий хоссасини айтиб ўтамиз.

1. Нитриллар қайтарилганда амин радикали водород бириктириб, аминогруппага айланади:

$$CH_3—C\equiv N+2H_2 \rightarrow \underset{\text{этиламин}}{C_2H_5—NH_2}$$

Қайтарилиш спиртли эритмада натрий металли таъсирида олиб борилади. Спиртдан ажралаётган водород углерод ва азот орасидаги иккинчи ҳамда учинчи боғларни узади ва уларнинг ҳар бирига (икки атомдан) бирикади. Қайтаришнинг бу муҳим усулини биринчи марта 1880 йилда Бутлеровнинг шогирди А. Н. Вишнеградский таклиф этган.

Нитрилларнинг қайтарилиш реакцияси алкилларнинг тузилишини исботлаш учун ёрдам беради. Масалан, пентаэтилендиаминнинг тузилиши

$$NH_2—CH_2CH_2CH_2CH_2—NH_2$$

шу билан исботланганда, уни тегишли бромидан (1,3-дибромпропан) қуйидагича олиш мумкин:

$$Br—CH_2—CH_2—CH_2—Br + 2KCN \rightarrow NC—CH_2—CH_2—CH_2—CN + 2KBr$$

$$NC—CH_2—CH_2—CH_2—CN \xrightarrow{+8H} H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$$

2. Кислота ва ишқорлар эритмаси таъсирида нитриллар гидролизланиб, кислоталарга айланади (200-бетга қаранг).

198. Изонитриллар. Органик радикал CN группанинг азоти билан боғланган моддалар изонитриллар ёки карбиламинлар деб аталади. Изонитрилларга изометилкарбиламин $CH_3—N\equiv C$ мисол бўла олади.

Изонитриллар, нитриллар билан биргаликда, галоидалкилларга цианид кислота тузлари таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Бу реакцияда калий цианид ишлатилса, асосан нитриллар, кумуш цианид ишлатилганда эса изонитриллар ҳосил бўлади:

$$CH_3J+AgCN \rightarrow CH_3—N\equiv C+AgJ$$

Изонитриллар олишнинг бошқа усулида бирламчи аминларга хлороформ ва ўювчи ишқор таъсир эттирилади:

$$CH_3—NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \rightarrow \left[CH_3—N=C(Cl)—OK\right] \xrightarrow{-KCl} CH_3—N\equiv C + 2KCl + 3H_2O$$

Бу реакцияда бирламчи аминларни аниқлашга асосланган сифатий реакция ҳосил қилинган. Чунки иссиқ сувда ҳатто жуда оз миқдорда ҳосил бўлса ҳам, уни ўзига хос ҳидидан қуланса ҳидлаш билиш мумкин.

Кислоталар иштирокида изонитриллар сув бириктириб, бирламчи аминлар ва чумоли кислотага парчаланади:

$$R—N\equiv C \xrightarrow{+H_2O} \left[R—NH—C(=O)—OH\right] \xrightarrow{-CO} R—NH_2 + HCOOH$$

Бу реакция изонитрилларда углеводород радикали азот билан боғланганлигини тасдиқлайди.

Изонитриллар бирикиш реакциясига киришга олади; одатда, бирикиш фақат углерод атомида бўлади, масалан:

$$R-N=C+S \rightarrow R-N-C-S$$

изотиоцианат кислота эфири

Элементнинг фақат углерод атомига бирикиши изонитрилларда углерод атомининг алоҳида хусусиятга эгалигини кўрсатади.

Изонитрилларнинг тузилиши аввалги вақтларда «икки зарядли» углерод атоми бор формула билан ифодаланар эди. Ҳозирги вақтда изонитрил группадаги углерод ва азот атомлари ўзига хос уч бор билан боғланган деб қабул қилинган: бу боғнинг иккита валентлиги углерод ва азотнинг умумлашган икки жуфт электрони, қолган битта валентлик жуфти эса фақат азот атомининг икки электрони ҳисобига тузилган. Шундай қилиб, углерод атомида эркин электронлар жуфти бор бўлиб у жанфий, азот атоми эса мусбат зарядланган:

$$\overset{(+)}{R-N}\equiv\overset{(-)}{C} \qquad R\dot{N}\equiv\dot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:$$

Изонитриллар уларга изомер бўлган нитрилларга нисбатан паст температурада қайнайдиган суюқликлардир. Улар дитрилларга қарағанда заҳарлироқ бўлиб, қўланса ҳидга эга.

189. Цианид кислота. Цианид кислота HCN ачиқ бодом ҳиди радиосо суюқлик. У 25°С да қайнайди. Цианид кислота сувдаги эритмада жуда кучсиз диссоциланади ва жуда кучли заҳардир.

Цианид кислота, кўпинча, ўсимликларда эркин ва боғланган ҳолда учрайди. Масалан, тафлон баргида, ачиқ бодомда, шафтоли, ўрик, олча, олхўри данагида амигдалин глюкозиди $C_{20}H_{27}O_{11}N\cdot 3H_2O$ бор. Бу модда гидролизланганда икки молекула глюкоза, бир молекула бензой альдегид ва бир молекула цианид кислота ҳосил бўлади:

$$C_{20}H_{27}NO_{11}+2H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6+C_6H_5-CHO+HCN$$

Цианид кислота чумоли кислотанинг нитрилидир; унинг сувдаги эритмаси узоқ вақт сақланиб қўйилса, аммоний формиат ҳосил бўлади:

$$H-C\equiv N+2H_2O \rightarrow \left[H-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}+NH_3\right] \rightarrow H-C\begin{matrix}O\\ONH_4\end{matrix}$$

Галоидалкилларга цианид кислота тузлари таъсир эттирилганда бир вақтнинг ўзида нитриллар $R-C\equiv N$ ва изонитриллар $R-N\equiv C$ ҳосил бўлиши юқорида айтиб ўтилган эди. Шунинг учун ва бошқа сабабларга кўра, цианид кислота бир-бирига осонлик билан айланиб турадиган иккита таутомернинг аралашмаси деб ҳисобланади:

$$H-C\equiv N \rightleftarrows H-N\equiv C$$

Цианид кислотада изомерлик формула жуда кам миқдорда бўлади.

Техникада цианид кислота метан ва аммиакни платина катализаторлигида ҳаво билан оксидлаш орқали олинади:

$$2CH_4+2NH_3+3O_2 \rightarrow 2HCN+6H_2O$$

Цианид кислота акрилонитрил ва метилметакрилат (органик шиша учун) ишлаб чиқаришда боғловчи газ маҳсулот сифатида ишлатилади.

200. Циан, Циан $(CN)_2$ ни (кўпинча, дициан деб аталади) биринчи марта 1815 йилда Гей-Люссак симоб цианидни қиздириш йўли билан олган:

$$Hg\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} \rightarrow Hg+N\equiv C-C\equiv N$$

Мис сульфат ва калий цианид эритмаларини бир-бирига қўшиш орқали ҳам циан олиш мумкин:

$$2CuSO_4+4KCN \rightarrow 2K_2SO_4+2CuCN+(CN)_2$$

Дастлаб ҳосил бўлган $Cu(CN)_2$ шу заҳоти $CuCN$ ва эркин цианга парчаланиб кетади. Қиздирилган кўмир устидан азот ўтказилганда озроқ циан ҳосил бўлади. Спектрал анализ усули билан циан кометаларнинг думида топилган.

Циан рангсиз, жуда заҳарли газ бўлиб,—20,7°С да суюқликка айланади,—34,2°С да қотади.

Циан аммоний оксалатни сув тортиб олувчи моддалар билан қиздирилганда ҳосил бўлади:

$$NH_4OOC-COONH_4 \rightarrow N\equiv C-C\equiv N+4H_2O$$

Суюлтирилган хлорид кислота таъсирида циан гидролизланиб оксалат кислота ва аммиак ҳосил қилади (булар, албатта, реакцияга киришиб, аммоний хлорид ва аммоний оксалатга айланади):

$$N\equiv C-C\equiv N+4H_2O \rightarrow HOOC-COOH+2NH_3$$

Демак, циан оксалат кислотанинг нитрилидир.

Цианат баъзи хоссалари жиҳатдан галоидларга ўхшайди, калий металл хлор атмосферасида ёндирилса калий хлорид KCl, ҳаво атмосферасида ёндирилганда эса калий цианид KCN ҳосил бўлади. Ювиб калий хлор таъсирида KCl ва KClO ҳосил қилади, худди йодникидек, ишқор KOH аритмасидан ўтказилса калий цианид KCN ва калий цианат KCNO ҳосил бўлади. Кумуш цианид AgCN кумуш хлорид каби оқ эритмада бўлиб, сувда эримайди, аммо аммиакда эрийди.

201. Цианамид. Цианид кислотага хлор таъсир эттирилса, циан хлорид Cl—C≡N (қайнаш температураси 15,5°C) ҳосил бўлади:

$$Cl-\underline{\underline{C}}\overset{\cdots\cdots}{\underline{H}}-C\equiv N \rightarrow Cl-C\equiv N+HCl$$

Циан хлоридининг эфирдаги эритмасига аммиак қўшилса, цианамид $NH_2-C\equiv N$ ҳосил бўлади:

$$NH_2-\underline{\underline{H}}\overset{\cdots\cdots}{\underline{Cl}}-C\equiv N \rightarrow NH_2-C\equiv N+HCl$$

Цианамид ҳавода сузокланиб кетадиган оқ кристалл модда бўлиб, 41—42°C да суюқланади. Цианамидлари водород ионлари билан металлга алмашинади.

Цианамидларнинг кальцийли тузи CaN—C≡N катта аҳамиятга эга. Бу тузнинг таркиби, одатда, $CaCN_2$ формула билан ифодаланади. Кальций цианамид олиш учун 1000—1100°C да калъций карбидга азот таъсир эттирилади:

$$CaC_2+N_2=CaCN_2+C$$

Сув таъсирида калъций цианамид қуйидаги тенглама бўйича парчаланади:

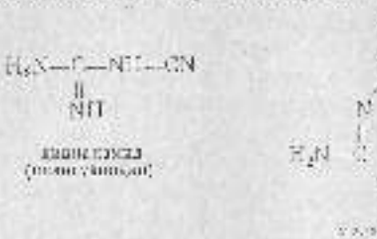
$$CaCN_2+3H_2O \rightarrow CaCO_3+2NH_3$$

Кальций цианамид тайёрлаш атмосфера азотини боғлашнинг қимматбаҳо усулларидан биридир.

Шу сабабли цианамид бир вақтлар озотли ўғит сифатида ишлатилар эди, лекин кейинроқ унинг ўрнига ўсимликлар осон ўзлаштирадиган бирикмалар (аммиакли ва нитратли селитра) ишлатила бошланди. Лекин цианамид техникада ҳозир ҳам кўп тайёрланмоқда, чунки у тўқ дефолиантлар[1] сифатида ва сирт ак-

[1] Дефолиантлар баъзи ўсимликлар барглари тўкилиши учун ишлатиладиган кимёвий бирикмалар бўлиб, масалан, пахтани машинада теришда муҳим аҳамиятга эга.

тив ҳолдаллар ҳамда пластмассалар олишда ҳамда ҳоказо маҳсулот бўлган аралаш бирикмалар олишда ишлатилади:

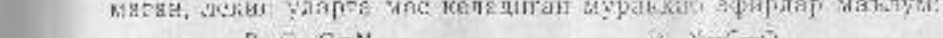


202. Цианат кислота. Калий цианид кўкрошин оксид билан қўшиб қиздирилса, цианат кислотанинг тузи — калий цианат ҳосил бўлади (бунда кўргошин оксид оксидловчи ролини ўйнайди). Цианат кислота учувчан суюқлик бўлиб, осонлик билан қатиқ полимерларга айланади.

Асар шаклий кислота цианид кислотанинг оксидланган маҳсулоти деб қаралса, унда одатда кислотанинг икки таутомер шаклига цианат кислотанинг икки таутомер шакли тўғри келиши лозим:



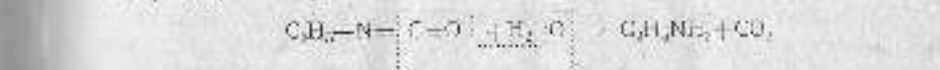
Бу кислоталарнинг шакла таутомер шакли ҳам ажратиб олинмаган, лекин уларга мос келадиган мураккаб эфирлар маълум:



Изоцианат кислота эфирлари қўшилса қаттиқ суюқликлар бўлиб, галоидалкилларга цианат кислота тузларини таъсир эттириб олинади:

$$C_2H_5J+AgCNO \rightarrow C_2H_5-N=C=O+AgJ$$

Изоцианат кислота эфирларида углеводород радикали азот билан боғланган. Буни изоцианат кислота эфирларига ишқор эритмаси таъсир эттирилганда бирламчи амин ва карбонат ангидрид ҳосил бўлишидан исботлаш мумкин:



Цианат кислота эфирлари алкоголятларга циан хлорид таъсир эттириб олинади:

$$C_2H_5-\underline{\underline{O}}\overset{\cdots\cdots}{\underline{Na}}+\underline{\underline{Cl}}\overset{\cdots\cdots}{\underline{-C\equiv N}} \rightarrow C_2H_5-O-C\equiv N+NaCl$$

Улар ҳосил бўлган заҳоти полимерланиб, молекуляр оғирлиги уч марта катта бўлган моддаларга, масалан $(C_3H_3OCN)_3$га айланади. Бу полимерларда радикал кислород билан боғланган бўлиб, улар гидролизланса, спиртлар ҳосил бўлади. Циянат кислота эфирлари мономер ҳолда олинмаган.

203. Тиоцианат. ярим роданид кислота. Калий цианид олтингугурт билан қўшиб қиздирилса, калий роданид KCNS— роданид ёки, бошқача айтганда, тиоцианат кислотанинг тузи ҳосил бўлади. Роданид кислота — суюқлик; у анчагина миқдорда пиёзнинг сувида бўлади.

Циянат кислотанинг икки таутомер шакли каби, тиоцианат кислотанинг ҳам икки таутомер шакли бўлади:

$$H-O-C\equiv N \qquad H-S-C\equiv N$$
циянат кислота — изоциянат кислота

$$H-N=C=O \qquad H-N=C=S$$
изоциянат кислота — изотиоциянат кислота

Тиоциянат кислотанинг иккала изомер шакллари мураккаб эфирлар ҳосил қилади:

$$R-S-C\equiv N \qquad R-N=C=S$$
тиоциянат (роданид) эфири — изотиоциянат кислота эфири

Тиоцианат кислота эфирлари тиёз ҳидига эга бўлган суюқликлардир. Улар роданид кислота тузларига галоидалкилларни таъсир эттириб олинади:

$$C_2H_5I+KCNS \rightarrow C_2H_5-S-C\equiv N+KI$$

Тиоцианат кислота эфирларида углеводород радикали олтингугурт атоми билан боғланган. Буни ушбу эфирлар қайтарилганда меркаптанлар ва метиламин ҳосил бўлишга ҳам тасдиқлайди:

$$C_2H_5-S-C\equiv N+4H_2 \rightarrow C_2H_5SH+CH_3NH_2$$

Изотиоцианат кислота эфирлари *горчица мойлари* деб аталади. Улар жуда ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, тиоциянат кислотанинг мураккаб эфирларини қиздириб олинади:

$$R-S-C\equiv N \rightarrow R-N=C=S$$

Изотиоцианат кислота эфирларида радикал азот атоми билан боғланган. Бу шундан кўринадики, сульфат кислота таъсирида ушбу эфирлар сув бириктириб парчаланади ва бирламчи аминлар ҳамда углероднинг олтингугуртли оксидига COS айланади:

$$R-N=\boxed{C=S \xrightarrow{+H_2O}} \rightarrow RNH_2+COS$$

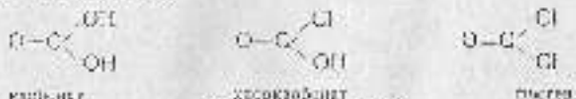
Горчица мойлари баъзи ёнғоқлик донлари ва илдизларида глюкозидлар ҳолида учрайди. Ҳидли шу ёнғоқларда глюкозидларнинг гидролизлайдиган ферментлар ҳам бўлади. Агар ёнғоқ донларга сув қўшиб эзилса ҳамда бир оз тиндириб қўйилса, горчица мойлари эркин ҳолда ажралиб чиқади. Масалан, қора ва сарепт горчицасида *синигрин*[1] деб аталадиган глюкозид бор; у ферментлар таъсирида глюкоза, аллилгорчица эфири ва калий бисульфатга парчаланади:

$$C_{10}H_{19}O_9NS_2+H_2O \rightarrow CH_2=CH-CH_2-N=C=S+C_6H_{12}O_6+KHSO_4$$
синигрин — аллилгорчица мойи

Аллилгорчица мойи жуда ўткир ҳидли бўлиб, терига тушса ачиштиради ва пуфак ҳосил қилади.

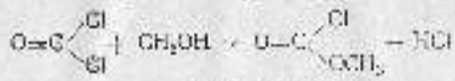
XVII боб. КАРБОНАТ КИСЛОТА ҲОСИЛАЛАРИ

204. Карбонат кислота хлорангидридлари. Карбонат кислота икки негизли кислота бўлгани учун унга иккита хлорангидрид: гўлиқ хлорангидрид — фосген ва гўлиқ бўлмаган хлорангидрид — хлор-чумоли кислота деб ҳам аталадиган хлоркарбонат кислота мос келади:



карбонат кислота — хлоркарбонат (хлор-чумоли) кислота — фосген

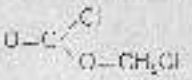
Хлоркарбонат кислота ва унинг эфирлари. Хлоркарбонат кислотани карбонат кислотанинг молекуласидаги битта гидроксил хлорга алмашинган ҳосиласи ёки чумоли кислота H—CO—OH нинг молекуласидаги углерод билан боғланган водород атоми хлорга алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин. Хлоркарбонат кислота эркин ҳолда маълум эмас. Унинг эфирларини олиш учун фосгенга спирт таъсир эттирилади:



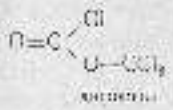
хлоркарбонат кислотанинг метил эфири

Хлоркарбонат кислота эфирлари фосген ҳидини эслатувчи ўткир ҳидли суюқликлар бўлиб, буғи кўзни ёшлантиради. Хлоркарбонат кислотанинг метил эфирини хлорлаб, хлоркарбонат кислотанинг монохлорметил эфири (қайнаш температураси

[1] Қора горчица уруғи ундан олинган.



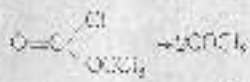
106°C) ва шу кислотанинг трихлорметил эфири—дифосген (қайнаш температураси 127°C) олинади:



дифосген

Бу газ биринчи бор 1914—1918 йилларда урушда заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.

Дифосген қиздирилганда парчаланади ва бир молекула дифосгендан икки молекула фосген ҳосил бўлади:



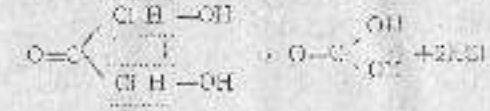
Фосген $COCl_2$ ни биринчи марта 1811 йилда Дэви углерод (II)-оксид ва хлорни қуёш нури таъсирида бирлаштириб олган (грекча «фос»—нур, «генпао» «туғдираман» деган сўзлардан олинган):

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Саноатда фосген одатда учун углерод (II)-оксид ва хлор юқори температурада активланган кўмир устидан ўтказилади. Фосген ўткир ҳидли газ бўлиб, босим остида ёки совитилганда 8,2°C да қайнайдиган суюқликка айланади.

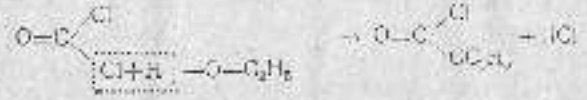
Фосген бўғувчи моддалар; у, асосан, ўпка тўқималарини сийкаслантиради.

Фосген кислота хлорангидридларига хос бўлган реакцияларга киришади. Сув таъсирида у карбонат ва хлорид кислоталар ҳосил қилади:



Одатдаги температурада бу реакция анча секин боради.

Фосгенга спиртлар таъсир эттирилганда икки хлорангидрид кислота эфирлари, сўнгра карбонат кислота эфирлари ҳосил бўлади:

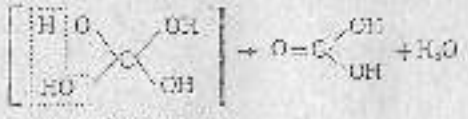




Фосген техникада полиуретан пластмассалар ва каучуклар, шунингдек, баъзи бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. 1914—1918 йиллардаги урушда у заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.

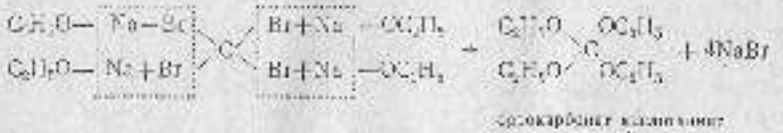
205. **Карбонат кислотанинг мураккаб эфирлари.** Карбонат кислотанинг мураккаб эфирлари фосгенга спиртлар таъсир эттириб олинади. Улар сувда кам эрийдиган ҳушбўй ҳидли рангсиз суюқликлардир.

Гипотетик ортокарбонат кислотанинг ҳам мураккаб эфирлари маълум:



ортокарбонат кислота

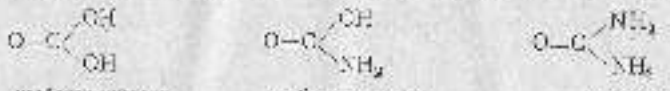
Бу кислотанинг эфирларини олиш учун тўрт бромли углеродга алкоголятлар таъсир эттирилади:



ортокарбонат кислотанинг этил эфири

Ортокарбонат кислотанинг этил эфири — суюқлик; у сув таъсирида спирт ва карбонат кислотанинг этил эфирига парчаланади.

206. **Карбонат кислотанинг азотли ҳосилалари.** Карбонат кислотага икки амид: тўлиқ амид — мочевина, яъни карбамид ҳамда тўлиқ бўлмаган амид — карбамин кислота тўғри келади:

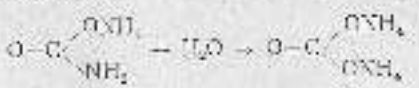


карбамин кислота | карбамат кислота | мочевина

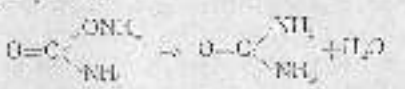
Карбамин кислота эркин ҳолда маълум эмас; карбонат ангидридга аммиак таъсир эттирилса, бу кислотанинг аммонийли тузи — аммоний карбаминат олинади:



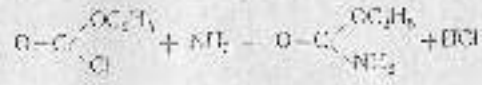
Аммоний карбонатнинг сув билан реакцияга киришиб, аммоний карбонатга айланиши:



Аммоний карбаминатдан бир молекула сув ажралиб чиқиб, мочевина ҳосил бўлади:



Карбамин кислота эфирлари *уретанлар* деб аталади. Улар хлоркарбонат кислота эфирларига аммиак таъсир эттириб олинади:



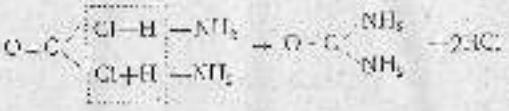
Уретанлар кристалл ҳолдаги моддалардир. Уларнинг баъзилари медицинада ухлатувчи ва оғриқни қолдирувчи дори сифатида ишлатилади.

Мочевина (карбамид) $CO(NH_2)_2$ сут эмизувчи ҳайвонлар организмида оқсил моддалар ўзгаришининг сўнгги асосий маҳсулотидир. Шунинг учун одам ва сут эмизувчи ҳайвонлар сийдикида кўп миқдорда (одам сийдигида 2% атрофида мочевина бор) бўлади. Одам организми бир сутқада тахминан 20—30 г мочевина ажратиб чиқаради.

Мочевинани биринчи марта 1828 йилда Вёлер[1] аммоний цианатнинг сувдаги эритмасини буглатиш йўли билан синтез қилган. Бунда аммоний цианат пикемерлаган мочевинага айланади; бу реакция қайтар реакциялар:

$$NH_4OCN \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$

Фосген ва аммиакдан мочевина синтез қилиш мочевинанинг тузилишини аниқ кўрсатиб беради:



[1] Фридрих Вёлер (F. Wöhler) немис олими (1800—1882). Я. Берцелиуснинг шогирди. Азотнинг органик ҳосила сларидаги аналогиялар ҳамда изомерлар ҳақидаги қарашларга асосланиб, мочевина синтез қилган (1828). Бензоил ҳосилаларини олган ва ўрганган (Либих билан биргаликда, 1832), спирт кислота олиш.

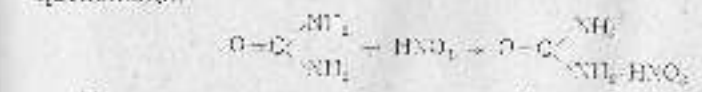
Мочевина ўзига сифатида ва қорамол озиқига қўшиб бериш учун кўп миқдорда ишлатилади. У саноатда аммиак ва карбонат ангидрид аралашмасини босим остида қиздириб олинади:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Мочевина — қаттиқ кристалл модда; калийли селитранинг кристалларига ўхшаш ясси призмалар шаклида кристалланади; 133°С да суюқланади; суюқланиш пайтида ажралади.

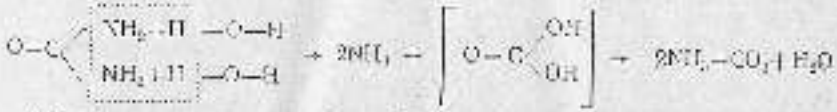
Яқинда мочевинанинг янги хоссаси топилди: одеқ метил спирт эритмасида мочевина кристаллари таркибларига углеводород занжирли парафин углеводородлари, спиртлар ва галоидли ҳосилаларни адсорбциялайди. Таркибларига занжирли бирикмаларни мочевина адсорбциялайди. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, мочевина кристаллари ўзига хос тузилишга эга; мочевина кристаллари орасидаги «тирқишлар» шунчалик торки, уларнинг ичига тармоқланган занжирли углеводородлар кира олмайди. Ҳозирги вақтда шу йўл билан нефть маҳсулотларидан нормал парафинлар ажратиб олинмоқда; бунинг учун таркибида карбамидлар бор суюқ фазадан ажратилган кристалларга сув таъсир эттирилади. Бунда мочевина сувдаги эритмага ўтиб кетади, углеводород эса ажралиб қолади.

Мочевина амид бўлгани сабабли, кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади, аммо тузи ҳосил бўлишида битта аминогруппа қатнашади:



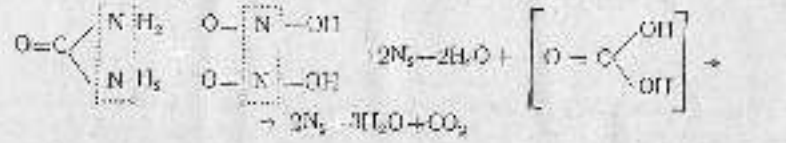
Мочевинанинг нитрат кислотадаги тузи сувда ёмон эрийди.

Ҳамма амидлар каби, мочевина ҳам ишқор ёки кислоталар эритмаси билан қиздирилганда парчаланиб, кислота ва аммиак ҳосил қилади:

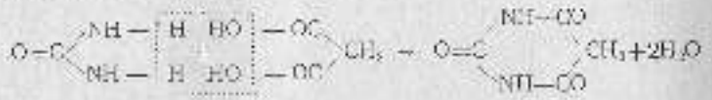


Мочевина сут эмизувчилар буйрагида ва баъзи ўсимликлар, масалан, дуккакли ўсимликларнинг доларида учрайдиган эдаза — *уреаза* таъсирида ҳам шундай парчаланади.

Мочевина нитрат кислота таъсирида, бошқа амидлар каби, азот ва кислота ҳосил қилади:



Мочевина кислоталар, хлорангидридлар, ангидридлар ва мураккаб эфирлар билан реакцияга киришга одатда. Мочевинага ацетил хлорид таъсир эттирилса, аминогруппанинг водороди ацетилга алмашинади ва ацетилмочевина $CH_3CO—NHCONH_2$ (суюқланиш температураси 217°C) ҳосил бўлади. Мочевина малон кислота билан қиздирилганда барбитур кислота (кристалл модда) ҳосил қилади:



Мочевина суюқланиш температурасидан юқорироқ температурада қиздирилса, аммиак ажралиб чиқади ва *биурет* ҳосил бўлади:

$$NH_2—CO—NH_2+H—NH—CO—NH_2 \rightarrow NH_2CO—NH—CONH_2+NH_3$$

Биурет 190°C да суюқланади. Биуретнинг ишқордаги эритмасига мис купороси таъсир эттирилса бинафша-қизил рангга бўлади.

Семикарбазид. Мочевинага концентрланган сульфат кислота иштирокида концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилса, нитромочевина ҳосил бўлади:

$$NH_2—CO—NH—H+HO—NO_2 \rightarrow NH_2CONH—NO_2+H_2O$$

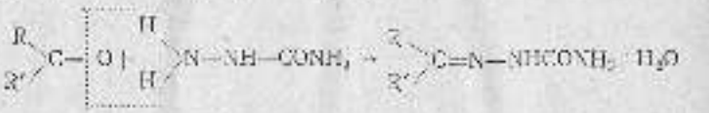
Нитромочевина кристалл модда бўлиб, 150°C да парчаланиб суюқланади.

Нитромочевина электролитик усулда қайтарилса, семикарбазидга айланади:

$$NH_2CONH—NO_2+6H_2 \rightarrow NH_2CONH—NH_2+2H_2O$$

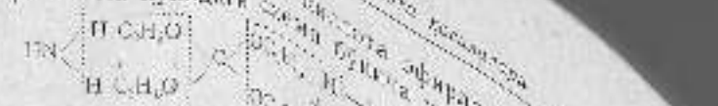
Семикарбазид +96°C да суюқланадиган кристалл модда. У бир эквивалент кислота билан туз ҳосил қилади.

Семикарбазид альдегид ва кетонлар билан реакцияга киришиб, *семикарбазонлар* ҳосил қилади:



Семикарбазонлар яхши кристалланади; улар альдегид ва кетонларни тоза ҳолда бошқа моддалардан ажратиб олишда ишлатилади.

Гуанидин ортокарбонат кислота эфирларига аммиак таъсир эттирилганда қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



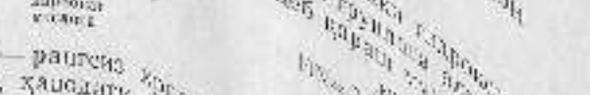
Уни карбонат кислота молекуласидаги гидроксил группаларга, карбонил кислороднинг эса NH_2 группага алмашиниш натижасида ҳосил бўлган деб қараш мумкин.



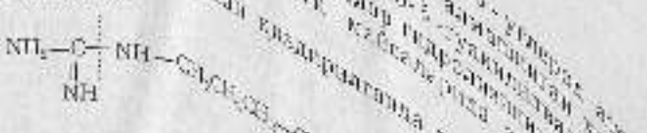
Гуанидин — рангсиз кристалл модда. У жуда кучли асос бўлиб, ҳаводан карбонат ангидрид ва намни ютади, бир эквивалент кислота билан туз ҳосил қилади, ишқорий хоссага эга.

Гуанидин бирикмаларидан оқсиллар ва аминокислоталар синтезида кенг фойдаланилади.

Аргинин

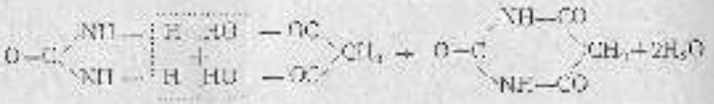


α-аминокислоталарнинг молекулаларидаги α-углерод атомидаги водород гуанидил қолдиғи билан алмашинган α-аминокислота деб қараш мумкин. Аргинин α-аминокислоталарга кучли асос хоссасини беради. У кучли ишқор билан кислотада қайнатилганда мочевина ҳосил қилиб парчаланади:

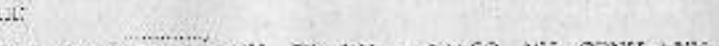


Юқорида учрайдиган оқсил моддалардан бирининг — одамнинг таркибидан шундай парчаланиш маҳсулоти ажратиб олинган.

Мочевина кислоталар, хлорангидридлар, ангидридлар ва мураккаб эфирлар билан реакцияга киришга қодир. Мочевинага кислота хлорид таъсир эттирилса, аминогруппанинг водороди ацетилга алмашинади ва ацетилмочевина $CH_3CO{-}NHCONH_2$ (суюқланиш температураси 217°С) ҳосил бўлади. Мочевина малон кислота билан қиздирилганда барбитур кислота (кристалл модда) ҳосил қилади:

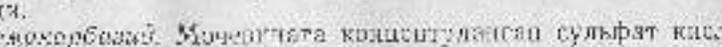


Мочевина суюқланиш температурасидан юқорироқ температурада қиздирилса, аммиак ажралиб чиқади ва *биурет* ҳосил бўлади:



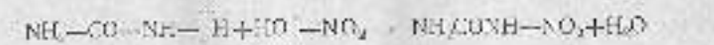
Биурет 190°С да суюқланади. Биуретнинг ишқордаги эритмасига мис купороси таъсир эттирилса бинафша-қизил ранг пайдо бўлади.

Семикарбазид. Мочевинага концентрланган сульфат кислота иштирокида концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилса, нитромочевина ҳосил бўлади:



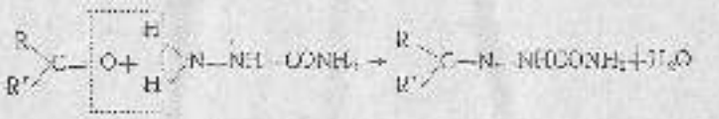
Нитромочевина кристалл модда бўлиб, 150°С да парчаланиб суюқланади.

Нитромочевина электролитик усулда қайтарилса, семикарбазидга айланади:



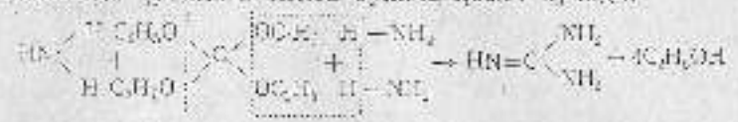
Семикарбазид +96°С да суюқланадиган кристалл модда. У бир эквивалент кислота билан туз ҳосил қилади.

Семикарбазид альдегид ва кетонлар билан реакцияга киришиб, *семикарбазонлар* ҳосил қилади:



Семикарбазонлар яхши кристалланади; улар альдегид ва кетонларни топиш ҳамда бошқа моддалардан ажратиб олиш учун ишлатилади.

Гуанидин ортокарбонат кислота эфирларига аммиак таъсир эттирилганда қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



Уни карбонат кислота молекуласидаги учта гидроксил группага, карбонил кислороди ва NH группага алмашинишидан натижасида ҳосил бўлган, деб қараш мумкин:



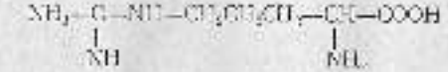
карбонат кислота

гуанидин

Гуанидин — рангсиз кристалл модда. У жуда гигроскопик модда бўлиб, ҳаводаги карбонат ангидрид тезда ютади. Бир эквивалент кислота билан туз ҳосил қилади; гуанидин кучли асосий хоссага эга.

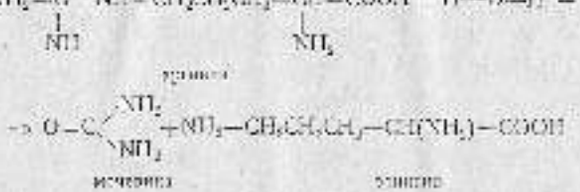
Гуанидин бирикмаларидан креозин ва креатининг физиологик жиҳатдан катта аҳамияти бор.

Аргинин



α-Аминокислоталарнинг кислоталикнинг молекуласидаги δ-углерод атоми ёнидаги водород гуанидин қолдиғи билан алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин. Аргинин α-амино-δ-гуанидинвалерианкислота бўлиб, кўпчилик оқсил моддалар гидролизининг асосий маҳсулотидир; у ўсимликлар ҳамда ҳайвонларда эркин ҳолда учрайди.

Аргинин ишқорлар билан қиздирилганда хлорвина ва орнитинга парчаланади:

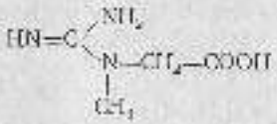


аргинин

орнитин

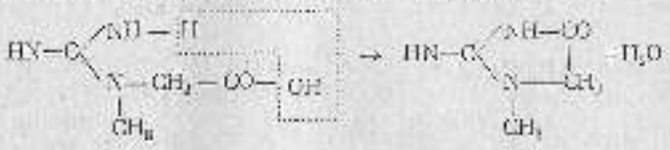
Юқорида учрайдиган ферментлар — аргиназа таъсирида ҳам худди шундай парчаланиш юз беради.

Креатин



сирка кислотанинг молекуласидаги водород атоми жойлашган қолдиғи билан алмашинган ҳосиласидир. Креатин N-метилгуанидинсирка кислотадир. Креатин умуртқали ҳайвонларнинг мускул суюқлигида учрайди: у ачиқ бўлиб, 100°С да суюқланади.

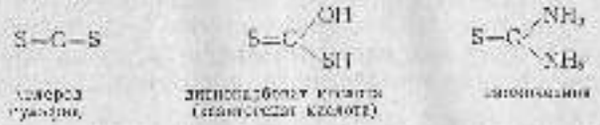
Суюлтирилган кислоталар билан қиздирилганда креатин сув ажратиб чиқаради ва *креатининга* айланади:



креатинин

Креатинин ҳайвонларнинг мускул суюқлигида ва сийдигида ҳамда ўсимликларда бўлади.

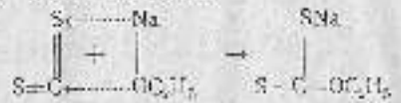
207. **Карбонат кислота ҳосилаларининг олтингугуртли аналоглари.** Агар карбонат кислота ва унинг ҳосилаларидаги кислород атомлари олтингугурт атомларига алмаштирилса, олтингугуртли аналоглар ҳосил бўлади. Улардан энг муҳимлари қуйидагилардир:



углерод сульфиди | дитиокарбонат кислота (ксантоген кислота) | тиомочевина

Олтингугуртнинг углерод сульфидлари эритмаси каучукни совуқ ҳолда вулканизация қилиш учун ишлатилади.

Ксантоген кислота. Углерод сульфидга ўювчи ишқорлар ёки алкоголятлар иштирокида спиртлар таъсир эттирилса, дитиокарбонат кислота туларининг тузлари (ксантогенатлар, ёки ксантатлар) ҳосил бўлади:

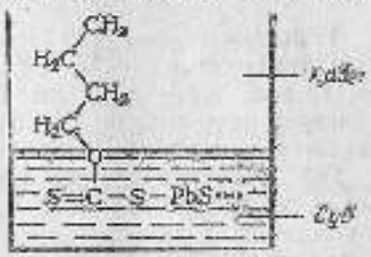


Ксантоген кислотанинг ҳосилалари сариқ бўлади. Ксантоген кислота эркин ҳолда жуда беқарор бўлиб, осонлик билан парчаланади.

Целлюлозанинг ксантоген эфирлари саноатда сунъий толалар олиш учун (вискоза усули) ишлатилиши юқорида (327-бет) айтиб ўтилган эди.

Оғир металл туларига ксантогенлар таъсир эттирилса, қийин эрийдиган чўкмалар тушади.

Ишқорий металларнинг этил ва бутилксантогенатлари оғир металлар (Cu, Ni, Pb, Zn ва бошқалар) рудаларини флотацияли йўли билан бойитишда ишлатилади. Металларнинг олтингугуртли рудалари таркибида силикат жинслар (натрий, кальций, магний ва бошқа металларнинг силикатлари) ҳамда оғир металларнинг сульфидлари: PbS (ҳўрғошин ялтироғи), CuS (мис колчедани), ZnS (рух аралмаси) ва бошқалар бўлади. Сульфидли бирикмаларни бегона жинслардан ажратиш учун дастлаб руда майдаланади ва сувга қоришгирилади. Ҳосил бўлган массага (пульпа) озгина ксантогенат қўшилса, уларнинг молекулалари (ксантоген группа ҳисобига) руда кристаллари сиртига адсорбцияланади. Ксантат адсорбцияланган руда заррачалари сув-ҳаво чегарасида йиғилади (67-расм).

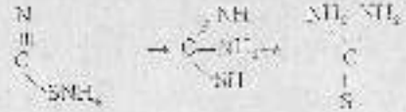


67-расм. Сув-ҳаво чегарасида ксантогенат заррачаларининг жойлашиш схемаси.

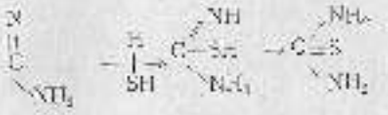
Флотацион машинадаги пульпага кўтиртирувчи моддалар (қарағай мойи, терпинеол) қўшиб, ҳаво пуфлаш йўли билан кучли равишда аралаштирилади. Ҳаво пуфакчаларининг сирти руда заррачалари билан қопланади ва сув юзига қалқиб чиқади. Флотацион машинанинг узлуксиз айланиб турадиган ёғоч парраклари руда ёпиштан кўпикни бегона жинс суспензиясидан ажратади; силикат минераллар ксантогенатлар билан бирикмайди ва кўпикка ёпишмайди. Шундай қилиб, флотореагентлар ёрдамида енгойиб процесс асосга олинганда оғир минераллар юзага қалқиб чиқади, енгил минераллар — силикатлар пастда қолади.

Бундай химиявий ишлов бериш усулини татбиқ этиб, оз миқдорлари флотореагент кўпик йўли билан ҳатто таркибида фойдали элемент жуда кам бўлган рудаларни ҳам яхши бойитиш мумкин. Турли реагентлардан фойдаланиб ва химиявий ишлов бериш йўли билан мис-темир, қўрғошин-рух рудаларни қисман ажратилади.

Тиомочевина NH_2CSNH_2 ўзининг кўп хоссалари жиҳатидан мочевинага ўхшайди. У биринчи марта аммоний роданидни қиздириб олинган [аммоний тиоцианат мочевина олиш усули қаранг (382-бет)].



Ҳозирги вақтда тиомочевина олиш учун аланганинга водород сульфид таъсир эттирилади:

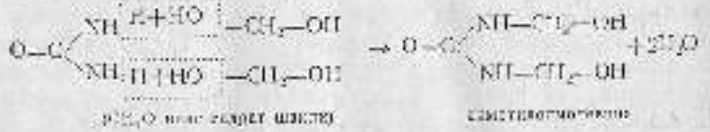


Тиомочевина — сувда эрийдиган кристалл модда (суюқланиш температураси 180°С). У фотографияда (масалан, тўқ жигар-ранг фотосурат қилиш учун), дори моддалар синтез қилишда ишлатилади. Шуниси қизиқки, тиомочевина билан ишланган картошка доналари қишлатилмаса ҳам кўкармайди.

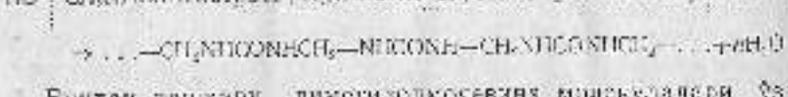
20-§. Мочевина-формальдегид (карбамид) смолалар асосида олинадиган пластмассалар. *Аминопластлар.* Мочевина ва унинг ҳосилалари — тиомочевина, дициандиамид ва бошқалар формальдегид билан конденсатланиб, юқорида ўхшаш маҳсулотлар — карбамид смолалари ҳосил қилади. Бу смолалардан *аминопластлар* деб аталадиган пластмассалар тайёрланади.

Бундай аминопластлар мураккаб молекулаларнинг тузилишини билиб олиш учун мочевина ва формальдегид конденсатланганда маҳсулотлар қандай ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

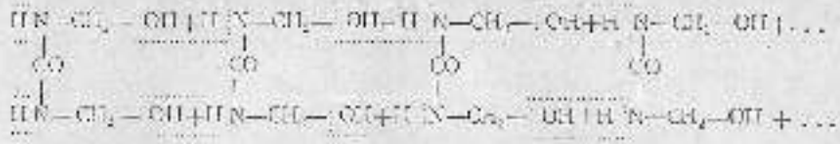
Бу мураккаб реакциянинг биринчи босқичида *диметилолмочевина* ҳосил бўлади:



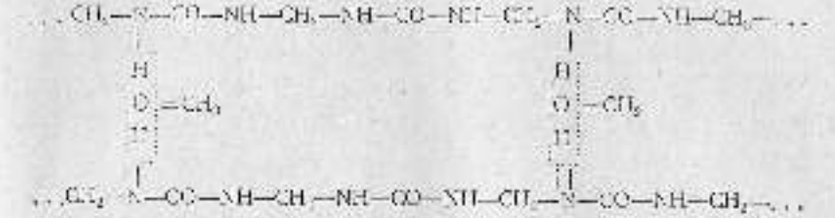
Диметилолмочевина кислоталар (масалан, оксалат кислота) иштирокида мочевина билан қиздирилса, поликонденсатланиш реакцияси содир бўлиб, сув ажралиб чиқади:



Бундан ташқари, диметилолмочевина молекулалари ўзаро поликонденсатланиш реакциясига киришиши мумкин:



Аралашмадаги формальдегид молекулалари оддий молекулаларни бир-бирига «тикиши» мумкин:



Бунда чизиқсимон ва фазовий тузилган молекулаларнинг мураккаб аралашмаси ҳосил бўлади.

Процесс қандай шароитда олиб борилишига қараб, турли хусусиятга эга бўлган смолалар олинади. Улар техникада кенг миқёсда ишлатилмоқда.

Карбамид смолалар рангсиз бўлиб, турли рангга осон бўкилади. Улар ёғочни сиқиштириш ва ёғочга шимдириш учун, декорация мақсадларида, хўжалик-маиший буюмлари (лампалар, плафонлар, телефон трубкалари, идишлар) ишлаб чиқаришда ва лаклар тайёрлашда ишлатилади. Мочевина смоласидан енгил ғовак материал — *мочевина* олинади. У ёнмайди ва товушни ўтказмайди.

Мочевина ўрнига тиомочевина, формальдегид ўрнига бошқа альдегидлар ишлатиш ҳам мумкин.

МИКЛИЧИ ҚИСМ

КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

АРОМАТИК ҚАТОР БИРИКМАЛАРИ

Молекуласида олти углерод атомидан тузилган алоҳида группа — бензол ядроси ёки бошқача айтганда, бензол ҳалқаси



бор моддалар ароматик бирикмалар дейилади.

XVIII боб. БИР ЯДРОЛИ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

БЕНЗОЛ ВА УНИНГ ГОМОЛОГЛАРИ

209. Бензолнинг хоссалари. Ароматик бирикмаларнинг асосий вакили бензол C_6H_6дир. Бензол $+80{,}1^\circ C$ да қайнайдиган ҳаракатчан рангсиз суюқлик (нисбий зичлиги $d_4^{20}=0{,}879$); у ёғга хос ҳидли бўлиб, сувда эримайди. Бензол осон аланганади ва бунда ҳамма тутайдиган аланга билан ёнади. Бензол совитилса, $5{,}5^\circ C$ да суюқланадиган кристалл массага айланади.

Бензол техникада турли хил органик моддалар олиш учун хом ашё ва эритувчи сифатида кенг қўлланади. Бензолнинг кўпгина қисми суюқ мотор ёқилғисига қўшиш учун сарфланади.

Бензолнинг кашф этилиш тарихи қизиқ бўлиб, 1812—1815 йилларда Лондонда биринчи марта газ ёритишда ёритиш ёғидо ўрганилган. Газсимон маҳсулотларнинг бирдай миқдорини ёритувчи газ ҳосил қилувчи темир ретортларда қиздирилганда, суюқлик ҳосил бўлади. Бу суюқликлар, одатда, ўзларининг хоссаларига асосан икки группага ажратилади: сувдан енгил ва оғир суюқликлар. Газ заводларининг эгалари 1825 йилда Фарадейга маслаҳат кўриб шуғулланишни илтимос қилганлар. Фарадей газ ёритишда ёруғ аланга билан ёнувчи модданинг тигиз қатлами ҳосил бўлиши туфайли ёруғлик ҳосил бўлишини аниқлади. Шу суюқликни текшириш вақтида Фарадей янги углеводород — бензолни кашф этди.

Бензол, унинг ҳосилалари ва тузилиши жиҳатдан унга ўхшаш бўлган моддалар *ароматик бирикмалар* қаторига киради. Очиқ углерод занжирли бирикмалар алифатик қаторга (ёғ қатори) киритилиб ҳам аталиб ўтилади. Бу номлар нотўғри тушунчаларга олиб келмаслиги учун ушбу терминларнинг пайдо бўлишини тушунтириб ўтиш керак.

Органик кислота, спирт ва эфирларга хос дастлабки моддалар билардан олинадиган хоссаларга биноан ёғ деб аталган эди. Кейинчалик бу бирикмаларнинг очиқ занжирли углерод атомларидан тузилганлигига аниқланди. Шунинг учун занжирли тузилган бирикмалар «ёғ қатори бирикмалари» деб аталади.

Бензол ҳосилаларга биринчи марта ароматик смолалардан (бензол смоласи, ароматик смола ва бошқалар) ажратиб олинган. Кейинчалик бу бирикмалар молекуласида бензол тузилишига ўхшаш ҳалқалар борлиги топилди. Шунинг учун бундай бирикмалар ароматик бирикмалар қаторига бирлаштирилди.

Ароматик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятлари. Бензол ароматик бирикмаларнинг биринчи вакилидир. Дастлаб, бензолни кашф этилгандан кейин ўрганилган ва тўйинмаган алифатик углеводородлардан фарқловчи ўзига хос хусусиятларини кўриб чиқиш керак. Бу ерда бензолнинг хоссаларида кўринадиган ва унинг химиявий тузилиши билан боғлиқ бўлган «ароматик хусусият» тўғрисида гап боради.

Таркиби жиҳатдан бензол ва унинг гомологлари тўйинмаган углеводородлардир. Бензолнинг таркиби C_6H_6 формула билан ифодаланади. Бензол гомологларининг умумий формуласи қуйидагича:

$$C_nH_{2n-6}$$

Бу бирикмани тўйинган углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n+2} билан таққослаймиз, улар орасидаги фарқ 8H эканлигини осон кўриш мумкин. Демак, бензол химиявий таркиби жиҳатдан ўта тўйинмаган бирикмалар. *Аммо бензолнинг тўйинмаганлик хусусияти унинг реакцияларида намоён бўлмайди.* Биз бензол ҳақида, дивинил каби тўйинмаган углеводородларга ўхшаш реакцияга киришади, деб ўйлашга ҳақлимиз. Аммо у

---

[1] Михаил Фарадей (М. Faraday), машҳур инглиз химиги ва физиги (1791—1867). Лондонда темирчи оиласида туғилган. Болалигида мактабни бўлиб ишлаган. У айниқса электр соҳасида кўп ишлаган. Органик химия назариясига қўшган ҳиссаларидан қуйидагиларни: бензолни ва бензолнинг кашф этилиши, бензолнинг кашф этилиши ҳамда α ва β- нафталинсулфокислоталарининг олинишини айтиб ўтамиз.

бромли туби реакцияларга киришади, оддий шароитда бромни бириктириб олмайди. Калий перманганат эритмаси бензол билан аралаштирилса, рангсизланмайди, яъни бензол бундай шароитда оксидланмайди. Ҳатто $KMnO_4$ эритмаси билан узоқ вақт давомида қайнатилганда ҳам бензол деярли оксидланмайди. Бензол учун алмашиниш реакциялари хосдир. Бензол хоссаларини жиҳатдан тўйинмаган бирикмалардан фарқ қилади: у бирикиш реакцияларидан кўра алмашиниш реакцияларига осонроқ киришади.

Катализаторлар ($FeCl_3$, $AlCl_3$) иштирокида хлор ва бром бензолга бирикмайди, аммо унинг молекуласидаги водород атомлари билан ўрин алмашинади:

$$C_6H_6+Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} C_6H_5Br + HBr; \quad C_6H_5Br \xrightarrow{+Br_2} HBr + C_6H_4Br_2$$

Бу реакцияни 1877 йилда Г. Г. Густавсон[1] кашф этган.

Концентрланган сульфат кислота таъсирида бензол полимерланмайди, балки у бензолсульфокислотага ҳосил қилади:

$$C_6H_6+H_2SO_4 \rightarrow H_2O+C_6H_5SO_3H$$

Нитроловчи аралашма (конц. $HNO_3+H_2SO_4$) бензолни нитролайди:

$$C_6H_6+HNO_3 \rightarrow H_2O+C_6H_5NO_2$$

Бензол ва унинг ҳосилаларга тўйинган бирикмалар каби турли алмашиниш реакцияларига киришишини кейинчалик яна кўрамиз. Шу билан бирга, бензол махсус шароитларда тўйинмаган бирикмаларга хос реакцияларга киришади. Турли бирикиш реакцияларини ҳам кўрсатиб ўтиш мумкин.

Бензолга бирикиш реакциялари. Баъзи металлар (Ni, Pt, Pd) кукуни иштирокида юқори ҳароратда водород бензолга бирикади (гидрогенланади). Бунда бензолнинг битта молекуласига 3 молекула водород бирикади:

$$C_6H_6+3H_2 \xrightarrow{300-350^\circ C} C_6H_{12}$$

Агар хлор ёки бромнинг бензолдаги эритмасига бирданига ультрабинафша нурлар таъсир эттирилса (қуёш нури ҳам), бензолга 3 молекула галоид бирикади:

$$C_6H_6+3Cl_2 \xrightarrow{\text{нур}} C_6H_6Cl_6$$

Шундай қилиб, бирикиш реакциялари бензолда учта қўшбоғ борлигини кўрсатади.

Бензолнинг оксидланиш реакциялари. Бензол буғи кислород билан аралашмада юқори температурада (400°C) баъзи катализаторлар (V_2O_5) устидан ўтказилса, бензол оксидланади ва малеин ангидрид ҳамда малеин ангидрид ҳосил бўлади:

$$C_6H_6+4{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2+2H_2O+\begin{matrix}HC-CO\\ \\ HC-CO\end{matrix}\!\!>O$$

Бензол молекуласи уч молекула озонни бириктиради. Демак, бу реакция ҳам бензол молекуласида учта қўшбоғ борлигини кўрсатади.

Шундай қилиб, бензолнинг ароматик хусусияти шу билан ифодаланадики, бу бирикма таркиби жиҳатдан тўйинмаганлиги, аммо кўпгина химиявий реакцияларда тўйинган углеводородга хос хусусиятларни намоён қилади; химиявий барқарорлик, бирикиш реакцияларига қийинчилик билан киришиш бензолга хос хусусиятдир. Бензолнинг бундай ўзига хос хусусияти унинг молекуласининг химиявий тузилиши билан боғлиқдир.

210. Бензолнинг тузилиши. Бензол молекуласидаги водород атомининг битта атоми бромга алмашинганда фақат битта изомер бензил C_6H_5Br ҳосил бўлади. Хлорли туғилишда, фақат бир хил монохлорбензол маълум. Бу умумий қонуният бўлиб, бензолда *ҳамма водород атомлари тенг қийматлидир*. Демак, бензолдаги ҳамма водород атомлари тенг қийматли бўлиб, уларнинг қайси бири бошқа атомга алмаштирилишидан қатъий назар бўлади.

Иккинчи томондан, бензолнинг молекуласидаги водородининг икки атомга алмашинган ҳосилалари учта изомер ҳолида бўлади, яъни ёнма-ён, жуфт-жуфт, *п*-) маълумдир, масалан, учта дибромбензол $C_6H_4Br_2$ маълум: *о*-дибромбензол (суюқланиш температураси +6, 7°C) *м*-дибромбензол (суюқланиш температураси —7°C) ва *п*-дибромбензол (суюқланиш температураси +87°C).

[1] Тавсия Гаврилович Густавсон (1842—1908) — машҳур рус олими.

Густавсоннинг тавсияси этилен углеводородларга алмашиниш реакцияларини ташкил этишда С. Д. Исмайлов ишларида ўз аксини топган эди. Густавсон ароматик бирикмаларнинг ҳалқа атомларидаги алмашиниш реакцияларини ташкил этишда катализатор бўлишини кашф этган. Бу олим фанга кейинчалик Фриделлар Фридель ва Крафтс ароматик бирикмаларга оид кўплаб реакцияларда татбиқ этди. Бу реакциялар механизмини Густавсон мукаммал ўрганди.

У дибромалканлардан икки атом бромни рух ёрдамида чиқариб юбориш йўли билан циклопропан углеводородлари олиш кейинчалик умумий реакция сифатида кашф этди:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \\ CH_2\\ \\ CH_2Br\end{matrix} + Zn \rightarrow ZnBr_2 + \begin{matrix}CH_2\\ \diagup\diagdown\\ CH_2\end{matrix}$$

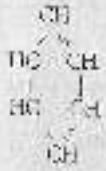
Шундай қилиб, бензолнинг тузилиш формуласи қуйидагича:

1) ҳамма учун бензол молекуласи бешта атом водород ёки галоидни бириктиради;

2) ҳамма учун битта водородли алмашинган бензол ҳосилаларининг изомерлари йўқ;

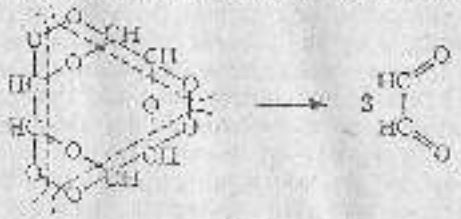
3) ҳамма учун иккита водородли алмашинган бензол ҳосилаларининг учта изомери бор, деган саволларга жавоб бериши лозим.

Бензолнинг тузилиши, кўпинча, 1865 йилда Кекуле[1] таклиф этган формула билан ифодаланади:



Бу формулага биноан, бензол молекуласида олти углерод атоми ёпиқ занжир — бензол ҳалқасини ҳосил қилади, шунинг учун бензол молекуласи олтита водород ёки галоидни бириктира олади. Шу билан бирга, бу формула бензол молекуласидаги углерод атомлари орасида учта қўшбоғ борлигини ҳам кўрсатади.

Бензол озонида сув таъсирида парчаланганда, глиоксаль ҳосил бўлади. Бу ҳодисани формулага мос келади:



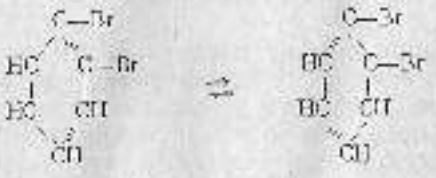
[1] Фридрих Август Кекуле Р. А. Кекуле (1829–1896) Дармштадт шаҳрида туғилган. У Либихнинг шогирдларидан. Гент (Бельгия) ва Бонн университетларининг профессори бўлган. Унинг асосий ишлари органик кимёга бағишланган. У 1854 йилда биринчи бўлиб кислород ва олтингугуртнинг икки валентлигини, азот билан олтингугуртнинг тўртлигини тан олган. Кекуле углероднинг тўрт атомли элемент деб қаради. Жуда кенг таъсир доирасига эга бўлган кўп атомли радикаллар назариясини яратган. 1865 йилда Кекуле бензолнинг тузилишини ишлаб чиқди. 1867 йилда Кекуле бензолнинг тузилиши учун изолўйма ҳўшбоғлар навбатма-навбат жойлашишидаги циклик формулани таклиф этди.

Кекуле таклифи кислотанинг сонга; 1890 йилда электрик ҳисоблаш асбоблари билан қайтатин орқали ўлчаш имконини берди. 1872 йилда профессорликка ва эмеритурага ўтган.

Бензолнинг Кекуле таклиф этган формуласига асосан турли тажрибалардан олинган натижаларни тушунтириш мумкин бўлди, аммо айрим фактларни тушунтириш қийин. Масалан, Кекуле формуласига биноан, иккита водород атоми алмашинган бензол ҳосилаларининг икки қатор изомери бўлиши керак эди, жумладан:



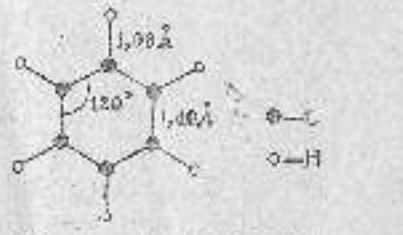
Биринчи формулада иккала бром атоми қўшбоғ билан боғланган углерод атомлари ёнида, иккинчи формулада эса оддий боғ билан боғланган углерод атомлари ёнида турибди. Бензол ҳосилаларида бундай изомерия ҳеч вақт кузатилмаганлиги сабабли Кекуле бензол молекуласида қўшбоғ ва оддий боғлар ўрин алмаштириши мумкин деган гипотезани илгари сурди (боғларнинг осцилляцияси):



Бу гипотеза осцилляцион гипотеза деб аталади.

Бензол ҳалқасида оддий ва қўшбоғларнинг навбатма-навбат келиши тўғрисидаги фаразни ҳаҳ осцилляцион гипотезани ҳеч қозирги замон фанлари тасдиқламайди. Лекин Кекуле формуласи оддий ва қўшбоғ бўлишга сабабчи ҳисобланган ҳодисалар ундан шу вақтгача фойдаланиб келинмоқда.

Бензолнинг кристалл тузилишида ўлчашлар асосида тузилиши. Ҳозирги замон физик усулларга асосланиб бензол молекуласининг қуйидагича тузилишини аниқланган (58-расм).



58-расм. Бензол молекуласининг тузилиши.

1. Углерод атомлари томонларининг узунлиги 1,40 Å бўлган тўғри мунтазам олтибурчак ҳосил қилади. Демак, бензолдаги С—С боғлари узунлиги оддий С—С боғлари узунлигидан (1,54 Å)

кам ва ғилик қўшбоғнинг C=C узунлигидан (1,34 Å) катталдир.

2. Олтита углерод атоми ва олтита водород атомларининг ҳаммаси бир текисликда ётади.

Тўйинмаган бирикмаларнинг электрон тузилишига қараб чиққанимизда (226 бет) қўшбоғ σ ва π боғлардан иборат эканлигини айтиб ўтган эдик. π-боғларнинг электрон булути σ-боғларнинг электрон булутига қарағанда ҳаракатчандир. Икки ва ундан ортиқ қўш боғли бирикмаларда (конъюгатлар) қатор турган тўрттадан (ва ундан ортиқ) углерод атомларида π-боғларнинг ўзаро хос электрон булути бор бўлиб, бундай бирикмалар алоҳида физик ва химиявий хоссаларга эгадир (227-бетга қаранг). Бензол тузилишини жиҳатдан конъюгатдир. Даслабки икки чексиздаги углерод атомлари реакцияга жуда актив киришади, гексатриен-1, 3, 5 тўғрисида ҳам шуни айтиш мумкин:



Бензолни гексатриендан иборат циклик система деб тасаввур қилиш мумкин, бу сабабли унда алоҳида актив четки атомлар бўлмайди:



Ҳақиқатда, ҳаж. бензолдаги олтита углерод атомининг ҳаммаси бир хил бўлиб, ўзаро σ-алмаш боғлар билан боғланган. Тўла симметрия туфайли ҳамма боғлар бараварлашган, шунинг учун қайси C—C атомлар орасида бир (σ) билан, қайси углеродлар қўшбоғ билан (π + σ) боғланганлигини айтиб бўлмайди.

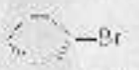
Бензолдаги ҳар бир углерод атомида учта σ-боғ бўлиб, улардан иккитаси кўшни углерод атомига, учинчиси водород атомига томон йўналган. Бундан ташқари, ҳар бир углерод атомида π-боғ бор, унинг электрон булути халқа текислигига перпендикуляр ҳолда жойлашган π-боғларнинг электрон булути ҳаракатчандир.

Бензолнинг бундай тузилиши унинг алоҳида (391-бет) ароматик хоссалари борлигига сабаб бўлади.

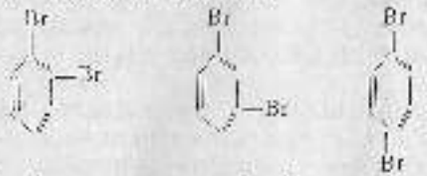
Одддийроқ ёзиш учун бензол ҳосиласи оптибурчак шаклида ифодаланади ва унинг ҳар бир учида CH группаси бор, деб фараз қилинади:



211. Бензолнинг икки ва уч алмашинган ҳосилалари. Изомерия. Бензол молекуласидаги водород атомларининг ҳаммаси мутлақо тенг қийматлидир. Шунинг учун улардан ихтиёрийсини бром атомига алмаштирсак, битта бромбензолнинг ўзи ҳосил бўлади:



Агар бу бромбензолга яна бром атомини қўшсак, уч хил ҳолда ҳосил бўлиши мумкин:



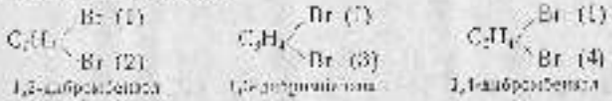
Юқоридаги формулалардан кўриниб турибдики, бу бирикмаларнинг изомерияси бром атомларининг бир-бирига нисбатан турлича жойлашганлигига боғлиқ тушунтирилади.

Агар бензол молекуласида ёнма-ён турган углерод атомлари ёнидаги водород атомлари алмашинган бўлса, бундай бирикмалар *орто-изомерлар* деб аталади.

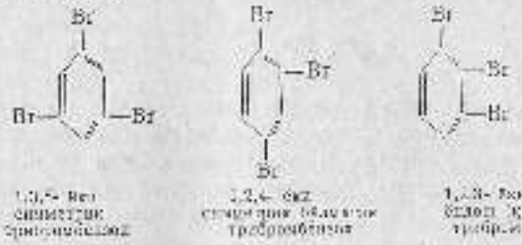
Агар бензолда бир-биридан битта углерод атоми билан ажралиб турадиган углерод атомлари ёнидаги водород алмашинган бўлса, *мета-изомер* ҳосил бўлади. Бензол ҳалқасида бир-биридан иккита углерод атоми билан ажралиб турган углерод ёнидаги водород атомлари бошқа группага алмашинса, *пара-изомер* бирикмалар ҳосил бўлади.

Уринбосарнинг жойлашиш ўрнини кўрсатиш учун бензол ҳалқасидаги углеродлар номерланади; номерлашда ҳисоб водород алмашинган углероддан бошланади.

Дибромбензол изомерларининг формулаларини қуйидаги ва ифодалаш ҳам мумкин:



Бензол молекуласидаги водороднинг учта атоми бир хил атом ёки группага алмашинса, қуйидаги изомерлар ҳосил бўлиши мумкин:

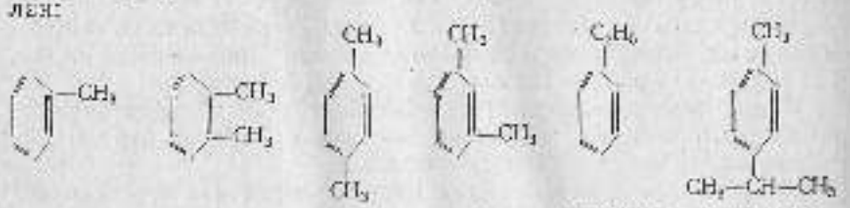


1,3,5- ёки симметрик трибромбензол | 1,2,4- ёки несимметрик трибромбензол | 1,2,3- ёки ёндош қатор трибромбензол

Тўртта водороди алмашинган бензол ҳосилаларида учта изомер бўлиши мумкин; беш ёки олтита водороди алмашинган бензол ҳосилаларининг изомерлари йўқ.

Шундай қилиб, бензол молекуласидаги водородларни бирин-кетин хлор билан алмаштириб борсак, бензолнинг хлорли ўн иккита бирикмаси ҳосил бўлиши мумкин. Уларни 1875—1880 йилларда Ф. Ф. Бейльштейн ҳамда А. И. Курбатов олган.

212. Бензол гомологларининг тузилиши ва хоссалари. Бензол молекуласидаги водород атомларини алкил группаларга алмаштириб, бензолнинг гомологларини олиш мумкин, масалан:



толуол | о-ксилол | п-ксилол | м-ксилол | этилбензол | о-этилметилпропилбензол (цимол)

Бензол углеводородлари суюқ ёқимсиз суюқликлар бўлиб, дурни кучли равишда синдиради; уларнинг ўзига хос ҳиди бор ва сувда эримайди (16-жадвал).

Бензол углеводородларининг зичлиги ва синдириш кўрсаткичи тўйинган углеводородларникига нисбатан каттадир. Масалан:

C_6H_{14} $d_4^{20} = 0{,}878$ $n_D^{20} = 1{,}5017$

C_6H_6 $d_4^{20} = 0{,}881$ $n_D^{20} = 1{,}5014$

Бензол углеводородларидан бир водороди тортиб олиш натижасида ҳосил бўлган атомлар группаси (водород бензол ҳалқаси билан бевосита боғланган бўлса) ароматик радикаллар ёки *арилар* деб аталади. Бензол қолдиғи C_6H_5 — *фенил*, толуол қолдиғи $CH_3C_6H_4$ — *толил*, ксилол қолдиғи $(CH_3)_2C_6H_3$ — *ксилил* деб аталади. Икки валентли радикал C_6H_4 *фенилен* дейилади.

Бензол углеводородларининг юқорида кўриб чиқилган тузилиш формулаларидан бу моддалар молекуласида бир томондан, бензол ҳалқаси ва, иккинчи томондан, у билан боғланган углеводород радикали борлиги кўриниб турибди. Бу алифатик қатор углеводород радикали ён занжирини ташкил этади. Масалан, толуолда ён занжир — метил, этилбензолда — этилдир, цимолда икки ён занжири бор: метил ва изопропил. Бундай углеводородлар *алкилароматик* углеводородлар деб аталади.

Алкилароматик бирикмаларда бензол ҳалқаси бензолга хос хусусиятларини сақлаб қолади. Масалан, у оксидловчилар таъсирига барқарорлиги билан ажралиб туради.

Алкилароматик углеводородларга кучли оксидловчилар (масалан, калий перманганат) таъсир эттирилганда ён занжир оксидланади, бунда бензол ҳалқасига яқин турган углерод атоми карбоксилга айланади ва ядро билан боғланганича қолаверади:



этилбензол | бензой кислота

Шуни айтиб ўтиш керакки, олмос кристалида ва алифатик қатор бирикмаларида углерод атомларининг валент боғлари тетраэдрнинг учларига қараб йўналтандир (142-бет), графитда эса (59-расм) углерод атомлари параллел текисликларда

16-жадвал

Бензол гомологларининг физик хоссалари

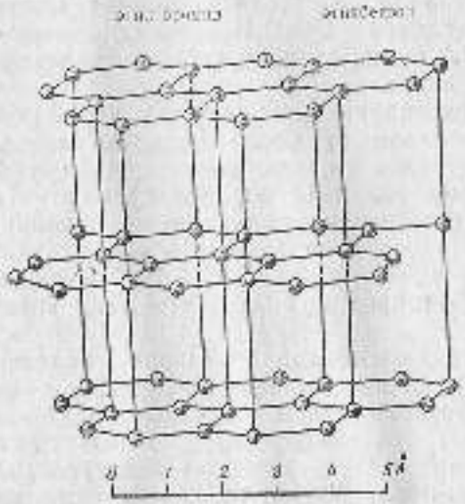
Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С
Бензол	C_6H_6	+5,5	80,1
Толуол	$C_6H_5CH_3$	—95,1	110,6
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	—25,2	144,4
м-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	—47,9	139
п-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	+13,2	138,4
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	—95,0	137
Цимол	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	—67,2	177

жойлашган бўлиб, ҳар бир текисликда атомлар тўғри олтибурчакнинг учларида туради.

218. Бензол гомологларининг олиниш усуллари: *1. Фиттиг синтези.* Бромбензол билан тўйинган углеводородларнинг галоидли ҳосилаги аралашмасига натрий таъсир эттирилади.



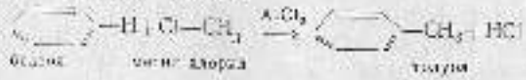
Этилбензол олиш учун тоторли спиртларга ўхшаш колбага (80-расм) юқа қилиб кесилган 27 г натрий солинади ва устидан 200 мл эфирлаб қуритилган) колбага солинган 94 г этилбромид ва 60 г бромбензол солинади ҳамда аралашма бир тунга қолдирилади. Агар аралашма қизиб кетса, колбани сув билан совитилади. Эртасига азвал эфирни, сўнгра ҳосил бўлган этилбензолни ҳайдаб олинади. Шу усулнинг бошқа барча углеводородларни олиш учун аралашмани сув юқи ҳаммомида қиздиришга тўғри келади.



69-расм. Графитнинг кристалл панжараси.

Тенгламадан кўриниб турибдики, Фиттиг синтези Вюрцнинг тўйинган углеводородлар синтез қилиш усулига жуда ўхшайди (41-бетга қаранг). Бу синтез ёрдамида кўпгина ароматик бирикмаларнинг — толуол, этилбензол, ксилол ва бошқаларнинг тузилиши аниқланган.

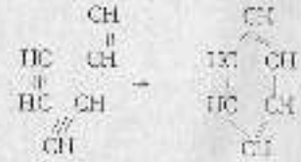
2. Фридель-Крафтс синтези. Бензол билан тўйинган углеводород хлорли ҳосилаларнинг аралашмаси сувсиз алюминий хлорид иштирокида қиздирилса, бензол молекуласидаги водород атоми углеводород радикалига алмашинади ҳамда водород хлорид ажралиб чиқади:



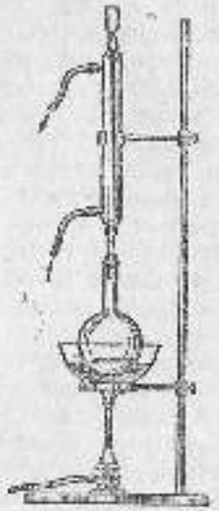
Бу реакцияни 1877 йилда франтуз олими Фридель ва у билан бирга ишлаган америкалик кимёгар Крафтс кашф этган. Буларнинг ишларига А. М. Бутлеровнинг изо-гирдик — Г. Г. Густавсоннинг илмий асарлари асос бўлди.

3. Ароматик кетонларнинг қайтарилиши (136-бет).

4. Алифатик (ёг) қатор тўйинмаган бирикмаларнинг полимерланиши. Бензол ва баъзи бензол углеводородларини алифатик бирикмалардан олиш мумкин. Масалан, 1866 йилда Бертло тоттанидек, ацетилен 550—600°С да қиздирилса, бензолга айланади:



Реакциянинг моҳияти шундан иборатки, ацетилен молекуласининг $C\equiv C$ группасидаги боғлардан биттаси узилади ва бир молекуланинг бўшаган валент боғлари бошқа молекулаларнинг валент боғлари ҳисобига тўйинади. Шундай қилиб, уч молекула ацетилендан бир молекула бензол ҳосил бўлади.



69-расм. Лабораторияда бензол гомологлари олиш асбоби.

Н. Д. Зелинский ва Б. А. Казанский ацетиленни 600—650°С гача қиздирилган активланган кўмир устидан ўтказилганда бу реакция жуда яхши боришини кўрсатдилар.

5. Ароматик кислота тузларидан синтез қилиш. Ароматик кислоталарнинг қуруқ тузлари ўювчи натрий билан қиздирилса, туз парчаланади ва углеводород ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Бу усул алифатик қатор углеводородларини олиш усулига ўхшайди.

214. Ароматик бирикмаларнинг саноатда олиниши. XX аср ўрталаригача бензол ва бошқа ароматик бирикмалар олишнинг асосий манбаи тошкўмирни қуруқ ҳайдаш вақ-

тида ҳосил бўладиган тошкўмир смоласи ва кокс газ эди. Кимё саноатининг тез ўсиши, шунингдек, нефтни қайта ишлаш саноатининг тараққиёти натижасида ароматик углеводородларга кейинги йилларда нефтни қайта ишлаш маҳсулотларидан тобора кўп миқдорда олинмоқда.

Кокс-химия заводларида металлургия кокси олиш мақсадида тошкўмир қуруқ ҳайдалади. Бу процесса бир вақтнинг ўзида кокс газ, тошкўмир смоласи, аммиакли сув ва кокс ҳосил бўлади. Коксланш вақтида тошкўмирнинг массасига нисбатан 3—5% миқдорда тошкўмир смоласи ажралади. Уның таркибида турли хил ароматик углеводородлар бўлади.

Тошкўмир смоласи таркибида бензол 0,05—0,1% атрофида бўлади. Бензолнинг асосий қисми кокс газидан тошкўмир смоласининг юқори температурада қайнайдиган фракцияларини (овир хоб) ёрдамида абсорбциялаш йўли билан ажратиб олинади. Тозаланмаган кокс газининг ҳар куб метрида 25—35 грамм ароматик углеводородлар аралашмаси бўлиб, бу аралашма 70—80% бензол, 15—20% толуол, 5% ксилоллар ва 2% бошқа бирикмалардан иборат бўлади.

Қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлган кокс газини аввал тошкўмир смоласидан ажратиш учун бир неча совитгичлардан, сўнгра скрубберлардан ўтказилади. Смола ва аммиакдан тозаланган газдан ароматик углеводородларни ажратиб олиш учун газ абсорберларга юборилади. Абсорбцияланган ароматик углеводородлар қайлаш йўли билан мойдан ажратилади, сўнгра сульфат кислота таъсир эттириб ёки босим остида гидрогенлаш (олтингугурдан ва ўйинмаган бирикмалардан тозалаш учун) йўли билан тозаланади. Олинган ифлос бензолдан аввалдан углеводородлар дистиллаш йўли билан ажратиб олинади.

Тошкўмир смоласи қайлаш йўли билан, одатда, қуйидаги фракцияларга ажратилади:

1) 170°С гача қиздирилганда қайнайдиган енгил мой; таркибида бензол ва унинг гомологлари бўлади. Бу фракциянинг миқдори смола массасининг 3% дан ошмайди.

2) 170°С дан 230°С гача температура оралиғида қайнайдиган оғир мой. Таркибида фенол, нафталин ва пиридин асослари бўлади.

3) 230°С билан 270°С оралиғида қайнайдиган оғир мой. Таркибида крезоллар, ксиленоллар, хинолин, кўп ядроли углеводородлар, шунингдек, озроқ миқдорда фенол, нафталин, антрацен бўлади.

4) Антрацен мойи, 270—340°С оралиғида қайнайди. Қайнаш температурасини пасайтириш учун, кўпинча, вакуумда ҳайдалади. Таркибида антрацен, фенантрен, карбазол ва кўп ядроли углеводородлар бўлади.

Тошкўмир смоласи ҳайдалгандан сўнг қуюқ масса — пек ҳосил қилади. У пакетлар тайёрлаш, материалларга (масалан, қоғозларга) шимдириш учун ишлатилади.

Тошкўмир смоласининг фракцияларидан пиридинлар фракцион ректификация ва кристаллизация усуллари ёрдамида ажратиб олинади. Қуруқ ҳайдаш йўли билан олинадиган ароматик углеводородларнинг миқдори кўмирга нисбатан 1% ни ташкил этади.

Ароматик углеводородлар берувчи кокс-химия саноатининг ресурслари тез ривожланаётган синтетик материаллар эҳтиёжларини таъминлай олмайди. Бундан ташқари, нефть углеводородларини қайта ишлаш асталик билан бирикмаларга олиш усули (крекинг процессларини мақбул томонга йўналтиришга имкон беради) тошкўмирни қуруқ ҳайдашга эса бундай имкониятлар кам.

Баъзи конларда (Уралдаги Чусовск шаҳарчаси) нефть таркибида 60% га яқин турли ароматик углеводородлар бор, аммо СССРнинг асосий нефть конларида нефтда ароматик углеводородлар жуда камдир. Шунинг учун ароматик углеводород олиш учун уларни химиявий қайта ишлаш керак.

Ароматик углеводородлар нефть ёки нефтнинг айрим фракцияларидан пиролиз усулида, яъни юқори температурада (700°С ва ундан юқори температурада) қиздириш йўли билан олиниши мумкин. Бу усулни биринчи марта ўтган асрнинг 70-йилларида инж. А. А. Летний амалда татбиқ этди. У бензин, керосин ва ароматик углеводородлар олинадиган завод қурган. Ҳозирги вақтда нефть маҳсулотларининг пиролизи этилен ва пропилен олиш учун саноатда кенг кўламда амалга оширилмоқда. Бу процесда ҳосил бўладиган қўшимча суюқ маҳсулотлардан ароматик углеводородлар олиш учун қўшимча манба бўлиб хизмат қилади. Термик крекинг процессида ҳам озроқ миқдорда бензол ва унинг гомологлари ҳосил бўлади.

Биринчи марта Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский ва бошқалар нефтни каталитик қайта ишлаш процесси нефть маҳсулотларидан ароматик углеводородларни олишнинг асосий усулидир.

Ишлатиладиган хом ашё ва олиниши керак бўлган маҳсулотларга қараб процесс турли шароитда ва турли катализаторлар иштирокида олиб борилади. Кўпинча, каталитик сифатида алюмосиликагель оксидига қўшилган платина ишлатилади. Шунинг учун процесс платформинг деб аталади. Процесс 450—500°С температура ва 20—30 атм босимда олиб борилади.

тида ҳосил бўладиган тошкўмир смоласи ва кокс газидан. Химия саноатининг тез ўсиши, шунингдек, нефтни қайта ишлаш саноатининг тараққиёти натижасида ароматик углеводородлар кейинги йилларда нефтни қайта ишлаш маҳсулотларидан тобора кўп миқдорда олинмоқда.

Кокс-химия заводларида металлургия кокси олиш мақсадида тошкўмир қуруқ ҳайдалади. Бу процессда бир вақтнинг ўзида кокс гази, тошкўмир смоласи, аммиакли сув ва кокс ҳосил бўлади. Коксланш вақтида тошкўмирнинг массасига нисбатан 3—6% миқдорда тошкўмир смоласи чиқади. Унинг таркибида турли хил ароматик углеводородлар бўлади.

Тошкўмир смоласи таркибида бензол 0,05—0,1% атрофида бўлади. Бензолнинг асосий қисми кокс газидан. Тошкўмир смоласининг юқори температурада қайнайдиган фракциялари (оғир мой) ёрдамида абсорбциялаш йўли билан ажратиб олинади. Тозаланмаган кокс газининг ҳар куб метрида 25—35 грамм ароматик углеводородлар аралашмаси бўлиб, бу аралашма 70—80% бензол, 16—20% толуол, 5% ксилоллар ва 2% бошқа бирикмалардан иборат бўлади.

Қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлган кокс газини аввал тошкўмир смоласидан ажратиш учун бир неча соатларда, сўнгра аммиакнинг ютилиб қолиши учун тетасуздан сув тушиб турадиган скруббералардан ўтказилади. Смола ва аммиакдан тозаланган газдан ароматик углеводородларни ажратиб олиш учун газ абсорберларга юборилади. Абсорбцияланган ароматик углеводородлар ҳайдаш йўли билан мойдан ажратилади, сўнгра сульфат кислота таъсир эттириб ёки босим остида гидрогенлаш (олтингугуртли ва тўйинмаган бирикмалардан тозалаш учун) йўли билан тозаланади. Олинган ифлос бензолдан индивидуал углеводородлар дистиллаш йўли билан ажратиб олинади.

Тошкўмир смоласи ҳайдаш йўли билан, одатда, қуйидаги фракцияларга ажратилади:

1) 170°С гача қиздирилганда қайнайдиган *енгил мой*: таркибида бензол ва унинг гомологлари бўлади. Бу фракциянинг миқдори смола массасининг 3% идан ошмайди.

2) 170°С дан 230°С гача температура оралиғида қайнайдиган *ўрта мой*. Таркибида фенол, нафталин ва пиридин асослари бўлади.

3) 230°С билан 270°С оралиғида қайнайдиган *оғир мой*. Таркибида крезоллар, ксиленоллар, хинолин, кўп ядроли углеводородлар, глушитдек, озроқ миқдорда фенол, нафталин, антрацен бўлади.

4) *Антрацен мойи*, 270—340°С оралиғида қайнайди. Қайнаш температурасини пасайтириш учун, кўпинча, вакуумда ҳайдалади. Таркибида антрацен, фенантрен, карбазол ва кўп ядроли углеводородлар бўлади.

Тошкўмир смоласи ҳайдалгандан сўнг қуюқ масса — қорамой қолади. У лаклар тайёрлаш, материалларга (ёғочларга, тахталарга) шимдириш учун ишлатилади.

Тошкўмир смоласининг фракцияларидан индивидуал бирикмалар ректификация ва кристаллизация усуллари ёрдамида ажратиб олинади. Қуруқ ҳайдаш йўли билан олинадиган ароматик углеводородларнинг миқдори кўмирга нисбатан ўртача 1% ни ташкил этади.

Ароматик углеводородлар берувчи кокс-химия саноатининг ресурслари тез ривожланаётган синтетик материаллар саноатини таъминлай олмайди. Бундан ташқари, нефть углеводородларини қайта ишлаш натижасида бириккмаларни олиш учун саноат процессларини маълум томонга йўналтиришга имкон беради, тошкўмирни қуруқ ҳайдашда эса бундай имкониятлар кам.

Баъзи конларда (Уралдаги Чусовск шаҳарчаси) чиқадиган нефть таркибида 60% га яқин турли ароматик углеводородлар бор, аммо СССРнинг асосий нефть конларидан олинадиган нефтда ароматик углеводородлар жуда камдир, бу нефтлардан ароматик углеводород олиш учун уларни махсус қайта ишлаш керак.

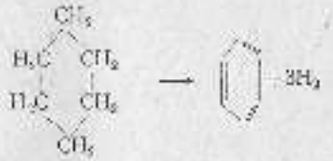
Ароматик углеводородлар нефть ёки нефтнинг айрим фракцияларидан пиролиз усулида, яъни юқори температурада (700°С ва ундан юқори температурада) қиздириш йўли билан олиниши мумкин. Бу усулни биринчи марта ўтган асрнинг 70-йилларида инж. А. А. Летний амалда татбиқ этди. У Боку шаҳрида нефтнинг оғир қисмларини қайта ишлаб, бензин, керосин ва ароматик углеводородлар олишадиган завод қурган. Қизиғи шундаки нефть маҳсулотларининг пиролизи этилен ва пропилен олиш учун саноатда кенг кўламда амалга оширилмоқда; бу процессда ҳосил бўладиган қўшимча суюқ маҳсулотлар ароматик углеводородлар олиш учун қўшимча манба бўлиб олади. Каталитик крекинг процессида ҳам озроқ миқдорда бензол ва унинг гомологлари ҳосил бўлади.

Биринчи марта Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский ва бошқа совет олимлари ишлаб чиққан нефтни каталитик қайта ишлаш процесси нефть маҳсулотларидан ароматик углеводородлар олишнинг асосий усулидир.

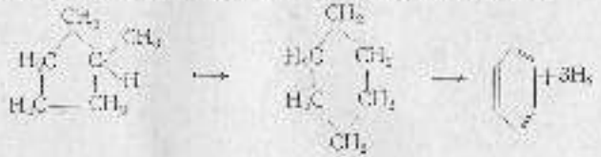
Ишлатиладиган хом ашё ва олиниши керак бўлган маҳсулотларга қараб процесс турли шароитда ва турли катализаторлар иштирокида олиб борилади. Кўпинча, катализатор сифатида алюмосиликатга чўктирилган платина ишлатилади, шунинг учун процесс *платформинг* деб аталади. Платформинг одатда, 500°С температура ва 20—30 атм босимда олиб борилади.

Олинган хом ашё таркибидаги нафтен ва парафин углеводородлар мураккаб химиявий ўзгаришлар натижасида ароматик углеводородларга айланади.

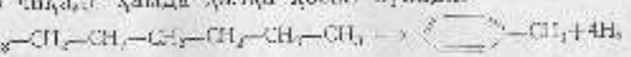
Нафтен углеводородлари ёки тўғридан-тўғри дегидрогенланади:



ёки ўз халқасини кенгайтириб дегидрогенланади:



Парафин углеводородлар дегидроциклланади, яъни водород ажралиб чиқади ҳамда халқа ҳосил бўлади:



Одатда, реакция маҳсулотларида 50% гача ароматик углеводородлар бўлади. Уларни парафин ҳамда бошқа углеводородлардан ажратувчилар ёрдамида экстракция қилиб ажратилади ва ҳайдаш йўли билан тозаланади.

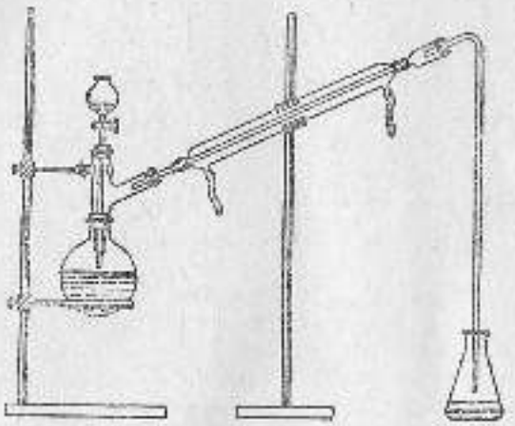
Нефть маҳсулотларини саноат миқёсида каталитик ароматизациялаш процесси биринчи марта бензинларнинг сифатини яхшилаш мақсадида амалга оширилган бўлиб, у ҳозирги вақтда жуда кенг тарқалгандир. Мотор ёқилғисининг сифатини яхшилашда бу процессининг аҳамияти қуйидаги мисолдан яққол кўринади: гидролизинг октан сони 120, яъни молекуласида гидроксил углерод атоми бор 2-метилгексаннинг октан сони (43) дан деярли 3 марта кўп.

Ҳозирги вақтда каталитик ароматизация процесслари бензол ва бошқа ароматик углеводородлар олишда жуда кенг қўлланилмоқда.

Бензол ва унинг гомологларининг галоидли ҳосилалари.

215. Бензол углеводородлари галоидли ҳосилаларининг олиниши. Бензол углеводородларининг хлорли ёки бромли ҳосилалари, одатда, углеводородларга бевосита хлор ёки бром таъсир эттириб олинади. Бензол катализаторлар иштирокида хлор ёки бром билан осон реакцияга киришади. Реакция учун тегишли шароит ва катализаторлар танлаб, бензол ҳалқаси билан боғланган водород атомларининг ҳаммасини галоидга алмаштириш мумкин.

Бу реакция лабораторияда бромбензол олиш учун ишлатиладиган асбоб тасвирланган. Реакция олиб бориш учун колбага озроқ темир қириндилари солинади. Сўнгра устига бензол қуйиб



67- расм. Бромбензол олиш учун ишлатиладиган асбоб.

аралаштириб турган ҳолда аста-секин бром ҳўлланади. Дастлаб бром оз миқдорда қўшилади. Водород бромид ажралиб чиқа бошлагандан сўнг, қўшилаётган бромнинг миқдори оширилади. Бромни шундай тезликда қўшиш керакки, бунда реакция шиддатлик кетмасин. Бу реакцияда ҳосил бўладиган темир бромид $FeBr_3$ катализатор роли ўйнайди.

Ароматик бирикмага йодни тўғридан-тўғри киритиш жуда қийинчилик туғдиради, чунки реакция натижасида ҳосил бўлаётган водород йодид йодбензолни қисман қайтаради:

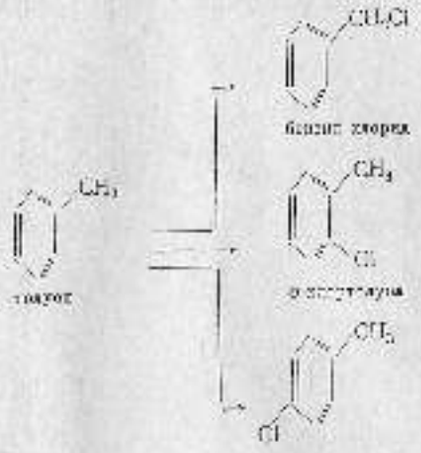
$$C_6H_6+I_2 \rightleftarrows HI+C_6H_5I$$

Бевосита йодбензол олиш учун оғзи кавшарланган пайда бензол, йод ва йодат кислота аралаштирилиб қиздириш керак; йодат кислота водород йодидни оксидлаб, эркин йодга айлантиради.

Бензол гомологлари бензолга нисбатан осон хлорланади ва бромланади. Бунда галоид ёки ён занжиридаги, ёхуд бензол ҳалқасидаги водороднинг ўрнини олиши мумкин. Масалан, то-

луолнинг ён занжирига хлор қўшилса, *бензил хлорид* $C_6H_5CH_2Cl$ ($C_6H_5CH_2$— бензил радикали) ҳосил бўлади.

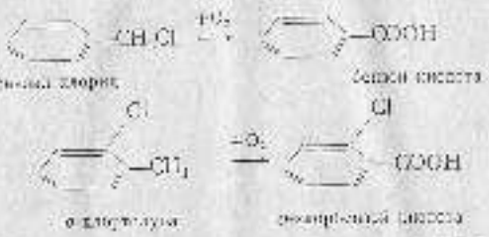
Агар хлор ядро билан боғланган водороднинг ўрнини олса, *хлортолуол* ҳосил бўлади (орто- ва *пара*-изомерларининг аралашмаси):



1886 йилда Ф. Ф. Бейльштейн кўрсатганидек, толуол паст температурада катализатор (I_2) иштирокида хлорланса, ядродаги водород хлорга алмашинади, юқори температурада эса хлор ён занжирдаги водород ўрнини олади.

Агар углеводородга қўёш нури остида галоид таъсир эттирилса, галоид фақат ён занжирдаги водород ўрнини олади.

Текширилаётган ҳолдаги оксидланиш луғи бензил галоидларининг қолдиғини аниқлаш мумкин. Масалан, бензил хлорид оксидланганда бензой кислота, хлортолуол эса хлорбензой кислота ҳосил қилади.



216. Бензол углеводородлари галоидли ҳосилаларининг хоссалари. Бензол углеводородларининг галоидли ҳосилалари суюқ ёки қаттиқ моддалардир (17-жадвал).

17-жадвал

Бензол углеводородлари галоидли баъзи ҳосилаларининг физик хоссалари

Номи	Формула	Суюқланиш температураси (қ. т.), °С	Қайнаш температураси, °С
Хлорбензол	C_6H_5Cl	—45	132
Бромбензол	C_6H_5Br	—30,8	156,2
Йодбензол	C_6H_5I	—31,4	188,7
Бензил хлорид	$C_6H_5CH_2Cl$	—39	179
Бензил бромид	$C_6H_5CH_2Br$	—3,9	198
Бензалдегид хлорид	$C_6H_5CHCl_2$	—17,4	205,3
Бензотрихлорид	$C_6H_5CCl_3$	—4,8	220
о-Хлортолуол	$C_6H_4(CH_3)Cl$	—16,5	159,2
Гексахлорбензол	C_6Cl_6	+229	326

Ён занжирдаги α-углерод атомида галоид бор моддалар ўта фаол бўлади. Уларнинг баъзилари, масалан, *бензил бромид* $C_6H_5CH_2Br$ 1914—1918 йилларда биринчи жаҳон урушида кўзга ёш оқизадиган модда сифатида ишлатилган эди.

Ён занжирдаги α-углерод атомининг галоиди жуда актив бўлиб, осонлик билан гидроксил, цианид ва бошқа группаларга алмашинади, яъни алифатик қаторлар галоидли ҳосилаларига ўхшайди. Масалан, бензил хлоридга ўювчи натрий таъсир эттирилса, бензил спирт ҳосил бўлади:



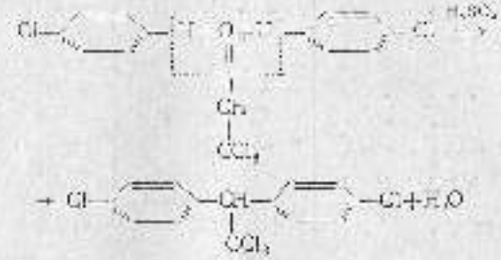
Ядросида галоид бор бирикмалар саломга нуқбўё ҳидли бўлади. Бу бирикмаларда галоид ядро билан жуда мустаҳкам боғланган. Бундай галоид жуда пассив бўлиб, фақат мақсус шароитлардагина бошқа группаларга алмашинади. Масалан, хлорбензол мақсус шароитда хлор 300—350°С да мис нитратида ишқорий натрий билан қиздирилганда гидроксил группага алмашинади. Бу жиҳатдан галоидлар углерод атоми билан бевосита боғланган галоидли моддалар қўшбоғ ёнидаги углеводород қолдиғида галоид бор қўшилмаган углеводородларнинг ҳосилаларига (уларда ҳам галоид жуда пассив) ўхшайди.

217. Бензол углеводородлари галоидли ҳосилаларининг баъзи вакиллари. *Хлорбензол* +132°С да қайнайдиган суюқлик; у кўп миқдорда пайдо бўлади ва турли органик бирикмалар синтези қилишда оралиқ маҳсулот сифатида ишлатилади, масалан, уп-

дан фенол ва дихлордифенилтрихлорметилметан — сульфидлар қора бўёқ синтез қилишда фойдаланиладиган оралиқ маҳсулот олинади.

Зараркунандаларга қарши курашда ДДТ препарати, яъни п, п'-дихлордифенилтрихлорметилметан кенг кўламда инсектицид[1] сифатида ишлатилмоқда.

ДДТ олиш учун хлорбензол концентрланган ёки тутовчи сульфат кислота иштирокида хлораль билан конденсатланади:



У оқ кристалл моддадир.

Гексахлорциклогексан $C_6H_6Cl_6$ («гексахлоран» ёки «ббб») ҳам кучли инсектициддир. Уни қуёш нури ёки симоб лампаси ёруғида бензолга хлор бириктириб олишади:

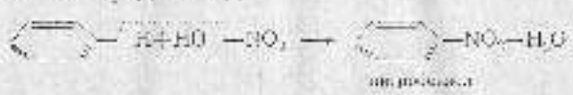
$$C_6H_6+3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

НИТРОБИРИКМАЛАР ВА СУЛЬФОКИСЛОТАЛАР

218. **Нитролаш.** Нитрат кислота таъсирида осонлик билан нитробирикмалар ҳосил қилиш ароматик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятидир.

Тўйинган углеводородлар жуда қийинлик билан нитролланади, ароматик углеводородлар эса концентрланган нитрат кислота ёки, кўпинча, концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси таъсирида осон нитролланади. Сульфат кислота реакцияда ҳосил бўлаётган сувни боғлаш учун хизмат қилади.

Бензол билан нитрат кислота орасидаги реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



нитробензол

Тенгламадан кўриниб турибдики, бензол ҳалқасидаги водород атоми, нитрат кислота молекуласидан — гидроксил группа ажралиб чиқади.

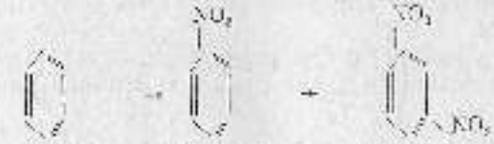
[1] Латинча — ҳашоротларни ўлдирувчи деган сўзлар.

Реакция натижасида нитробензол ҳосил бўлади; нитробензолда бензол ядросининг углерод атоми билан боғланган NO_2 группа нитро группа деб аталади. Бу реакцияни 1834 йилда Митчерлих кашф этган.

Бошқа ароматик бирикмалар: углеводородлар, фенолар, кислоталар ва ҳосилалар ҳам худди шундай нитролланади.

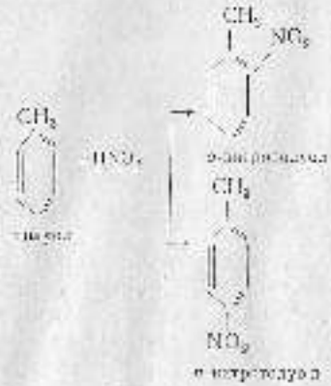
Маълум шароитларда бензол ядросига битта эмас, балки икки ва уч нитрогруппани ҳам киритиш мумкин.

Реакция бир неча босқичда боради: аввал нитробензол, ундан эса динитробензол ҳосил бўлади:



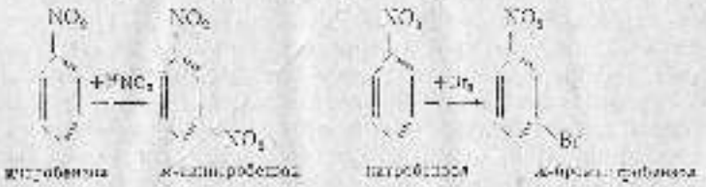
бензол нитробензол м-динитробензол

219. **Ўринбосарларнинг йўналтирувчи таъсири.** Толуол нитрланганда изомер мононитробирикмалар *о-* ва *п*-нитротолуоллар ҳосил бўлади:



толуол о-нитротолуол п-нитротолуол

Нитробензол нитрланганда асосан м-динитробензол, бромланганда эса м-бромнитробензол ҳосил бўлади:



нитробензол м-динитробензол нитробензол м-бромнитробензол

Бу мисоллар шуни кўрсатадики, биринчи алмашинган группанинг табиатига қараб, иккинчи алмашинаётган группа биринчисига нисбатан турлича ҳолатни эгаллайди: ядродаги группалар иккинчи ўринбосарни маълум жойга йўналтиради (оркентациялайди).

Ўринбосарларнинг икки тури бор. *Биринчи тур ўринбосарлар иккинчи группани орто- ва пара-ҳолатга йўналтиради* ва, одатда, иккала изомер ҳосил бўлади. Бунда мета-изомер бутунлай ҳосил бўлмайди ёки жуда оз миқдорда ҳосил бўлади. *Иккинчи тур ўринбосарлар иккинчи группани фақат ёки асосан, мета-ҳолатга йўналтиради.*

Биринчи тур ўринбосарлар (ёки оркентантлар) қуйидагилардир (таъсир кучининг камайиб бориш тартибида жойлаштирилган):

$$-OH, -NH_2, Cl, Br, J, -CH_3 \text{ ва бошқа алкиллар.}$$

Иккинчи тур ўринбосарларга қуйидаги группалар киради:

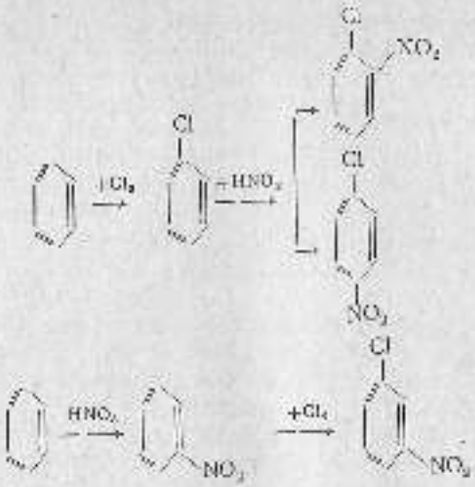
$$-NO_2, \quad -SO_3H, \quad -C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}, \quad -C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}, \quad -C\equiv N$$

Иккинчи тур ўринбосарларнинг кўпчилигида қўш ёки уч боғ бўлади.

Орто-, мета-, пара-изомерларнинг турли миқдорда ҳосил бўлишига сабаб шуки, ўзаро рақобатлашувчи учта реакция — орто-, мета- ва пара-алмашиниш реакциялари бир вақтда, аммо турли тезлик билан боради.

Бензол ҳалқасидаги алмашиниш қоидалари катта аҳамиятга эга, чунки уларни билиш реакциянинг қандай боришини олдиндан айтиш ва бирор модда синтез қилиш учун тўғри йўл танлашга имкон беради. Ўринбосарларнинг йўналтирувчи таъсирини кўрсатувчи мисол сифатида нитрохлорбензол турли изомерларининг ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин. Хлорбензолнинг нитро ҳосиласини икки усулда: дастлаб бензолни хлорлаб, сўнгра уни нитролаш ёки аввал бензолни нитролаб, сўнгра нитробензолни хлорлаш йўли билан олиш мумкин.

Хлор биринчи тур ўринбосарлар, шунинг учун хлорбензол нитролланганда *о-* ва *п-*нитрохлорбензоллар ҳосил бўлади. Аксинча, нитрогруппа иккинчи тур ўринбосарлар жумласига киради, шунинг учун нитробензол хлорланганда *м-*нитрохлорбензол ҳосил бўлади. Шундай қилиб, реакциянинг олиб бориш тартибини ўзгартириш йўли билан нитрохлорбензолнинг учала изомерини ҳосил қилиш мумкин:



Аввал алмашинган группалар иккинчи ўринбосарнинг йўналтирибгина қолмай, балки бензол ҳалқаси билан боғланган водород атомларининг активлигига ҳам таъсир этади. Иккинчи тур ўринбосарлар бу атомларнинг активлигини камайтиради. Биринчи тур ўринбосарлар эса кучайтиради. Масалан, бензолнинг гомологлари (толуол, ксилол) бензолга нисбатан осон нитролланади.

Электрон тушунчалар нуқтаи назаридан оркентация қоидалари. σ-боғларнинг электрон булути жуда ҳаракатлана эканлиги юқорида айтиб ўтилган эди (386-бет); шу сабабли бензолнинг C_6H_6 водородлари алмаштирилмаган бўлсагина ҳамма атомларнинг электрон зичлиги бир хил бўлади. Ўринбосарлар (масалан, Cl, OH, NO_2) киритилганда шу ўринбосарнинг қайси турга мансублигига қараб, электрон зичлиги қайта тақсимланади.

Алмашувчи группаларни шартли равишда қуйидагича белгилайлик:

А — бензол ҳалқаси билан бевосита боғланган атом;

В — алмашинаётган группанинг бошқа атомлари[1].

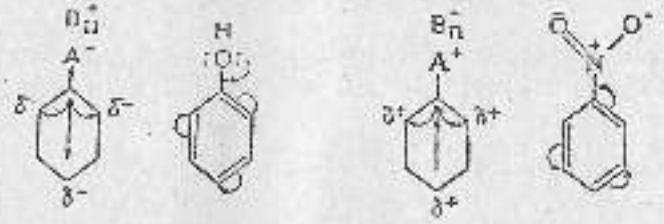
Биринчи тур ўринбосарлар $\overset{\delta(+)}{A}\overset{\delta(-)}{B}$ (—OH, $—NH_2$, —Cl, —Br, —J, $—CH_3$) шу билан характерланадики, уларда, одатда, бензол ядроси билан боғланган А атоми B_n атомига (ёки атомлар группасига) нисбатан кўпроқ электроманфийдир.

Бу атомларнинг (А) эркин (умумлашмаган) электронлар жуфти бензол ҳалқасидаги орто- ва пара-ҳолатларнинг электрол

[1] Бир атомли ўринбосарларда $B=0$.

электронлар оширади. Эгри чизиқлар электрон сильжишининг йўналишини ва бензол ядросидаги электрон зичлиги ошайтган углерод атомларини кўрсатади (62-расм).

Иккинчи тур ўринбосарлар—$\overset{\cdot\cdot}{A}$ $\overset{\cdot\cdot}{A}_n$ (—CO_2H, —SO_3H, —NO_2) шу билан характерланадики, уларда, одатда, бензол ядроси билан бевосита А атоми U_2 атомига (ёки атомлар группасига) нисбатан кўпроқ электроманфий бўлади. Иккинчи тур ўринбосарлар электрон булутини ўзига тортиб бензол ҳалқасидаги



62-расм. Биринчи тур ўринбосарлар таъсирида бензол молекуласида электрон зичлигининг сакланиш схемаси.

63-расм. Иккинчи тур ўринбосарлар таъсирида бензол молекуласида электрон зичлигининг сакланиш схемаси.

электрон зичлигини камайтиради: бунда айниқса орто- ва пара-ҳолатларнинг электрон зичлиги камаяди (63-расм). Шунинг учун мета-ҳолатдаги атомларнинг электрон зичлиги орто- ва пара-ҳолатлардаги атомларникига нисбатан кўпроқ бўлиб қолади.

Ароматик бирикмаларнинг энг муҳим ўрин олиш реакциялари, масалан, галоидланиш, нитролаш, сульфолаш реакциялари; Фридель-Крафте реакцияси ва бошқа реакциялар электрофиль[1] ўрин олиш реакцияларига киради; аниқ киритилган группалар[2] $\overset{+}{I}Cl(Cl)$, $NO_2(OH)$; $SO_3H(OH)$; $\overset{+}{C}H_2CO(Cl)$ электроманфий бўлиб, барчаси деярли, электрон зичлиги кўп бўлган атомларга томон йўналади. 63-расмда кўрганимиздек, бензол ядросида биринчи тур ўринбосар мавжуд бўлса, орто- ва пара-ҳолатларнинг электрон зичлиги ошади, иккинчи тур ўринбосарларда (63-расм) мета-ҳолатнинг электрон зичлиги кўпроқ бўлади. Бундан электрофиль ўринбосарлар учун ориентация қоидалари келиб чиқади:

1. *Киритилган ўринбосарнинг ўрни ориентантнинг* (ядродаги атом ёки группанинг) *табиатига боғлиқ бўлиб, киритилган группа*

[1] Грекча «филео»—севаман деган маънони билдиради.

[2] Ўрин олиш реакциясида молекуланинг ажралиб кетадиган қисми кенг ҳавога олинган.

нимага (улар электрофиль ўринбосар бўлишга учун хусбат зарядлидир) *табиатига боғлиқ эмас.*

2. *Биринчи группа ориентантлари бензол ядросининг электрон зичлигини ошириш билан бирга, унинг реакцияга киришиш қобилиятини ҳам кучайтиради ва ўринбосарларни орто- ҳамда пара-ҳолатларга йўналтиради.* Ҳақиқатан ҳам толуол, фенол ва анилин бензолга нисбатан осон сульфоланади, нитроланади ҳамда галоидланади. Бу реакцияларда, асосан, орто- ва пара-изомерлар ҳосил бўлади.

3. *Иккинчи группа ориентантлари бензолнинг электрон булутини ўзига тортиб, бензол ядросининг реакцияга киришишини камайтиради; улар иштирокида бошқа группа, асосан, мета-ҳолатга киради.* Бензалнинг нитробензол, бензолсульфокислота, бензой кислота каби ҳосилаларга алмашиш таъсирга бензолга (айниқса фенол, анилинга) нисбатан анча барқарордир; электрофиль ўринбосарлар билан бўлган реакцияларда, асосан, мета-изомер ҳосил бўлади.

Шуни айтиб ўтиш керакки, бу қоидалар доимо тўғри бўлиб чиқмайди. Кўпчилик реакцияларда асосий маҳсулотлар билан бирга (ҳеч бўлмаганда изчил) кам миқдорда бўлса ҳам бошқа изомерлар ҳосил бўлади. Ўринбосарларнинг ориентацион таъсири 18-жадвалда кўрсатилган.

18-жадвал

Ўринбосарларнинг йўналтирувчи таъсири[1]

Бензол ядросидаги ўринбосар (Х)	Киритилаётган ўринбосарнинг ўрни			
	Cl	Br	SO_3H	NO_2
OH	4,2	4,2	2,4, (6)	2, 4
NH_2	4,(2)	—	2,4	2, (3), (5)
CH_3	4,2	4,2	2,4, (6)	2, 4, (6)
SO_3H	—	3	3, (4)	3, (2), (4)
NO_2	3	3	3, (2), (4)	3, (5), (1)
COOH	3, 2, (4)	3	3, (4)	3, 2, (4)

Ҳосил бўладиган изомерларнинг нисбий миқдори реакциянинг шароитига (температура, реакцион аралашмадаги реагентларнинг концентрацияси ва бошқаларга) ҳам боғлиқдир.

220. **Нитробирикмаларнинг хоссалари.** Ароматик қатор нитробирикмалари, кўпинча, сариқ кристалл моддалардир. Уларнинг баъзи хоссалари 19-жадвалда келтирилган.

[1] Қавсда кўрсатилган сонлар шу изомернинг жуда кам миқдорда ҳосил бўлишини билдиради.

19- жадвал

Ароматик нитробирикмаларнинг физик хоссалари

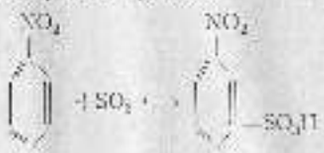
Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	+5,7	210,9
м-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	+89,8	302
о-Нитротолуол	$CH_3C_6H_4NO_2$	−3,2	222,3
п-Нитротолуол	$CH_3C_6H_4NO_2$	+51,6	238
м-Нитротолуол	$CH_3C_6H_4NO_2$	+15,5	232,6
2,4-Динитротолуол	$CH_3C_6H_3(NO_2)_2$	+69,6	300
2,4,6-Тринитротолуол	$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	+80,1	—

Ароматик нитробирикмаларнинг қуйидаги асосий химиявий хоссаларини кўрсатиб ўтамиз:

1. Нитробирикмалар қайтарилиб бирламчи аминларга айланади:

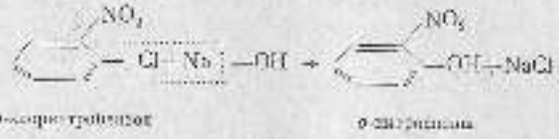
$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

2. Нитробирикмалар молекуласида нитрогруппага нисбатан мета-ҳолатдаги водород атоми алмашинади. Масалан, нитробензолга тутовчи сульфат кислота таъсир эттирилса, *м*-нитробензолсульфокислота ҳосил бўлади:



Лекин бу ерда реакция углеводородлардагига нисбатан қийинроқ боради, чунки *нитрогруппа бензол ядросидаги водород атомларини пассивлаштиради*. Масалан, нитробензол $C_6H_5NO_2$ бензолни нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси билан чайқатилганда ҳосил бўлади. Динитробензол олиш учун қиздириш ва тутовчи нитрат кислота ишлатиш талаб қилинади. Бензол молекуласига учинчи нитрогруппани киритиш эса жуда қийиндир.

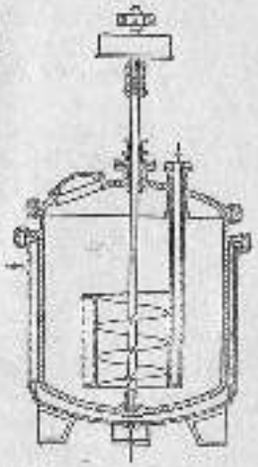
3. Бензол ядросидаги водород билан боғланган галоид атоми пассив бўлиб, бошқа группага жуда қийинлик билан алмашинади. А. Н. Энгельгардт ва П. А. Лачинов (1870 йил) биринчи бўлиб шуни кўрсатдиларки, агар галоидга нисбатан орто- ёки пара-ҳолатга нитрогруппа киритилса, галоид ҳаракатчан (актив) бўлиб қолади. Масалан, *о*- ва *п*-нитрохлорбензолларда хлор 100°С да ўювчи натрий билан қиздирилганда гидроксилга алмашинади:



о-нитрохлорбензол — *о*-нитрофенол

4. Фенол ёки карбон кислота молекуласига киритилган нитрогруппа ушбу моддаларнинг кислоталик хоссаларини оширади. Масалан, *о*-нитробензой кислотанинг диссоциланиш константаси бензой кислотанинг диссоциланиш константасидан минг марта катта.

Шундай қилиб, нитрогруппа киритиш моддаларнинг реакция қобилиятига кучли таъсир этади: нитрогруппа бензол ҳалқаси билан боғланган водород атомлари ва ўринбосарларнинг хоссаларини янча ўзгартиради. Иккинчи тур ўринбосар бўлган нитрогруппа электронларни ўзига тортиб, бензол ядросидаги электронлар зичлигини камайтиришга эга бўлак, юқоридагилар тушунарли бўлиб қолади.



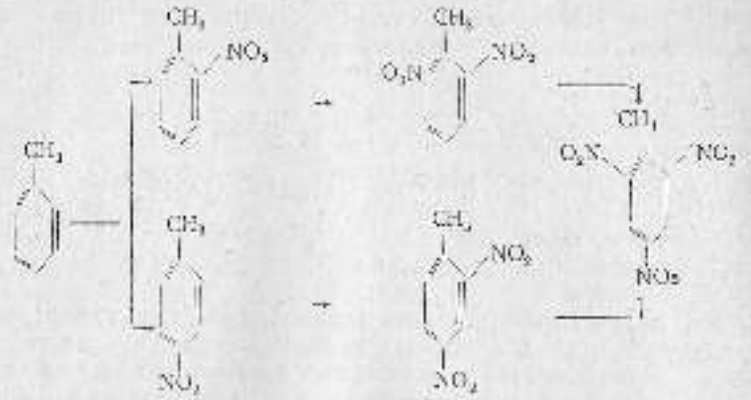
64- расм. Нитратор (ярими).

221. Нитробирикмаларнинг айрим вакиллари. *Нитробензол* $C_6H_5NO_2$ сариқ суюқлик; 20°С даги зичлиги 1.203 *г/см*³ га тенг; аччиқ бодом ҳидини эслатувчи ҳидга эга. Нитробензол айниқса буғ ҳолида жуда заҳарли. Нитробензол жуда кўп углеродда тайёрланади ва ундан асосан, анилин олинади (453-бетга қаранг).

Нитрослаш нитратор деб аталадиган катта чўян қозонларда олиб борилади (64-расм). Нитраторнинг ичида аралаштиргич бор. Реакцияга киришаётган аралашма ички совитгич ёрдамида совитилади.

Шунингдек, нитраторни кўп девори орасида оқаётган сув ёрдамида ҳам совитиш мумкин.

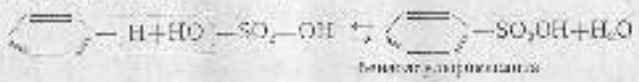
Тринитротолуол, тротил, тол ёки ТНТ, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$ толуолни нитролаб оладилар. Дастлаб, *о*- ва *п*-нитротолуол, кейин динитротолуол ва, ниҳоят, тринитротолуол ҳосил бўлади:



Тротил сариқ игнасимон модда бўлиб, 80,1°С да суюқланади. У кучли портлаш хоссасига эга, шунинг учун ўқ-дорилар тайёрлашда ишлатилади. Тротил 1863 йилда кашф этилган бўлса ҳам, у портловчи модда сифатида 1905 йилдан бошлаб ишлатила бошланди.

222. **Сульфолаш, сульфокислоталар.** Нитролаш каби, концентрланган сульфат кислота билан ўзаро таъсир эттириш ҳам ароматик бирикмаларга хос реакциядир.

Бензол билан сульфат кислота орасидаги реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



бензолсульфокислота

Тенгламадан кўриниб турибдики, бензол ядросидан водороднинг битта атоми, сульфат кислота молекуласидан эса сув қолдиғи ажралиб чиқади. Углерод ва олтингугурт атомларининг бўшаган валентликлари ўзаро бир-бирини тўйинтиради. Реакция натижасида бензолсульфокислота ҳосил бўлади; унда бензол ҳалқасидаги углерод атоми олтингугурт атоми билан боғланган.

Сульфат кислота таъсирида молекулага сульфогруппа киритиш *сульфолаш* деб аталади. Сульфолаш реакцияси қайтар реакциядир, шу сабабли мумкин қадар ҳамма бензолни реакцияга киритиш учун концентрланган сульфат кислотани ортиқча миқдорда олиш керак. Дисульфокислоталар олиш учун тутовчи сульфат кислота (эмсун) ишлатилади.

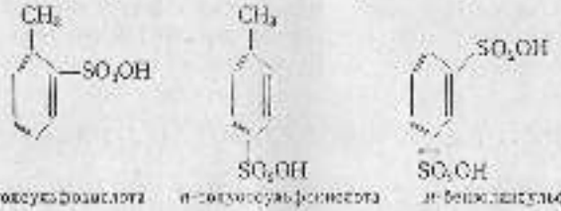
Техникада бензолни тўхтовсиз сульфолаш учун унинг оқими махсус сульфураторга солинган 100% ли сульфат кислота орқали ўтказилади. Ҳосил бўлаётган сув бут ҳолидаги ортиқча миқдор бензол билан учиб кетади.

Сульфокислоталар сувда осон эрийдиган рангсиз кристалл моддалардир. Карбон кислоталардан фарқли ўлароқ, сульфокислоталар кучли кислоталардир, чунки уларнинг тархибида бошқа кучли кислотанинг (сульфат) қолдиғи бор. Сульфокислоталарнинг натрийли тузлари, одатда, сувда яхши, ош тузининг тўйинган эритмасида эса ёмон эрийди.

Сульфолаш реакциясига фақат бензол эмас, балки бошқа ароматик бирикмалар — углеводородлар, кислоталар ҳам киришади. Масалан, толуол сульфолаганда *о*- ва *п*-толуолсульфокислота ҳосил бўлади.

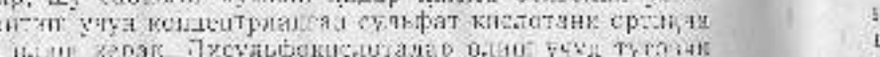
Оғирроқ шароитда сульфолаб (юқори температура, сульфат кислотани турли процентли олеум ҳолида олиб) бензол ҳалқасига бир эмас, балки икки ёки уч сульфогруппани киритиш мумкин.

Шу йўл билан, масалан, резорцин олишда ҳам ишлатиладиган *м*-бензолсульфокислота олиш мумкин (426-бетга қаранг).



о-толуолсульфокислота *п*-толуолсульфокислота *м*-бензолсульфокислота

Сульфолаш тамом бўлгандан сўнг реакцион массада, одатда, кўп миқдордаги сульфат кислота ортиб қолади. Сульфат кислотани сульфолаш маҳсулотларидан ажратиб олиш процесси техникада *оҳаклаш* деб аталади. Реакцион аралашма сув билан суюлтирилади, оҳак билан нейтралланади ва фильтрланади. Фильтрда кальций сульфат қолади, бензолсульфокислотанинг кальцийли тузи $(C_6H_5SO_3)_2Ca$ сувда яхши эриши сабабли фильтратга ўтиб кетади. Фильтратга сода қўшилади ва чўкмага тушган кальций карбонат яна фильтрланади:



бензолсульфокислотанинг натрийли тузи

Бензолсульфокислотанинг натрийли тузи эритган фильтрат қуритувчи бўлмаларда буғлатилади, бунда сув кристалл ҳолда ажралади.

Сульфокислоталарнинг ўзига хос хусусияти сульфогруппасини гидроксил, водород, нитро группаларига алмаштира олишидир. Масалан, сульфокислотанинг натрийли тузи ишқорлар билан қиздирилганда фенол ҳосил бўлади:



$$C_6H_5—ONa + SO_2 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5—OH + NaHSO_3$$
фенол

Ароматик қатордаги кўпгина оксибирикмаларни синтез қилишда шу реакциядан фойдаланилади.

Сульфокислоталарга ўта қиздирилган сув буғи таъсир эттирилса, сульфогруппа ажралиб чиқади ҳамда ароматик углеводород ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—\underset{\text{сульфобензол кислота}}{SO_2OH} + HO—H \rightarrow C_6H_6 + H_2SO_4$$

Ароматик углеводородларнинг сульфокислоталари кўпгина муҳим бирикмалар (фенол, ароматик кислоталар ва бошқалар) олишда катта аҳамиятга эга. Бундан ташқари, бирикмаларни сувда эрувчан қилиш учун ҳам молекулага сульфогруппа киритилади. Бензолсульфокислота ва толуолсульфокислота баъзи ҳолларда катализатор сифатида (масалан, этерификацияда) сульфат кислота ўрнида ишлатилади, чунки сульфат кислота кераксиз процессларнинг содир бўлишига олиб келади.

ФЕНОЛЛАР ВА АРОМАТИК СПИРТЛАР. ХИНОНЛАР

223. Феноллариинг тузилиши, олиниш усуллари ва хоссалари. Бкз юқорида таркибида бензол ядроси билан боғланган галоид атоми бор моддалар ва ён занжирда галоид бор бирикмалар орасидаги фарқни аниқлаб олган эдик. Худди шунингдек, гидроксили ядро билан боғланган ҳамда гидроксил ён занжирда бўлган моддалар орасида ҳам катта фарқ бор.

Гидроксили бензол ядросидаги углерод атоми билан боғланган бирикмалар оксибирикмалар ёки феноллар деб аталади. Энг оддий фенол — бензолнинг гидроксилли ҳосиласи — *фенол ёки карбол кислота* деб аталади:



Фенол қуйидаги усуллар ёрдамида:

1. Сульфокислота тузларига ишқорлар қўшиб қиздириш.

2. Диазоний тузларини маълум шароитда парчалаш (470-бетга қаранг).

3. Бензол углеводородларининг галоидли ҳосилаларига юқори температурада ишқорлар таъсир эттириб ўйди билан синтез қилинади.

Феноллар кучсиз кислота хоссаларига эга. Агар спиртлар фақат эркин металл таъсиридан алкоголятлар берса, феноллардаги гидроксилнинг водороди металл таъсиридагина эмас, балки ўювчи ишқорлар таъсирида ҳам ажралиб чиқади. Бунда ҳосил бўлган моддалар *феноллятлар* деб аталади.

$$C_6H_5OH + KOH \rightleftarrows C_6H_5OK + H_2O$$
калий
фенолят

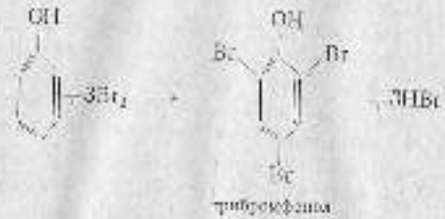
Феноллар сувда эримайди, феноллятлар эса эрийди; шу сабабли феноллярга ишқор таъсир эттирилса, улар эриб кетади. Сувда эримайдиган спиртлар эса ишқорларда ҳам эримайди. Аммо феноллар жуда кучсиз кислота хоссаларига эга ва феноллятлар суюлтирилган кислоталар таъсирида парчаланиб, эркин фенол ажратиб чиқаради:

$$C_6H_5OK + HCl \rightarrow C_6H_5OH + KCl$$

Ҳатто карбонат кислота ҳам феноляти парчалайди:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + C_6H_5OH$$

Фенил радикали ва гидроксил группа бир-бирига маълум даражада таъсир этади: фенил радикали таъсири остида гидроксил группа кислота хоссаларига эга бўлиб қолади. Фенол гидроксилининг кислота хоссалари айниқса мантий группалар, масалан, — NO_2 таъсирида жуда кучаяди. Нитрофеноллар (425-бетга қаранг) фенол ва унинг гомологларига нисбатан кучлирок кислоталар. Бошқа томондан, гидроксил группа таъсири остида бензол ядросидаги водород атомлари активлашади ва алмашиниш реакцияларига киришиш қобилияти ортади. Масалан, бензолдаги водородни бромга алмаштириш учун катализатор ишлатишга тўғри келади. Феноддаги бензол ядросининг водороди эса ҳатто бромли сув таъсирида ҳам бромга осон алмашинади:



трибромфенол

Бунда шуни айтиб ўтиш керакки, галоид атомлари кўпинча тўғри ориентант бўлган OH группага нисбатан пара- ва орто-ҳолатга киради.

Фенол бензолга нисбатан осон нитрланади ва сульфолана-ди. Олдинги реакциядаги каби, нитро ва сульфогруппалар OH-группага нисбатан орто- ва пара-ҳолатга киради. Масалан, фенолга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилса, *п*-нитрофенол ва *о*-нитрофенол аралашмаси ҳосил бўлади. Аралаш-

ишқор эритмаси билан ҳайдаш орқали *о*-нитрофенолни осон ажратиб олиш мумкин. Пара- изомер эса буғ билан ҳайдалмайди.

Фенолларнинг мураккаб эфирлари, масалан, $C_6H_5O-COCH_3$ маълум. Уларни олиш учун фенолларга кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари таъсир эттирилади:

$$C_6H_5O-\overset{\cdots}{H}+Cl-\overset{\cdots}{C}-CH_3 \rightarrow C_6H_5-O-CO-CH_3 + HCl$$

Фенолларнинг оддий эфирларини олиш учун ишқорий металл фенолятларига галоид алкиллар таъсир эттирилади:

$$CH_3-C_6H_4-ONa + ClCH_2-CH-CH_3 \rightarrow$$

м-крезолнинг натрий тузи — аллил хлорид

$$\rightarrow CH_3-C_6H_4-O-CH_2-CH-CH_3+NaCl$$

м-крезолнинг аллил эфири

Метил ва этил эфирлар олиш учун, одатда, диметил ва диэтилсульфат ишлатилади:

$$C_6H_5ONa+(CH_3O)_2SO_2 \rightarrow C_6H_5-O-CH_3+NaO-SO_2-OCH_3$$

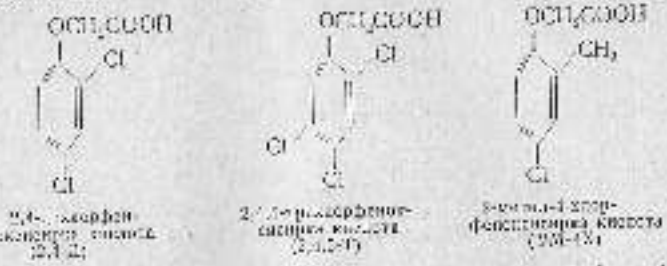
анизол — метилсульфат кислота тузи

Фенолларнинг гидроксил группасидаги қайди алмашинишга бирлан спиртларнинг гидроксилидан фарқ қилади.

Кўпчилик фенолларнинг эритмалари темир (III)-хлорид билан бинафша ёки ранг беради.

224. Фенол. Крезоллар. Фенол C_6H_5OH кристалл модда бўлиб, 43,3°С да суюқланади ва 182°С да қайнайди, у ҳавода оксидланиб, олдин сариқ, сўнгра қўнғир рангли бўлиб қолади. Фенол ўзига хос жуда ўткир ҳидли бўлиб, суюлса ёки эриса, сув билан 16°С да суюқланадиган кристаллогидрат $C_6H_5OH\cdot H_2O$ ҳосил қилади. Фенолга сув қўшилганда икки қатлам ҳосил бўлади: пастки қатлам — сувнинг фенолдаги эритмаси, юқори қатлам—фенолнинг сувдаги эритмаси. Температура кўтарилиши билан сувнинг фенолда эрувчанлиги ҳам, фенолнинг сувда эрувчанлиги ҳам ошиб боради ва 68°С да улар ўзаро ҳар қандай миқдорда эриб, битта суюқлик ҳосил қилади. Темир (III)-хлорид таъсирида фенол бинафша рангга бўяйди. Фенол толқувун, ёғоч ва торф смолаларида бор. Фенол толқувун смоласидан ишқорий эритма ёрдамида ажратиб олинади. Шунингдек, фенол синтетик усулда — бензолсульфокислотага қаттиқ ишқор таъсир эттириш ёки хлорбензолни қиздириб, сўнгра сувли натрий қўшиб қизд

Қуйидагилар амалий аҳамиятга эга:



2,4-Дихлорфеноксисирка кислота (2,4-Д)

2,4,5-Трихлорфеноксисирка кислота (2,4,5-Т)

4-хлор-2-метилфеноксисирка кислота (ХМК)

Бу моддаларнинг жуда кучсиз эритмалари (0,001% ли) ўсимликларнинг илдиз системасига, шунингдек, барглари таъсир этганда, илдиз тез ўсади ва дағижада, ўсимлик тез ривожланади.

Шу моддалар (2,4-Д ва бошқалар) ўсимлик қаламчаларининг илдиз олишини тезлатиш учун жуда фойдали билан қўлланилмоқда. Мевали ҳамда сабзавот ўсимликларининг гул тугунларига шу моддалардан сепилса, мева миқдори кўпаяди. Шу моддалар билан бирга меваларнинг пишиши (масалан, помидор) тезлашади ҳамда уруғи йўқ мевалар ҳосил бўлади. Агар бу моддаларнинг концентрланган эритмалари ишлатилса, ўсимлик тез ўсиш ўрнига ўсишдан тўхтайди, ҳатто ўсимликнинг ҳалок бўлиши кузатилади. Концентрациянинг ортишига айниқса икки паллали ўсимликлар (кўпчилик бошоқли ўсимлик) сезгир бўлиб, бир паллали ўсимликлар эса (дуккаклилар) бу моддаларга нисбатан барқарордирлар. Шундай қилиб, бу препаратларни гербицидлар сифатида ишлатиш мумкин, яъни улар ёрдамида бугдой, жавдар ва бошқа дуккакли ўсимликларни «кимёвий ўтоқ» қилиш мумкин. Бу моддалар экинларга гербицидлар самолётларидан сепилади. Моддаларнинг арзон ва ўсимликларга зарарли таъсир кўп куч талаб қилмаслиги сабабли, «кимёвий ўтоқ» ёввойи ўтларга қарши курашнинг кучли амалий усули бўлиб қолди.

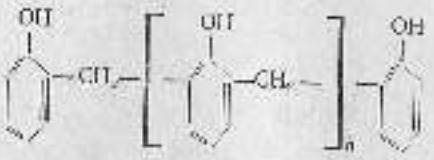
226. Фенол-формальдегид смолалар. Ўтган асрнинг 70-йилларида фенол кучсиз альдегид билан конденсатланиш реакциясига киритилиб, смолага ўхшаш моддалар ҳосил қилиш аниқланди. 1902 йилда, яъни ўттиз йил ўтгандан сўнг, амалий аҳамиятга эга бўлган биринчи сунъий смолалар пайдо бўлди.

Бу смолалар феноллар формалин билан кислоталар иштирокида қиздириш орқали борадиган поликонденсатланиш реакцияси ёрдамида олинган эди:

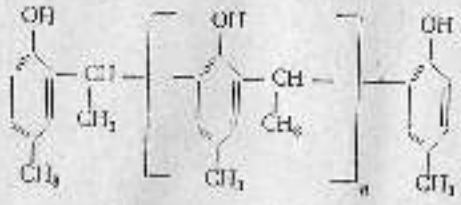
$$n\mathrm{CH_2O}+(n+1)\mathrm{C_6H_5OH}\rightarrow \mathrm{HO[C_6H_3(OH)CH_2]_nC_6H_4OH}+n\mathrm{H_2O}$$

(бу ерда $n=4, 5...8$). Бу смолалар спиртда яхши эрийди ва «новолак» номи билан аталмоқда. Ҳозирги вақтда феноллари альдегидлар билан қиздириш орқали турли хил смолалар олинади. Улардан баъзилари спиртда, бошқалари мойларда эрийди.

Фенол ва формальдегид асосида олинган новолакнинг тузилиш формуласи қуйидагича:



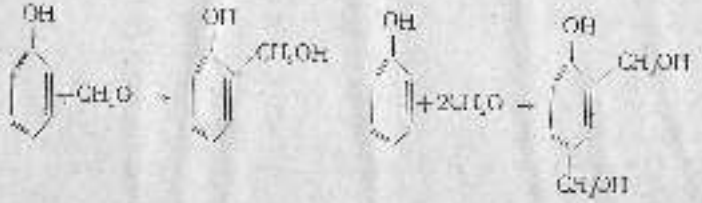
n-Крезол ҳамда спирт альдегидидан олинган новолакнинг формуласи қуйидагича:

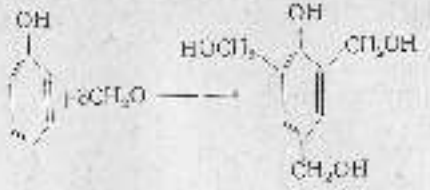


Демак, новолаклар поликонденсатланиш маҳсулоти бўлиб, чизиқсимон тузилишга эга.

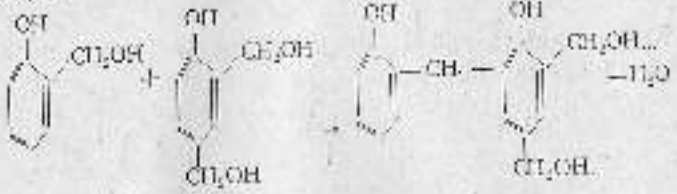
1907 йилда, қотувчи смолалар, яъни қиздирилганда қаттиқ, суюқланмайдиган ҳамда ҳеч қандай эритувчиларда деярли эримайдиган пластмассаларга айланувчи смолалар кашф этилди. Бундай смолаларга *бакелит* мисол бўла олади. Бакелит тайёрлаш учун фенол аммиак иштирокида формалин билан қиздирилади. Бир оз вақт ўтгач қуюқ масса ҳосил бўлади, кейин у 50—60°С да эримайдиган смолага (резол) айланади. Резол кучли қиздириш натижасида суюқланмайдиган ва эримайдиган моддага (резит) айланади. Резол ва резит ҳосил бўлишининг умумий схемасини қуйидагича тасаввур этиш мумкин.

Дастлаб фенол ва формальдегид кислотали катализатор иштирокида реакцияга киришиб, феноспиртлар аралашмасини ҳосил қилади:



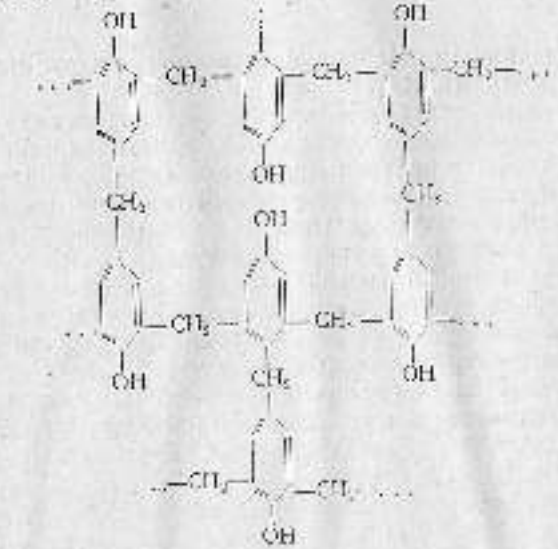


Сўнгра фенолоспирт молекулалари конденсацланиб, сув ажратиб чиқаради ва резолнинг линейсимон молекулаларини ҳосил қилади:



ва ҳ. к.

Шундан кейин резол молекулалари конденсатланади ва қаттиқ полимер — резит ҳосил бўлади:

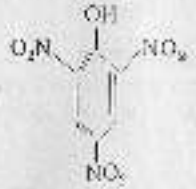


Резит тўрсимон, фазовий тузилган.

Новолак смолаларга қиздириб туриб, формальдегид ёки гексаметилентетрамин (уротропин) қўшилса, феноп смолалар ҳам резит ҳосил бўлади.

Фенол-формальдегид смолалар ва улар асосида олинадиган пластмассалар (*фенопластлар*) кенг тарқалган пластмассаларнинг дастлабки турлари. Улардан турли электротехника ва радиотехника деталлари, телефон аппаратлари ва трубкалари, машиналарнинг қисмлари, уй-рўзғор буюмлари тайёрланади. Ёғоч толали плиталар ва фанер тайёрлашда боғловчи модда сифатида бу смолалар кенг ишлатилади. Пластмассаларнинг бошқа хиллари пайдо бўлганига қарамасдан, фенол-формальдегид смолалар арзон ва жуда кўп ахлт хоссаларга эга бўлганлиги сабабли, ўз қимматини ҳозир ҳам йўқотгани йўқ ва кўп миқдорда ишлаб чиқарилмоқда.

227. Пикрин кислота. Пикрин кислота ёғи 2, 4, 6-тринитрофенол фенолни нитролаб олинади. У қаттиқ кристалл модда бўлиб, 122°С да суюқланади, таъми аччиқ; ипакли вакқларда жун ва шунга сариқ рангга бўяш учун ишлатилган.



Пикрин кислота кучли кислота хоссасига эга. Бу кислотадаги гидроксил группасидаги водородини металлга алмаштириш мумкин, бунда пикрин кислота тузлари — пикратлар ҳосил бўлади:



натрий пикрат — кальций пикрат

Пикрин кислота портловчи ҳолладиги; у ҳеллит, аидалит ва шимоза кислари билан аралашгирилиб снарядларнинг тўлдириш учун ишлатилган.

Пикрин кислотанинг портловчи ҳодда сифатидаги салбий хоссаси шуки, унинг тузлари, айниқса кўрғошин пикрат сал тегиш туфайли ҳам портлаб кетади. Шунинг учун пикрин кислота тегиб кетганда ҳамда у билан ўқ-дорилларни тўлдириш жуда хавфли.

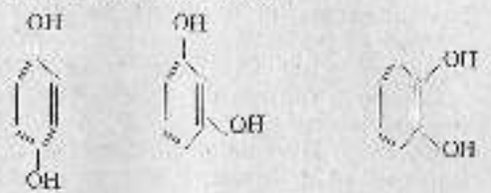
Пикрин кислота хлорпикрин олиш учун хом ашёдир; хлорпикрин олиш учун пикрин кислотанинг натрийли эритмасига хлор таъсир эттирилади:



Хлорпикрин +112° С да қайнайдиган суюқлик; унинг буғи кўз ёшини оқизади ҳамда заҳарлидир.

228. Икки атомли феноллар. Икки атомли фенолларнинг энг оддийлари бензолнинг икки гидроксилли ҳосилалари бўлиб, диоксибензоллар $C_6H_4(OH)_2$ деб аталади.

Тузилиш назариясига кўра мумкин бўлган учала изомер маълум: *п*-диоксибензол (гидрохинон), *м*-диоксибензол (резорцин), *о*-диоксибензол (пирокатехин):



гидрохинон резорцин пирокатехин

Гидрохинон хинозни қайтариб олинади (428-бетга қаранг); фотографияда проявитель сифатида ишлатилади.

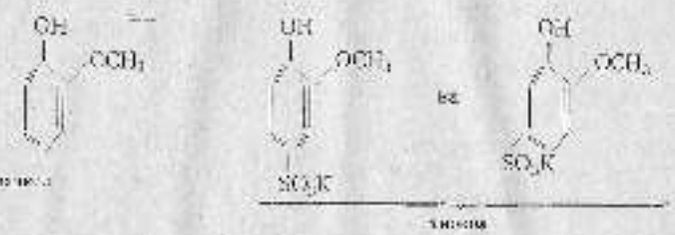
Резорцин *м*-бензолдисульфокислотани ишқор билан бирга қиздириб олинади:

$$C_6H_4(SO_3ONa\ (1))(SO_3ONa\ (3)) + 2NaOH \rightarrow C_6H_4(OH\ (1))(OH\ (3)) + 2Na_2SO_3$$

У баъзи пластик массалар, синтетик бўёқлар ва дори препаратлар олишда ишлатилади.

Пирокатехин биринчи марта тропик ўсимлик — катехунинг турли хилларини қуруқ ҳайдаб олинган. Синтетик усулда *о*-хлор-фенол ва суюлтирилган ўювчи натрий аралашмасини озроқ мис купороси билан 196° С гача қиздириб олинади.

Пирокатехиннинг монометил эфири *гваякол* деб аталади; у бук (қора қайин) смирда кўп миқдорда бўлади. Гваякол ва унинг сульфокислоталарининг калийли тузи *гтомол* ҳозирги замонда нафас олиш йўллари касалликларини даволашда ишлатилади:

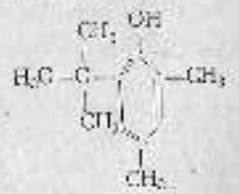


гваякол тиомол

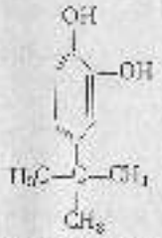
Икки атомли феноллар кристалл моддалардир. Улар темир (III)-хлорид билан очиқ ранг беради: пирокатехин — яшил, резорцин — бинафша, гидрохинон эса аввал тўқ яшил ранг бера-

ди, сўнгра ана реактив қўшилса, оксидланиш натижасида сариқ ранг пайдо бўлади. Икки атомли феноллар ишқорий эритмада ҳаво кислороди таъсирида осон оксидланиб кетади. Ўзлари кумуш нитрат таъсирида оксидланганда кумуш металл ажралади. Резорцин бошқаларига қарағанда қийинроқ оксидланади.

Антиоксидантлар. Кўпчилик алкилфеноллар оксидланиш реакциясига салбий таъсир этадиган катализатор (яъни оксидланишни секинлатадиган катализатор) сифатида кенг кўламда ишлатилади. Бундай моддалар *антиоксидантлар* ёки *оксидланиш ингибиторлари* дейилади. Булардан қуйидаги бирикмалар амалда ишлатилмоқда:

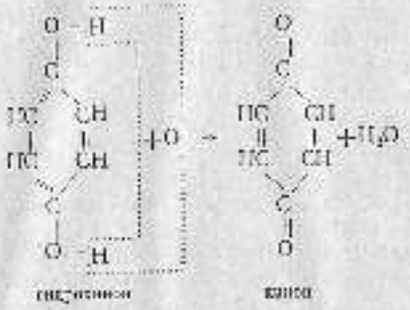


2,4-диметил-6-учламчи бутилфенол. Бензиннинг оксидланиш ингибитори



4-учламчи бутилпирокатехин. Дивинилнинг полимерланиш ингибитори (дивинил оксидланганда оксалланади ва сўнгра полимерланмайди)

229. Хинонлар. Гидрохинон оксидланганда тилла ранг-сариқ кристаллар ҳолидаги хинон $C_6H_4O_2$ ҳосил бўлади:

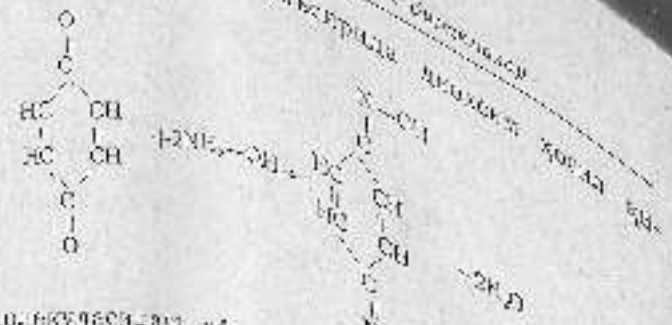


гидрохинон хинон

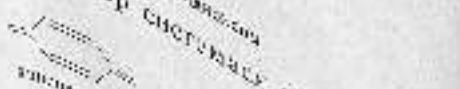
Бу формуладан кўриниб турибдики, хинон дикетондир; бундан ташқари, унинг халқасида қўшбоғлар бензолдаги каби изга тушишга имкон беради.

Хинонлар бундай тузилишда яна шундан иборат хусусиятга, яъни бир молекуласига тўрт атом ром ёки хлор бириктириш

кинидок хлоп тўдтомсимон тузилиши қабул қилинган.

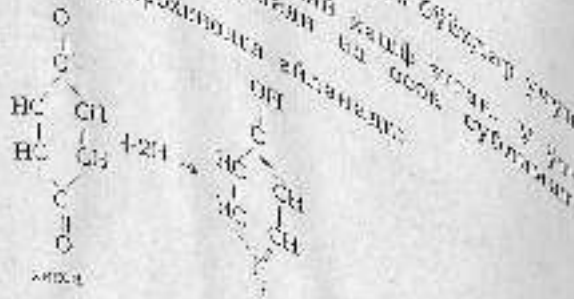


Хлоп молекуласидаги кўшбоғлар систематик хлоид группа деб аталади.



Хлоид группировканинг мавжудлиги кўпчилик оксидлар учун хосдир.

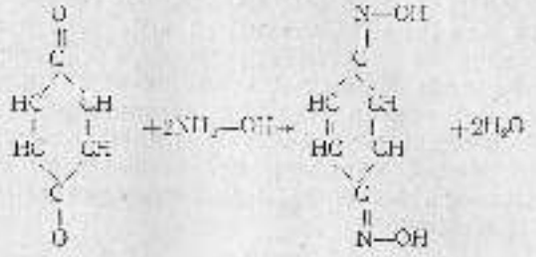
Хлоид 1838 йилда А. А. Воскресенский томонидан очилган. У қизғиш кир хили бўлиб, 116°С да суюқланади. Қайтарилганда хинон гидрохинонга айланади.



Хинон фенолдар билан тўқ рангли бирикмалар ҳосил қилади. Хинон молекуласининг тузилиши Кекуле томонидан исбот қилган бирикиш хилсимон деб аталади. Хинондан тўқ-яшил кристаллар ҳолида бўлади.

Бензол ҳалқалари. Юқорида бензол ҳалқаси ҳақида тўхталган эдик. Бензол ҳалқаси ароматик бирикмаларнинг асосий ядроси ҳисобланади. Бензол ҳалқаси ўрнига ҳалқа деб аталган тўғрибурчак бўлади. Бензол ҳалқасининг ҳар бир учида углерод атомлари ҳамда С—Н боғлари бўлади. Ҳалқа ичида эса ҳамма углерод атомлари ўзаро бир-бирига ўхшаш бўлган қўшбоғлар ва ёлғиз боғлар ҳосил қилади. Бензол ҳалқасининг ҳар бир учида

нингдек, хинон гидроксиламин таъсирида диоксим ҳосил қилади:



хинонмоноксим

Хинон молекуласидаги қўшбоғлар системаси хиноид группировка дейилади:

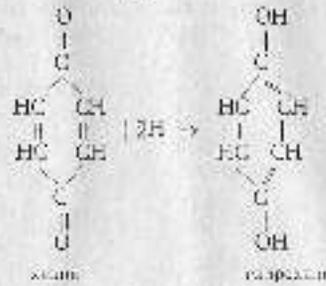


хиноид группировка

Хиноид группировкаси хавфсизлик кўпчилик бўёқлар учун хосдир.

Хинонни 1838 йилда А. А. Воскресенский кашф этган. У ўткир ҳидли бўлиб, 116°С да суюқланади ва осон сублиматланади.

Қайтарилганда хинон гидрохинонга айланади:



хинон гидрохинон

Хинон феноллар билан тиниқ рангли бирикмалар ҳосил қилади. Хинон молекуласининг гидрохинон молекуласи билан ҳосил қилган бирикмаси *хингидрон* дейилади. Хингидрон яшил тўқ-яшил кристаллар ҳосил бўлади.

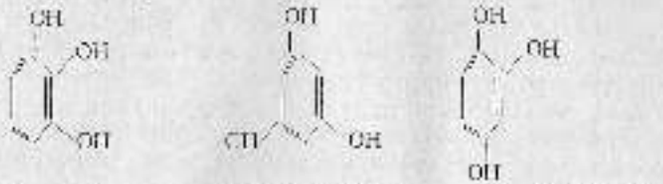
Бошқа хинонлар. Юқорида баён этилган хинонни *п*-бензохинон деб аташ тўғрироқ бўлади. Кислород атомлари пара- ёки орто- ҳолатда жойлашган бошқа хинонлар ҳам бор. Масалан, пирокатехин оҳисталик билан оксидланса, *о*-бензохинон ҳосил бўлади.



пирокатехин *о*-бензохинон

п-Хинонлар айниқса катта аҳамиятга эга. Улар тилла пластинка бўлиб, ўзига хос ўткир ҳиди бор; сув буғи билан ҳайдалади. *п*-Хинонлар жавҳар эмас, бу эса бензолнинг тузилишига жуфтлик келади.

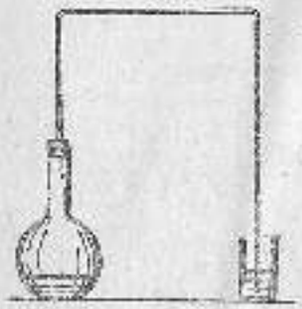
230. Уч атомли феноллар. Тузилиш назариясига асосан уч хил бўлиши, учала триоксибензол ҳам маълум: гидроксиллар ёнма-ён турган пирогаллол, симметрик — флороглюцин ва симметрик бўлмаган оксигидрохинол:



1, 2, 3-триоксибензол (пирогаллол) 1, 3, 5-триоксибензол (флороглюцин) 1, 2, 4-триоксибензол (оксигидрохинол)

Ҳаммаси триоксибензоллар кристалл моддалардир.

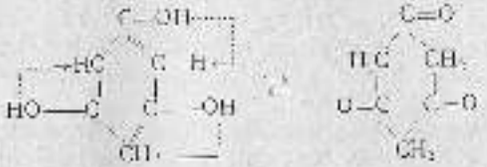
Пирогаллол, одатда, галл кислотани қиздириб олинади (449-бетга қаранг), бунда CO_2 ажралиб чиқади. Пирогаллол ишқорий эритмада ҳаво кислороди билан жуда тез оксидланади. Пирогаллолнинг осон оксидланишини кўрсатиш учун колбага озроқ пирогаллол ва ўювчи натрий эритмаси солинади. Сўнгра колбанинг оғзи узун най ўрнатилган пробка билан тез ёпилади; нейнинг иккинчи учи осилма ранг кўпиртан сувли стаканга туширилади (65-расм). Аралашма чайқатилганда пирогаллол қўнғир рангга бўялиб қолади, сув эса най бўйлаб ичкарига кўтарилади; бунда ҳаво пирогаллолни оксидлаш учун сарфланган кислороднинг ўрнини эгаллайди.



65- расм. Пирогаллолнинг ҳаво кислородини ютиш ҳажмини аниқлашга доир тажриба.

Пирогаллол фотографияда ишлатилади, шунингдек, галлар аралашмаси таркибидаги кислород миқдорини аниқлашда ишлатилади.

Флороглюцин кўпчилик табиий бирикмаларга ўхшаш калий билан қиздириб олинади. У икки молекула сув билан кристалланади, эзгаси ширин, темир (III)-хлорид билан тўқ бинафша ранг беради. Флороглюцин икки таутомер формада ун атомли фенол ёки циклик триктон (тригетонцикьсаметилен) ҳолида реакцияга киришади:



Флороглюцин триктон бўлгани учун гидроксиламин таъсирида триоксим беради, шунингдек, уч атомли фенол бўлгани учун ангидрид хлорид билан мураккаб эфир $C_6H_3(OCOCH_3)_3$ ҳосил қилади. Шундай қилиб, флороглюцин ҳам фенол, ҳам кетонларга ўхшаб реакцияга киришади.

Флороглюцинлинг иккала таутомер шакли ажратилмаган ва фақат битта флороглюцин маълум. Унинг ютиш спектри кетоналарнинг эмас, балки фенолларнинг ютиш спектрига ўхшайди. Шунинг учун флороглюцинниг кўп қисми фенол формада бўлади деб ўйлаш мумкин.

Флороглюцин лигнинга реактив сифатида ишлатилади. Хлорид кислота билан ҳўлланган лигнин флороглюцинниг спиртдаги 1% ли эритмаси таъсирида тўқ қизил рангга киради. Бу реакция ёрдамида қоғознинг қаерларида лигнин борлигини аниқлаш мумкин.

Фенолларнинг физик хоссалари 20-жадвалда келтирилган.

20-жадвал

Фенолларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	100 г сувда эрувчанлиги, г
Фенол	C_6H_5OH	42,3	182	8 (25°С да); 66°С да сув билан аралашади.
о-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$	31	191	3 (30°С да)
м-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$	11,9	202,2	2,4 (25°С да)
п-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$	35	202	2,3 (40°С да)
Пирокатехин (1,2-гидроксибензол)	$C_6H_4(OH)_2$	105	245	24 (20°С да)
Резорцин (1,3-дигидроксибензол)	$C_6H_4(OH)_2$	110	277	117 (20°С да)
Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)	$C_6H_4(OH)_2$	170,5	286	6,5 (20°С да)

Давоми

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	100 г сувда эрувчанлиги, г
Пирогаллол (1, 2, 3-триоксибензол)	$C_6H_3(OH)_3$	131	309	0,8 (20°С да)
Флороглюцин (1, 3, 5-триоксибензол)	$C_6H_3(OH)_3$	219	—	Жуда яхши эрийди
Оксигидрохинон (1, 2, 4-тригидроксибензол)	$C_6H_3(OH)_3$	140,3	—	—

231. Ароматик эфирлар. Тоза ароматик эфирлар, масалан, дифенил эфир ҳамда бир радикали алифатик, иккинчиси ароматик қаторга хос бўлган алкилароматик эфирлар маълум:

$C_6H_5—O—C_6H_5$ — дифенил эфир; $C_6H_5—O—CH_3$ — метилфенил эфир (анизол)

Алкилароматик эфирлар углеводородларнинг галоидли ҳосилаларига фенолят таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5—O—\overset{\cdots}{Na}—\overset{\cdots}{I}—CH_3 + C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$

Метил гуруҳини киритиш учун диметилсульфат анча арзон ва қулай моддадир; у фенолляр билан ишқорий муҳитда реакцияга киришади:

$$C_6H_5—ONa + CH_3O—SO_2—OCH_3 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + NaOSO_4—OCH_3$$

Тоза ароматик эфирлар олиш учун фенолятларга кукун ҳолидаги кис ингредиентда ароматик галоид ҳосилалар таъсир эттирилади. Масалан, дифенил эфир олиш учун бромбензолнинг калий феноляти билан аралашмаси мис ингредиентда 210°С гача қиздирилади.

Фенолларни сув тортиб олувчи моддалар, масалан, сувсиз аммоний хлорид ёки рух хлорид билан қиздириб ҳам ароматик эфирлар олиш мумкин:

$$C_6H_5—O—\overset{\cdots}{H}—\overset{\cdots}{H}—O—C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5—O—C_6H_5$$

232. **Ароматик спиртлар.** *Ароматик углеводороднинг ён занжиридаги водород гидроксилга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар ароматик спиртлар деб аталади.*

Энг оддий ароматик спирт *бензил спиртидир.*

 Ёки $C_6H_5CH_2OH$

Бензил спирт салтпетра ёқимли ҳидли бир суюқлик бўлиб, 205,5°С да қайнайди, сув ва ишқорларда эримайди.

Бензил спирт ва унинг баъзи мураккаб эфирлари парфюмерияда ишлатилади. Ароматик спиртлар тўйинган спиртларнинг типик хоссаларига эга. Масалан, бензил спирт оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади. У водород хлорид таъсирида бензил хлоридга айланади:

$$C_6H_5CH_2—OH + HCl \rightarrow C_6H_5CH_2—Cl + H_2O$$

Бензил спирт оксидланади ва натижада бензой альдегид ҳосил бўлади:

$$C_6H_5CH_2OH + O \rightarrow C_6H_5—CHO + H_2O$$

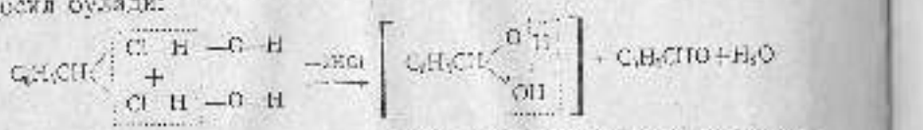
Ароматик спиртлар, фенолларга қарама-қарши ўлароқ, темир (III)-хлорид таъсирида рангли бирикма ҳосил қилмайди.

АРОМАТИК АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

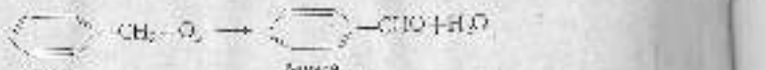
288. Альдегидлар. Энг оддий ароматик альдегид *бензой альдегид* (бензальдегид) $C_6H_5—CHO$ дир. У табиатда глюкозид — амигдалин $C_{20}H_{27}NO_{11}$ ҳолида учрайди. Амигдалин ачиқ бодом, лавргилос* дарахти баргида бўлади. Амигдалин ўзи билан бирга учрайдиган эмульсин эмияси таъсирида гидролизланиб глюкоза, бензой альдегид ва циановид кислота ҳосил қилади.

Бу реакцияни олиб бориш учун ачиқ бодом ёки лавргилос баргига сув қўшиб эзиш керак.

Саноатда бензой альдегид толуолдан олинади. Бунинг учун толуол хлорланади. Хлорланганда аввал бензил хлорид $C_6H_5CH_2Cl$ олинади. Бензилидендихлорид сув ва калъций гидроксид ёки сульфат кислота билан қиздирилса, бензой альдегид ҳосил бўлади:



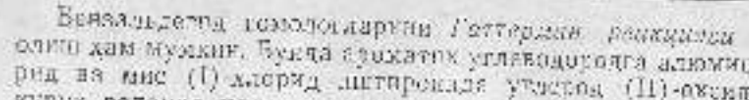
Толуолни бевосита оксидлаш йўли билан ҳам бензой альдегид олиш мумкин. Бунинг учун толуолнинг буғи ва ҳаво юқори температурада катализатор (темир оксид) солинган пайпак ўтказилади:



толуол — бензой альдегид

* Лавргилос — тафлон қадар-сано ёмғирдан сўқиб турадиган дарахт.

Бензальдегид гомологларини *Гаттерман реакцияси* бўйича олиш ҳам мумкин. Бунда ароматик углеводородга алюминий хлорид ва мис (I) хлорид иштирокида уччлор (II)-оксид ҳамда қуруқ водород хлорид таъсир эттирилади; углерод (II)-оксид ва водород хлорид ўрнини хлорангидрид HCOCl сифатида реакцияга киритилади:



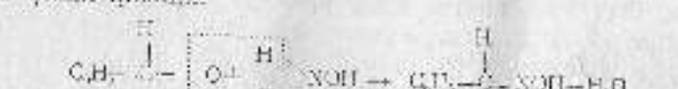
толуол — п-толуил альдегид

Бу реакцияда альдегид группаси бензол ҳалқасидаги ўринбосарга нисбатан пара-ҳолатга киради.

Бензой альдегид 178,1°С да қайнайдиган суюқлик, зичлиги 1,05 *г/см*³. У ачиқ бодом ҳидига эга.

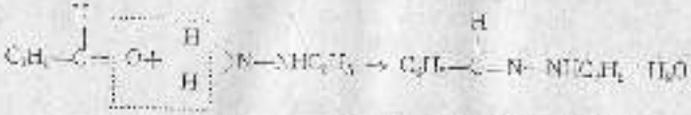
Бу модданинг қуйидаги хоссаларини қайд қилиб ўтамиз:

1. Бензой альдегид алифатик қатор альдегидларининг типик хоссаларига эга. Масалан, натрий бисульфит таъсирида кристалл бирикма беради. Бензой альдегид гидроксиламин билан оксим ҳосил қилади:



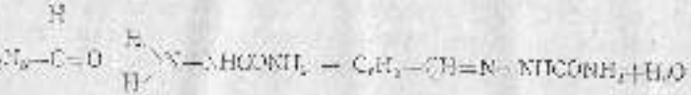
бензой альдегид оксими

Фенилгидразин таъсир эттирилганда фенилгидразон олинади:



бензой альдегид фенилгидразон (78°С да суюқланади)

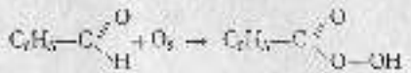
Бензой альдегидга семикарбазид таъсир эттирилса, семикарбазон ҳосил бўлади:



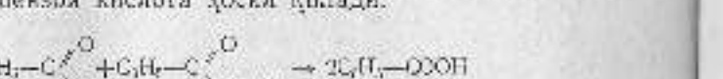
Бензой альдегид семикарбазони (222°С да суюқланади)

2. Бензой альдегид ҳаво кислороди билан тезда оксидланади ва кристалл ҳолда бензой кислота C_6H_5COOH га айланиб қотади.

Реакция механизми қуйидагичадир. Бензой альдегид кислороди олиб, оралиқ бирикма — *бензоил гидропероксид* ҳосил қилса керак:

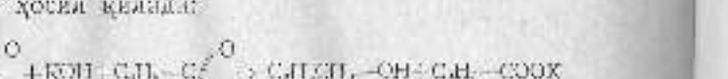


Бензоил гидропероксид бензой альдегидини қолган қисмини оксидлайди ва бензой кислота ҳосил қилади:



Дастлаб иккиламчи ҳосил бўлишга *ўз-ўзидан оксидланиш реакциялари*, яъни турли моддаларнинг тез ҳолдаги кислород билан ҳатто уй температурасида оксидланиши учун характерлидир. Агар ўз-ўзидан оксидлана оладиган моддага осон оксидланадиган бошқа модда қўшилса, бу модда ҳосил бўладиган пероксид оксидлайди, яъни ҳаво кислороди бу шароитда ажралиб чиқади. Оддий шароитда ҳаво кислороди таъсир этмайдиган моддаларнинг (масалан, нодир сульфокислоталарни) бензой альдегид эритмасида оксидланиши шу билан тушунтирилади. Бунда бензой альдегидни оксидлаб бензой кислотага айлантириш учун қанча кислород кетса, киритилган моддани оксидлаш учун ҳам шунча кислород сарф қилинади. Бу эса юқоридаги тенгламага мос келади.

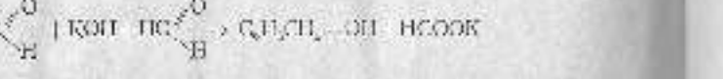
3. Бензой альдегид, таркибида α-водород атоми бўлмаган бошқа альдегидлар каби, ишқорлар таъсирида оксидланмайди. Ишқорлар эритмаси таъсирида у бензил спирт ҳамда бензой кислота ҳосил қилади:



Бензил спирт Бензой кислота тузи

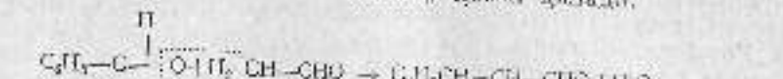
Бу реакцияни 1853 йили Каннидаро кашф этган.

Агар бу реакцияда ароматик альдегид билан формальдегид аралашмаси ишлатилса, чумоли кислота ва тегишли ароматик спирт ҳосил бўлади (В. М. Родионов, 1938):

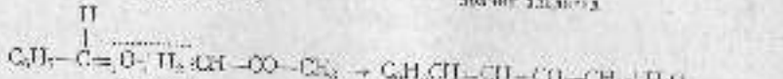


4. Бензальдегид боғлиқ моддалар билан осон конденсатланади. Масалан, молекуласидаги α-углерод атоми олида иккита

водород атоми бор алифатик альдегид, кетон ва кислоталар билан ёп занжирли тўйинмаган хосилалар ҳосил қилади:

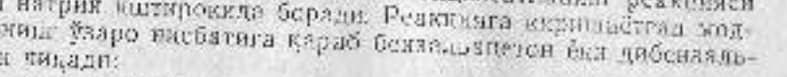


Сирка альдегид Акролеин



Ацетон Бензилиденацетон

Бензальдегиднинг ацетон билан конденсатланиш реакцияси ўювчи натрий иштирокида боради. Реакцияга киришаётган моддаларнинг ўзаро нисбатига қараб бензилиденацетон ёки дибензальацетон ҳосил бўлади:



Дибензальацетон

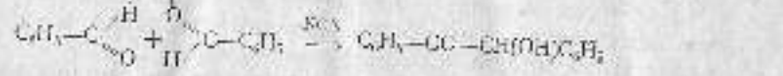
Бензилиденацетон оқимси ҳидга эга бўлган оч сариқ кристалл модда бўлиб, парфюмерияда ишлатилади. *Дибензальацетон* сариқ кристалл модда бўлиб, уни осонлик билан ажратиб олиш ва суюқланиш температураси бўйича (111°С) идентификациялаш мумкин. Шу сабабли дибензальацетон оғир реакцияларда оғир миқдордаги ацетонни ажратиб олиш усули сифатида фойдаланиш мумкин.

5. Бензой альдегид хлор таъсирида бензоил хлоридга айланади:



Бензоил хлорид

6. Катализатор сифатида калий цианид ишлатилса, бензой альдегид *бензоин* $C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ га айланади.



Бензоин

Бу реакцияда бензальдегиднинг бир молекуласидаги альдегид группанинг водород атоми бензой альдегиднинг иккинчи молекуласидаги альдегид группанинг кислородига ўтади. Иккита

ла альдегид группадаги углерод атомларининг бўлмаган электронлар ўзаро бир-бирини ўзаро нейтралайди.

Бензоин 137°С да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. Уни биринчи марта 1853 йилда Н. Н. Зинин ҳосил қилган. Бензоин оксидлантирганда (масалан, концентрланган нитрат кислота ёрдамида) дикетон — дибензоил ёки, бошқача айтганда, бензил $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$ ҳосил бўлади. Бензил 95°С да суюқланадиган сариқ кристалл модда.

Бензальдегид хушбўй моддалар ва бўёқлар тайёрлаш учун ишлатилади.

Ароматик альдегидлар Канниццаро реакциясига ва бензоинли конденсацияланиш реакциясига киришиш билан алифатик қатор альдегидларидан мутлақо фарқ қилади деган ўхшайди. Аммо диққат билан қаралганда ароматик ва алифатик альдегидларга ишқорлар турлича таъсир этишининг сабаби углерод альдегид группанинг ҳоссалари эмас, балки алифатик альдегидларнинг α-ҳолатида актив водород атоми мавжудлигида эканлигини кўриш мумкин. Аввал кўрганимиздек, чумоли альдегидга (α-водородсиз бўлиб) ишқор таъсир эттирилса, у чумоли кислота ва метанолга айланади; худди шунингдек, бизнинг реакциялар шароитида сирка альдегид кислота ва спиртга айланади (312-бет). Бошқа бир қанча биологик процессларда бу альдегиддан ацетоин $CH_3COCH(OH)CH_3$ ҳосил бўлади.

234. Кетонлар. Ароматик кетонларда карбонил группа билан икки ароматик радикал ёки ароматик радикал билан ялпи, яъни алифатик қатор радикали бирикан бўлиши мумкин.

Иккинчи группа кетонларга метилфенилкетон *(ацетофенон)* $C_6H_5COCH_3$ киради бўлиб олади: биринчи группа кетонларнинг вакили дифенилкетон *(бензофенон)* $C_6H_5COC_6H_5$ дир.

Ароматик кетонлар Фриделъ — Крафтс усули бўйича ароматик углеводородларга сувсиз алюминий хлорид иштирокида кислота хлорангидридлари таъсир эттириб олиниши мумкин:

$$CH_3—CO—Cl+C_6H_5—H \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CO—C_6H_5+HCl$$
ацетофенон

Ароматик кетонлар, алифатик кетонлар каби, гидроксиламин таъсирида оксим, фенилгидразин таъсирида эса фенилгидразон ҳосил қилади.

Алкилароматик кетонларга ажальгамалланган рух ва хлорид кислота таъсир эттирилса, бу кетонлар қайтарилиб бензол гомологларига айланади:

$$C_6H_5—CO—CH_3+2H_2 \rightarrow C_6H_5—CH_2CH_3+H_2O$$

Ацетофенонинг хлорланган — *хлорацетофенон* $C_6H_5COCH_2Cl$ кўз ёшини кучли оқизадиган заҳарловчи моддалардандир. У ацетофенонга хлор таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5COCH_3+Cl_2 \rightarrow C_6H_5COCH_2Cl+HCl$$

Хлорацетофенон 52°С да суюқланадиган, бодрафша ҳидли кристалл моддадир.

КАРБОН КИСЛОТАЛАР

235. Бензой кислота. Бензой кислота $C_6H_5—COOH$ баъзи эсгилар таркибида бўлади; унинг ҳосиласи — гиппур кислота $C_6H_5CONHCH_2COOH$ отнинг сийдигида топилган.

Саноатда бензой кислота толуолдан олинади. Толуолнинг ён занжири тўла хлорланса, бензотрихлорид (фенилтрихлорметан) $C_6H_5CCl_3$ ҳосил бўлади.

Фенилтрихлорметанга сув кўшиб қиздирилса, бензой кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—CCl_3+2H_2O \rightarrow C_6H_5—C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}+3HCl$$

Бундан ташқари, битта ён занжирли ароматик углеводородлар оксидланганда ҳам бензой кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_5CH_3+3O \rightarrow C_6H_5COOH+H_2O$$
$$C_6H_5—CH_2CH_3+3O \rightarrow C_6H_5COOH+2H_2O+CO_2$$

Бензой кислота 122,4°С да суюқланадиган кристалл модда. У осонлик билан сублимацияланиб, оқ игнасимон ҳосил қилади. Бензой кислота совуқ сувда ёмон эрийди; температура кўтарилиши билан унинг эрувчанлиги ортиб боради. Кислоталик хоссаси жиҳатидан бензой кислота сирка кислотадан кучлироқдир (диссоциланиш константалари тегишлича $6,3\cdot10^{-5}$ ва $1,8\cdot10^{-5}$ га тенг).

Бензой кислота алкилвой хоссаларни аниқдан алифатик қаторлари карбон кислоталарга ўхшайди. Масалан, у асослар билан туз ҳосил қилади. Унинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийди, шунинг учун бензой кислота ишқорларда эрийди:

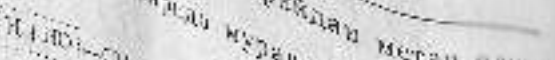
$$C_6H_5COOH+NaOH \rightarrow C_6H_5COONa+H_2O$$

Натрий бензоат ўювчи натрий билан қўшиб қиздирилса, бензол ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—COONa+NaOH \rightarrow C_6H_6+Na_2CO_3$$

Бу реакция ёпиқ аппаратда ёки ўрнида натрийли метан олиш усулидаги ўхшайди.

Бензой кислота хлорангидрид натрийли мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



Бензой кислота фосфорнинг хлорли бирикмалари таъсир эттирилса, у бензоил хлорид ёки этилбензоил хлорангидрид C_6H_5COCl га айланади; бензоил хлорид ва натрий бензоатдан бензой ангидрид $(C_6H_5CO)_2O$ олиш мумкин:



Бензоил хлорид ўткир ҳидли суюқлик. Сувда парчаланиб кетади. Хлорангидридлар учун хос бўлган реакцияларга кириша-ди. Ишқор иштирокида аминлар билан реакцияга киришади. Бензоил хлорид аминлар молекуласидаги водород атомларини ацил радикалга алмаштиради. Бу реакция *Шоттен-Баумана* реакцияси деб аталади.

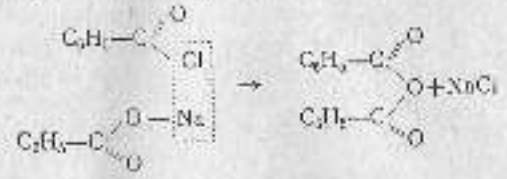
Бу реакция натрий ацетат ва ўсимлик натрийдан метан олиш реакциясига ўхшайди.

Бензой кислота спиртлар таъсирида мураккаб эфирлар ҳосил қилади:

$$C_6H_5—CO—O\,H\,-HO\,|—CH_3 \rightarrow C_6H_5COOCH_3+H_2O$$

бензой-метил эфир

Бензой кислотага фосфорнинг хлорли бирикмалари таъсир эттирилса, у бензоил хлорид деб аталадиган хлорангидрид C_6H_5COCl га айланади: бензоил хлорид ва натрий бензоатдан бензой ангидрид $(C_6H_5CO)_2O$ олиш мумкин:



Бензоил хлорид ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, 198°С да қайнайди. Хлорангидридлар учун хос бўлган барча реакцияларга киришади, аммо ацетил хлоридга нисбатан секинроқ реакцияга киришади. Бензоил хлорид ёрдамида спиртлар, фенеллар ва аминлар молекуласига бензоил группаси киритилади, масалан, бензоил хлорид фенолнинг ишқордаги эритмаси билан чайқатилса қаттиқ қолдиқ фенилбензоат ҳосил бўлади:

$$C_6H_5COCl+C_6H_5OH+NaOH \rightarrow C_6H_5COOC_6H_5+NaCl+H_2O$$

Бензой кислота ва унинг тузлари медицинада ишлатилади; у целлюлоза ёғоч массаларини сульфат усулида ишлаб чиқаришда хом маҳсулот сифатида ва озуқа маҳсулотларини консервалашда фойдаланилади.

Натрий бензоат коррозия ингибитори сифатида ишлатилади.

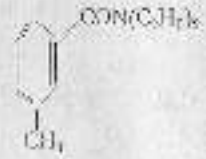
Бензой кислотанинг кўпгина ҳосилаларини 1832 йилда Вёлер ва Либих аччиқ бодом мойини (бензой алдегиди) ўрганаётганида ҳосил қилган.

Ушбу бензой альдегидда C_7H_5OH хлор ва бром таъсир эттириб, бензоил хлорид $[C_6H_5O]Cl$ ҳамда бензоил бромид $[C_6H_5O]Br$ ҳосил қилишди. Бу моддаларга калий йодид ва калий цианид таъсир эттирилса тегишлича бензоил йодид $[C_6H_5O]J$ ҳамда нитрил $[C_6H_5O]C\equiv N$ ҳосил бўлади.

Бензоил хлорид ва бензоил бромид олишни таклифида бензамид $[C_6H_5O]—NH_2$ спирт таъсир эттирилганда эса бензой кислотанинг этил эфирини ҳосил қилади. Бу иш ўз вақтида катта аҳамиятга эга бўлган. У Либих ва Вёлер олган ҳамма моддаларда бензоил деб аталувчи радикал C_6H_5O борлигини ва бу радикал ўзгармасдан бир бирикмадан бошқасига ўтиши мумкинлигини кўрсатди.

Бензой кислота амиди $C_6H_5CONH_2$ 130°С да суюқланадиган кристалл модда. Алифатик кислота амидлари олинадиган усулларда олинади.

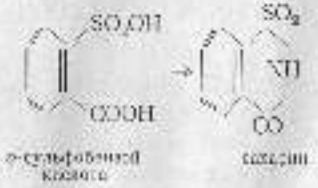
Бензой кислота ва унинг гомологларининг баъзи амидлари *репеллентлар* сифатида (441-бетга қаранг) ишлатилади. Қон сўрувчи ҳашарот ва каналар бу бирикмаларнинг ҳидидан қочиб узоқ вақт яқинлашмайди. Масалан, диэтилтолуоламид (ДЭТА)



5—8 соат давомида таъсир этади.

236. Сахарин. Таркибида бир вақтнинг ўзида карбоксил ва сульфогруппалар бўладиган бирикмалардан *о*-сульфобензой кислотани кўрсатиб ўтамиз.

Сахарин бу кислотанинг ҳосиласидир:

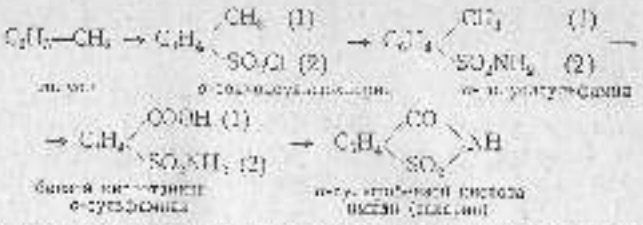


о-сульфобензой кислота — сахарин

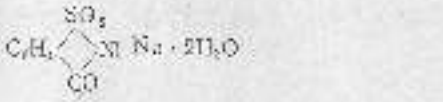
Молекуласида >NH группаси бор икки негизли кислоталарнинг бундай циклик амидлари *кислота имидлари* дейилади.

Сахарин олишда бензой кислота ишлатиш керак эмас, чунки карбоксил группа иккинчи тур ўринбосар бўлгани учун бензой кислота сульфолашганда деярли фақат *м*-сульфобензой кислота ҳосил бўлади.

Сахарин олиш учун толуолга хлорсульфон кислота $ClSO_2OH$ таъсир эттирилади. Бунда *о*- ва *п*-толуолсульфокислоталар хлорангидридларининг аралашмаси ҳосил бўлади. Кучли равишда совитилганда қийин суюқланадиган пара-изомер кристалл ҳолда чўкади ва уни шу ҳолда суюқ орто-изомердан ажратиб олиш мумкин. Шу йўл билан олинган *о*-толуолсульфохлоридининг хлорангидридига аммиак таъсир эттириб, уни *о*-толуолсульфамидга айлантирилади, сўнгра унинг метил группасини калий перманганат ёрдамида оксидлаб, карбоксилга айлантирилади. Оксидланиш натижасида ҳосил бўлган *о*-бензосульфамид қиздирилса, сув чиқиб кетади ва сахаринга айланади:

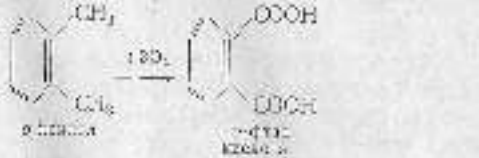


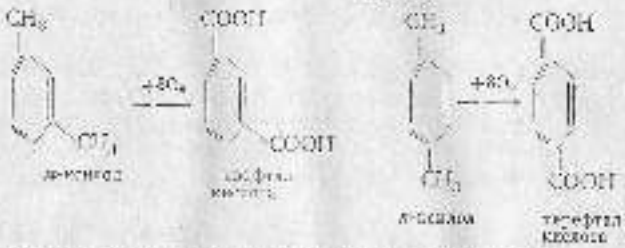
Сотиладиган таблеткаларда сахариннинг натрийли ҳосиласи бўлади:



Бу бирикма *кристаллоза* деб аталади; у шакарга нисбатан бир неча юз марта ширинлир. Сахаринни одам организми ҳазм қила олмайди, у фақат мазза берувчи моддадир.

237. Фтал кислоталар. Молекуласида иккита ён занжир бўлган ароматик углеводородлар оксидланганда икки карбоксил группали кислоталар — *фтал кислоталар* ҳосил бўлади:





Фтал кислоталар қаттиқ кристалл моддалардир.

Суюқланиш температурасидан юқори температурада қиздирилса, о-фтал кислота осонлик билан сув ажратиб чиқаради ва *фтал ангидриди* ҳосил қилади:

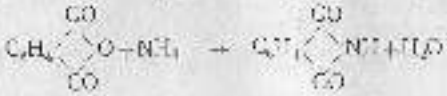


Фтал кислотанинг бошқа икки изомери ангидрид бермайди.

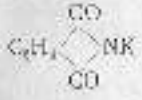
Фтал кислоталар ароматик бу фарқли хусусиятларини ортиқ о-фтал кислота молекуласида карбоксиллар бир-бирига жуда яқин жойлашган, шунинг учун сув ажралиб чиқиши ва беш аъзоли ҳалқаси бор циклик ангидрид ҳосил бўлиши мумкин.

Фтал ангидрид ялтироқ игна ёки призмалар шаклида кристалланади, 130,8°C да суюқланади, 285°C да қайнайди; у осон сублимацияланади.

Қиздирилган фтал ангидридидан қуруқ аммиак ўтказилса, фтал кислотанинг имиди (*фталимид*) ҳосил бўлади:



Фталимид япроқчалар шаклидаги оқ кристалл бўлиб, 238°C да суюқланади. Фталимидга ўювчи калийнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса, имид группадаги водорода калийга ўрин алмашинади ва калий фталимид ҳосил бўлади:



Саноатда фтал кислоталарнинг катта аҳамияти бор.

о-Фтал кислота (фтал ангидрид ҳолида) техникада нафталин ёки о-ксилолни ванадий (V)-оксид катализаторлигида ҳаво кислородида билан оксидлаб олинади. о-Фтал кислотанинг диэфирлари (диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат ва бошқалар) кенг кўламда ишлатилмоқда.

Диметилфталат салгина ҳидли суюқлик бўлиб, 282°C да қайнайди, у чивинларни ҳайдаш учун кўлланилади. Унинг ҳидидан чивинлар қочади. Бундай моддалар *репеллентлар* дейилади.

Дибутилфталат 340°C да қайнайдиган суюқлик, *диоктилфталат* эса 350°C дан юқорида қайнайдиган суюқлик бўлиб, бу моддалар пластмассаларга пластификатор сифатида қўшилади. Фтал ангидридни кўп атомли спиртлар билан конденсациялаб, жуда ҳам синтетик смолалар (443-бет) олинади. Фтал ангидрид баъзи синтетик бўёқлар ишлаб чиқаришда оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

Терефтал кислота ишлаб чиқариш кўп вақтга қадар ортиб боравермади, чунки у толлифир толалар олиш учун асосий хом ашёдир.

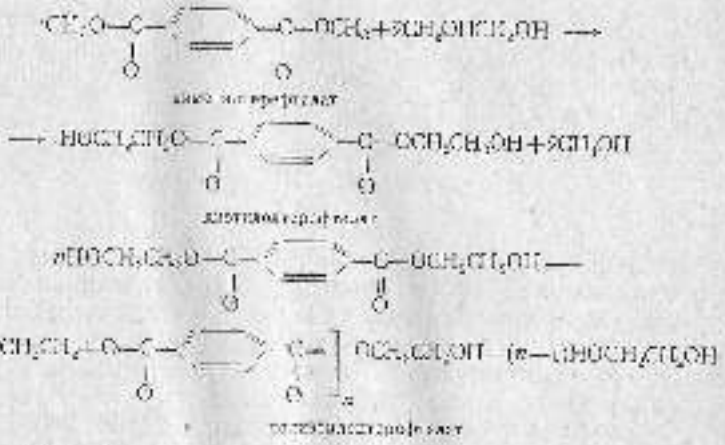
Изофтал кислота техникада унчалик аҳамиятга эга эмас. Унинг эфирларини пластификатор сифатида ишлатилади.

238. Полиэфир смолалар. Икки негизли кислоталарни (адипин, малеин, фтал, терефтал ва бошқа кислоталарни) кўп атом-

ли спиртлар билан поликонденсирланиб мураккаб эфирлар олинади, булардан кўпгина техникада синтетик тола, пластмасса, ҳимоя қопламалари ва бошқа синтетик материаллар тайёрлашда муҳим аҳамиятга эга.

Терефтал кислота ва этиленгликоль асосида олинадиган эмоллар. Терефтал кислота ва этиленгликоли поликонденсирланиб, тола ҳосил қиладиган смола — полиэтилентерефталат олинади. У муҳим полиэфир толалар тайёрлашда кенг қўлланма ишлатилмоқда.

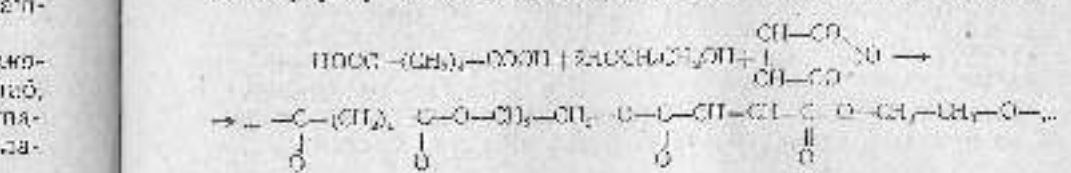
Техникада жуда тоза терефтал кислота олиш қийин бўлгани сабабли, одатда, смола эркин кислотадан эмас, балки унинг диметил эфири — диметилфталатдан тайёрланади; бунинг учун бу эфир этиленгликоль таъсирида қайта этерификация қилинади:



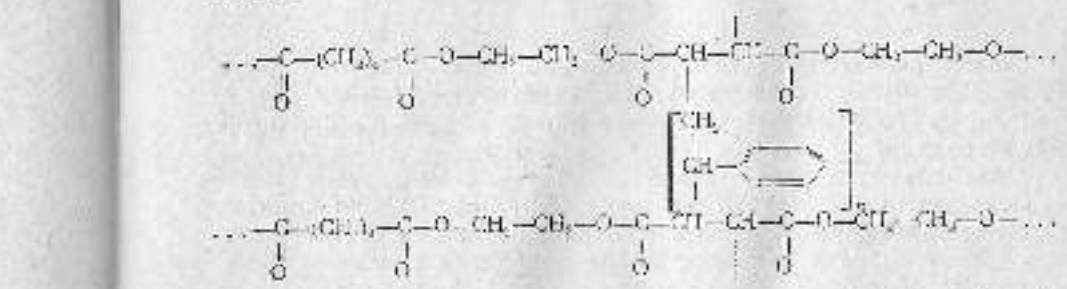
Полиэтилентерефталат асосида олинган полиэфир тола СССРда *лавсан*, Англияда *терилен*, АҚШда *дакрон* деб аталади. У ювишга жуда чидамли бўлиб, сув таъсирига чидамлидир.

Лавсан билан табиий тола (жун, пахта) аралаштириб тўқилган газламалар ёзимда кенг тарқалмоқда, чунки 30—50% лавсан қўшилганда материалнинг истеъмол хусусиятлари ёмонлашмайди, лекин газлама мустаҳкам ҳамда гижимланмайдиган бўлиб қолади.

Тўйинмаган полиэфирлар. Тўйинган ва тўйинмаган икки асосли кислоталар аралашмаси гликоллар билан этерификация қилинса, чизиқсимон тузилишга эга бўлган ёпиқ молекулярли полиэфирлар (молекуляр оғирлиги 1000—3000) ҳосил бўлади.



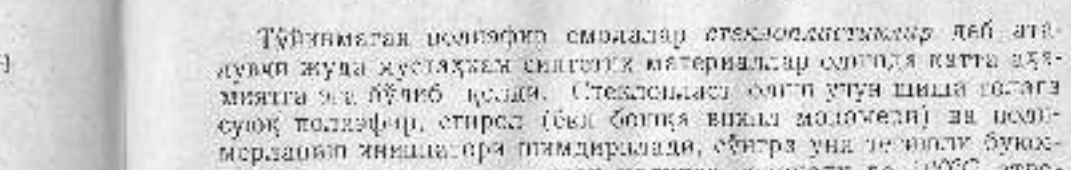
Юқори температурада полимерланишга бошлаб берувчи модда (инициатор) иштирокида бу сувоқ полиэфир спиртлар бошқа тўйинмаган бирикмалар, масалан, стирол билан сополимерланиб, тўрсимон (уч ўлчамли) тузилган полимер ҳосил қила олади:



Тўйинмаган полиэфир смолалар *стеклопластиклар* деб аталувчи жуда мустаҳкам синтетик материаллар олишда катта аҳамиятга эга бўлиб қолди. Стеклопласт олиш учун шиша толага сувоқ полиэфир, стирол (ёки бошқа винил мономери) ва полимерланиш инициатори пиндирилади, сўнгра уни истеъмол буюмнинг шаклини эса келадиган қолипга солинади ва 100°С атрофида қиздирилади. Қуюқлашганда полимер қотади, яъни тўйинмаган полиэфир ва стирол сополимерланади. Ҳосил бўлган материал мустаҳкамлиги жиҳатдан пўлатдан қолишмайди ва ундан ҳеч ёпишмайди.

Полиэфирлар олишда бошланғич кислота сифатида адипин, себацин, азелаин ва бошқа икки асосли кислоталар; гликоллар сифатида эса этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин ва бошқа кўп атомли спиртлар ишлатилади. Тўйинмаган кислоталар ўрнига, кўпинча, малеин ангидрид олинади.

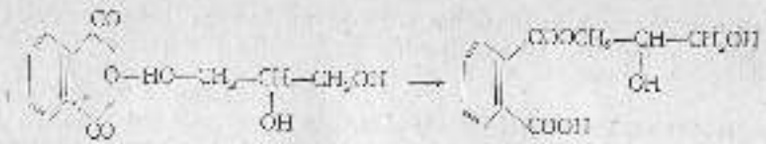
Фтал ангидрид ва глицерин асосида олинадиган смолалар. Глицерин ва фтал ангидридни поликонденсирланишидан натижасида *глифталлар* ёки *алкид смолалар* деб аталувчи смолалар ҳосил бўлади. Поликонденсирланиш реакцияси асосан икки



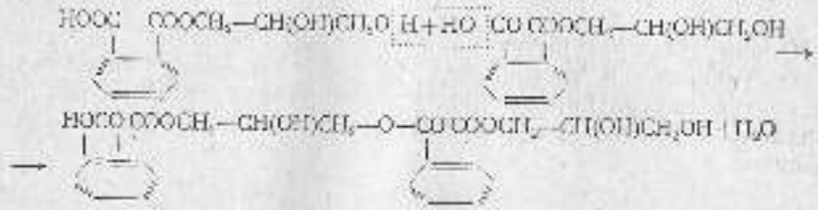
Тўйинмаган полиэфир смолалар *стеклопластиклар* деб аталувчи жуда мустаҳкам синтетик материаллар олишда катта аҳамиятга эга бўлиб қолди. Стеклопласт олиш учун шиша толага сувоқ полиэфир, стирол (ёки бошқа винил мономери) ва полимерланиш инициатори пиндирилади, сўнгра уни истеъмол буюмнинг шаклини эса келадиган қолипга солинади ва 100°С атрофида қиздирилади. Қуюқлашганда полимер қотади, яъни тўйинмаган полиэфир ва стирол сополимерланади. Ҳосил бўлган материал мустаҳкамлиги жиҳатдан пўлатдан қолишмайди ва ундан ҳеч ёпишмайди.

Полиэфирлар олишда бошланғич кислота сифатида адипин, себацин, азелаин ва бошқа икки асосли кислоталар; гликоллар сифатида эса этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин ва бошқа кўп атомли спиртлар ишлатилади. Тўйинмаган кислоталар ўрнига, кўпинча, малеин ангидрид олинади.

Фтал ангидрид ва глицерин асосида олинадиган смолалар. Глицерин ва фтал ангидридни поликонденсирланишидан натижасида *глифталлар* ёки *алкид смолалар* деб аталувчи смолалар ҳосил бўлади. Поликонденсирланиш реакцияси асосан икки



Иккинчи босқичда жордан эфирлар ўзаро реакцияга киришади ва қуйидаги схема бўйича полимерлар ҳосил бўлади:



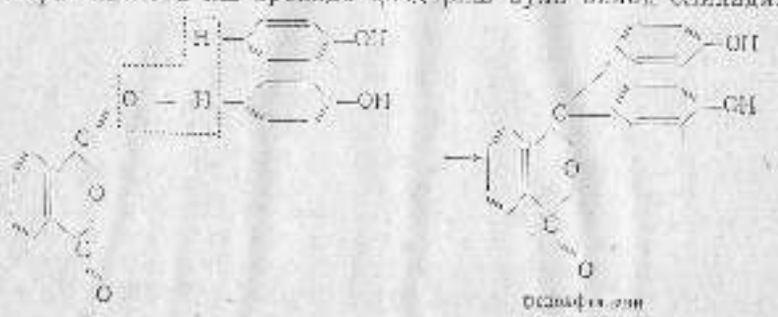
Аввал, актив ОН ва СООН группалари бор паст молекуляр суюқланувчан смола ҳосил бўлади, узоқ вақт давомида қиздирилганда (150—180°С) сўнг смола қаттиқ ва суюқланмайдиган бўлиб қолади.

Тоза глицерин-фтал смолалар ишлатилмайди, чунки улар сув таъсирига беқарор бўлган жуда мўрт парда ҳосил қилади. Одатда, уларга смола ва ёғ кислоталари қўшилади. Натижада сув таъсирига анча чидамли, жойда эрийдиган эластик смолалар ҳосил бўлади.

Глифтал смолалар электроизоляцион материал ва коррозияга қарши копламаларда, атмосфера таъсирига чидамли лаклар ҳолида кенг кўламда ишлатилади.

239. Фталеинлар. Фтал ангидрид сув тортиб олувчи моддалар иштирокида феноллар билан конденсатланиш реакциясига киришга олади; натижада *фталеинлар* деб аталадиган моддалар ҳосил бўлади. Энг оддий фталеин фенолфталеиндир.

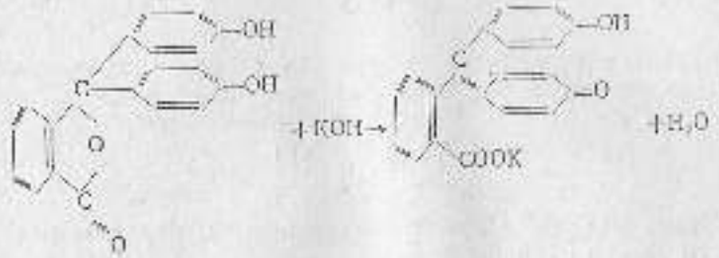
Фенолфталеин фтал ангидрид билан фенол аралашмасини сульфат кислота иштирокида қиздириш йўли билан олинади.



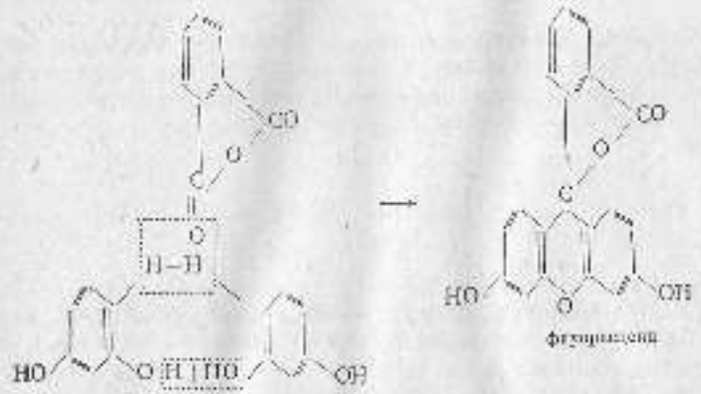
Фенолфталеин — рангсиз қаттиқ модда, спиртларда эриб, тўқ қизил тузлар ҳосил қилади.

У анализда индикатор сифатида ва медицинада «пурген» номи билан дори сифатида ишлатилади.

Фенолфталеин индикатор сифатида ишлатилганда рангининг ўзгаришига сабаб шуки, фенолфталеинга ишқор таъсир этганда бекарбинол хиноид группировкаси пайдо бўлади:



Флуоресцеин ҳам фталеинлар жумласига киради. Уни олиш учун фтал ангидрид билан резорцин аралашмаси рух хлорид иштирокида қиздирилади:



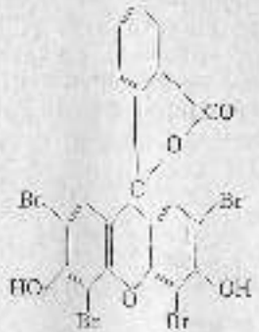
Флуоресцеин ишқорларда эриб, суюқликни сариқ рангга киритади ва яшил-сариқ флуоресценция беради. Бу флуоресценция 40 000 000 қисм сувда ҳатто бир қисм флуоресцеин бўлса ҳам аниқ сезилади.

Флуоресцеин ер ости сувларининг оқиш йўлларини ўрганиш учун ишлатилган. Флуоресцеин жуда оч сариқ рангга бўяйди.

Флуоресцеиннинг водород атомлари галоид ёки бошқа группаларга алмашинган ҳосилалари яхши бўяш хоссаларига эга.

Флуоресцеиннинг бундай ҳосилаларидан энг оддийси — тет-

дибромфлуоресцеин ёки бошқача айтганда, эозиндир (исмнинг «эоз»— тонг ялтираш демакдир):



Эозин шаклга кирганда флуоресценция берадиган сариғ-яшил рангга бўяйди.

Эозинат турли препаратлари медицина ва биологияда микроскопик тадқиқотларда ишлатилади.

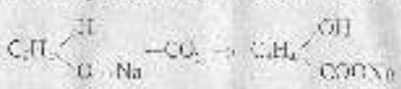
ОКСИКИСЛОТАЛАР

240. Салицил кислота. Салицил кислота бир вақтнинг ўзида ҳам кислота, ҳам фенолдир. Унинг молекуласида гидроксил ва карбоксил группалар бир-бирига нисбатан орто-ҳолатда, яъни салицил кислота о-оксибензой кислотадир:

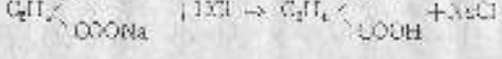


Салицил кислота ҳосилаларини баъзи ўсимликларда, масалан, тол барги ва пўстлоғида бўлади. Унинг номи тегишли латинча номи Salix дан келиб чиққан.

Техникада салицил кислота олиш учун натрий фенолят карбонат ангидрид билан босим остида 135°С да, босим остида қиздирилади. Бунда натрий салицилат ҳосил бўлади:



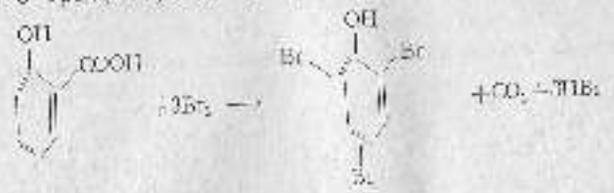
Бу туз хлорид кислота таъсирида парчаланади:



Салицил кислота совуқ сувда ёмон эрийдиган кристалл модда, 159°С да суюқланади. Фенолга ўхшаш, у темир (III)-хлорид таъсирида бинафша ранг беради. Салицил кислота тез қиздирилса, ундан CO_2 ажралиб чиқади ва фенол ҳосил бўлади:

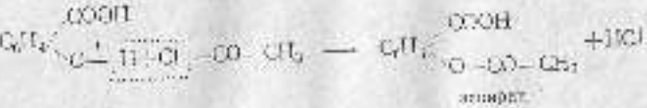


Салицил кислота эритмасига бромли сув таъсир эттирилса, карбоксил бромга алмашинади ва қўйиқ эрийдиган оқ чўкма ҳолида 2, 4, 6-трибромфенол чўкади:



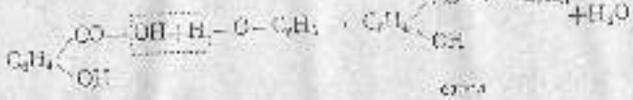
Салицил кислота спиртлар ва фенолляр, шунингдек, кислоталар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади.

Салицил кислотанинг (фенол группаси бўйича) сирка кислота таъсирида ҳосил қилган мураккаб эфири аспирин номи билан маълум. Аспирин олиш учун салицил кислотага ацетил хлорид ёки сирка ангидрид таъсир эттирилади:



Аспирин (суюқланиш температураси 135°С) кенг ҳўлламда ишлатиладиган медикаментлардан бири (ҳароратни пасайтирадиган дори)дир.

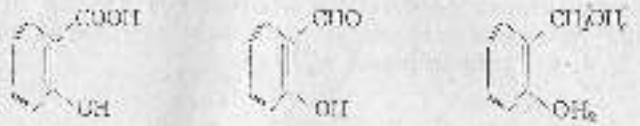
Салицил кислота (карбоксил группа бўйича) ва фенолнинг мураккаб эфири салол деб аталади:



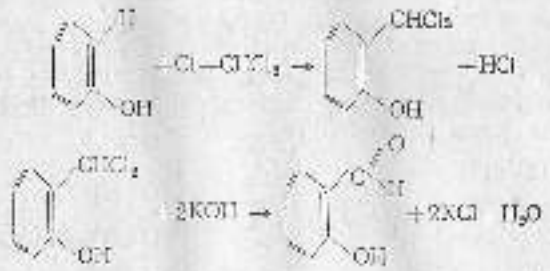
Салол олиш учун натрий салицилатнинг фенол ва фосфор (III)-хлорид билан аралашмаси қиздирилади; демак, салицил кислотанинг хлорангидрид реакциянинг оралиқ маҳсулотидир.

Салол (суюқланиш температураси 43°С) энг кам заҳарли дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади. Салол ошқозонда (бу ерда кислотали муҳит бўлгани учун) ўзгаришларга ўтиб кетади, аммо ичакдаги ишқорий ҳуҳитда гидролизланади.

Салицил кислота бижғиш ва чиришга тўсқинлик қилади. Шунинг учун у озиқ-овқат маҳсулотлари (икра) ва ичимликларни (пиво) консервалашда ишлатилади. Салицил кислота кўпчилик бўёқлар тайёрлашда хом маҳсулот ҳисобланади. Салицил кислотага салицил альдегид ва салицил спирт мос келади:

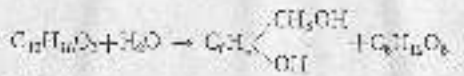


Салицил альдегид хушбўй ҳидли суюқлик (197°С да қайнайди). Уни *Реймер—Тиман* реакцияси бўйича олиш мумкин. Бунда фенолга хлороформ ва ўювчи калий кўшиб қиздирилади. Реакция икки босқичда боради:



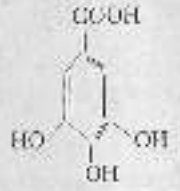
Бунда альдегид группа гидроксилга нисбатан орто- ва параҳолатга жойлашади, лекин асосан орто-изомер ҳосил бўлади.

Салицил спирт ёки *салигенин* — кристалл модда. Гул пўстлоғида учрайдиган глюкозид — *салицин* $C_{13}H_{18}O_7$ ни гидролиз қилиб олинади:



Салигенин фенол-формальдегид смолалари ишлаб чиқариш процессида фенолга формальдегид таъсир эттирилганда, оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

241. Галл кислота. Оксикислоталардан галл кислота ҳам катта аҳамиятга эга:



Эркин ҳолда бу кислота дуб ёнғоғида, чой барглари, дуб пўстлоғида бўлади. Галл кислота эфир ва глюкозид ҳолида танин типидаги ошловчи моддалар таркибида кўп миқдорда бўлади. Галл кислота бир молекула сув билан игнасимон ҳолда кристалланади. Бу кислота қиздирилганда CO_2 ажралиб чиқади ва пирогаллолга айланади (429 бет).

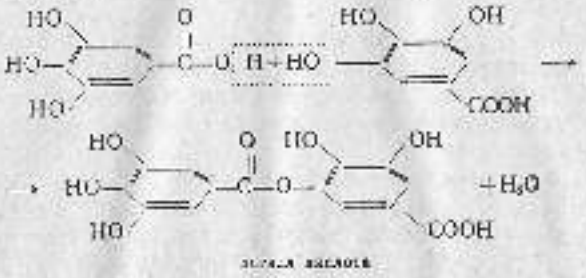
Уч валентли темир тузларининг эритмаси билан галл кислота қора рангли суюқлик ҳосил қилади, бу суюқлик аввалги вақтда сиёҳ сифатида ишлатилган. Ҳайвон елими билан галл кислота сувда эримайдиган бирикма беради, тери тайёрлашда ошловчи моддалар ана шундай таъсир этади. Галл кислотанинг эритмаси ташқи ҳаводан ҳимояланган идишларда пардон бўлади.

Оксикислоталарнинг молекулалари ўзаро реакцияга киришиб, мураккаб эфир ҳосил қилиши мумкин.

Бундай эфирларга *дигалл кислота* мисол бўла олади:

$$C_6H_2(OH)_3-CO-O-C_6H_2(OH)_2COOH$$

Бу кислотанинг ҳосил бўлишини қуйидаги реакция билан кўрсатиш мумкин:



Дигалл кислота метадигалл кислота деб аталади, чунки унда карбоксилга нисбатан мета ҳолатда жойлашган гидроксил эфир ҳосил қилган.

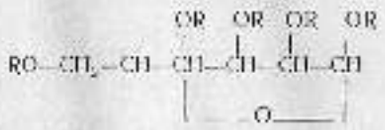
Дигалл кислотага ўхшаш ароматик оксикислоталарнинг мураккаб эфирлари *депсидлар* дейилади (грекча «депсейн» — оғлаш

сўзидан олинган); улар баъзи ошловчи ҳолларга жуда яқин туради.

242. Ошловчи моддалар. Ошловчи моддалар бўрашгирувчи таъмли бирикмалар бўлиб, темир (III)-хлорид билан тўқ кўк ва тўқ яшил чўкмалар беради; улар оқсилларни чўктиради ва қайноқлар терисини чармга айлантиради. Ошловчи моддалар сувда яхши эрийди.

Ошловчи моддалар кўпгина ўсимликларда, масалан, тол ва дуб пўстлоғида бўлади, айниқса, баъзи тропик ўсимликлар — катеху, турк ёлғоси диви-диви, якация, кесбрахо-колорадо таркибида ошловчи моддалар жуда кўп.

Таниқ ошловчи ҳодда *танинлар*; уни мотлардан олиш осон. Мева (черкильный орешек) дубининг барги ва шохидаги бўртган жойи бўлиб, у бўртмалар ҳосил қилувчи ҳашарот ўсимликни зарарлаши натижасида пайдо бўлади. Танин чой таркибида бўлиб, унга ачиқ маза беради. Танин — сувда осон эрийдиган оқ кукун. Хлорид кислота билан қиздирилса, танин бутунлай галл кислота ва глюкозага айланади. Хитой таннини глюкоза (оксид шакли) ва дигалл кислотанинг мураккаб эфиридир, унинг формуласи қуйидагича:



бўлиб, бу ерда R — дигалл кислота қолдиғидир:

$$C_6H_2(OH)_2COO—C_6H_2(OH)_2CO—$$

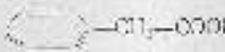
Турли ўсимликлардан олинган таниннинг таркиби турлича бўлади. Баъзи ўсимликлардан олинган танин молекуласида дигалл кислота қолдиғи қисман галл кислота қолдиғига алмашинган бўлади.

Танин материалларнинг бўяшда хом ашё сифатида, медицинада врачи битирадиган дори сифатида ишлатилади.

Ошловчи моддалар тузилиши жиҳатидан ароматик оксикислоталарга жуда яқин туради. Улар икки синфга бўлинади. Биринчи синф ошловчи моддалар совунлик билан гидролизланиб, оддийроқ бирикмаларга айланади; улар хусусиятлари жиҳатидан оддий эфирларга ўхшайди. Иккинчи синфга оид ошловчи моддалар ишқорлар билан қиздирилганда турли ароматик оксикислоталар ва фенолдар, асосан, пирокатехин ҳамда флороглюцин ҳосил қилади.

ЁН ЗАНЖИРИДА КАРБОКСИЛ БОР КИСЛОТАЛАР

243. Фенилуксус кислота. Юқорида баён этилган кислоталарда карбоксил бензол ҳалқаси билан бевосита боғланганлигини. Ён занжирида карбоксил бор кислоталарнинг энг оддийси фенилуксус кислотадир.

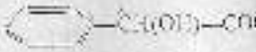


Уни бензил хлориддан олиш осон:

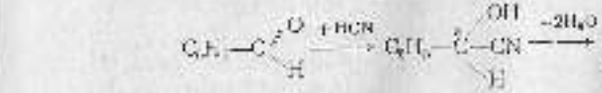
$$C_6H_5CH_2—Cl \xrightarrow{+KCN} C_6H_5CH_2—CN \xrightarrow{+2H_2O} C_6H_5CH_2—COOH$$

Фенилуксус кислота 76,5°С да суюқланади, 266,5°С да қайнайди. Унинг этил эфири парфюмерияда ишлатилади.

244. Бодом кислота. Бодом кислота оксифенилуксус кислоталар.

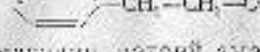


Унинг молекуласида асимметрик углерод атоми бор; шунга кўра фақат бу кислота оптик антиподлар ҳолида бўлади. Бодом кислотани бензой альдегид ва цианид кислотадан олиш мумкин.



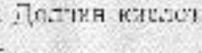
Бодом кислотанинг суюқланиш температураси 118°С.

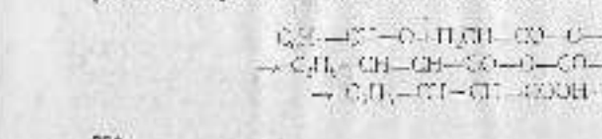
245. β-Фенилпропион кислота. β-Фенилпропион ёки гидрокоричная кислота



дорчин кислотани, масалан, натрий амальгамаси ёрдамида қайтариб олинади. У 48,6°С да суюқланади, 280°С да қайнайди.

β-Фенилпропион кислота ва унинг пара-окси ҳосилалари оқсил моддалар гидролизининг баъзи маҳсулотларига тўғридан-тўғри алоқадордир.

246. Долчин кислота. Долчин кислота  ён занжирида қўшбоғ бор ароматик кислоталарга мисол бўла олади. Долчин кислота бензой альдегидни натрий ацетат ишқорида сирка ангидрид билан қиздириб олинади:



Ароматик альдегидларнинг алифатик кислоталарнинг ангидридлари иштирокида худди шу кислоталарнинг натрийли тузлари билан қиздириш ёки ванжисида осонгина бир ароматик кислотадан олишнинг умумий усулидир. Бу усул *Перкин реакцияси* деб аталади. Ароматик радикални Ar, алифатик радикални эса R орқали белгилаб, бу реакциянинг умумий схемасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Ar-C\begin{matrix}O\\ \\H\end{matrix} \quad R_2CR-COONa \rightarrow Ar-CH-CR-COONa \quad H_2O$$

Долчин кислотада цис-транс-изомерия бўлади:

C_6H_5-C (H) ‖ $HOOC-C-H$ — C_6H_5-C-H ‖ $H-C-COOH$

алломолин кислота (суюқланиш температураси 68°С) — долчин кислота (суюқланиш температураси 134°С)

Одатдаги долчин кислота бальзамларнинг (перуан, толуан бальзами) таркибига киради. Бу бальзамлар (мойлар) баъзи ўсимликлардан, асосан, тропик зонада ўсадиган ўсимликлардан олинади. Бу бальзамларда смоласимон моддалардан ташқари, асосан долчин ва бензой кислоталарининг бензил ҳамда долчин спиртлари билан ҳосил қилган эфирлари бўлади.

Долчин кислота эфирлари парфюмерияда ишлатилади.

Долчин кислота тўйинмаган бирикмаларнинг ҳамма хоссаларига эга: эритмалик билан бром ҳамда водород бромидни бириктиради, калий перманганат таъсирида оксидланади ва ҳоказо.

Долчин кислота аста-секин ҳайдалса, CO_2 ажралади ва углеводород — *стирол* ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH-CH-COOH \rightarrow C_6H_5-CH=CH_2+CO_2$$

стирол

Стирол 145,2°С да қайнайдиган хушбўй ҳидли суюқликдир. У осонлик билан полимерланиб, $(C_8H_8)n$ таркибли юқори молекулар полимер ҳосил қилади. Бу полимер *полистирол* деб аталади. Полимерланиш ҳатто одатдаги температурада ҳам боради, лекин қиздирилганда жуда тезланади. Стирол қуйидаги схема бўйича полимерланади:

$$CH=CH_2+CH=CH_2+CH=CH_2+\ldots \rightarrow \ldots-CH-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-\ldots$$
$$\quad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5$$

Натижада шишасимон масса ҳосил бўлади. У электротехникада изолятор сифатида, химиявий моддалар таъсирига чидамли асбоб ва идишлар, босмахона шрифтлари тайёрлашда ишлатилади. Полистирол 300°С гача қиздирилса, деполимерланади ва қайтадан стирол ҳосил бўлади.

Полистирол пластмассалар қимматбаҳо материал бўлгани учун кўп миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Стирол бензол ва этиленга (крекингларда ҳосил бўладиган газ) сувсиз алюминий хлорид таъсир эттириб олинади. Бунда ҳосил бўлган этилбензол катализатор (Cr_2O_3) ёрдамида 600°С да дегидрогенланади:

$$C_6H_6H-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3} C_6H_5-CH=CH_2$$

бензол — этилен — этилбензол — стирол (−2H атом)

Стирол ва бутадиенни сополимерлаш натижасида синтетик каучукнинг қимматбаҳо сортлари олинади.

Долчин кислотага долчин спирт ва долчин альдегид мос келади:

$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ — долчин спирт

$C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}O\\ \\H\end{matrix}$ — долчин альдегид

Долчин спирт — қаттиқ модда (суюқланиш температураси 33°С, қайнаш температураси 257°С) бўлиб, сунбул гул ҳидига эга, *долчин альдегид* суюқлик бўлиб, 251°С да қайнайди ва қисман парчаланади; у долчин таркибидаги ҳидли моддадир.

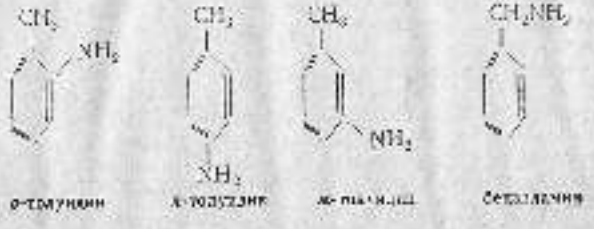
АРОМАТИК АМИНЛАР

247. Бирламчи ароматик аминларнинг олиниш усуллари ва хоссалари. Энг оддий ароматик амин — фениламин ёки бошқача айтганда, аминобензол, $C_6H_5-NH_2$ анилин деб аталади:

$C_6H_5-NH_2$

анилин

Аминларнинг энг яқин гомологи — толуолнинг аминосилалари тўртта изомер ҳолида маълум. Уларнинг ҳаммасида аминогруппа бензол ҳалқаси билан боғланган бўлиб, улар *толуидинлар* деб аталади:

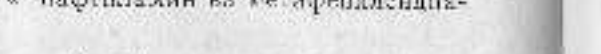


о-толуидин — м-толуидин — п-толуидин — бензиламин

Тўртинчи номерда аминогруппа ён занжирда жойлашган бўлиб, у *бензиламин* дейилади.

Ён занжирида аминогруппа бор аминлар химиявий хоссаларн жиҳатдан алифатик аминларга ўхшайди. Шунинг учун бундан кейин молекуласидаги аминогруппа бензол ҳалқаси билан боғланган аминобирикмалар баён этилади.

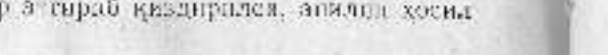
Биринчи ароматик аминлар 1842 йилда машҳур рус олими Н. Н. Зинин[*] кашф этган реакцияга мувофиқ олинади. Зинин нитробирикмаларни қайтариб биринчи марта синтетик анилин олди (худди шу йўл билан у α-нафтиламин ва метафенилендиамин ҳам олган):



нитробензол анилин

Қайтарувчи сифатида Н. Н. Зинин аммоний сульфид эритмасидан фойдаланди. Ҳозирда эндиги нитробирикмалар кислотали муҳитда металлар (Fe, Sn, Zn) ёрдамида ёки 300—400°С да нитробензол бўғини водород билан бирга ликда катализатор (Cu) устидан ўтказиш йўли билан қайтарилади.

Алифатик аминлар галоидалкилга аммиак таъсир эттириб олинади; бу йўл билан ароматик аминлар олиш қийин, чунки галоид бензол ядроси билан мустаҳкам боғланган ва аммиак билан реакцияга қийин киришади. Аммо юқори босим остида хлорбензолга аммиак таъсир эттириб қиздирилса, анилин ҳосил бўлади:



хлорбензол анилин

---

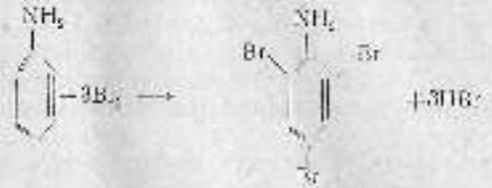
* Николай Николаевич Зинин (1812—1880) Заказказдан. Шуш шаҳрида туғилган. 1833 йилда Н. Н. Зинин Қозон университетининг физика-математика факультетига ўқишга киради. У 1836 йилда «Ҳимиявий ҳодисалар қонуниятлари тўғрисида ва Берцелиусчилар даврий законини органоидлар назариясининг бостирилишига доимий законини органоидлар назариясининг бостирилишига доимий законини органоидлар назариясининг бостирилишига доим

Аминлар пиперидин сингари кислоталар билан қайтарилганда сув бириктириб олади ва алкил ҳамда кислотага парчаланади:

$$C_6H_5-NH-CO(CH_2)_4CO-NH-C_6H_5 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5-NH_2+C_6H_5-NH-CH_2CH_2CH_2COOH$$

б. Ароматик аминларда бензол ядроси умумий ўз хоссаларини сақлаб қолади: ароматик аминларнинг бензол ядросидаги водородни галогенга алмаштириш мумкин, ароматик аминларни сульфолаш ҳамда нитролаш мумкин.

Фенолдар каби, аминларда ҳам бензол ядросининг водороди ароматик углеводородлардагига нисбатан галоидга осон алмашинади. NH_2—группа кучли биринчи тур ўринбосар эканлигини эслатиб ўтамиз (410 ва ундан кейинги бетларга қаранг). Масалан, анилинга бромли сув таъсир эттирилса, триброманилин ҳосил бўлади; унда бром атомлари аминогруппага нисбатан орто- ва пара- ҳолатда жойлашгандир:



2, 4, 6-триброманилин

в. Ароматик аминлар осон оксидланади.

245. Анилин ва унинг ҳосилалари. Анилин рангсиз мойсимон суюқлик бўлиб, сувдан оғирроқ; у 184,4°C да қайнайди, анилин сувда ёмон эрийди (100 г сувда 3,2 г анилин эрийди).

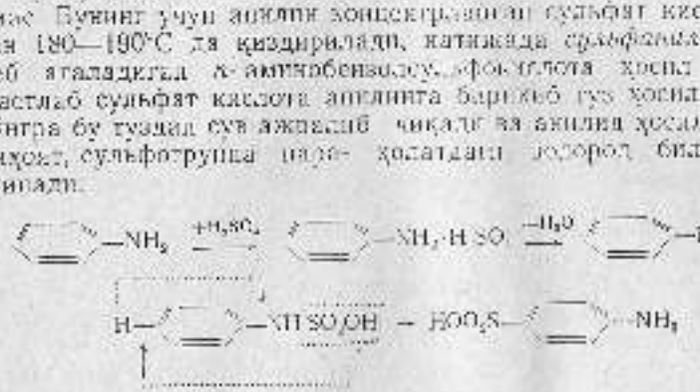
Анилин анча осон оксидланади. Бунда ўзига хос ранг ўзгаришни кузатилади. Масалан, анилинга хлорли оҳак таъсир эттирилса, бинафша ранг пайдо бўлади. Агар анилинни концентрланган сульфат кислотада эритиб, унга хлорли оҳакдан кўпроқ қўшилса, яшил ранг ҳосил бўлади; бу ранг аста-секин кўк ва ниҳоят қорага айланади.

Анилин калий бихромат билан оксидланганда, ҳосил бўлган бўёқ *хром анилин* деб аталади. Газламани анилин билан қорага бўяш учун газлама устига анилин хлорид пўктирилади, сўнгра унга таркибида калий бихромат, сульфат кислота ва бошқа моддалар бўлган эритма таъсир эттирилади. Ниҳоят, газлама етилтириш деб аталадиган махсус ишловдан ўтказилади.

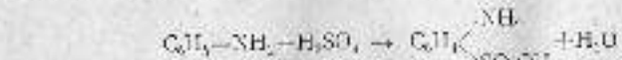
Анилиннинг тузлари, масалан, анилин хлорид ёки анилин сульфат ёғочни сариқ рангга бўяйди. Қоғознинг сифати қанча паст бўлса, яъни унинг таркибида тоза целлюлоза кам ва ёғоч кўп бўлса, ранг шунчалик тўқ бўлади.

Анилин хозирги саноатнинг асосий маҳсулотларидан биридир. У бўёқлар, фармацевтик препаратлар, каучукнинг вулканланишини тезлатувчилар ишлаб чиқаришда ва кўпгина органик моддалар синтез қилишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Сульфанил кислота. Анилинни сульфолаш унчалик қийин эмас. Бунинг учун анилин концентрланган сульфат кислота билан 180—190°C да қиздирилади, натижада *сульфанил кислота* деб аталадиган *п*-аминобензолсульфокислота ҳосил бўлади. Дастлаб сульфат кислота анилинга бирикиб туз ҳосил қилади, сўнгра бу туздан сув ажралиб чиқади ва анилид ҳосил бўлади, ниҳоят, сульфогруппа пара- ҳолатдаги водород билан алмашинади.



Анилинни сульфолаш реакциясини умумий ҳолда қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

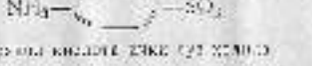


анилин — сульфат кислота

Сульфанил кислота таркиби $C_6H_7(NH_2)SO_3OH \cdot 2H_2O$ бўлган ялтироқ пластинка ҳолидаги кристаллар ҳосил қилади; бу кристаллар совуқ сувда ёмон эрийди; улар ҳавода турса суюқланиб қолади.

Сульфанил кислота кучли кислота хоссасига эга бўлиб, ишқор ёки сода таъсирида эрувчан тузлар ҳосил қилади. Кислоталар билан сульфанил кислота туз ҳосил қилмайди.

Сульфанил кислота ички туз ҳосил қилади; унда бир молекуланинг ичида асос хоссаси бўлган аминогруппа ва кислота хоссасини сульфогруппа ҳисобига туз ҳосил бўлган:



сульфанил кислотанинг ички туз ҳосил қилиши

Сульфанил кислотанинг сувда ёмон эриши ана шу ички туз ҳосил бўлиши билан тушунтирилади (ароматик углеводородларнинг сульфокислоталари, одатда, сувда яхши эрийди).

Сульфатли кислота кўпгина бўёқлар синтези қошида кенг кўламда ишлатилади.

Ҳозирги замон медицинасида сульфанил кислота амидларининг ҳосилалари — сульфамид препаратлари (477-бетга қаранг) катта аҳамиятга эга.

Нитроанилинлар. Нитроанилинлар таркибида нитрогруппа ва аминогруппа бўлади:



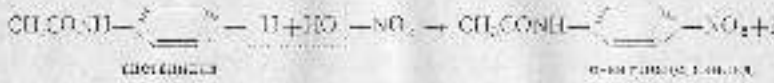
о-нитроанилин м-нитроанилин п-нитроанилин

Нитроанилинлар кристалл моддалардир. Уларнинг пара- ва мета- изомерлари сариқ, о-нитроанилин тўқ сариқ бўлади.

Анилинни нитролаб нитроанилинлар олишда бир оз қийинчиликларга дуч келинади, чунки нитрат кислота анилинни нитролаш билан бирга, уни қисман оксидлайди.

Бундан ташқари, кучли кислотали ҳуҳитда тўртламчи аммонийли туз ҳосил бўлиши сабабли ўриндосарлар йўналишлари таъсири ўзгаради. Агар, юқорида айтиб ўтилганидек, аминогруппа асосан орто- ва пара-ҳолатга ориентацияласа, аммонийли туз ўриндосарни мета-ҳолатга йўналтиради. Шу сабабли, *п*-нитроанилин олиш учун анилин аввал ацетанилидга $C_6H_5—NH—COCH_3$ (сирка кислота анилиди) айлантирилади; бу анилинга нисбатан қийин оксидланади; шу йўл билан аминогруппа оксидланишдан сақланади ва пара-ҳолатга бўлган ориентация, асосан, сақланиб қолади.

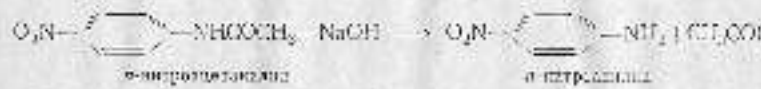
Олинган ацетанилид нитрланади, бунда нитрогруппа аминогруппага нисбатан пара-ҳолатга жойлашади:



ацетанилид п-нитроацетанилид

п-Нитроацетанилидни ишқор таъсирида гидролизлаб, *п*-нитроанилин олинади; у бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатиладиган кўпгина маҳсулотлардан биридир.

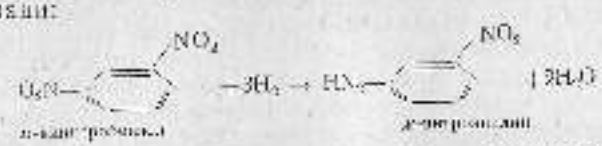
Гидролиз процесси қуйидаги схема бўйича боради:



п-нитроацетанилид п-нитроанилин

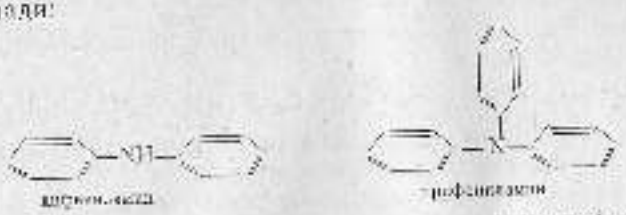
Нитрашда *п*-нитроанилин билан бирга озроқ миқдорда *о*-нитроанилин ҳам ҳосил бўлади.

м-Нитроанилин эркин *м*-динитробензолни қисман қайтариб олинади:



м-динитробензол м-нитроанилин

249. Иккиламчи ва учламчи аминлар. Анилин таркибида аминогруппа NH_2 бор, яъни анилин бирламчи аминдир. Иккиламчи ва учламчи аминлар ҳам бор бўлиб, уларга кристалл ҳолдаги дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ ва трифениламин $(C_6H_5)_3N$ мисол бўла олади:



дифениламин трифениламин

Дифениламин анилин хлоридни эркин анилин билан 200—220°С ли автоклавда қиздириб олинади:

$$C_6H_5—\underset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{NH_2\cdot HCl} + H_2N—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—NH—C_6H_4—NH_2Cl$$

Трифениламин олиш учун дифениламин йодбензол, калий карбонат ва жез кукуни билан қайнатилади:

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5J \xrightarrow{Cu} (C_6H_5)_3N + HJ$$

Дифениламин анилиндан ҳам кучлироқ асос бўлиб, унинг тузлари сув таъсирида осон парчаланади. Трифениламинда асос хоссалари деярли йўқ. Шундай қилиб, фенил группаларнинг тўпланиши асос хоссаларини сусайтиради.

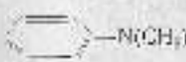
Дифениламиннинг концентрланган сульфат кислотадаги эритмаси нитрат кислотали бирикиш учун жуда яхши реактивдир. Бундай эритмага оз-оздан нитрат кислота қўшилса ҳам ранги тўқ рангга кўкимтир бўлади. Бошқа оксидловчилар эритирсак этганда кўк ранг пайдо бўлади. Бошқа оксидловчилар эритирсак этганда бу реакциядан фойдаланиш мумкин, чунки дифениламин бромли сув, калий перманганат, водород пероксид ва

Фақат битта нитрогруппани қайтариш учун динитробензолни ишқорий металлар ёки аммонийнинг сульфид ёки полисульфид бирикмалари билан қиздирилади:



ҳосилалар билан ҳам кўп ишлатилади. Дифениламин баъзи бўёқлар синтез қилишда оралиқ маҳсулотлар; бундан ташқари, у тутунсиз порох стабилизатори сифатида ишлатилади. Тутунсиз порохнинг асосий таркибий қисми бўлган нитроцеллюлоза ўз-ўзидан парчаланиши мумкин. Бу ўз-ўзидан парчаланиш акта-секин кучайиб, порохнинг портлаб кетишига олиб келади. Тутунсиз порох таркибига 0,5—1,5% миқдорда қўшилган стабилизаторлар нитроцеллюлозани ўз-ўзича парчаланишидан сақлайди.

Аралаш алкилароматик аминларга *диметиланилин* мисол бўла олади:

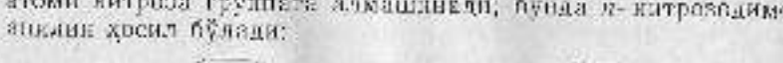


У анилин сульфат ва метил спирт аралашмасини автоклавда қиздириб олинади:

$$C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2CH_3OH \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$$

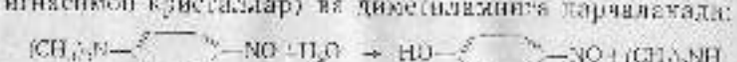
Анилин ва метанол буғлари аралашмасини катализатор устидан ўтказиб ҳам диметиланилин олиш мумкин.

Диметиланилин — жўсимон рангсиз суюқлик бўлиб, бензга хос ҳид бор. Бошқа алкилароматик аминлар каби, унинг асос хоссалари иккиламчи ва учламчи ёғ ароматик аминларникига нисбатан кучлироқдир. $N(CH_3)_2$ группага нисбатан пара ҳолатдаги водород жуда актив бўлиб, диметиланилинга нитрит кислотанинг кучсиз эритмаси таъсир эттирилганда, бу водород атоми нитроза группага алмашинади, бунда *п*-нитрозодиметиланилин ҳосил бўлади:



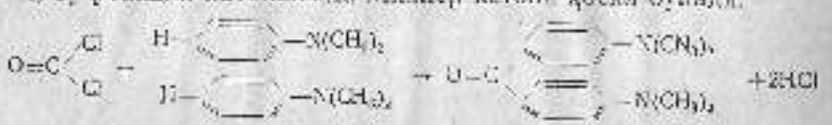
п-нитрозодиметиланилин

п-Нитрозодиметиланилин — яшил кристалл модда (85°С да суюқланади). Ишқорлар билан қиздирилганда у *п*-нитрозофенол (оқ игнасимон кристаллар) ва диметиламинга парчаланади:



Монометиланилин ва триметиланилин аралашмасидан диметиланилин олишда ана шу реакциядан фойдаланилади.

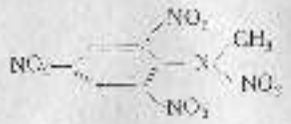
Пара- ҳолатдаги водородининг активлиги диметиланилиннинг бошқа реакцияларида ҳам намоён бўлади. Мисол тариқасида, диметиланилиннинг фосген билан реакциясини кўрсатиш мумкин; бу реакция натижасида Михлер кетони ҳосил бўлади:



Михлер кетонини бензофенонинг молекуласидаги бензол ядросининг карбонил группага нисбатан пара- ҳолатда турган водород атомлари $N(CH_3)_2$ группага алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин. Унк да- (*п*-диметиламино)-бензофенон деб аташ мумкин.

Михлер кетони пайсимон кристалл модда бўлиб, баъзи бўёқлар синтез қилишда ишлатилади.

Диметиланилин нитрат кислота билан нитрланганда учта нитрогруппа халқадаги водород атомлари ўрнига, тўртинчи нитрогруппа эса метил группалардан бирининг ўрнига киради. Натижада тринитрофенилметилнитрамин ёки бошқача айтганда, *тетрил* ҳосил бўлади:



тетрил

Тетрил оч сариқ кристалл модда бўлиб, 130° С да суюқланади, у элт кучли портловчи моддалардан биридир.

230. Диаминлар. Оддий ароматик диаминлар бензолнинг диаминоҳосилаларидир; улар *фенилендиаминлар* деб аталади.



о-фенилендиамин



м-фенилендиамин



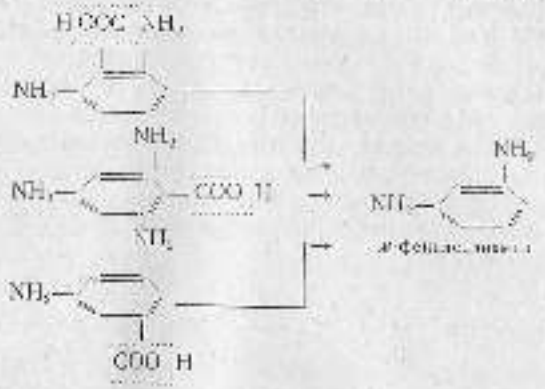
п-фенилендиамин

о-Фенилендиамин ва *п*-фенилендиаминлар тегишли нитроаминларни, *м*-фенилендиамин эса *м*-динитробензолни қайтариш йўли билан олинади.

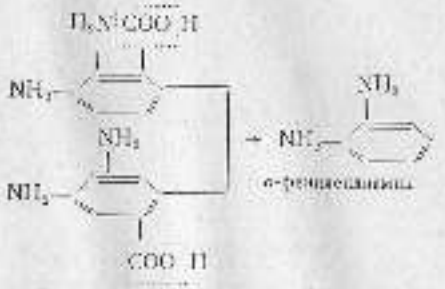
Фенилендиаминлар иссиқ сувда яхши эрийдиган кристалл моддалардир. Улар осон оксидланади ва ҳавода турганда қорайиб қолади. Фенилендиаминлар кучсиз асослардир; улар икки эквивалент кислота билан туз ҳосил қилади. *м*-Фенилендиамин ва *п*-фенилендиамин бўёқлар синтез қилишда ишлатилади.

Бензолнинг иккита водороди алмашинган ҳосилаларининг орто-, мета- ёки пара- қаторга тегишлилигини шу бирикмадаги бензол ядросининг учинчи водород атоми бошқа қандайдир атом ёки радикалга алмашинганда ҳосил бўлган изомерлар сонига қараб аниқлаш мумкин. Масалан, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ таркибли асосан толиш мумкин. Масалан, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ таркибли олтита диаминобензой кислота маълум. Бу кислоталардан CO_2 ажралса, фенилендиаминлар ҳосил бўлади.

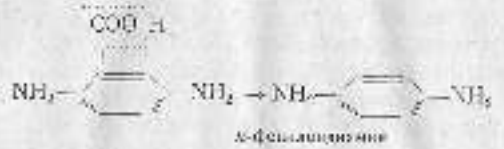
Қайнаш температураси 281°С бўлган *м*-фенилендиамин қуйидаги учта диаминобензой кислотадан ҳосил бўлади:



257°С да қайнайдиган *о*-фенилендиамин иккита диаминобензой кислотадан ҳосил бўлади:



Қайнаш температураси 267°С бўлган *п*-фенилендиамин битта диаминобензой кислотадан ҳосил бўлади:



Демак, иккита бир хил ўринбосарга эга бўлган икки алмашинган бензоллар учун уч алмашинган изомерлардан учтаси метабирикмата, иккитаси орто-бирикмага ва биттаси пара-бирикмата тўғри келади.

Ароматик аминларнинг физик хоссалари 21-жадвалда келтирилган.

21-жадвал

Ароматик аминларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	100 г сувда эрувчанлиги, г миқдорида
Анилин	$C_6H_5NH_2$	−6	181,4	25°С да 3,5 г
о-Толуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	−24,4	200,8	25°С да 1,5 г
м-Толуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	−31,2	203,4	кам эрийди
п-Толуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	44	200,5	21°С да 0,750 г
Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	+2,4	194	жуда кам эрийди
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	+53,5	302	эрийди
Трифениламин	$(C_6H_5)_3N$	+127	365	эримайди
о-Фенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$	+102	257	иссиқ сувда жуда яхши эрийди
м-Фенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$	+62,8	284	
п-Фенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$	+139,7	267	

АМИНОФЕНОЛЛАР ВА АМИНОБЕНЗОЙ КИСЛОТАЛАР

251. Аминофеноллар. *Бир вақтнинг ўзида ҳам фенол, ҳам ароматик амин хоссаларига эга бўлган моддалар аминофеноллар дейилади.*

Аминофеноллар қаттиқ кристалл моддалардир. *о*-Аминофенол 172°С да, *м*-аминофенол 122°С да суюқланади. Бир вақтнинг ўзида ҳам амин, ҳам фенол бўлгани сабабли, аминофеноллар кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам туз ҳосил қилади:

$$NaO{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow[+NaOH]{+HCl} HO{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow[-NaOH]{+HCl} HO{-}C_6H_4{-}NH_2{\cdot}HCl$$

Бу тузлар сувда аминофенолларга нисбатан яхшироқ эрийди. Аминофеноллардаги суюқлик, айниқса ишқордаги эритмалари ҳаво кислороди билан осон оксидланади. Аминофеноллар кучли қайтарувчанлик хоссасига эга бўлгани учун гидрохинон ва пирогаллол билан бирга фотографияда проявитель (очилтиргич) сифатида ишлатилади. Очилтиришда асосий процесс кумушнинг галоидли бирикмаларини металл ҳолдаги кумушгача қайтаришдир. Бу процесс мураккаб бўлгани сабабли бу соҳа реакция тенгламасини келтириб бўлмайди. Фақат шуни айтиш мумкинки, органик проявителларнинг бензол ядросида орто- ва пара-ҳолатда камида иккита ОН группа ёки битта ОН ҳамда битта NH_2 группа бўлиши керак. Оксидланишнинг биринчи босқичида ана шу икки группадан иккита водород атоми ажралиб чиқади.

22- жадвалда баъзи проявителларнинг формулалари ва номлари келтирилган.

22- жадвал

Фотографияда ишлатиладиган проявителлар

Химиявий номи	Формуласи	Проявителлар номи
п-Аминофенол хлорид	$HO—C_6H_4—NH_2 \cdot HCl$	Парааминофенол
п-Метиламинофенол сульфат .	$(HO—C_6H_4—NHCH_3)_2 \cdot H_2SO_4$	Метол
2,4-Диаминофенол хлорид . .	$HO—C_6H_3(NH_2)_2 \cdot HCl$	Аминол
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$	Гидрохинон
Пирогаллол	$C_6H_3(OH)_3$	Пирогаллол

Парааминофенол асосан, нитробензолни электролитик қайтариш йўли билан олинади. Бунинг учун суспензия ҳолидаги нитробензол аралаштирилган сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Катодда ажралаётган водород нитробензолни қайтариб, *фенилгидроксиламинга* айлантиради:

$$C_6H_5—NO_2 + 4H \rightarrow C_6H_5—NH—OH + H_2O$$

фенилгидроксиламин

Фенилгидроксиламин $C_6H_5—NH—OH$ ни гидроксиламин $NH_2—OH$

молекуласидаги азот билан водород фенилга алмашишидан натижасида ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин. Фенилгидроксиламин кислотали муҳитда қайта группаланади ва аминофенолга айланади:

$$C_6H_5—NH—OH \rightarrow HO—C_6H_4—NH_2$$

п-аминофенол

фенилгидроксиламин

Бу реакцияда гидроксил ва пара- ҳолатдаги водород ўринлари алмашинади.

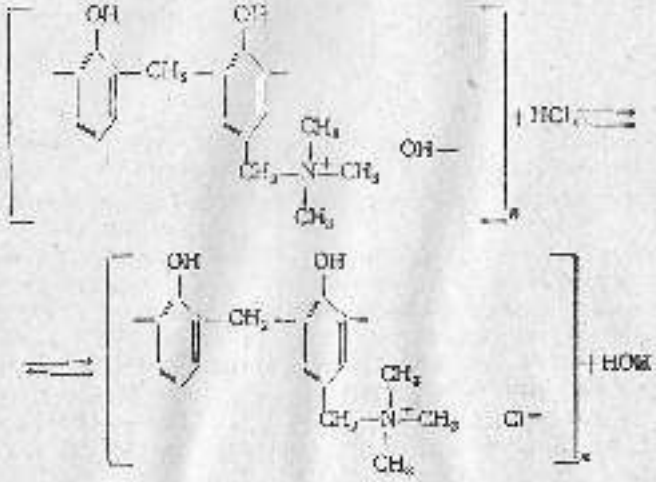
п-Аминофенолни бошқа йўл билан ҳам олиш мумкин. Масалан, у п-нитрофенол қайтарилганда ҳосил бўлади:

$$HO—C_6H_4—NO_2 + 6H \rightarrow HO—C_6H_4—NH_2 + 2H_2O$$

252. Ион алмаштирувчи смолалар. Ароматик диаминлар, аминофенолляр ва аминлар, фенолга ўхшаб, формальдегид билан поликонденсацияланиб, реакцияга осон киришади. Компонентлар маълум нисбатда олинса ва муҳитнинг pH қуйи миқдорда бўлса, гўрсимон фазовий тузилишга эга бўлган юқори молекулали бирикмалар ҳосил бўлади. Кўпинча, бу бирикмалар қора ёки тўқ қўнғир пластмассасимон моддалар бўлиб, сувда ва бошқа эритувчиларда эримайди. Аср сувда ва туз ҳолда кислоталарнинг сувдаги эритмаларида бўкади.

Бу моддалар таркибида асос хусусиятига эга бўлган қутбланган группалар: —NH—, $—NH_2$ борлиги сабабли, улар сувда бўккандан эримайдиган макромолекулаяр катион ва OH^- ион ҳосил бўлади. Шундай қилиб, улардаги юқори молекулали қисмни асос деб ҳисоблаш мумкин.

Бу полимерларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, улар электролитлар эритмаси билан алмашиниш реакциясига киришиб, қуйидаги схема бўйича туз ҳосил қилади:

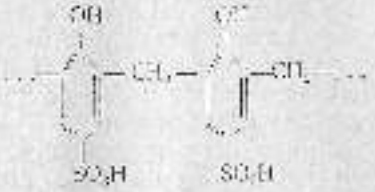


Туларанинг сувдаги эритмасида полимер асосининг бўкиши сабабли полимерда ионларнинг диффузияланиш тезлиги ортади, бу эса ион алмашиниш реакциясини тезлатади ва, натижада, полимернинг эритмаларга қарамасдан, ундаги асос группаларнинг ҳаммаси реакцияга киришади. Ҳосил бўлган туздан сув тез сиқиб чиқарилиб, полимернинг асослик хоссаси яхшилаб олиш мумкин.

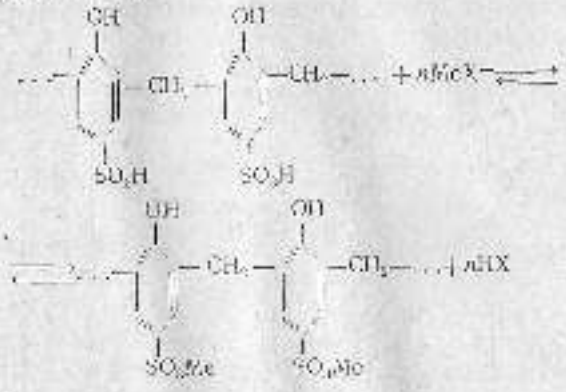
Полиэпоксидларнинг электролитлар билан қайтар реакцияга киришиш хоссаси эритмадаги ионларни ажратиб олиш учун бу полимерлардан ион алмаштирувчи фильтр сифатида фойдаланишга имкон беради.

Юқорп молекуляр эритмалар *анион алмаштирувчи смола* ёки *анионитлар* дейилади.

Формальдегид билан о-фенолсульфокислота конденсатланишпп реакциясига киришса, сульфополистирол ҳосил бўлади:



Бу суюқ эритмайдиган, ғовак бўлмаган ионит молекуляр катионларни беради. Бундай полимерлар гранулаларнинг суюқлик эритмасидан катионларни ютади:



Полимер тузларга кислота таъсир эттириб, металл тузларини тоза ҳолда ажратиб олиш мумкин. Таркибида кислота хусусиятига эга бўлган кўп группалар: —OH, —SO_3H, —COOH бор кўпгина молекулалар бирикмалар *катион алмаштирувчи смолалар* ёки *катионитлар* дейилади.

Ион алмаштирувчи смолалар техникада кенг кўламда ишлатилмоқда. Полимерлар ишлаб чиқарилиб бошланганидан бери хилма-хил ажратиш мумкин бўлган бирикмаларни, масалан, аминокислоталар, алкалоидлар аралашмасини ва бошқаларни бир-биридан ажратиш мумкин бўлди. Бундан ташқари, полимерлар судьяда кислота ёки ишқорларнинг аралашмасидан ҳосилдаги миқдорий ажратиб олиш вазифасини ҳам ўтказади.

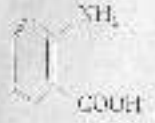
Ҳозир саноатда турли-хилдаги катионитлар (масалан, КУ-1, КУ-2—умумпий катионитлар, АН-1, АН-2 эса анион ҳам бўлган ионитлар) ишлаб чиқарилмоқда.

Анионит ва катионит, одатда, алмашиниш сиғими (кўпинча, *ме-экв/мл* да ўлчанади) билан характерланади. Ионитда ион алмашадиган группалар (яъни аминь, гидроксил, сульфо ёки карбоксил группалар) қанчалик кўп бўлса, унинг алмашиш сиғими шунчалик катта бўлади.

Ионит заррачаси говак тузилган. Ионитни тўғри танлаш учун унинг зичлиги, буқинси, статистик ва тўла алмашиниш сиғимини билиш керак.

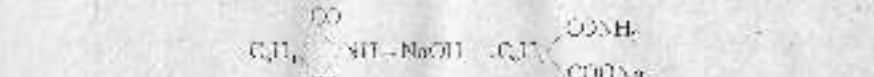
Катионларни водород ионлари, анионларни эса гидроксил ионлари осонроқ сиқиб чиқарилиши аниқланган. Шу сабабли водороддан катионит (Н-катионит) олиш учун унга сувли эритилган HCl таъсир эттирилади. Анионитлар таркибида ОН группа бўлган асос ҳолида ишлатилади, улар смолага ўювчи натрийнинг сувли эритмаси таъсир эттириб олинади.

25в. Аминобензой кислоталар. Тузилиши назарияга бўйича кўпгина бўлган учта *аминобензой кислотадан о-аминобензой кислота*, яъни *антранил кислотанинг* аҳамияти катта:



Антранил кислота 145°С да суюқланади, майда игнача, рух ва спиртда яхши эрийди. У баъзи бўёқлар (индиго) ва фармацевтик препаратлар тайёрлашда, унинг метил эфири эса парфюмерияда ишлатилади.

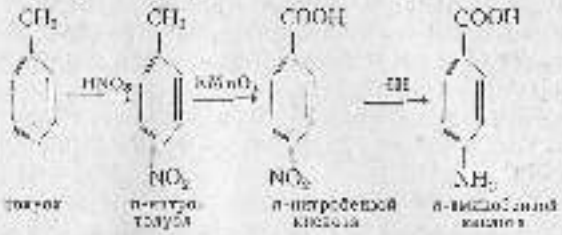
Саноатда антранил кислота олиш учун фталимидга ишқор ва гипохлорит таъсир эттирилади. Дастлаб фталанил кислотанинг тузи ҳосил бўлади, сўнгра у Гофман реакцияси (388-бетга қаранг) бўйича антранил кислотанинг тузига айланади:



п-Аминобензой кислота рангсиз кристалл бўлиб, 187—188°С да



суюқланади. У толуолдан қуйидаги схема бўйича олинади:

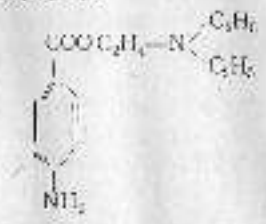


п-Аминобензой кислота жойли оғриқсизлантирувчи қуйидаги **препаратлар** синтез қилишда хом ашёдир:

Анестезин (*п*-аминобензой кислотанинг этил эфири)



Новокаин (*п*-аминобензой кислота ҳамда диэтиламиноэтил спиртнинг мураккаб эфири):



п-Аминобензой кислотанинг ҳосиласи бўлган *п*-аминосалицил кислота  «ПАСК» номи билан сил касаллиги даволашда ишлатилади.

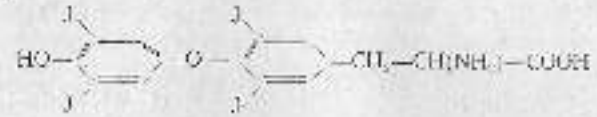
254. Фенилаланин. Фенилаланинни



аланинят (360-бетга қаранг) β-углерод атоми бирдай водород атоми фенилга алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин.

Чапга бурувчи фенилаланин (суюқланиш температураси 280°С) ва *п*-оксифенилаланин ёки бошқача айтганда тирозин HO—C_6H_4—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH (суюқланиш температураси

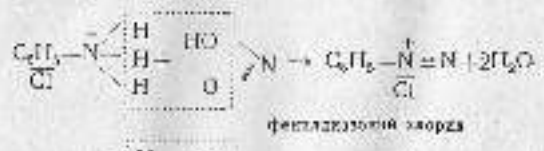
316—320°С) деярли ҳамма оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўлади. Тирозин ҳосилаларидан орасида *тироксин* катта аҳамиятга эга:

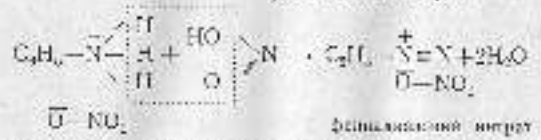


Тироксин (суюқланиш температураси 321°С) 1919 йилда қалқонсимон бездан ажратиб олинган. У жодда алмашинувини тартибга солувчи гормондир. Ушбу тузилиши парчалаш маҳсулотларини ўрганиш ва синтез қилиш йўли билан 1926 йилда аниқланган.

ДИАЗОБИРИКМАЛАР

255. Диазобирикмаларнинг олиниши ва тузилиши. Диазобирикмалар биринчи ароматик амин тузларига[1] нитрит кислота таъсир эттириб олинади. Масалан, анилин хлоридидан $C_6H_5N_2Cl$ таркибли модда ҳосил бўлади. у фенилдиазоний хлорид деб аталади, чунки бу аминнинг нитрат тузи фенилдиазоний нитрат $C_6H_5N_2NO_3$ ҳосил қилади:





Юқорида келтирилган тенгламалардан кўриниб турибдики, диазобирикмаларни аммоний тузларининг молекуласидаги бир водород атоми ароматик радикалга, қолган учта водород атоми эса азотга алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин. Аммонийнинг бундай ҳосилалари *диазоний* деб аталади.

Диазобирикмалар, аммоний тузлари каби, тузга ўхшаш моддалар бўлиб, суддаги эритмада деярли бутунлай $C_6H_5N_2^+$ ва Cl^- ионларига диссоциланади; бу эритмалар, ионларининг бири кис-

[1] Бу реакцияни олиб бориш учун амин турига мансуб аминларга эквивалент миқдордаги натрий нитрит қўшилади. Натрий нитритга кислота таъсир эттирилганда нитрит кислота ҳосил бўлади ва у аминларга худи шу реакцияга киришади.

лота қолдиридан иборат бўлишига қарамасдан, нейтрал реакция кўрсатади.

Агар фенилдиазоний хлорид эритмасига ҳўл мумли оксид таъсир эттирилса, оқ пепқ чўкма — кумуш хлорид тушади; эритманинг бот эса кучли ишқорий муҳитга эга бўлиб қолади. Бунда ҳосил бўлган беқарор фенилдиазоний гидроксид кучлилиги жиҳатдан ўювчи ишқорларга (NaOH, KOH) баравар келадиган асосдир:

$$C_6H_5-\overset{\overset{|}{N}}{\underset{}{N}}\,Cl^- + AgOH \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{||}{N}}{\underset{}{N}}\,OH + AgCl$$

диазоний гидроксид

Бу эритма ишқорий хоссасини тез йўқотади. Бунга сабаб диазоний гидроксиднинг унга изомер бўлган *диазогидратга* айланишидир.

Диазогидрат кучсиз кислота хоссасига эга:

$$C_6H_5N-OH \rightleftarrows [C_6H_5\overset{\overset{|}{N}}{\underset{}{N}}OH] \rightleftarrows C_6H_5-N=N-OH \rightleftarrows C_6H_5N-N\overset{\overset{\ominus}{O}}{\underset{}{}} + \overset{+}{H}$$

Ишқорлар таъсирида бу ўзгариш жуда тез амалга ошади ва натижада диазогидрат тузлари — диазотатлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-N=N-Cl + KOH \rightarrow C_6H_5-N=N-OK + H_2O$$

Диазотатларга мўл миқдорда минерал кислоталар таъсир эттирилса, улар яна диазоний тузларига айланади.

Диазоний тузлари жуда беқарор бўлиб, уларнинг кўпчилиги қуруқ ҳолда тарқалиб кетади[1]; улар осон парчаланади ва турли-туман реакцияларга киришга оладилар. Диазоний тузлари ўрдамида турли хил ҳосилалар олиш мумкин. Диазобирикмаларнинг барча реакцияларида эркин азот ажралиб чиқади; бошқа реакцияларда эса азот ажралиб чиқмайди.

256. Диазобирикмаларнинг азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялари. 1. Диазоний тузларининг суюлтирилган эритмаси кислота қолдиғи ажралиб чиқади; $-\overset{|}{N}\equiv N$ гуруҳ гидроксилга алмашинади ва фенолар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5\overset{\overset{|}{N}}{\underset{}{N}}\,Cl + H\,OH \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

2. Диазобирикмалар спиртлар билан қиздирилса, бир вақтнинг ўзида икки хил реакция боради; айрим ҳолларда бу реакциялардан, асосан, биттаси боради. Бу реакцияларнинг барчасида спирт молекуласи икки водород атомини беради; бу водородлар диазобирикмани арохатлик углеводородга айлантиради, спирт эса оксидланиб альдегидга айланади:

$$C_6H_5N_2Cl + CH_3CH_2OH \rightarrow C_6H_6 + N_2 + HCl + CH_3CHO$$

Иккинчи реакция натижасида оддий эфирлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + HCl$$

3. Диазобирикмалар эритмаси калий йодид билан қиздирилса, ядроца под алмашинган бирикма ҳосил бўлади:

$$C_6H_5N_2Cl + KJ \rightarrow C_6H_5J + N_2 + KCl$$

4. Диазоний хлорид ёки диазоний бромиднинг эритмаси бир қанчалик миснинг тегишли галогенли тузи (ёки мис кукуни) иштирокида қиздирилса, азот ажралиб чиқади ва галоид диазогруппанинг ўрнига киради:

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

5. Маълум шароитда диазоний тузларига калий цианид таъсир эттирилса, нитриллар ҳосил бўлади. Масалан, фенилдиазоний хлоридга калий цианид қўшилса, бензонитрил олинади.

$$C_6H_5N_2Cl + KCN \rightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$$

6. Диазобирикмалар симоб хлорид таъсирида қўш туз ҳосил қилади. А. Н. Несмеянов ҳўлатилича, бу қўш туз мис кукуни иштирокида парчаланиб, симоб-органик бирикма ҳосил қилади:

$$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + Cu \rightarrow C_6H_5HgCl + CuCl_2 + N_2$$

Худди шу йўл билан сурьма ҳамда калийнинг ароматик ҳосилаларини олиш мумкин (А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, О. А. Реутов).

257. Диазобирикмалар ердамида синтез қилиш. Арзон ароматик аминлардан фойдаланиб, диазобирикмалар орқали бензолнинг тўғридан-тўғри олиб бўлмайдиган турли ҳосилаларини синтез қилиш мумкин. Қуйида шундай синтезлардан мисоллар келтирилган:

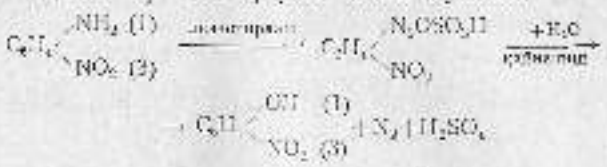
о-нитротолуол синтез қилиш. п-водородни олиш учун ҳам ишқ сифатида о-толуидин ишлатилади:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases} \xrightarrow{\text{диазолаш}} C_6H_4\begin{cases}Cl_2\\ N_2Cl\end{cases} \xrightarrow{+KJ} C_6H_4\begin{cases}CH_3\ (1)\\ J\ (2)\end{cases} - N_2 + KCl$$

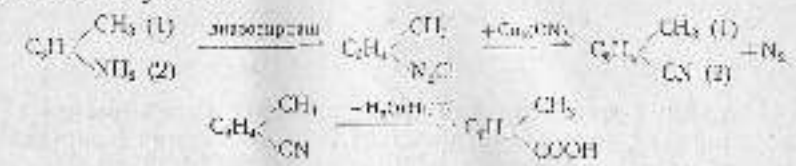
о-йодтолуол

[1] Шунинг учун, одатда, диазоний тузларининг суюлтирилган эритмаларидан ишлатилади.

м-Нитрофенол синтез қилиш. Фенолни тўғридан-тўғри антоланб, м-нитрофенол олиб бўлмайди, аммо уни аралаш м-нитроаминдан диазобирикма орқали олиш мумкин:



о-Толуил кислота синтез қилиш. Бунда о-нитротолуолдан олинадиган о-толуидин ҳам ашё сифатида ишлатилади. о-Толуидинли диазотирлаб, о-толилдиазоний хлорид олинади. Унга мис цианид $Cu_2(CN)_2$ (калий цианид эритмасида) таъсир эттирилса, диазобирикма парчаланади ва нитрил ҳосил бўлади. Нитрилни хлорид кислота ёки сульфат кислота билан қиздириб гидролизлаш мумкин:



258. **Диазобирикмаларнинг қайтарилиши. Гидразинлар.** Диазобирикмалар қайтарилганда гидразин $NH_2—NH_2$ ҳосилаларига айланади. Масалан, фенилдиазоний хлорид қайтарилса, фенилгидразин хлорид ҳосил бўлади:

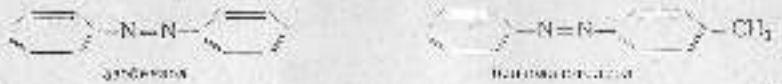
$$C_6H_5N_2Cl + 4H \rightarrow C_6H_5—NH—NH_2 \cdot HCl$$

Фенилгидразин қизғиш-қизғиш кристаллар ҳосил қилади (суюқланиш температураси 23°С, қайнаш температураси 241°С), осон оксидланади, ҳавода қорайди, асос хоссасига эга. Фенилгидразин альдегид, кетон ва шакарларни ўрганишда ишлатилади (улар билан фенилгидразонлар ва озазонлар ҳосил қилади). Фенилгидразин кенг кўламда ишлатиладиган турли моддалар, масалан, антипирин, пиразилон ва турли бўёқлар синтез қилишда ҳам ишлатилади.

Диазобирикмаларнинг азот ажралиб чиқадиган бошқа баъзи реакцияларини азобўёқлар тўғрисидаги бўлимда биз эслатиб ўтамиз.

АЗОБИРИКМАЛАР. АЗОБЎЁҚЛАР

259. **Азобирикмалар.** *Молекуласида эркин валентликлари углеводород радикали билан боғланган азогруппа* — N=N— *бор бирикмалар азобирикмалар дейилади.* Бундай моддаларга азобензол ва азотолуол мисол бўла олади:

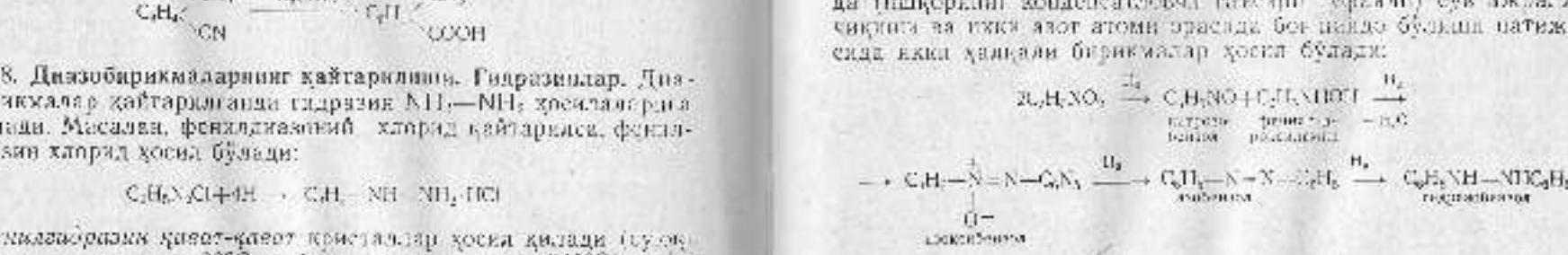


Азобирикмалар нитробирикмаларни қайтариб олинади. Масалан, нитробензолни кўп миқдор калий гидроксид эритмасида қалай хлорид ёрдамида қайтариб, азобензол олинади. Ароматик бирикмаларнинг қайтарилиш маҳсулотларининг таркиби ва характерига муҳитнинг хусусияти, олинган қайтаровчи ва реакциянинг бошқа шароитлари ҳал қилувчи таъсир кўрсатади.

Кислотали муҳитда қайтарилиш қуйидаги схема бўйича боради:



Нейтрал муҳитда қайтарилиш реакцияси одатда фенилгидроксиламин ҳосил бўлгунча босқичда тўхтайди. Ишқорий муҳитда (ишқорнинг конденсацияловчи таъсири туфайли) сув ажралиб чиқиши ва икки азот атоми орасида боғ пайдо бўлиши натижасида икки ҳалқали бирикмалар ҳосил бўлади:



Нитробирикмалар ишқорий муҳитда қайтарилганда охирги маҳсулот сифатида гидразобензол, кислотали муҳитда қайтарилганда эса бирламчи амин ҳосил бўлади.

Фенилгидроксиламин $C_6H_5—NHOH$ олиш учун нитробензол аммоний хлорид эритмасида рух кукуни билан қайтарилади. Фенилгидроксиламин рангсиз кристалл модда бўлиб, 81°С да суюқланади. Унинг параминофенол ҳосил қилишга тўғрисида 477-бетга қаранг.

Нитрозобензол C_6H_5NO фенилгидроксиламинни хромга аралашган билан оксидлаб олинади. Нитрозобензол рангсиз игнасимон модда бўлиб, 68°С да суюқланади; у суюқланма ҳолида ва эритмада кўк-яшил бўлади. Қаттиқ ҳолатда нитрозобензол бимолекулярдир. Суюқлантирилганда ва эритилганда диссоциланиб, рангли мономолекулярга айланиб ўтади.

Азоксибензол $C_6H_5—\overset{\overset{O^-}{|}}{N}=N—C_6H_5$ ҳолида, нитробензолни натрий ва

тилат билан кайнатиб олинади, бунда натрий антипат оксидланиб, натрий сульфатга айланади:

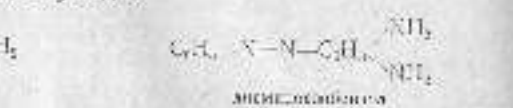
$$4C_6H_5NO_2 + 5CH_3ONa \rightarrow 2C_6H_5-\underset{\underset{O^-}{|}}{N}=N-C_6H_5 + 3HCOONa + 3H_2O$$

Азоксибензол энг сариқ ҳалқасимон модда (36 дан 39°С да суюқланади. Темир ҳалқидалари билан кислотасиз шароитда азобензолга айланади.

Гидразобензол $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ нитробензол ёки азобензолни рух кукуни ва ўювчи калий билан қайтариб олинади. Гидразобензол 131°С да суюқланадиган рангсиз кристалл модда. Кучли қайтарувчилар таъсирида гидразобензол анилинга айланади, гидразобензол ҳаво кислороди таъсирида осон оксидланиб яна азобензолга айланади. Бензидинли қайта группаланиш ҳақида 466-бетга ҳамда кейинги бетларга қаранг.

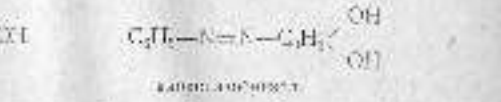
Молекуласидаги водороди алмашинишга энг оддий азобирикмалар қизил ёки тўқ сариқ бўлади. Масалан, азобензол тўқ сариқ-қизғиш кристалл модда (суюқланиш температураси 68°С). Азобирикмалар рангли бўёқларга қарамай, уларни бўёқ сифатида ишлатиб бўлмайди, чунки улар толаларга ютилмайди.

260. **Аминоазобирикмалар, оксиазобирикмалар.** Азобирикмаларнинг аминли ҳосилалари аминоазобирикмалар деб аталади. Уларга қуйидагилар мисол бўлади:



аминоазобензол

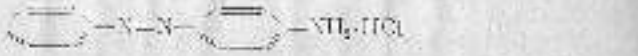
Азобирикмаларнинг гидроксилли ҳосилалари оксиазобирикмалар дейилади. Бундай бирикмаларга қуйидагилар мисол бўла олади:



оксиазобензол

Юқоридаги формулалардан кўриниб турибдики, аминоазобирикмаларнинг таркибида аминогруппа бор. Шунинг учун улар кислоталар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади. Оксиазобирикмалар эса фенолларга ўхшаш гидроксил бўлади, яъни улар фенолларнинг хоссаларига эга бўлиб, ишқорлар билан реакцияга киришиб, туз ҳосил қилади.

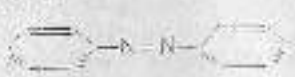
Бу тузлар сувда эрийди. Аминоазобирикма ва оксиазобирикмалар шундай тузлар ҳолида бўёқ сифатида кенг кўламда ишлатилади. Бу типдаги бўёқлар *азобўёқлар* деб аталади. Оддий азобўёқларга қуйидагилар мисол бўла олади: *оранж сариғи* деб аталадиган п-аминоазобензол хлорид



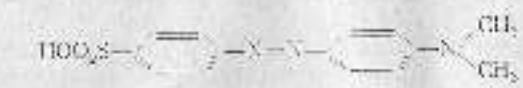
ва 2,4-диаминоазобензол хлорид, яъни *хризоидин*



Мураккаброқ азобўёқларда аминогруппадаги водород атомлари углеводород радикалига алмашинган бўлади. масалан, п-диметиламиноазобензол:



Бундан хлорид туз сариқ бўёқдир. Шунингдек, молекуласида сульфогруппа бор бирикмалар, масалан, золотистый ёки *метилоранж*[1] деб аталадиган диметиламиноазобензол сульфокислота:

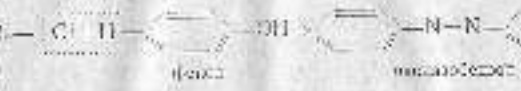


мураккаб азобўёқлардандир.

261. **Азобўёқларнинг олиниши.** Аминоазобирикмалар диазобирикмалар билан ароматик аминлардан олинади. Учламчи аминга диазоний хлорид таъсир эттирилса, хлор аминнинг бензол ядросидаги водород билан бирикади, диазоний ва амин қолдиқлари эса аминоазобирикма ҳосил қилади:



Оксиазобирикмалар феноллларга диазоний тузларини таъсир эттириб олинади:



Диазоний тузлари ва амидлар ёки феноллар орасидаги реакция ишқорий ёки кучсиз кислоталар муҳитида бориши мумкин.

Шу сабабли бу реакциялар ўювчи натрий, сода ёки натрий ацетат иштирокида олиб борилади. Ўювчи натрий ва сода ҳосил

[1] Аналитик амалда нейтралланиш индикатори — метилоранж шу сульфокислотанинг натрийли тузидир.

бўлган хлорид кислотанинг тетрааминобифенилидин. Натрий эшатат ва хлорид кислотанинг ўзаро таъсири натижасида натрий хлорид ҳамда сирка кислота ҳосил бўлади. Шундай қилиб, натрий эшатат кўпикнинг пайдо бўлишида ҳамда кучли хлорид кислота ўрнига кучсиз сирка кислота ҳосил бўлади.

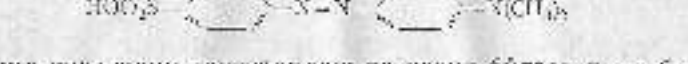
Бир хуфт компонент — диазобирикма ва аминнинг (ёки фенолнинг) ўзаро таъсири натижасида азобирикмалар ҳосил бўлиш реакцияси *азобирлашиш* реакцияси деб аталади.

Диметиланилиназобензол ва оксиазобензолларнинг тузилиш формулаларидан кўриниб турибдики, уларнинг молекуласида аминогруппа ва гидроксил азогруппага нисбатан пара- ҳолатда жойлашган. Бу умумий қоидадир: диазоний тузлари фенол ҳамда аминлар билан реакцияга киришганда, кўпинча, аминогруппа ёки гидроксил нисбатан пара- ҳолатда бўлган водород алмашинади. Агар пара- ҳолатдаги водород бирор бошқа группага алмашинган бўлса, унда орто ҳолатдаги водород алмашинади.

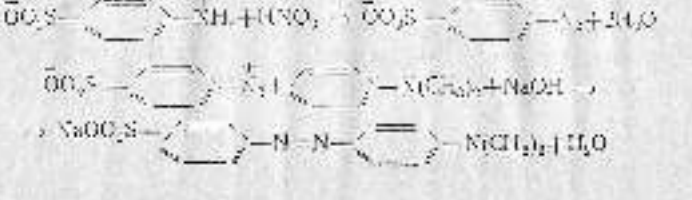


Азобўёқлар асосан толаларни бўяшда ишлатилади, улардан биология, гистология бўяшда, шунингдек, полиграфия ва лак-бўёқ саноатида ишлатилади. Азобўёқ — метилоранж ишлатилиш ҳақида индикатор сифатида тилга олинади.

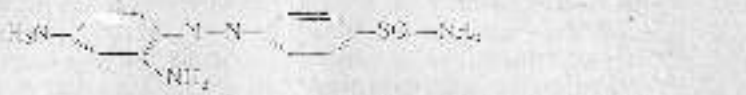
Метилоранж, яъни диметиланиназобензолсульфокислота



сульфанил кислотани диазотлаш ва ҳосил бўлган диазобирикмага диметиланилин бириктириш орқали тайёрланади:

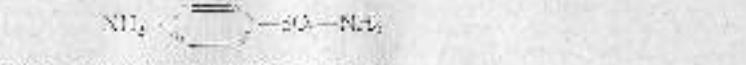


Қизил стрептоцид (қизил пронтозил)нинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



У сульфанил кислотадан диазо-эрланган аминдга м-фенилендиамин бириктириб олинади. Қизил стрептоцид кўп бактерияларга вужудга келтирган касалликларга қарши бирмунча эффектив дори бўлган. Стрептококк инфекциясида қизил стрептоцидни биринчи бўлиб Домагк ишлатган. Домагк оқ сичқонларда синаб кўрган.

Сульфанил кислотанинг амиди



оқ стрептоцид (оқ пронтозил) деб аталади.

Демак, бу вақтга қадар маълум бўлган моддаларнинг ва улардан ишлатган химиклар синтез қилган янги моддаларнинг стрептококларга таъсирини текширди. Бу текширишларнинг натижалари кўпинча ҳам, турли сабабларга кўра стрептококк инфекцияларини даволашда улардан фойдаланиб бўлмайди. Уларнинг баъзилари, масалан, оқсилнинг кўпчилик бирикмалари организмнинг умумий заҳарланишига сабаб бўлган бошқаларга (уретаннинг баъзи ҳосилларига) нисбатан секин таъсир қилиб, умумий стрептококк инфекциясида самарасиз кўринганлари, шунингдек, ёки фақат in vitro шароитда, ҳатто организмда ташқарида актив бўлиб, in vivo шароитда, яъни организмда стрептококкларга таъсир этмаган. Кўпгина азобўёқлар ҳудди шу кейинги ҳолатга эга эканлиги 1912 йилда аниқланди. Демак, таркибида сульфамид группа $-SO_2NH_2$ бўлган азобўёқларни ишлаш йўли очиқ қолади. Азобўёқлардан фарқли ўлароқ, бир қанча стрептоцид эди. Бошқа азобўёқлардан фарқли равишда, бу ҳолатлар фақат in vitro эмас, балки in vivo шароитларда ҳам актив. Азобўёқларнинг стрептококка қарши актив бўлишига сабаб уларда аминларнинг сульфамид группаси бўлишидир. Азобўёқлардаги бу группанинг ҳўлоқлиги азобўёқнинг организмда парчаланиб кетишига олиб келади. Агар сульфамид группа сақланса, молекуланинг бошқа қисмини ўзгартириш ҳам актив бўлмайди.

Организмда қизил стрептоцидни парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлардан бири стрептококкларга қарши секин таъсир этган. Шу восита эканлиги тез орада аниқланди. У сульфанил кислотанинг амиди бўлиб, 1908 йилдаёқ синтез қилинган эди.

Сульфанил кислотанинг амиди (оқ стрептоцид) қизил стрептоцид каби, сирканас, ўхшар ангина ва уларга ўхшаш касалликларни, стрептококк инфекциялари ҳақида бошқа стрептококк касалликларини даволашда ишлатилади. Стрептоцид фақат умумий стрептококк инфекцияларигина эмас, балки бирмунча эрта ва кўплаб жойларни даволашда ҳам муваффақият билан ишлатилмоқда.

Сульфамидлар стрептококкларга қарши актив таъсирининг кашф этилиши таркибида сульфамид группа бор янги бирикмалар синтез қилиш учун туртки бўлди, бу йил давомида бундай

моддалардан тахминан 3000 таси синтез қилинди. Улар қаторига сульфанил (501-бетга қаранг) ва сульфатиазол (579-бетга қаранг) киради, булар оқ стрептоцидга жуда яқин туради.

262. Бўёқлар ва бўяш. Юқорида айтиб ўтилганидек, аминоазобирикмалар ва оксиазобирикмалар бўёқлардир. Газламани бўядиган ва ишқалаганда ёки ювилганда кетмайдиган моддалар бўёқлар дейилади. Рангли моддаик бўёқдан фарқ қилиш лозим; масалан, кобозиол қизил бўлса ҳам, у бўёқ эмас, чунки толани бўяй олмайди.

Моддаларда ранг пайдо бўлиши қандай сабабларга боғлиқ ва рангли модда бўёқ бўлиши учун қайси талабларга жавоб бериши лозим, деган саволнинг тушунилиши табиийдир.

Баъзи моддалар ёруғликнинг ҳамма нурларини ютмасдан баравар кетади. Агар бундай моддадан оқ нурлар тараиг утказилса, бу нурнинг ёруғлиги ҳеч ўзгармайди, лекин оқлиқча камаяди. Бундай моддалар рангсиздир. Рангли моддалар эса маълум рангдаги, яъни хотлуги тўлқин узунликлига эга бўлган нурларни кўпроқ ютади; бошқача айтганда, улар танлаб ютиш хоссасига эга. Бундан моддага (ёки унинг эритмасига) оқ нурлар тараганда, ёнлатирилса ва нурнинг ютилишидан бошқа ҳеч қандай ҳодиса содир бўлмаса, деб фараз қиламиз. Бунда моддадан ўтган нурлар оқ рангни бўлдайди, фақат қуёш спектрининг ингичкадан бошқа ҳамма рангдаги аралаштирилганда қандай ранг ҳосил бўлса, моддадан ўтган нурларнинг аралаш ҳам шундай бўлади. Масалан, агар модда кўк-яшил нурларни ютса, шу моддадан ўтган нурлар қизил бўлади, чунки қуёш спектрининг кўк-яшил рангидан ташқари бошқа ҳамма спектр аралаштирилса, қизил ранг ҳосил бўлади. Баъзи моддалар фақат ультрабинафша ёки ультрабинафша нурлар областида танлаб ютиш хоссасига эга. Масалан, бензол спектрнинг ультрабинафша қисмини кучли ютиш хоссасига эгадир. Аммо рангсиз бўлган бундай моддалар, қатъий айтганда, оқ рангдадир. Одатдаги нуқтаи назар бўйича, спектрнинг кўринадиган қисмида танлаб ютиш хоссасига эга бўлган моддаларгина рангли ҳисобланади.

Виттнинг *хромофор назариясига* кўра органик бирикма молекуласида махсус группалар: *хромофор* ва *ауксохром* группалар бор бўлсагина у бўёқ бўла олади.

Хромофорлар («ранг ташувчилар»)— атом группалари бўлиб, уларнинг борлиги туфайли бирикма рангли бўлади. Хромофорларнинг тузилишидаги ўзига хос хусусият уларда тўйинмаган атомлар ва қўшбоғлар борлигидир. Нитрогруппа —NO_2, нитрозогруппа —N=O, азогруппа N=N— кучли хромофорлардир. Карбонил группа >C=O анча кучсиз хромофордир. Қўшбоғ >C—C< ҳамда хиноидлик ҳам муҳим хромофорлардан бирадир.

Органик бирикмаларнинг рангдалик назариясининг янада тараққиёт натижасида мураккаб хромофорлар тўғрисида тушунча пайдо бўлди. Мураккаб хромофор системаларнинг энг муҳим тури ажралмас ёки циклик тузилишга эга бўлган ва қўшбоғларнинг навбатлашиб келадиган системасидир. Туташ занжирли ўзаро боғланиш билан, яъни спектр электронлар ультрабинафша қисмидан (қисқа тўлқинлар) спектрнинг қизил қисмига (узун тўлқинлар) ўта бошлайди. Рангли углеводородларга қуйидагилар киради: бензол карбонил (сариқ), антрахинон (тўқ сариқ-қизғиш) (647-бетга қаранг), дифенилгексадекаоктаен C_6H_5—$(CH=CH)_8$—C_6H_5 ниҳоят рангли модда.

Бензол ядроси ва конденсирланган ядроли ароматик углеводородлар бўёқ моддалар ҳамиласида катта аҳамиятга эга бўлган мураккаб хромофор системаларидир. Бензол ва нафталиннинг ўзи рангсиз, аммо улар хромофорлар билан бирикканда рангли моддалар ҳосил бўлади.

Параҳиноид (I) ва ортохиноид (II) группалар мураккаб хромофор системаларнинг муҳим турларидир. Бундай группалар *п*-бензохинон (III) ва *о*-бензохинон (IV) таркибида бўлади:



Рангли моддани бўёқ моддага айлантириш учун унинг молекуласига хромофорлардан ташқари, қўшимча группалар —*ауксохромлар* (рангни кучайтирувчилар) киритиш лозим. *Ауксохромлар* рангни ҳосилаштиради (яъни ютиш соҳасини ультрабинафша қисмдан спектрнинг қизил қисмига силжитади). *Ауксохром* киритиш натижасида бўёқларда толага бирикиш хоссаси пайдо бўлади. Аммо шуни фарқ қилиш керакки, ауксохром группалар моддаларнинг рангланишига ва толага бириккиш хоссасига турлича таъсир этади. Бўёқнинг толага бирикиш хоссаси турли сабабларга боғлиқдир. —NH_2, OH,—$N(CH_3)_2$ группалар типик ауксохромлардир. Ҳозирги вақтда кислота группалари —SO_3H, COOH лар ауксохромлар қаторига киритилмайди. Бу группалар бўёқнинг рангига жуда кам таъсир кўрсатади, аммо бўяшда ватта аҳамиятга эгадир, чунки улар бўёқнинг сувда эрувчанлигини ва жун ҳақида ялқи толаларга бириккиш хоссасини оширади.

Баъзи бўёқлар газламанинг бевосита сувдаги эритмада бўяйди. Бундай *бўёқлар субстантив*[1] ёки, бошқача айтганда, *тўғри бўёқ* дейилади. Баъзи бўёқлар ёрдамида (*кўпчилик бўёқлар*) газламани бўяш учун дастлаб газламага бўёқ билан ёпиш

эрийдиган бирикма ҳосил қиладиган ҳолда шиҳалрилади. бу модда бўёқнинг толаларга мустаҳкам ёпишишига ёрдам берадиган моддалар *хуруслар* деб аталади. Хуруч сифатида алюминий ацетат, темир (III)-оксид ва мис (II)-оксид, қалай бирикмалари, шунингдек, танин ишлатилади. Бўяш учун газлама хуруч эритмасига солинади ва сўнгра унга юқори температурада бу таъсир эттирилади. Бунда хуруч сифатида ишлатилган ҳолда гидролизланади. Гидролиз натижасида ҳосил бўлган металл гидроксид майда ҳолда бўлгани учун газлама толасига ёпишиб олади, бўёқ эса металл гидроксиди билан бирикиб, эримайдиган лак ҳосил қилади. Турли хуруслар ишлатиб, газламани битта бўёқ эритмасида бир неча хил рангга бўяш мумкин.

Хуруч эритмага бўяш узоқ вақтлардан бери маълум. Эрамиздан олдинги I асрда яшаган олимлардан Плиний бунинг ёзган эди:

«Ипларга ҳайвоний жуда аралаш бўядилар, бунинг учун эң материалга аввал бўёқ эмас, балки бўёқни ютувчи бирикма шимдирилади. Бунда материалда ҳеч қандай ўзгариш бўлмайди, аммо уни қайнаб турган бўёқли қозонга солиб олинса, бўялиб чиқади. Шунинг ажабланарлиги, қозонда бир хил бўёқ бўлса ҳам, ҳайдалган шимдирилган материалнинг хоссасига қараб ҳайвон турли рангга бўялади. Шундан кейин бўёқда ҳеч нарса қайнатилганда ўзгармайди; материал ўзгариб қолган ранг ҳеч қачон кетмайди».

263. Табиий ва сунъий бўёқлар. Қадимги вақтларда органик бўёқлар фақат ҳайвон ва ўсимликлардан олинар эди. Ўсимликлар илдизидан олизарин бўёғи олинган, у жуда қадим замонлардан бери тўқ қизил рангга бўяш учун ишлатилиб келинган; таркибида индиго бўлган ўсимликлардан кўк индиго (нил) бўёғи олинар эди. Кактусининг баъзи турларида яшовчи қизилларни қуритиб қизил кармин (қирмизи бўёқ) ажратиб олинган. Қадим замонларда машҳур бўлган «финик пурпури» моддаси мантияларни (узун уст кийими) ва қимматбаҳо кийимларни бўяш учун ишлатилган бўлиб, Ўрта Ер денгизининг қирғоқларида яшовчи моллюскаларнинг бир туридан ажратиб олинар эди. моллюска рангга модда ажратиб чиқаради. бу модда ҳавонинг кислороди таъсирида оксидланиб бўёққа айланади. Бу бўёқнинг тузилишини 1909—1911 йилларда Фридлендер аниқлаган эди (679-бетга қаранг).

Биринчи сунъий бўёқ (эозин) ни Англияда В. Перкин топган. У тоза бўлмаган анилинни оксидлаш пайтида бу бўёқни

---

* Биринчи эубстантив 1853 йилда Москвадаги Тандарная мануфактурасида О. К. Миллер ва С. Н. Прохоров томонидан олинган ва ишлатилган эди. Бу бўёқ қалай эритмасидаги бертолле тузи билан оксидлаб синтез қилинган. У «хавасанг» деб аталган, чунки газламани оч қариқ (канарейка-жигарранг) рангга бўяган.

тасодифан олган. Тезда бошқа бўёқлар ҳам, шу жумладан, ализарин ва индиго заводларда тайёрлана бошланди.

Шундайдек, табиатда учрамайдиган жуда кўп бўёқлар ҳам синтез қилинди. Ҳозирги вақтда синтетик бўёқлар табиий *бўёқларни деярли сиқиб чиқарди.*

Дастлаб бўёқлар тасодифан синтез қилинган эди; фақат А. М. Бутлеров тузилиш назариясини кашф этгандан ва бензолнинг тузилиш формуласи ҳамда рангли моддаларнинг тузилиши ва ҳосил бўлиш қонуниятлари аниқлангандан сўнг сунъий бўёқлар синтез қилиш кенг илмий асосга эга бўлиб қолди.

Ҳозирги вақтда турли синф бирикмаларига кирувчи кўп минглаб бўёқлар синтез қилинган. Бўёқлар химиявий таркибининг, олиниш усуллари ва ишлатилиш соҳасининг турли-туманлиги сабабли ҳамда чет эл фирмаларининг соғлиқ учун сиқарилган бўёққа унинг тузилиши ва таркиби билан ҳеч қандай алоқаси бўлмаган тасодифий ном бериши натижасида бўёқларни классификациялаш ва тўғри номлаш қийин бўлди.

Ҳозирга вақтда бўёқларни классификациялашнинг икки системаси: ҳимиявий ва техник системаси қабул қилинган.

Бўёқларни химиявий классификациялаш бўёқ таркибига кирувчи хромофор группаларнинг, бўёқнинг тузилиши ва химиявий хоссаларининг умумийлигига асосланган. Шунга биноан, бўёқлар нитробўёқлар (хромофор — нитрогруппа), нитрозобўёқлар (хромофор — нитрозогруппа), азобўёқлар, антрахинон бўёқлар, индиго ва индигоид бўёқлар каби группаларга бўлинади.

Химиявий классификация бўёқлар химиясини ўрганиш, уларни олишнинг рационал усулларини ишлаб чиқиш, бўёқларнинг янги маркаларини қидириш учун жуда қулайдир.

Техник классификацияда бўёқлар ишлатилиш соҳаси ва усулига қараб бўлинади. Масалан, жунни кислотали муҳитда бўядиган ҳамма бўёқлар битта кислотали бўёқлар группасига киритилади, ваҳоланки булар химиявий таркиби турлича бўлган бирикмалар: оддий ва мураккаб азобўёқлар, трифенилметан бўёқлар, антрахинон бирикмалар бўлиши мумкин.

Техник классификация бўёқнинг амалга мўлжалланганлиги ва уни ишлатишнинг асосий усулларини аниқлашга имкон беради.

Техник классификация бўйича бўёқлар қуйидаги муҳим группаларга бўлинади: *тўғри* (субстантив) бўёқлар — целлюлоза толаларни нейтрал эритмада бўяйди; *оптималдорлик* бўёқлар целлюлоза толаларни натрий сульфиднинг сувдаги эритмасида бўяйди, *кислотали* бўёқлар жун ва ипакни кислотали муҳитда бўяйди, жунни бўяш учун *хуруслар* — жунни кислотали бўёқлар каби бўяйди, аммо материал хром тузлари билан ишланиб ранги ўчмайдиган қилинади. Қуёли

бўёқлар — целлюлоза толаларини рангсиз қайтарилиш жараёнларига (лейкобирикмалар) пахтани бўяйди (материал кучсиз ишқорий муҳитда кубда бўялади), сўнгра бевосита газламанинг ўзида оксидланиш натижасида бўёқ ҳосил бўлади; *пигмент ва лаклар* — кулининг туз ҳолида ишлатиладиган, сувда эримайдиган бўёқлар (улар лак-бўёқ ва полиграфия саноатида кенг кўламда ишлатилади).

Техник классификацияга биноан СССРда *бўёқларнинг рационал номенклатураси* ишлаб чиқилган. Бу номенклатурага мувофиқ, бўёқ номидаги биринчи сўз бўёқнинг қайси группага киришини, иккинчи сўз унинг рангини кўрсатади. Ҳарфлар эса бўёқ рангининг тозаланишини ёки уни ишлатишдаги алоҳида шартларни кўрсатади. Масалан, бўёқнинг «Тўғри қизил СХ» деб аталиши бу бўёқ пахта ёки вискозани хром тузлари иштирокида сариқ тусларгача қизил рангга бўялишини кўрсатади.

Бўёқларнинг баъзи айрим маркалари учунгина, улар халқаро термин бўлиб қолган бўлса, тарихий ном қолдирилган, масалан, индиго, тиоиндиго, фуксин, хризоидин, конго қизил ва баъзи бошқа бўёқларнинг номлари шулар жумласидандир.

XIX боб.

КЎП ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Молекуласида бирор бензолнинг икки ёки бир неча бензол ҳалқаси бор моддалар кўп ҳалқали (ядро ядроли) ароматик бирикмалар деб аталади.

Кўп ҳалқали бензол бирикмаларининг икки тури бор.

Уларнинг бирида бензол ҳалқалари бир-бири билан бевосита ёки углерод атомлари ёрдамида боғланган. Бу бирикмаларнинг иккинчи турида бензол ҳалқалари шундай бирикканки, натижада баъзи углерод атомлари иккала ҳалқа учун умумий бўлиб қолган.

БЕНЗОЛ ҲАЛҚАЛАРИ УГЛЕРОД ОРҚАЛИ ЁКИ БЕВОСИТА БОҒЛАНГАН БИРИКМАЛАР

264. Дифенил. Бензидин. Бензол ядроси бир-бири билан бевосита боғланган бирикмаларнинг энг оддий вакили дифенил $C_6H_5—C_6H_5$ (суюқланиш температураси 70°С) дир. Унинг молекуласи бир-бири билан боғланган иккита бензол ҳалқасидан иборат.

Дифенилнинг тузилишини унинг олиниш усули бўйича исботлаш мумкин. Дифенил бромбензолга натрий металлини таъсир эттириб олинади.



Дифенилда иккала бензол ҳалқаси ўз хоссаларини тўла сақлаб қолади.

Дифенил ҳосилаларидан *бензидин* катта аҳамиятга эга бўлиб,



уни биринчи марта 1845 йилда Н. Н. Зинин ҳосил қилган.

Формуласидан кўриниб турибдики, бензидан дифенилнинг диаминидир: унда аминогруппалар бензол ҳалқаларини бириктириб турган бошқа нисбатан пара-ҳолатда жойлашган.

Бензидин гидразобензолга кучли минерал кислоталар таъсир эттириб олинади. Бунда NH группаларга нисбатан пара-ҳолатда бўлган водород атомлари азот атомларига ўтади. Ҳар бир NH группа NH_2 группага айланади, бунда азот атомлари орасидаги боғ узилади, бензол ҳалқалари эса бир-бири билан бирикади:

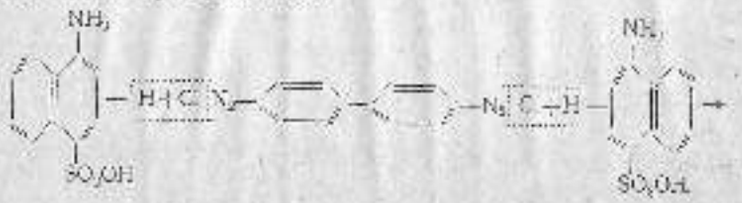


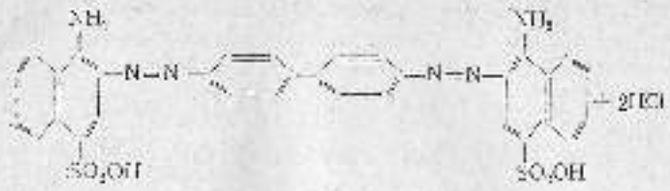
Бундай ўзгаришга *бензидинга қайта группаланиш* деб аталади.

Ҳамма бирламчи ароматик аминлар каби, бензидин ҳам нитрит кислота таъсирида диазотирланади ва диазобирикмага айланади:



Бу диазобирикмани фенол ва аминлар билан бириктириб, таркибида иккита азогруппа бор моддалар олинади. Бу моддалар муҳим бўёқлар бўлиб, ип-газламани бевосита (кўрушсиз) бўяйди. Бундай бўёқларга *конго қизили* мисол бўла олади. У диазотирланган бензидинга нафтион кислота (197-бетга қаранг) бириктириб олинади:





Бу бирикманинг натрийли тузи бўёқдир.

Бўёқнинг номидан кўриниб турибдики, у қизил бўлади. Конго қизилига минерал кислоталар таъсир эттирилса, бўёқнинг кўк рангли кислотаси ҳосил бўлади.

Конго қизил рангини ўзгартириш учун водород ионларининг концентрацияси метилоранж рангини ўзгартириш учун керак бўлганидан юқорироқ бўлиши керак. Шунинг учун конго кучли минерал кислоталарга индикатор сифатида ишлатилади. Бу кислоталарнинг жуда суюлтирилган эритмаларида ҳам водород ионларининг концентрацияси конгонинг қизил рангини бинафша рангга айлантириш учун етарлидир, заифроқ органик кислоталар (сирка кислота) концентрацияси анча юқори бўлгандагина конго рангини кўкартиради.

265. Трифенилметан ва унинг ҳосилалари. Бензол ҳалқалари ўзаро углерод атомлари ёрдамида боғланган бирикмаларнинг энг оддийлари дифенилметан, трифенилметан ва тетрафенилметандир.

Бу углеводородларни метаннинг молекуласидаги икки ёки бир неча водород атоми фенил группаларига алмаштирилган ҳосиласи деб қараш мумкин.

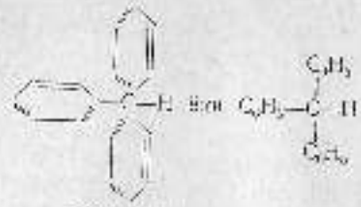
Метаннинг фенилли ҳосилаларининг (шу жумладан толуолнинг) физик хоссалари 23-жадвалда келтирилган.

23- жадвал

Метаннинг фенилли ҳосилаларининг физик хоссалари

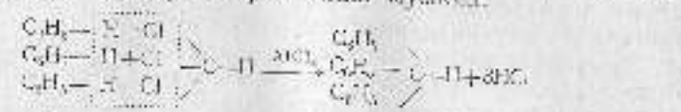
Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С
Толуол	$(C_6H_5)CH_3$	—70	110,6
Дифенилметан	$(C_6H_5)_2CH_2$	26	282
Трифенилметан	$(C_6H_5)_3CH$	92,5	359
Тетрафенилметан	$(C_6H_5)_4C$	283	431

Бу бирикмалардан энг аҳамиятлилари *трифенилметан* ва унинг ҳосилаларидир.

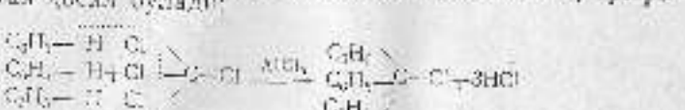


Трифенилметан

Трифенилметанни суюқ атомини хлорид иштирокида бензолга хлороформ таъсир эттириб олиш мумкин:



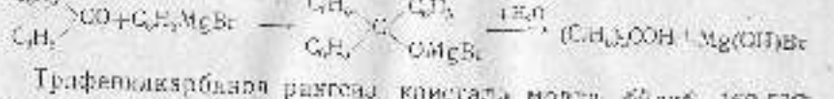
Агар хлороформ ўрнига тўрт хлорли углерод олинса, трифенилхлорметан ҳосил бўлади:



Трифенилхлорметан рангсиз кристалл модда бўлиб, 113°С да суюқланади. У сув таъсирида осон парчаланади ва трифенилкарбинолга айланади:

$$(C_6H_5)_3CCl + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_3COH + HCl$$

Трифенилкарбинол бензофенонга магний бромфенил таъсир эттириб ҳам олинади:



Трифенилкарбинол рангсиз кристалл модда бўлиб, 162,5°С да суюқланади. Унинг молекуласидаги гидроксил группа галогенга осон алмашинади. Масалан, трифенилкарбинолнинг хлороформдаги эритмасига қуруқ водород хлорид юборилса, трифенилхлорметан ҳосил бўлади:

$$(C_6H_5)_3C{-}OH + HCl \rightarrow (C_6H_5)_3CCl + H_2O$$

Трифенилкарбинол ва унинг ҳосилалари асос хоссасига эга, улар концентрланган минерал кислоталарда эркин, тўқ рангли тузлар ҳосил қилади. Масалан, трифенилкарбинол концентрланган сульфат кислотада эритилса, сариқ эритма ҳосил бўлади:

$$(C_6H_5)_3C{-}OH + H_2SO_4 \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^+ HSO_4^- + H_2O$$

Ахир бу рангли туз сув таъсирида осон парчаланади ва рангсиз трифенилкарбинол тўкмага тушади.

Бу ерда, бошқа ҳолларлдаги каби, ранг пайдо бўлиши молекула тузилишининг ўзгариши билан боғлиқдир.

286. Трифенилметан бўёқлари. Тузилиши ва хоссалари. Трифенилметан кўпчилик бўёқларининг асоси бўлиб, фталеинлар ҳам шулар жумласига киради (444-бетга қаранг).

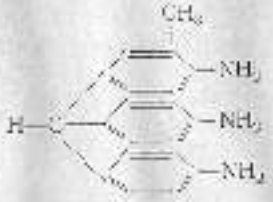
Трифенилметан бўёқлари орасида трифенилметан ва унинг гомологларининг аминохосилалари муҳим аҳамиятга эгадир. Триаминотрифенилметан ва триаминодиэтилтрифенилметаннинг айрим ҳосилалари мисолида бу группага кирувчи моддаларнинг ўзига хос хусусиятларини аниқлаб чиқарамиз.

Бу моддаларнинг биринчисини трифенилметаннинг ҳар бир бензол ядросидаги пара-ҳолатдаги водород атомлари аминогруппаларга алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин:



триаминотрифенилметан

Иккинчи модда юқоридаги моддани нг ана шу гомологидир, бунда метил группаси аминогруппага нисбатан орто-ҳолатда жойлашган:

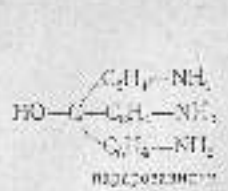


триаминодиэтилтрифенилметан

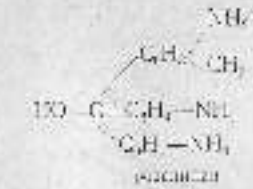
Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, молекуласида камида иккита аминогруппа бор аминларнинг бўёқка айланиш мумкин, шу билан бирга, бу аминогруппаларнинг ҳар бири метаннинг углерод атомига нисбатан пара-ҳолатда туриши лозим.

Трифенилметан қаторига кирувчи аминлар рангсиз моддалардир, улар *бўёқларнинг лейкоасослари* деб аталади.

Лейкоасослар оксидлантирганда осонлик билан гидроксилли ҳосилаларга айланади. Шу йўл билан триаминотрифенилметандан *парарозанилин* деб аталадиган триаминотрифенилкарбинол олинади. Триаминодиэтилтрифенилметан оксидланганда *розанилин* ҳосил бўлади:

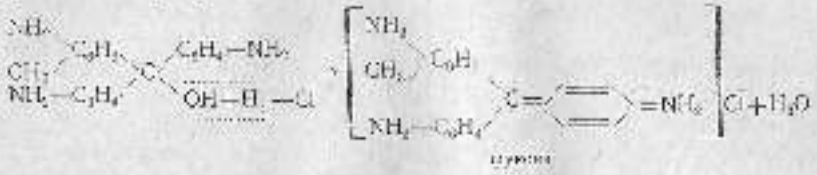


парарозанилин



розанилин

Бу гидроксилли ҳосилалар *бўёқларнинг псевдоасослари* деб аталади. Буларга кислоталар таъсир эттирилганда қуйидаги процесс содир бўлади:



парозанилин

ёнма сув ажралиб чиқади ва бензол ҳалқаларидан бири хиноид тузилишга[1] айланади. Натижада бўёқ хоссасига эга бўлган тузсимон моддалар ҳосил бўлади.

Бунда розанилиндан *фуксин*, пararозанилиндан эса *парафуксин* ҳосил бўлади:



парафуксин

Бу бўёқларни моддаларнинг кислоталар таъсирида ҳосил бўладиган тузлари деб қараб бўлмайди. Шунинг учун гидроксилли бирикмалар бўёқларнинг чин асослари бўлмасдан, балки псевдоасосларидир.

Бўёқларга ишқор таъсир эттирилса, аввал рангли чин асослар ҳосил бўлади,

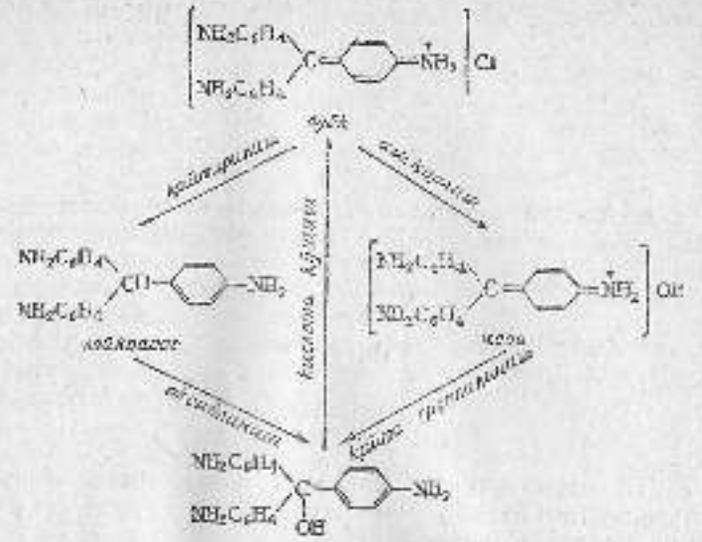


Булар жуда тезлик билан рангсиз псевдоасосларга айланади.

Қайтарилганда трифенилметан бўёқлар рангсиз лейкоасосларга айланади. Трифенилметан бўёқларнинг кислота ва ишқор таъсирида ҳамда қайтарилиш натижасида ўзгаришини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

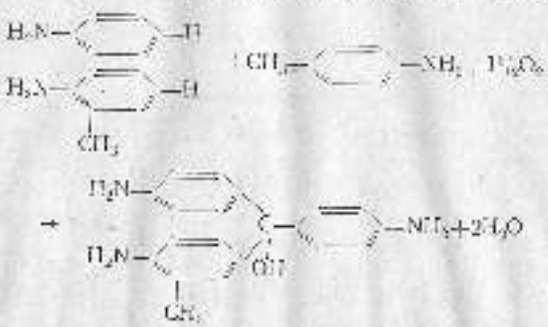
---

[1] Бу *бўёқларнинг* тузилиш формуласини тўғри ёзиш ҳақидаги масала ҳали тўла ҳал этилмаган.



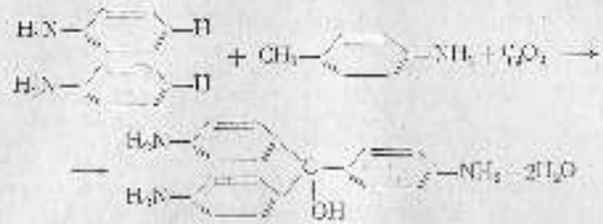
267. Трифенилметан бўёқларининг олиниши. Трифенилметан бўёқлар икки усулда: 1) бир ҳалқали ароматик бирикмаларни оксидлаш ва 2) дифенилкетон ҳосилаларини нитробензолда конденсатлаш йўли билан олинади. Биринчи усул билан фуксин, парафуксин, малахит кўки, иккинчи усул билан эса кристалл бинафша олиш мумкин.

Фуксин анилин, о-толуидин ва п-толуидин аралашмасини оксидлаб олинади, бунда *п*-толуидин молекуласидаги CH_3 группа оксидланиб, хосил бўлган углерод атомини ҳосил қилади:



Натижада розанилин ҳосил бўлади, унга хлорид кислота таъсир эттирилганда фуксин олинади.

Парафуксин п-толуидин ва анилин аралашмасини оксидлаб олинади:

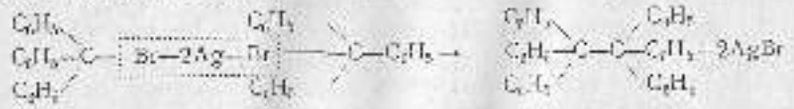


Парарозанилинга хлорид кислота таъсир эттирилса, парафуксин ҳосил бўлади.

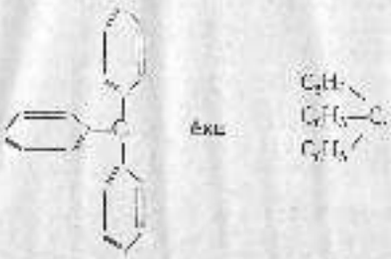
Фуксин сирти яшил ранг билан товланадиган кристаллар ҳосил қилади, у сувда интенсив қизил эритма беради. Бу эритмага концентрланган хлорид кислотадан мўл миқдорда қўшилса, тўқ сариқ ранг пайдо бўлади, сув билан суюлтирилганда эритма яна қизил бўялиб қолади.

Фуксин ва парафуксин молекулаларига метил группалари киритилса, бинафша рангли бўёқ, фенил группалари киритилса, кўк бўёқ ҳосил бўлади.

268. Эркин радикаллар. 1900 йилда Гомберг трифенилхлорметил бромидга бутунлай ҳавосиз шароитда кумуш кукуни ва рух гарди таъсир эттириб, гексафенилэтан ҳосил қилди.

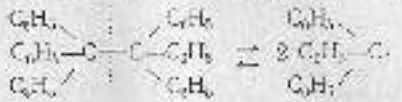


Гексафенилэтан рангсиз кристалл модда бўлиб, масалан, бензолда эритганда сариқ эритма ҳосил қилади. Бу эритма жуда осон оксидланади ва ҳатто ҳавода бор билан реакцияга таъсир этади, бунда $(C_6H_5)_3CBr$ ва $(C_6H_5)_3Cl$ ҳосил бўлади. Бу реакцияларнинг ҳаммаси бир одатдаги углеводородлар учун хос эмас. Кейинги тадқиқотлар эритмада эркин радикал — трифенилметил борлигини кўрсатди:

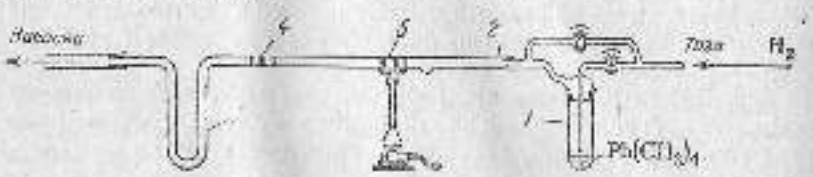


Бу радикалда марказий углерод атоми (қора нуқта билан белгиланган) уч валентлидир.

Эритмада қуйидаги мувозанат қарор топади:



Бу — гексафенилэтан иккита эркин радикалга парчаланади, демакдир. Гексафенилэтаннинг иккита эркин радикалга парчаланиши унинг молекуляр оғирлигини суюқлантан нафталинда 80°С да аниқлаш йўли билан тасдиқланган. Гексафенилэтаннинг молекуляр оғирлиги 486, трифенилметилники 243. Тажрибада топилган молекуляр оғирлик эритмадаги 30% гексафенилэтан диссоциланган ҳолда эканини кўрсатади. Температурасини кўтарилиши натижасида трифенилметилнинг эритмадаги процент миқдори ортади.



66- расм. Эркин атом радикаллар олинадиган асбоб:

1 — пробирка; 2 — кварц кап; 3 — тутич; 4 — тўрсимон кўприк; 5 — пайпи қисқичлар билан қисиш.

Уч валентли углерод атоми бор радикалларга парчаланадиган бошқа моддалар ҳам олинди. Уларнинг баъзилари ҳатто одий температурада ҳам радикалларга бутунлай парчаланиб кетади. Бу моддаларда уч валентли углерод атоми молекуляр оғирлиги катта бўлган группалар билан боғланган.

Ниҳоят, 1929 йилда Панет ва Гофедид тетраметилқўрғошинни қиздириб, метил радикали жуда қисқа вақт (секундинг мингдан бир улуши қадар) мавжуд бўлишини исботладилар.

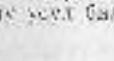
$$Pb(CH_3)_4 \rightleftarrows Pb + 4CH_3$$

Янги эркин радикалларни аниқлаш усули. Панет ва Гофедид кўзгулар усулини янгидан яратдилар, бу усул қуйидагидан иборат. 1- 2 мм келадиган тоза водород ёки азотнинг кучли оқими тетраметилқўрғошинга пробирка (1) дан (66- расм) ўтказилади. Бу пробирка ташқаридан қаттиқ карбонат ангидрид билан совитиб турилади. Ўзгармас паспорт тетраметил қўрғошин буғларига тўйинади.

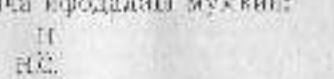
Кейин газ учун кварц найдан (2) ўтказилади ва панжу ҳароратда ёритилган кичик (6) оралиқ насос билан ҳаводан тозаланади. Ажралиб чиққан водород ҳам, тўрсимон кўприк ҳосил қилинади, кейин найнинг энг-ин нуқтаси қиздирилади, (4) эса совитилади. Бунда 6 нуқтада янги кўзгу пайдо бўлади. 4 дақа кўзгу ҳам пайдо бўлади (агар 4 ва 5 нуқталарнинг ораси 30 см дан ошмаса). Бунда 3 нуқтада $Pb(CH_3)_4$ пиш термик парчаланишидан ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг бири 4 нуқтадаги совуқ кўзгуни билан реакцияга киришади, деган хулоса келиб чиқади. Бундай газ фақат эркин метил CH_3 бўлиши мумкин, чунки парчаланиш натижасида ҳосил бўладиган бошқа газ модлалар — водород, метан, этилен қўрғошин кўзгуга таъсир этмаслиги тажрибада аниқланган.

1931 йилда Панет ва Лаутш шу усул билан тетраэтилқўрғошинда эркин радикал — этил C_2H_5 олдилар.

Электрон тузилишидан фойдаланиб, эркин метил радикалининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Шундай қилиб, эркин радикаллар тоқ электронли бўлиб, уларда электр заряди йўқ, яъни ионлар эмас ва радикаллар ўзаро бирика олади (радикаллар рекомбинацияси):



Совет ва чет эл олимларининг (Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари А. Н. Терекин, З. П. Колдратьев, Райс, Норриш, Уотерс ва бошқалар) жуда кўп тадқиқотлари натижасида турли кимёвий реакцияларда, масалан, углеводородларнинг оксидланиш, полимерланиш, термик парчаланиш реакцияларида, сув газ асосида қилинадиган синтезлар ва бошқа реакцияларда оралиқ маҳсулот сифатида беқарор эркин радикаллар ҳосил бўлиши аниқланди.

Эркин радикаллар мавжудлиги тўғрисидаги тушунча кимёвий процесслар занжир назариясининг асосидир. Кўпчилик ҳолларда қисқа вақт яшай оладиган эркин радикалларнинг мавжудлиги спектроскопик усулда бевосита тасдиқланган.

ҚОНДЕНСИРЛАНГАН ҲАЛҚАЛИ БИРИКМАЛАР

269. Нафталин. Туташтан (конденсирланган) ҳалқали ароматик бирикмаларнинг энг оддий вакили нафталин $C_{10}H_8$ дир.

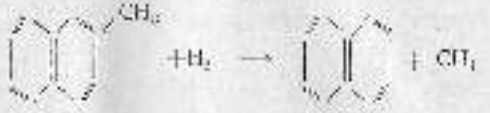
Нафталин ялтироқлиги ялпироқ кристаллар ҳосил қилади, 80°С да суюқланади ва 218°С да қайнайди, сувда деярли эримайди ва ўзига хос ҳиди бор.

Юқори температурада қайнашига қарамасдан, нафталин жуда учувчан бўлиб, осон сублимацияланади.

Нафталин тошкўмир смоласининг 170°С билан 230°С оралиғида қайнайдиган ва карбол мойи деб аталадиган қисмидан

олинади. Бу мой ўювчи натрий билан ишланганда нафталинни ажратиб олиш учун сўнг ҳайдалади. Олинган дистиллят асосан нафталиндан иборат бўлгани учун бутунлай қотиб қолади. Қотган масса прессда сиқилади, кислота ва ўювчи натрий эритмаси билан ювилади, сув буғи билан ҳайдаш ёки сублимациялаш йўли билан нафталин батамом тозаланади.

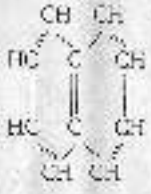
Кейинги йилларда нафталиндан тегишли маҳсулотлардан олиш катта аҳамиятга эга бўлиб боряпти. Нефть маҳсулотларини каталитик крекинглаш ва каталитик ароматизациялаш натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлардан қайта ишлашдан қолган қолдиқ таркибида кўп миқдорда (30% ва ундан кўп) метилнафталинлар бўлади. Метилнафталинлар техникада ишлатилмайди, шунинг учун улар нафталин олишда фойдаланилади: бунинг учун таркибида метилнафталин бўлган фракциялар водород иштирокида каталитик алкилсизланишга процессига учратилади:



Бу процессда турли нарсаларга чўктирилган қар хил металлар катализатор ролини бажаради. Тошкўмир смоласидан кўра, нефть маҳсулотларидан худа тоза нафталин олиш осон.

Нафталиннинг ($C_{10}H_8$) таркибини молекуласида ўнта углерод атоми бор тўйинган углеводород ($C_{10}H_{22}$) таркиби билан солиштирилганда нафталин молекуласида гўё тўққиз учта 14 водород атоми етишмаслиги кўринади. Шунга қарамасдан, нафталин ароматик бирикмалар учун хос бўлган алмашиниш реакцияларига осон киришади.

Нафталиннинг электрон тузилишини А. А. Воскресенский аниқлади. Кейинчалик Эрленмейер нафталин учун қуйидаги тузилиш формуласини таклиф этди:

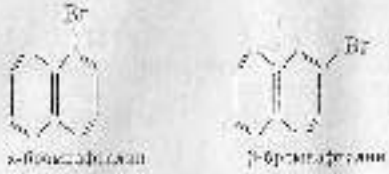


Бу формулага биноан, нафталин молекуласида иккита бензол халқаси ўзаро бирикиб бўлиб, уларда икки қўшни углерод атомлари иккала халқа учун умумийдир.

Кўпинча, нафталиннинг тузилиши соддалаштирилган формула билан ифодаланади, бунда водород атоми билан боғланган углерод атомларини қуйидагича нумерланади:



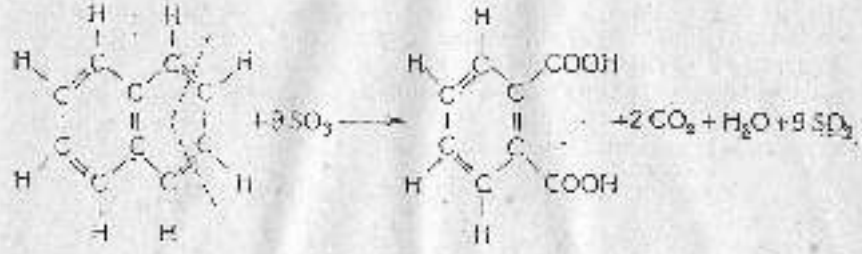
Нафталин молекуласидаги битта водород атоми ўрнига бирор бошқа атом, масалан, хлор атоми киритилса икки қатор ҳосилалар олинади. Биринчидан, иккита умумий углерод атомларидан бири билан боғланган углероднинг (яъни 1, 4, 5 ёки 8- углерод) водороди алмашиниши мумкин. Нафталиннинг бундай ҳосилалари α ҳарфи билан белгиланади. Шундай, 2, 3, 6 ёки 7-углеродлар водородлари алмашиниши ҳам мумкин. Нафталиннинг бундай ҳосилалари β ҳарфи билан белгиланади:



α-бромнафталин β-бромнафталин

Шундай қилиб, нафталиннинг битта водороди алмашинган ҳосилалари икки хилда ҳосил бўлиши мумкин.

Кучли оксидловчилар таъсирида нафталин оксидланади ва фтал кислота $C_6H_4(COOH)_2$ га айланади. Кўп йиллар давомида



саноатда нафталин сиқиб сульфат ишқорида (катализатор) тутовчи сульфат кислота билан қиздириб оксидланган.

Бунда сульфат ангидрид сульфит ангидридга қайтарилади, фтал кислота эса фтал ангидридга айланади.

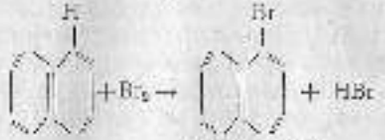
Бу реакция учун саноат сульфатининг ҳаммаси тавсифдан кашф этилган. Бир тажрибада нафталинни сульфолаш вақтида термометр симоб устун симоб сульфомасса ичига тушган. Лаборатория хоналарида ишлаш учун ҳолда фтал ангидрид олиш чоғи бошланганини кўрган.

Нафталинни оксидлаб, фтал ангидридга айлантиришнинг янада мукаммалроқ усули 1918 йилда ишлаб чиқилди. Бу усулда нафталин бугининг ҳаво билан аралашмаси 450° да катализатор V_2O_5 устидан ўтказилади.

Нафталин водород билан катализатор иштирокида бензолга нисбатан осон гидрогенланади (392-бетга қаранг).

270. **Нафталин ҳосилалари.** Нафталиннинг жуда кўп ҳосилалари маълум.

Нафталин галоидлар таъсирида бромланади ва хлорланади, бунда биринчи навбатда α-ҳосилалар олинади:



α-бромнафталин

Нафталинга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилса сульфокислота, яъни нафталиннинг водороди сульфогруппа — SO_3OH га алмашинади.

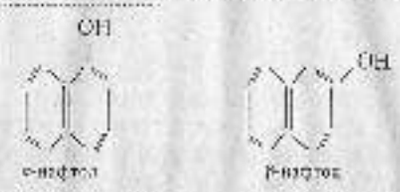
Реакция натижасида $C_{10}H_7$—SO_3OH таркибли *нафталинсульфокислоталар* ҳосил бўлади:

$$C_{10}H_8 + HO—SO_3OH \rightarrow C_{10}H_7—SO_3OH + H_2O$$

Реакция олиб борилаётган шароитга қараб α- ёки β-сульфокислоталар ҳосил бўлади. Агар реакция паст температурада (60°C) олиб борилса, асосан α-нафталинсульфокислота, юқори температурада олиб борилса (160°), асосан β-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади, чунки юқори температурада α-сульфокислота β-сульфокислотага айланади.

Сульфокислоталар тузлари ўювчи ишқорлар билан қўшилса, сульфогруппа гидроксилга алмашинади ва нафталиннинг гидроксилли ҳосилалари — *нафтоллар* $C_{10}H_7$—OH олинади:

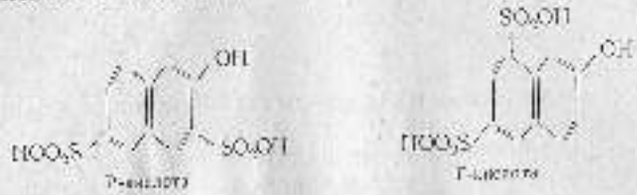
$$C_{10}H_7—SO_3ONa + NaOH \rightarrow C_{10}H_7—OH + Na_2SO_3$$



α-нафтол β-нафтол

Нафтоллар хоссалари жиҳатидан фенолларга ўхшайди. Улар феноллар каби, ўювчи ишқорларда эрийди ва темир (III)-хлорид таъсирида ўзига хос ранг беради. α-Нафтолнинг суюлтирилган эритмаси темир (III) хлорид таъсирида бинафша тўқма беради, β-нафтол темир (III) хлорид аралашмасида яшилга бўялади.

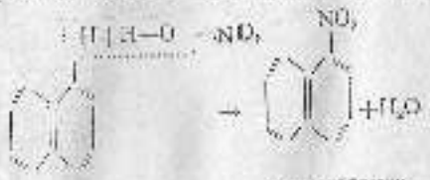
Бўёқлар ишлаб чиқаришда *нафтолларнинг сульфокислоталари* катта аҳамиятга эга. Уларга 2-нафтол-3,6-дисульфокислоталар ва 2-нафтол-6,8-дисульфокислоталар киради. Биринчи кислота R кислота, иккинчиси — Г-кислота деб аталади:



R-кислота Г-кислота

Бўёқ молекуласига компонент сифатида кириб, R-кислота бўёққа қизил, Г-кислота — қизғиш тус беради[1].

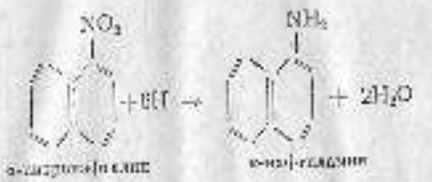
Нафталинга концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилса, водород нитрогруппага NO_2 алмашинади. Реакция натижасида α-нитронафталин $C_{10}H_7$—NO_2 ҳосил бўлади:



α-нитронафталин

β-Нитронафталинни бу усулда олиш қийин ва у бошқа йўл билан олинади.

Нафталиннинг аминохосилалари $C_{10}H_7$—NH_2 *нафтиламин* деб аталади. α-Нафтиламин α-нитронафталинни қайтариб олинади:

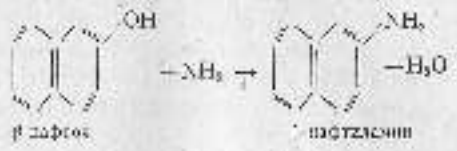


α-нитронафталин α-нафтиламин

Уни биринчи марта Н. Н. Зинин олган (454-бет).

[1] R ва Г ҳарфлари rot (қизил) ва gelb (сариқ) сўзларининг биринчи ҳарфларидир.

β-Нафтиламин олиш учун β-нафтол босим остида аммиак ва аммоний сульфид билан қиздирилади:



β-нафтол β-нафтиламин

Техник α-нафтиламиндан нажосатлиги кўланса ҳиди келади, β-нафтиламиннинг ҳиди йўқ.

β-Нафтиламиннинг рак касаллигига олиб келадиган кучли таъсири борлиги учун у ҳозирги вақтда СССР да ишлаб чиқарилмайди, қимматли бўёқлар олиш учун керак бўладиган β-нафтиламин ҳосилалари бошқа йўллар билан ишлаб чиқарилади.

Нафталиннинг айрим ҳосилаларининг физик хоссалари 24-жадвалда келтирилган.

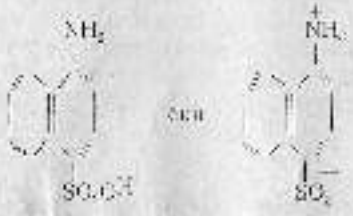
24- жадвал

Нафталин ҳосилаларининг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С
α-Хлорнафталин	$C_{10}H_7Cl$	—37	259
β-Хлорнафталин	$C_{10}H_7Cl$	56,7	266
α-Бромнафталин	$C_{10}H_7Br$	6,2	281
β-Бромнафталин	$C_{10}H_7Br$	59	281
α-Нитронафталин	$C_{10}H_7NO_2$	61,5	304
β-Нитронафталин	$C_{10}H_7NO_2$	79	165 (15 мм симоб устуни босимида)
α-Нафталинсульфокислота	$C_{10}H_7SO_2OH$	88	—
β-Нафталинсульфокислота	$C_{10}H_7SO_2OH$	93	—
α-Нафтол	$C_{10}H_7OH$	96	288
β-Нафтол	$C_{10}H_7OH$	122	294
α-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	50	301
β-Нафтиламин	$C_{10}H_7NH_2$	113	306,1

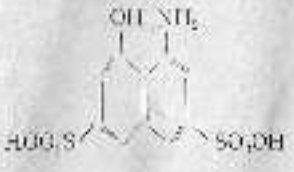
Нафтиламинлар ҳамиший хоссалари жиҳатидан анилинга ўхшайди: улар кучсиз асос хоссасига эга, ўз водородини нитрогруппа, сульфогруппа ва бошқа группаларга алмаштира олади.

Масалан, α-нафтиламинни сульфолаб, *нафтион кислота* олиш мумкин:



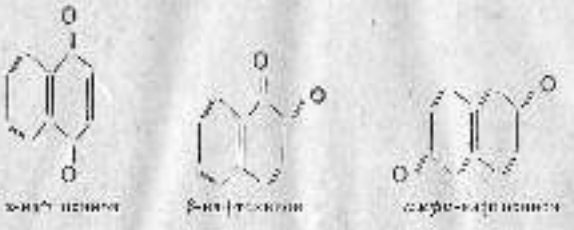
Нафтион кислота сувда деярли эримайди, аммо сода ишқорокида яхши эрийди, чунки бунда яхши эрийдиган натрийли туз ҳосил бўлади.

Нафталиннинг аминогруппали бошқа ҳосилаларидан Аш-кислотани — 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотани кўрсатиб ўтиш керак:



У бўёқлар ишлаб чиқаришдаги асосий хом маҳсулотлардан биридир.

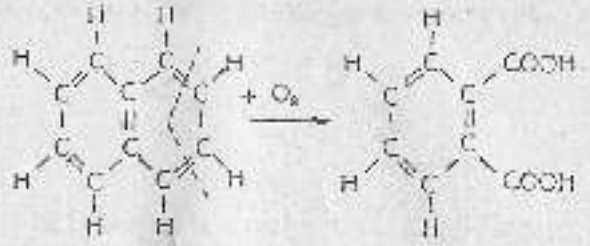
Нафталиннинг хинонлари *нафтохинонлар* деб аталади. Ўта нафтохинон жалум:



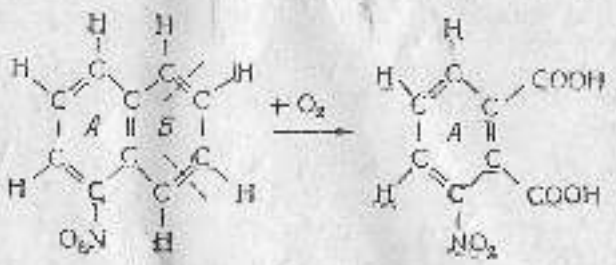
α-нафтохинон β-нафтохинон сафро-хинонимин

Нафтохинонлар тегишли аминонафтолларни оксидлаб олинади. Нафтохинонлар рангли кристалл модда: α-нафтохинон сариқ, бошқа иккита нафтохинон қизил бўлади, α-нафтохинон осон учувчан бўлиб, ўткир ҳидлидир.

271. Нафталиннинг тузилишини исботлаш. Нафталиннинг тузилишини исботлаш учун унинг бирикмалари оксидланади. Нафталин оксидланганда фтал кислота ҳосил бўлади:

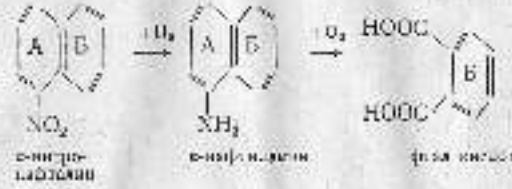


Худди шунингдек, α-нитронафталин оксидланганда нитрофтал кислота ҳосил бўлади:

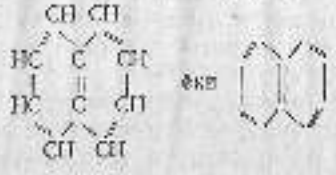


Демак, нафталин молекуласида бензол ядроси А бор.

α-Нитронафталин қайтарилганда, нафтиламин ҳосил бўлади. Бутунлай аниқки, бу нафтиламин α-нафтиламиндир ва NH_2 группа NO_2 группанинг ўрнида жойлашган. α-Нафтиламин оксидланса, фтал кислота ҳосил бўлади:

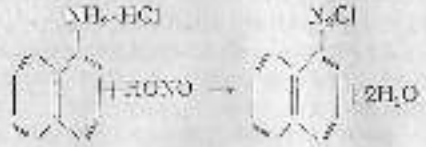


Бунда А халқа очилади. Демак, нафталин молекуласида А бензол халқасидан ташқари, Б бензол халқаси ҳам бор, яъни нафталиннинг тузилиши қуйидаги формула билан кўрсатилади:

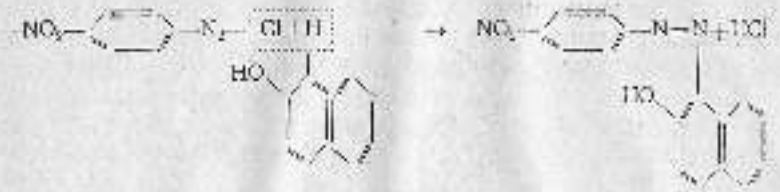


Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, биринчи тур ўринбосарлар (NH_2 ва бошқалар) ушбу группа бирикқан бензол ядросининг реакцион қобилиятини оширади, иккинчи тур ўринбосарлар (NO_2 ва бошқалар) эса камайтиради.

272. **Нафталин бирикмалари асосида олинадиган бўёқлар.** Бошқа ароматик аминлар каби, нафтиламинлар ҳам нитрат кислота таъсирида диазотланиб, диазобирикмаларга айланади. Масалан, α-нафтиламинни диазотирлаш натижасида α-нафтилдиазоний хлорид $C_{10}H_7N_2Cl$ олинади:

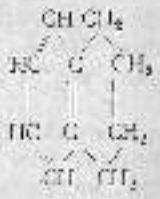


Бензол диазобирикмалари қандай хоссавий хусусиятга эга бўлса, нафталин диазобирикмалари ҳам шундай хусусиятга эга. Нафталин диазобирикмалари ҳам нафтоллар ва аминлар билан бирикиб, амино- ва оксиазобирикмалар ҳосил қилади; уларнинг кўпчилиги жуда муҳим бўёқлардир. Айниқса бўёқлар бензол қатори диазобирикмаларига нафтол ва нафтиламинлар бирикиши йўли билан олинади. Нафталин қатори бўёқларига *парамизил* мисол бўла олади; у диазотирланган паранитроанилинга нафтол бириктириб олинади:



Бу бўёқ билан газлама қуйидагича бўялади. Газламага β-нафтолнинг ишқордаги эритмаси шимдирилади, қуритилади, сўнгра уни диазотирланган параанитроанилиннинг муз билан совитиб турилган эритмасига туширилади, бунда газламанинг ўзида сувда эримайдиган бўёқ ҳосил бўлади. Бўяшнинг бу усули *музли* ёки *совуқ бўяш* деб аталади, чунки совуқда бўялмаса, диазобирикма парчаланиб кетиши мумкин.

273. **Тетралин. Декалин.** Нафталин никель катализатори иштирокида ва босим остида водород билан қиздирилса унга водород бирикади ҳамда *тетралин* $C_{10}H_{12}$ ва *декалин* $C_{10}H_{18}$ ҳосил бўлади:





Тетралин ва декалин суюқ ёнилғи сифатида ишлатилади.

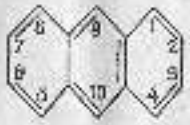
274. Антрацен. Антрацен $C_{14}H_{10}$ тошкўмир смоласининг антрацен мойи деб аталадиган ва 270°C дан юқорида қайнайдиган фракциясидан олинади.

Антрацен ҳаво ранг флуоресценция берадиган ромбсимон оқ кристаллар ҳосил қилади; у 217°C да суюқланади, 354°C да қайнайди; антрацен сувда эримайди.

Антраценнинг тузилиш формуласи қуйидагича:



Одатда антраценнинг тузилиши соддароқ формула билан ифодаланади: бунинг учун водород билан боғланган углерод атомлари қуйидагича номерлаб чиқилади:

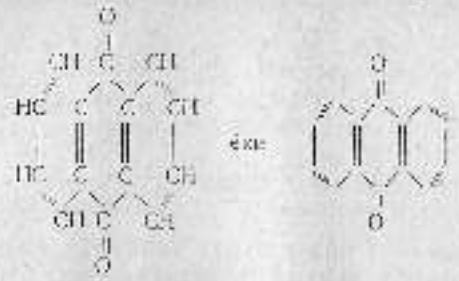


Водород билан боғланган углерод атомлари ўз ҳолатига кўра уч группага бўлинади: 1, 4, 5 ва 8-ҳолат α- ҳарфи билан, 2, 3, 6 ва 7-ҳолат β, 9, 10-ҳолат эса γ ҳарфи билан белгиланади. Шундай қилиб, антраценнинг битта водороди алмаштирилган ҳосилаларининг учта изомери бўлиши мумкин.

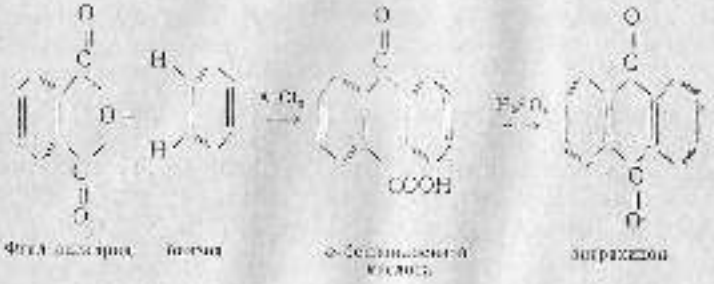
275. Антрахинон. Хром аралашмаси таъсирида антрацен оксидланади ва антрахинонга $C_{14}H_8O_2$ айланади.

Антрахинон сариқ кристаллар ҳосил қилади. 285°C да суюқланади. 382°C да қайнайди, оппоқ субликатланади, сувда эримайди; антрахинон ҳайта оксидланмайди.

Унинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



Антрахиноннинг бундай тузилганлигини уни фтал ангидрид ва бензолдан синтез қилиб исботлаш мумкин. Реакция икки босқичда олиб борилади. Аввалаб фтал ангидрид ва бензолдан алюминий хлорид иштирокида *о*-бензоилбензой кислота ҳосил бўлади. Сўнгра бу кислотага концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилса, у антрахинонга айланади:



Фтал ангидрид Бензол *о*-бензоилбензой кислота Антрахинон

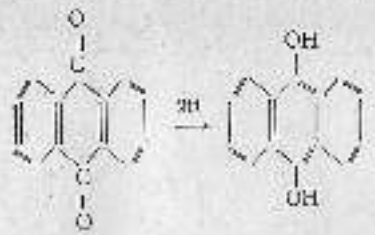
Бу реакция антраценни оксидлаш реакцияси каби, техникада антрахинон олиш учун фойдаланилади.

Антрахинон антраценни 400—500°C да катализатор (V_2O_5 ва бошқалар) иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади.

Антрахинонни бромлаш, нитролаш ва сульфолаш мумкин.

М. А. Ильинский антрахинон ҳатто жуда оз миқдордаги симоб иштирокида сульфолаганда ҳам сульфогруппа деярли фақат α- ҳолатга кириши кашф этди. Агар антрахинон симоб иштирокисиз сульфолансa, β- сульфокислота ҳосил бўлади. Бу α- сульфокислотани β- изомер аралашмаган ҳолда олишга имкон беради.

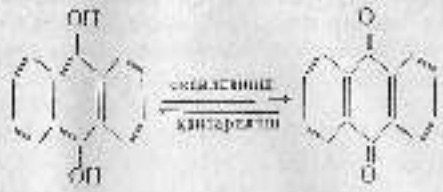
Антрахинон оқсил иштирокида рух танда ёки газ ҳолидаги водород билан ишқорий муҳитда тез қайтарилиб, антрагидрохинонга айланади:



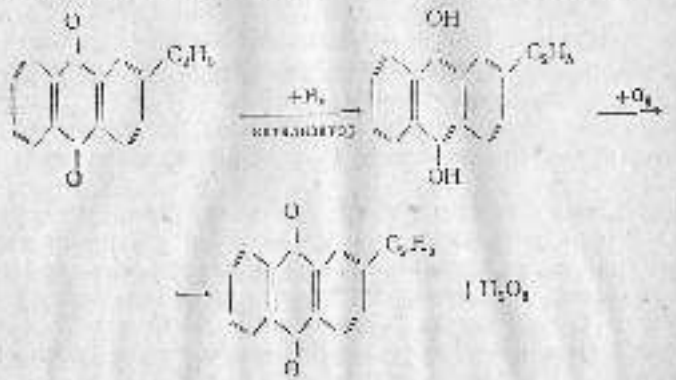
антрахинон антрагидрохинон

Антрагидрохинон ишқорларда эриб, тўқ қизил эритма ҳосил қилади. Ҳавода бу эритма рангсизланади, бунда антрахинон чўкади.

Антрагидрохинонинг оксидланиш реакцияси қайтар реакциядир:



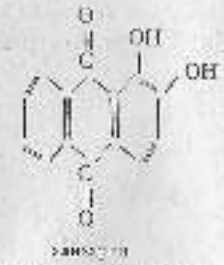
Антрагидрохинон ҳавода оксидланганда водород пероксид ҳам ҳосил бўлади. Техникада водород пероксид олиш усуллари шу реакцияга асосланадилар. Попланинг бирикма сифатида 2-этилантрахинон ёки антрахинонни алкилга бошқа ҳосиласи ишлатилади. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:



2-Этилантрахинон органик эритувчида эритилади ва катализатор (барор миқдорга чўктирилган палладий) иштирокида водород билан гидрогенланади. Катализатор сўнгра фильтраб ажратилган эритма совитилади ва ҳаво пуфлаб оксидланади. Ҳосил бўлган водород пероксид суви билан экстракция қилинади ва концентрланади, этилантрахинон эритмаси эса гидрогенлаш учун қайтарилади.

276. Ализарин. Антрахинонинг муҳим ҳосилаларидан бири ализарин $C_{14}H_8O_4$ дир. Ализарин қизил игналар шаклида кристалланади, 290°C да суюқланади, осон сублимацияланади. У сувда деярли эримайди.

Ализаринниг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



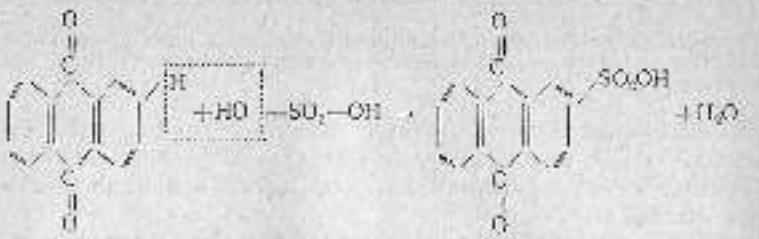
ализарин

Ализарин гипик хурушли бўёқдир. Алюминийли хуруш ишлатилганда у гажтанг от қизил рангга бўяйди, темир (III)-гидроксид билан тўқ бинафша, хром (III)-гидроксид билан эса лак ҳосил қилади.

Ализарин 1869 йилгача Жанубий Франция ва Кавказда ўстириладиган рўян ўсимлигининг илдизидан ажратиб олинар эди. 1868 йилда Гребе ва Либерман ализаринни рух тарди билан қайдаб, уни антраценга айлантирдилар. Бу ализаринниг тузилишини аниқлаш учун керакли маълумотларни берди. Ализарин углеҳуласида анча кам тарқалган кислота қолдиғи бўлмаган мураккаб эфирлар ҳосил қилиши ва ишқорларда эриши, яъни у икки атомли фенол эканлиги аввал аниқланган эди. Антраценнинг таркиби $C_{14}H_{10}$, антрахинонники таркиби $C_{14}H_8O_2$, ализаринники таркиби эса $C_{14}H_8O_4$ формула билан ифодаланади. Шуларга асосланиб, Гребе ва Либерман ализарин антрахинонга икки гидроксил ҳосиласи бўлса керак, деган фикрга келдилар. Улар ализарин синтез қилиб, ўз фикрларини тасдиқладилар. Бу ўсимлик пўсткида учрайдиган бўёқни биринчи марта синтез қилиб олиш эди.

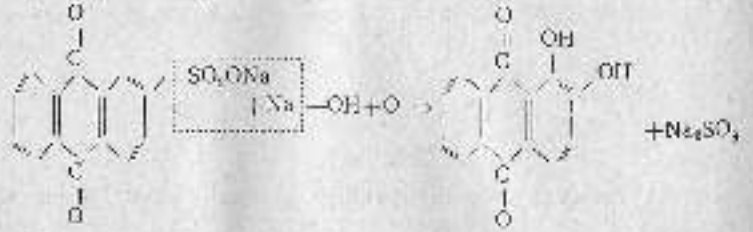
Синтетик ализарин биринчи марта завод миқёсида 1869 йилда, яъни Гребе ва Либерман ишлари тугалланишни билан оқ она бошланди. 1873 йилда ализаринни саноатда олиш усули ишлаб чиқилди, бу усулдан баъзи ўзгартишлар билан ҳозир ҳам фойдаланилмоқда. Ўзига моҳирлик қуйидагидан иборат.

Антрахинонни сульфолаб, антрахинонсульфокислота олинади:



антрахинонсульфокислота

Бу кислотанинг натрийли тузи бертоле тузи ёки селитра каби оксидловчилар иштирокида ўювчи натрий билан қиздирилса, ализарин ҳосил бўлади:

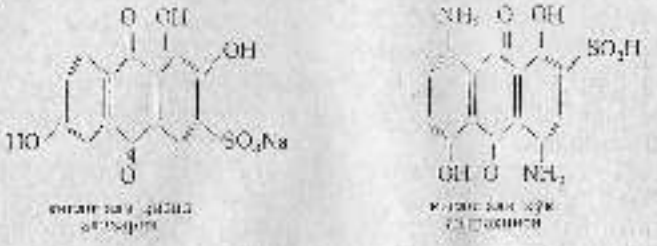


Бу усул билан олинган синтетик ализарин табиий ализаринни бутунлай сиқиб чиқарди. Агар ўтган асрнинг 70-йилларида йилига 500 минг тоннага яқин рўян ўсимлиги йиғилган бўлса, ҳозирги вақтда бу ўсимликни фақат коллекция ва музейларда-гина кўриш мумкин.

Шарлеммер ўзининг «Органик химиянинг пайдо бўлиши ва тараққиети» номли китобида бундай деган эди: «Сунъий ализариннинг келиб этилиши фақат деҳқончиликнинг ўзига таъсир қилиб қолмасдан, у тошкўмир смоласи, кўпгина сода ва калий тузларини ишлаб чиқаришга ҳам катта таъсир этди, сульфокислота олиш учун ишлатиладиган олтингугурт (VI)-оксид ишлаб чиқариш эса ҳозирги замонавий бутунлай янги тармоқни очди».

Ализаринининг тузилишини аниқлаш ва унинг синтез қилиниш тузилиш назариясининг асосий масалаларини ҳал қилишга биринчи марта татбиқ этилишидир. Тузилиш назарияси Гребе, Либерман ва бошқа олимларнинг тадқиқот ишларида жамлаб бўлиб хизмат қилди ва бу назария ажалда ажойиб равишда тасдиқланганлиги кўриб турибсиз. Ализарин синтези қилиш замонавийларда кучли таассурот қолдирди. У бўёқлар тайёрлаш ишлаб чиқаришларига кучли туртки бўлди ва натижада фан ҳамда саноат учун жуда муҳим бўлган ҳайфпётлар қолдиди. Бу ишлар натижасида ҳозирги вақтда ўсимлик дунёсида учрамайдиган ажойиб бўёқлар — антрахинонларнинг кўпгина ҳосилаларини синтез қилинди ва саноатда ишлаб чиқарилмоқда.

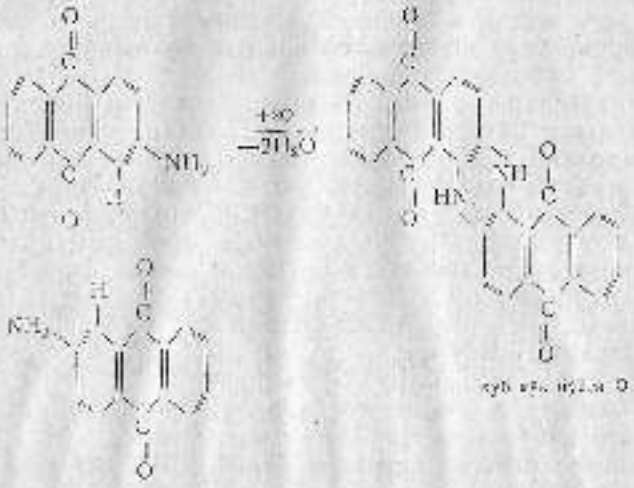
Пахта учун бўёқ бўлган ализарин ҳозирги вақтда ўз аҳамиятини йўқотган бўлиб, баъзи жойларда олиш учунгина оз миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Мустаҳкам куб ва азобўёқларнинг олишни ализаринни сиқиб чиқарди. Аммо бўёқлар химиясида антрахинонинг кўп ҳосилалари катта аҳамиятга эгалир. Антрахинон амино ва оксиҳосилаларининг сульфокислоталари жуда мустаҳкам ва очиқ рангликлиги билан ажралиб турадиган *кислотали антрахинон бўёқлар* группасини ташкил этади. *Кислотали қизил ализарин ва кислотали кўк антрахинон* шундай бўёқларга мисол бўла олади:



кислотали қизил ализарин

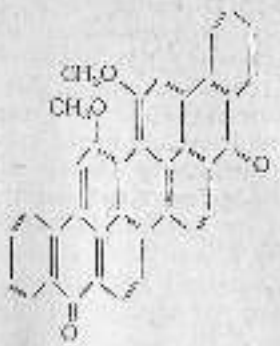
кислотали кўк антрахинон

277. Полициклик кўб бўёқлар (индантренлар). β-Аминоантрахинонни оксидловчи сифатида селитра иштирокида 220°С да ўювчи калий билан қиздирилса, индантрен (ёки *кубовий синий О*) бўёғи ҳосил бўлади:



кубовий синий О

Антрахинондан олинадиган яна мураккаброқ бўёқ *куб очиқ кўк бўёғи С* билан.



Жуда кўп полициклик куб бўсқлар маълум. Уларни олиш учун хом ашё сифатида, кўпинча, антрахинон ва унинг ҳосилалари ишлатилади.

Бу бўсқларнинг молекуляр оғирлиги катта бўлиб, таркибида углероднинг процент миқдори кўп, водороднинг процент миқдори эса кам бўлади; улар сувда эримайди, учувчан эмас ва суюқланиш температураси юқоридир. Барқарорлиги жиҳатидан бу бўсқларга тенг келадиган *бўсқлар* деярли йўқ.

Антрахинонни қайтариб, ишқорларда эрувчи антрагидрохинонга айлантириш мумкин. Антрагидрохинон ҳаво кислороди таъсирида осонгина оксидланиб яна эримайдиган антрахинонга айланади. Худди шундайдек, индантренлар қайтарилганда карбонил кислородига водород бирикади. Натижада гидроксилли ҳосилалар олинади, улар ишқорларда эрийди. Бу ишқорий эритмалар ҳавода яна бўсқларга айланади.

Индантренлар ёрдамида газлама қуйидагича бўялади. Дастлаб индантрен натрий гидросульфитнинг ишқордаги эритмасида қайтарилади. Шу йўл билан олинган «кубик» газлама туширилади, маълум вақт ўтгандан сўнг олинади ва унг ҳавода сақланади. Ҳаво кислороди газламадаги ишқорий эритмани оксидлайди ва ҳосил бўлган бўёқ газламани бўяйди. Бунда бўялган газламанинг ранги «кубикнинг» рангидан кескин фарқ қилади.

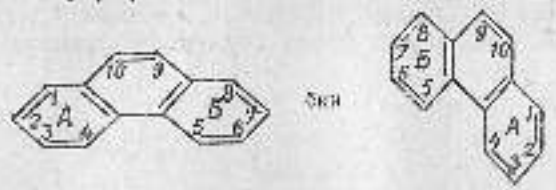
Ишқорий эритманинг ҳаво кислороди газларида оксидланиб, газламанинг ўзида бўёқ ҳосил қилиши *кубов бўяш*[1], бу мақсадда ишлатиладиган бўёқлар эса куб бўёқлар деб аталади. Энг эски куб бўёқ индиготдир (309- § га қаранг).

278. Фенантрен. Фенантрен $C_{14}H_{10}$ антраценнинг изомеридир, у антрацен каби, тошкўмир смоласида учрайди.

Фенантрен рангсиз кристалл бўлиб, 101°С да суюқланади, 340°С да қайнайди.

[1] Бундай деб аталишига сабаб шуки, аввалги пайтларда газлама тўртбурчак шаклдаги қозиқларда — «кубларда» бўялар эди.

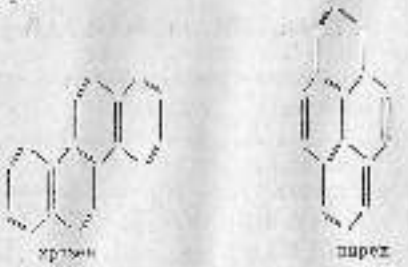
Фенантреннинг тузилиши қуйидаги икки усулда ёзиш мумкин бўлган формула билан ифодаланади:



Иккала формула тенг қийматлидир. Уларнинг ҳар бири, биринчидан, фенантрен молекуласида ўзаро бевосита бирикkан иккита бензол ҳалқаси (А ва Б) борлигини ва, иккинчидан, бу ҳалқаларнинг ҳар бири орто-ҳолатда —CH=CH— группа билан боғланганлигини кўрсатади. Бу группа дастлабки икки ҳалқадаги углерод атомларининг бир қисми билан биргаликда учинчи олти аъзоли ҳалқа ҳосил қилади.

Фенантрен тегишлича ишлатилмайди, аммо катта аҳамияти бор: чунки физиологик аҳамиятга эга бўлган баъзи табиий моддалар фенантренга яқин туради. Масалан, турли стероидлар, витамин *D*, жинсий гормонлар таркибида фенантрен ҳалқаси бор.

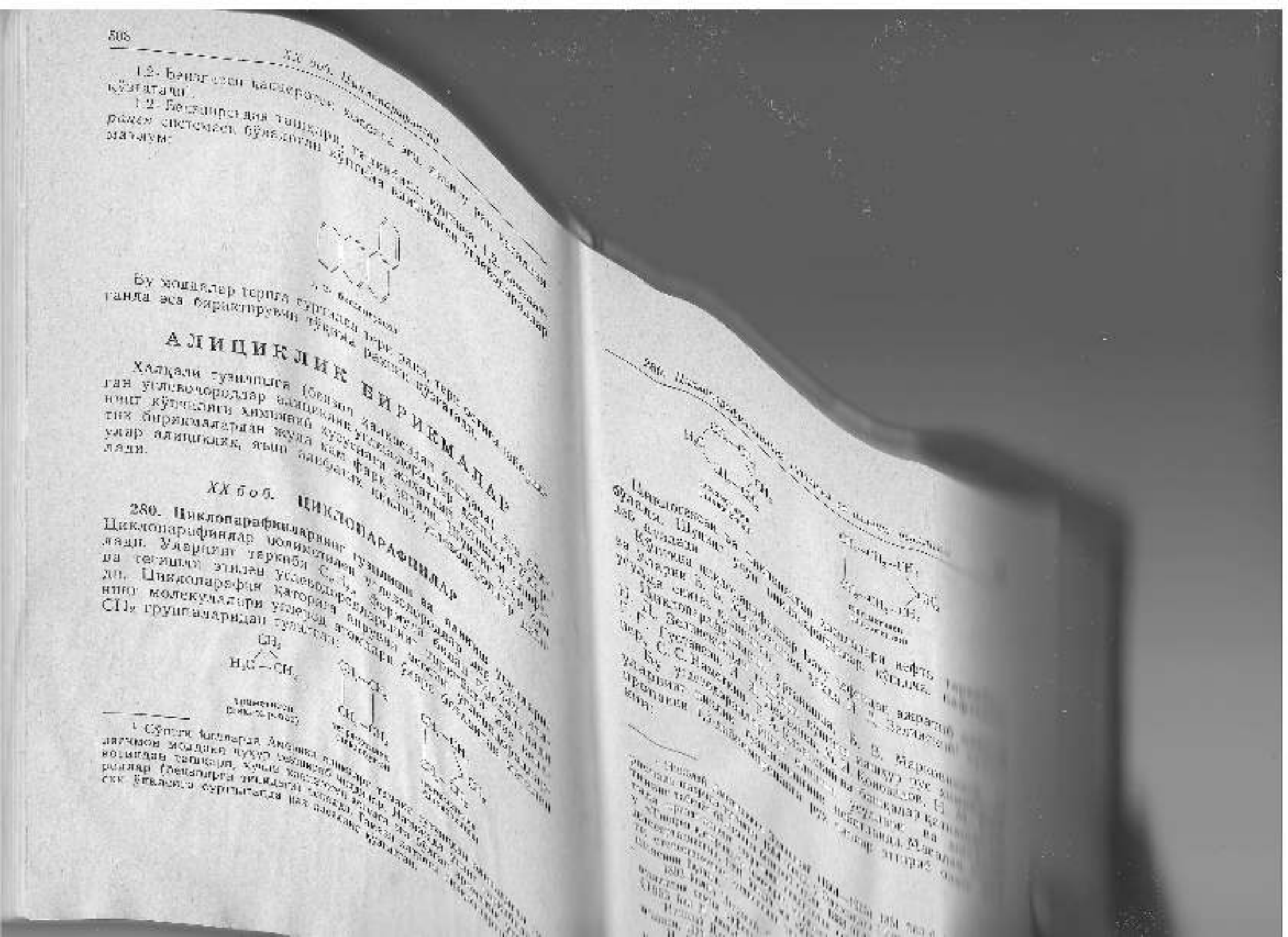
279. Бир неча туташ бензол ҳалқаси бор углеводородлар. Тошкўмир смоласида *хризен* $C_{18}H_{12}$ (суюқланиш температураси 255°С) ва *пирен* $C_{16}H_{10}$ (суюқланиш температураси 156°С) каби углеводородлари бор:



Иккала углеводород таркибида фенантрен системаси борлиги кўриниб турибди.

Тошкўмир смоласида жуда оз миқдорда 1,2-*бензпирен* $C_{20}H_{12}$ ҳам бўлади:





1,2-Бензпирен канцероген хоссага эга, яъни у рак касалини қўзғатади[1].

1,2-Бензпиреннинг ташқаридан, тузилишида, кўпинча, 1,2 *бензоантрацен* системаси бўлган кўпгина канцероген углеводородлар маълум:



1,2-Бензантрацен

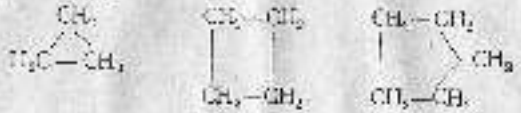
Бу моддалар терига суртилса тери раки, тери остига юборилганда эса бириктирувчи тўқима ракини қўзғатади.

АЛИЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Ҳалқали тузилишга (бензол ҳалқасидан бошқача) эга бўлган углеводородлар алициклик углеводородлар дейилади. Уларнинг кўпчилиги хусусий хоссаларга эга бўлган алифатик бирикмалардан жуда кам фарқ қилади. Шунинг учун ҳам улар алициклик, яъни алифатик циклик углеводородлар деб айтилади.

XX боб. ЦИКЛОПАРАФИНЛАР

280. Циклопарафинларнинг тузилиши ва олиниш усуллари. Циклопарафинлар полиметилен углеводородлар деб ҳам аталади. Уларнинг таркиби C_nH_{2n} формула билан ифодаланади ва тегишли очиқ углеводородларнинг таркибига мос келади. Циклопарафин қаторига хирувчи асосий углеводородларнинг молекулалари углерод атомлари ўзаро боғланган кетисен CH_2 группаларидан тузилган:

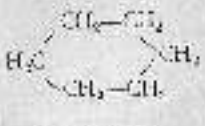


триметилен (циклопропан)

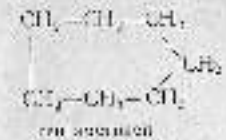
тетраметилен (циклобутан)

пентаметилен (циклопентан)

[1] Сўнгги йилларда Америка олимлари тамаки тутунидан олинадиган смолаларни моддани сўнг текширий чиқдилар. Натижада улнинг таркибида ажратиб олинган ташқари, кучли канцероген хоссага эга бўлган ароматик углеводородлар (бензпирен синдаги) топилди. Тажриба қатронли моддаларнинг терига ёки ўпкасига суртилганда рак касалини қўзғатган.



гексаметилен (циклогексан)



сим-этилэтилен (циклопентан)

Циклогексан ва циклопентан ҳосилалари нефть таркибида бўлади. Шунинг учун циклопарафинлар, кўпинча, нафтенлар деб аталади.

Кўпгина циклопарафинлар Боку нефтидан ажратиб олинган ва уларни В. В. Марковников ҳамда Н. Д. Зелинский[1] синтез усулда синтез қилинган.

Циклопарафинларни ўрганишда В. В. Марковников ва Н. Д. Зелинскийдан ташқари, кўпгина машҳур рус химиклари: Е. Е. Густавсон, Ш. Я. Лермонтов, М. И. Коновалов, П. М. Кижнер, С. С. Наметкин, Б. А. Казанский ва бошқалар қатнашдилар.

Бу углеводородларнинг олиниш усуллари ва хоссалари уларнинг циклик тузилганлигини исботлайди. Масалан, циклопропаннинг 1,3-дибромпропанга рух таъсир эттириб олиш мумкин:

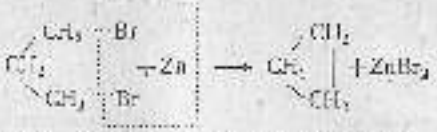
[1] Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953) 1961 йил 6 февралда Тарасгаль шаҳрида туғилган. 1884 йилда у Одессадаги Новороссийск университетини тамомлаб табиатшунослик бўлимида ишлаб чиқди. 1888 йилда Новороссийск университетида профессор-ходим лавозимига тайинланди. 1900 йилда у «Нефть қатронидаги нафтенлар ҳақида» деган темада магистрлик диссертациясини, 1911 йилда эса «Углероднинг тўйинган бирикмалар қаторидаги стереохимияси» докторлик диссертациясини ёқлади.

1893 йилда Николай Дмитриевич Москва университетининг органик ва анализнинг химия кафедрасига мудир бўлиб ва бу соҳа умрининг охиригача (1953 йил 31 июл) ишлади.

Николай Дмитриевич 1929 йилда Фанлар Академиясининг корреспондент аъзоси, 1938 йилда эса академик этиб сайланди.

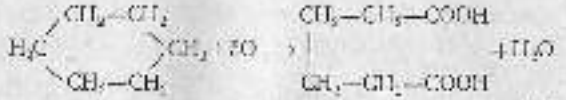
Н. Д. Зелинский ишларининг энг йирик илмий аҳамиятини кўрсатиб ўтамиз. Машҳур олимлар А. Э. Чичибабин, Н. А. Шилов, С. С. Наметкин, А. Н. Терентьев, Б. А. Казанский, Л. А. Плетнев, Б. С. Салимов ва кўплаб бошқа олимлар Зелинскийнинг лабораторияларида ўзларининг илмий фаолиятларини бошлаганлар. Зелинскийнинг илмий раҳбарлигида турли олимлар, унинг шогирдлари бўлиб ўтган қарийб 300 дан ортиқ илмий ишлари бажарилган.

Николай Дмитриевичнинг кўп йиллар углеводородлар, ҳайвонот ва нефть ҳақидаги, жумладан, турлитуман ҳамда кўпгина ноёб ҳайвонот турлари скелетларининг синтези ва хоссаларини ўрганишга (гидрогенланиш ва дегидрогенланишни каталитик ҳодисаларни, нефть углеводородларини ароматланишини ҳамда унинг генетик ҳақида тасаввурларни ўзгартириш ва ўрганиш) бағишланган. Кўп илмий ишларининг қатори олтин медаль билан ва ҳамкорлар билан 1940 йилда ҳукумат орденлари ҳам Зелинскийга топширилган. Зелинскийнинг углерод (II)-оксид асосида совуқ ёпиқли синтез қилиш усулини ишлаши жуда муҳим аҳамиятга эгадир.



Бу реакцияни Г. Г. Густавсон кашф этган.

Гексаметиленнинг циклик тузилиши шу билан тасдиқланадики, у оксидланганда икки асосли адипин кислота ҳосил бўлади:



Агар гексаметилен циклик тузилишга эга бўлмай, балки эгилган углеводород:

$$CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$$

бўлганда, унинг оксидланиши натижасида таркибидаги углерод атомлари сони аввалгидагидек икки асосли кислота эмас, балки эналжир ўзгариб, таркибида углерод атомлари камроқ кислоталар ҳосил бўлар эди:

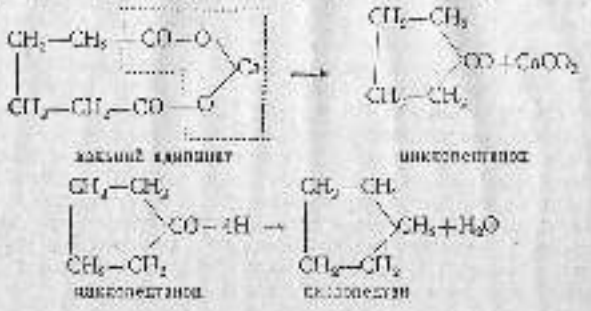
$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2+4O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3COOH + HOOC-CH_2-CH_2-CH_2$$

Циклогексан оксидланганда молекуласидаги углерод сони ўзгармай қолган икки асосли кислотанинг ҳосил бўлиши бу моддаларнинг циклик тузилганлигини, шубҳасиз, тасдиқлайди.

Циклопарафинларни турли усулларда синтез қилиб олиш мумкин:

1. Галоид атомлари бир-биридан узоқроқ турган дигалоид бирикмалардан галоидни чиқариб юбориш йўли билан, масалан, Густавсон реакцияси бўйича олинади.

2. Икки негизли кислоталарнинг кальцийли тузларини қуруқ ҳайдаш йўли билан олинади. Бунда дастлаб кетон ҳосил бўлади, у қайтарилса, углеводородга айланади:



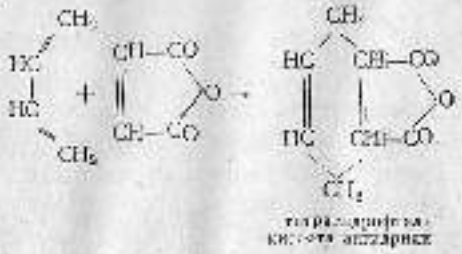
Турли галоидлардан фойдаланиб, шу йўл билан Л. Рузичка ҳалқасида ўттизтагача углерод атоми бўладиган кетонларни олган.

3. Циклогексан ва унинг ҳосилаларини тегишли ароматик бирикмаларни гидрогенлаш йўли билан олиш мумкин:



Бунинг учун гидрогенланадиган модда бугининг водород билан аралашмаси асосан катализаторлар — никель, платина, паллядий устидан ўтказилади.

Олти аъзоли ҳалқага эга бўлган тўйинмаган алициклик бирикмаларнинг кўпчилиги кейинги бобларда батафсил келадиган кўп боғли (конъюгирланган) диен углеводородларнинг турли тўйинмаган бирикмалар — кислоталар, ангидридлар, альдегид ва кетонлар (буларнинг молекуласида қўшбоғ бевосита икки карбонил ёки карбоксил группалар орасида жойлашган) билан конденсатлаш орқали олинади. Мисол тариқасида бутадиеннинг малеин ангидрид билан конденсатланишини кўрсатиш мумкин:



Бу реакцияларда туташ системанинг учларидаги углерод атомлари бошқа тўйинмаган бирикманинг углерод атомлари билан бирикади, туташ системанинг ўртадаги углерод атомлари орасида қўшбоғ пайдо бўлади. Шу реакция асосида қилинадиган синтезлар *диен синтези* деб аталади.

Диен синтези реакцияларини 1928 йилда немис олимлари О. Дильс ва К. Альдер кашф этган ва ўрганган.

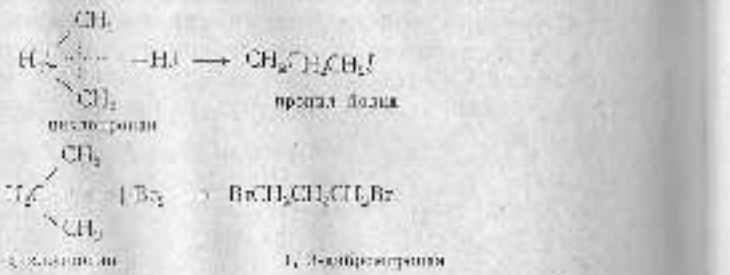
281. Циклопарафинларнинг хоссалари. Циклопропан ва циклобутан — газ, ўрта циклопарафинлар — суюқлик, юқори молекулар циклопарафинлар қаттиқ моддалардир.

Баъзи циклопарафинларнинг физик хоссалари 25-жадвалда келтирилган.

25- жадвал

Циклопарафинларнинг физик хоссалари

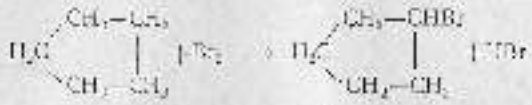
Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	20°С даги солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Циклопропан	C_3H_6	—127,6	— 32,8	0,720 (—78°С да)
Циклобутан	C_4H_8	—80	+ 12,6	0,7038
Циклопентан	C_5H_{10}	—93,2	+ 49,5	0,7454
Циклогексан	C_6H_{12}	6,5	+ 80,7	0,7786
Циклогептан	C_7H_{14}	— 8,1	+119,5	0,811
Циклооктан	C_8H_{16}	+ 14,8	+ 150,6 (709 мм сим. уст. босимида)	0,8392



Циклопарафинларда тўйинган углеводородларга нисбатан иккита водород атоми кам бўлишига қарамасдан, циклопарафинлар хоссаларк жиҳатдан тўйинган углеводородларга жуда ўхшайди. Улар оксидловчиларга таъсирга жуда барқарордир. Кўп ҳолларда улар бромни жуда секин бириктириб олади ёки уни мутлақо бириктиришмайди. Бунга сабаб циклопарафин халқаларининг мустаҳкамлигидир. Беш ёки олтита углерод атомидан тузилган халқалар айниқса мустаҳкамдир. Аммо циклопропан халқаси водород йодид ёки бром таъсирида осон узилади.

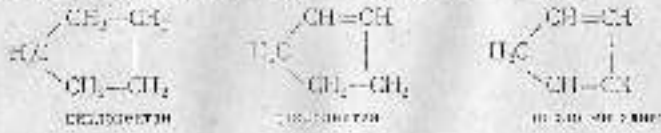
Циклопентан ва циклогексан халқаларини узиш жуда қийин. Масалан, циклопентан никель катализаторида 300—310°С да фақат водород бириктириб олади ва нормал пентанга айланади, циклопропан халқаси эса шу катализатор иштирокида совуқда ҳам парчаланади. Циклик бирикмалар барқарорлигининг турлича бўлиши 222- ва 406- бетларда тушунтирилган.

282. **Циклопарафинларнинг айрим вакиллари.** *Циклопентан* C_5H_{10} баъзи нефтларнинг таркибига киради. У рангсиз ҳаракатчан суюқлик бўлиб 49,5°С да қайнайди. Циклопентан сариқ бром билан реакцияга киришиб, бромциклопентан ҳосил қилади:



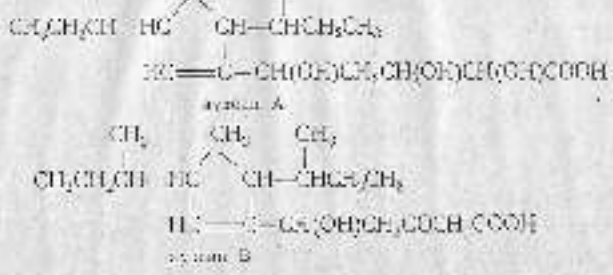
Баъзи *нефтли кислоталар* циклопентаннинг карбоксилли ҳосилалари бўлиб, улар Кавказ нефти таркибида кўп миқдорда бўлади. Нафтен кислоталарнинг таркиби умумий $C_nH_{2n-1}COOH$ формула билан ифодаланади. Нафтен кислоталар углеводород радикалида циклопарафин халқаси бор бирикмалардир. Мисол тариқасида нефтдан В. В. Марковников усулига олган метилциклопентанкарбон кислотани айтиш мумкин. Нафтен кислоталарнинг натрийли тузлари керосинни ва нефтнинг бошқа фракцияларини ишқор билан тозалаганда олинади. Бу тузлар кучли ҳосил қила олади ва ювиш воситаларига киради. Техник маҳсулот *кислонефт* деб аталади.

Циклопентан C_5H_{10} та никта тўйинмаган углеводород: циклопентен C_5H_8 ва циклопентадиен C_5H_6 ҳосил қилади:



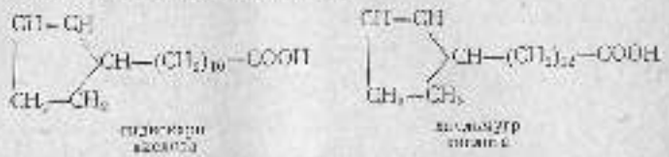
Циклопентан олиш учун бромциклопентанга ўювчи калийнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилади. Циклопентен — 44°С да қайнайдиган суюқлик бўлиб, олефинларнинг барча хоссаларига эга.

Циклопентан ҳосилалари орасида кўпчилиги — ўсимлик ўсишини стимуляторлари катта аҳамиятга эга:



Улар барча ўсимликлар таркибида бўлади. Шуни айтиб ўтиш лозимки, тузилиши ва таркиби жиҳатдан бошқача бўлган битта модданинг ҳужайралар хили ўзгариши ҳам мумкин (431- бетга қаранг).

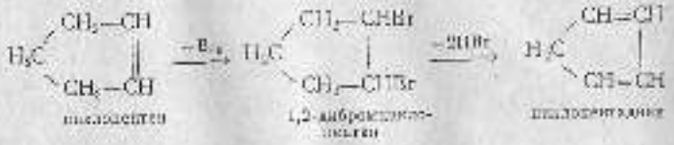
Гидноқарп ва хаульмугр кислоталари



гидноқарп кислота — хаульмугр кислота

Шарқий Осиё, Африка ва Жанубий Америкада ўсадиган баъзи ўсимликларнинг уруғидан олинадиган хаульмугр мойида глицерин ҳосида бўлади. Бу кислота модда алмашинувини бошқаради. Ҳиндлар ўзи ва оилаларини эҳтиёжларини ҳаков касалликлари билан огриган хайвонларни даволаш учун ишлатишади.

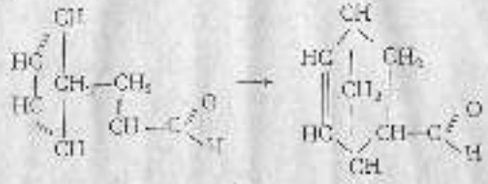
Циклопентаннинг тошкўмирни қуруқ ҳайдаш пайтида ва баъзи нефть маҳсулотлари пиролиз қилинганда ҳосил бўлади. Циклопентадиенни Зелинский ва унинг логирдлари синтетик усулда ҳосил қилган; циклопентенга бром бириктирилса, 1,2-дибромциклопентан олинади, уни суюқлантирилган натрий ацетат ва сирка кислота билан 182°C гача қиздирилса, циклопентадиен ҳосил бўлади:



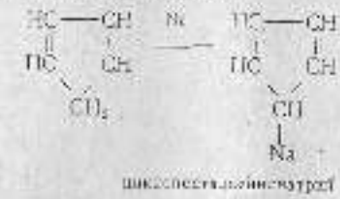
циклопентен — 1,2-дибромциклопентан — циклопентадиен

Циклопентадиен 42,5°C да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Унинг молекуласида навбатлашиб келадиган қўшбоғлар системаси борлиги сабабли реакцияга киришиш қобилияти кучлидир.

Бошқа диен бирикмалари каби, циклопентадиен ҳам полимерланади. Унинг молекуласи кўчмалик тўйинмаган бирикмалар молекуласига диен синтез схемаси бўйича бирикади. Масалан, у акролеин билан тетрагидробензол альдегидининг аналогини ҳосил қилади:

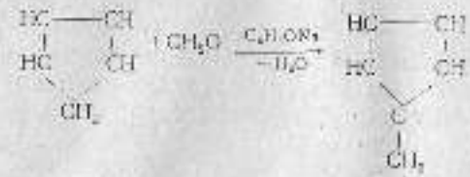


Металл группанинг водородлари алмашиниш реакцияларига осон киришади. Масалан, қайнаб турган ксилолда циклопентадиен кукун ҳолидаги натрий билан реакцияга киришиб, циклопентадиенил натрий ҳосил қилади:



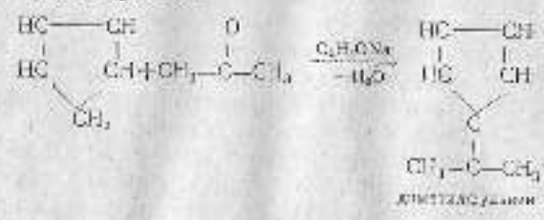
циклопентадиенил натрий

Циклопентадиен альдегид ва кетонлар билан конденсатланиб, *фульвенлар* деб аталадиган рангли углеводородлар ҳосил қилади. Чунончи альдегид таъсир эттирилганда фульвен ҳосил бўлади:



фульвен

Циклопентадиен ацетон билан реакцияга киришганда диметилфульвен ҳосил бўлади:



диметилфульвен

Фульвеннинг ўзи беқарор, аммо унинг гомологлари анча барқарор бўлиб, яхши ўрганилган. Фульвеслар рангли бўлиб, уларнинг ранги оч сариқдан (фульвен) тўқ қизилгача (дифенилфульвен) ўзгаради. Фульвеслар кислородни жуда осонлик билан бириктириб олади.

Кили ва Пиосон 1951 йилда циклопентадиеннинг ўзига хос бирикмаси — кўпинча *ферроцен* деб аталадиган дициклопентадиенилтемирни ҳосил қилдилар. Уни циклопентадиенниинг магнийорганик бирикмаси ва темир (II)-хлориддан олиш мумкин:

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2$$

ферроцен

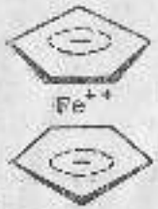
Газ ҳолидаги циклопентадиенга қайтарилган темир устидан 300°C да ўтказиш ферроцен олишнинг ҳаммадан содда усулидир:

$$2C_5H_5 \xrightarrow[300^\circ C]{Fe} (C_5H_5)_2Fe + H_2$$

Ферроцен 174°C да суюқланадиган тўқ сариқ кристалл моддадир. У жуда барқарор бўлиб, 470°C гача қиздирилса ва HCl ҳамда NaOH нинг суюлтирилган эритмасида қайнатилса ҳам парчаланмайди. Ферроцен осон сублиматланади, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди. Ферроценнинг кимёвий ўзгаришлари соҳасидаги асосий тадқиқотлар А. Н. Несмеянов ва унинг шогирдлари томонидан бажарилган.

Ферроцен алмашиниш реакцияларига бензол ва фенол каби киришади. У Фридель — Крафтс реакцияси, Манних реакцияси (формальдегид билан конденсатланади), азобирикиш реакциясига киришади, сульфолланади, унга альдегид группасини ҳам киритиш мумкин. Бунда битта ҳалқанинг ёки иккала ҳалқанинг водородлари альдегид группага алмашинади. Шундай қилиб ферроцен кимёвийлар *ароматик* хоссалар деб атайдиган хоссаларни намоён қилади.

Ферроцен бензол *ҳалқасига ега бўлмаган биринчи ароматик бирикмадир*. Ферроцендан кейин циклопентадиеннинг бошқа металлар: Co, Mo, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Ru лар билан ҳосил қилган шундай бирикмалари олинади. Кейинчалик ароматик углеводородлар ҳам (бензол ва бошқалар) металлар билан худди шундай бирикмалари олинди. Кейинчалик ароматик углеводородлар ҳам (бензол ва бошқалар) металлар билан худди шундай ферроценга ўхшаш барқарор кристалл моддалар ҳосил қилиши аниқланди.



Ферроцен марказга нисбатан симметрик жойлашган икки текисликдан иборат тузилишга эга эканлиги рентгеноструктура анализи ёрдамида исботланди. Темир атоми икки параллел циклопентадиенил ҳалқалар марказида ва ҳамма 10 углерод атомидан баравар узоқликда жойлашган.

Ҳар бир ҳалқадаги углерод атомларининг ораларидаги масофа бир хил бўлиб, 1,41 Å га тенг, яъни бензолдаги углерод атомлари орасидаги масофага (1,39 Å) яқин. Темир атоми икки зарядли катион бўлиб, ҳалқалар эса манфий зарядланган, шунинг учун бутун молекула электронейтралдир.

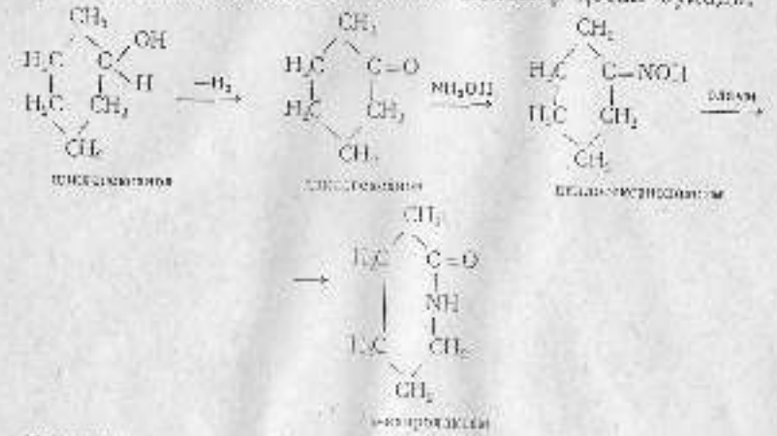
Ҳалқалар билан темир атоми орасидаги боғ ҳажми ўн икки та электронлар ёрдамида амалга оширилади.

Ферроценга ўхшаш бирикмалар, масалан дициклопентадиенилникобальт, дициклопентадиенилникель, шунингдек, дибензолдихром ва унинг аналоглари худди шундай тузилган. Комплекс бирикмаларнинг бу янги типи «сэндвич бирикмалари» (интенсив) дейилади.

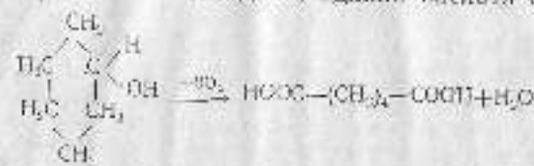
Циклогексан C_6H_{12} Кавказ ва Ғарбий Украина нефтларида кўп миқдорда бўлади, шунингдек, бензолни гидрогенлаб синтетик усулда олинади. У рангсиз модда бўлиб, 80,7°C да қайнайди, бензин ҳидига ўхшаш ҳиди бор.

Циклогексанол $C_6H_{11}(OH)$ заводларда фенолга водород бириктириб ёки циклогексанни ҳаво кислороди билан каталитик оксидлаб олинади. У камфара ҳидини эслатувчи ҳидли суюқлик бўлиб, 161°C да қайнайди.

Циклогексанол синтетик полимерид толалар ишлаб чиқаришда муҳим оралиқ маҳсулотдир. Уни каталитик дегидрогенлаш (водородни чиқариб юбориш) йўли билан циклик кетон —*циклогексанонга* айлантириш мумкин. Бу кетонга гидроксиламин таъсир эттириб, циклогексаноноксим олинади. Циклогексаноноксимга олеум таъсир эттирилса ε-капролактам, яъни синтетик капрон толаси олинадиган бошланғич мономер ҳосил бўлади:



Циклогексанолни нитрат кислота ёрдамида ёки катализатор иштирокида ҳаво билан оксидлаб, адипин кислота олинади:



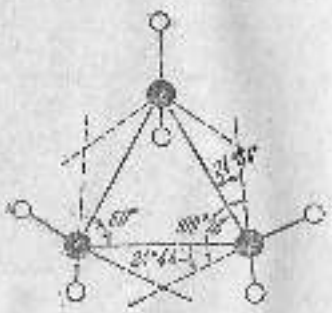
Адипин кислота полиэфир смолалар ва баъзи пластификаторлар ишлаб чиқаришда ва кўп миқдорда найлон типидаги полиамид толалар олишда ишлатилади.

Циклогексанол бағбон ароматик сифатида ҳам ишлатилади.

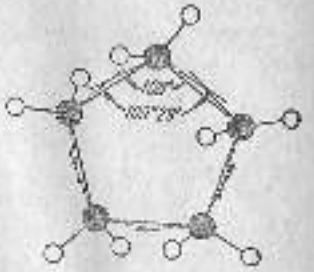
283. Алициклик бирикмалардаги кучланиш. Полиметилен ва тексаметилен ҳалқаларининг барқарорлиги ҳақида тўғри, айниқса уч углерод атомидан тузилган циклнинг, пунктдек, этилен, ацетилен углеводородларининг беқарорлигини тушунтириш учун А. Байер[1] кучланиш назариясини таклиф этди (222-бетга қаранг).

25 ва 24-расмларда (148-бетга қаранг) уч, тўрт ва бешта углерод атомидан тузилган зажирларнинг схемаси кўрсатилган. Расмлардан кўриниб турибдики, уч углерод атомидан иборат ҳалқанинг ёпилиши учун углерод атомларининг валент боғлари ўзининг дастлабки йўналишини ўзгартириши лозим. Беш аъзоли ҳалқанинг ёпилишида эса валент боғларининг йўналиши ўзгаришсиз қолади.

Турли ҳалқаларда валент боғларининг оғиш бурчакларини ҳисоблаб топамиз. Уч аъзоли ҳалқада углерод атомлари орасидаги боғларининг йўналиши тенг томонли учбурчак ҳосил қилгани учун улар орасидаги бурчак 60° га тенг (67-расм). Тетраэдр-



67-расм. Уч аъзоли циклда валент боғларининг оғиши.



68-расм. Беш аъзоли циклда валент боғларининг оғиши.

[1] Адольф Байер (A. Bayer) машҳур немис кимёгари (1835—1917). У Берлин ва Страсбург шаҳарларида ишлаган.

Байернинг органик кимёгарлар турли ҳалқаларидаги циклардан қўйидагиларни кўрсатиб ўтганлиги сезгир ва ажойиб тушунчанинг ажнабий, чунки тизимнинг циклдан ва ундан бирикиш карта системасини (1869), этилен, ароматик ва алициклик углеводородлар назариясини таклиф қилган (бу таклифлардан кейин у 1880 йилда кучланиш назариясини ишлаб чиқди).

1878 йилда Байер ўсимликларнинг яшил қисмларидаги углеродни ассимиляция қилиши натижасида оралиқ маҳсулот сифатида формальдегид ҳосил бўлади, кейин бу формальдегид полимерланиб шакар молекуласи ҳосил қилади, деган фикрни ўртага ташлади.

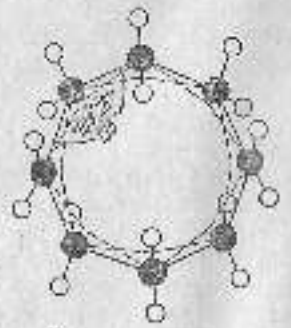
да валент боғларининг ўқ чизиқлари орасидаги бурчак 109° 28' бўлгани учун ҳар бир валент боғининг оғиш бурчаги

$$\frac{109°28'-60°}{2} = 24°44'$$ га тенг бўлади.

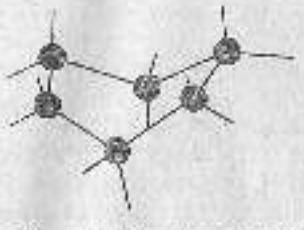
Тўрт аъзоли ҳалқада валент боғларининг ўқ чизиқлари квадрат ҳосил қилади. Демак, бунда валент боғларининг оғиш бурчаги

$$\frac{90°28'-30°}{2} = 9°44'$$ га тенг.

Бешбурчакнинг ҳар бир ички бурчаги[1] 108° га тенг. Юқоридагидек оғиш бурчагини ҳисобласак, у 0°44' га тенглигини кўрамиз (68-расмга қаранг). Худди шунингдек, олти аъзоли ва ҳаттоки ундан ҳам катта ҳалқалар учун оғиш бурчагини ҳисоблаб чиқсак ва ҳамма углерод атомлари бир текисликда ётади деб фараз қилсак, уларда валент боғларининг оғиш бурчаги тескарича, 5° 36' ва 12° 54' бўлади (69-расм).



69-расм. Саккиз аъзоли ва ундан ортиқ валент боғларининг оғиши.



70-расм. Олти аъзоли кучланишсиз ҳалқа схемаси.

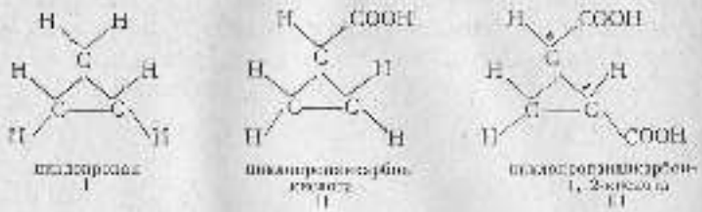
Боғларнинг тетраэдр ялпоғида жойлашиши энг барқарор бўлиб, унда боғлар орасидаги бурчак 109° 28' га тенгдир. Ана шу йўналишдан оғиш бурчаги, Байер назариясига кўра «кучланиш» ўлчови, яъни циклнинг беқарорлик ўлчови бўлади.

Байер назариясига биноан, беш аъзоли ҳалқага нисбатан олти аъзоли ҳалқа беқарорроқ бўлиши лозим; юқори ҳалқалар, тринсталеп ҳалқаси каби, беқарор бўлиши керак. Бу ҳақиқатга тўғри келмайди: олти аъзоли циклга беш аъзоли цикл каби барқа-

[1] Тўғри қўбурчакнинг ҳар бир ички бурчаги $\frac{2\cdot(n-2)}{n}$ га тенг бўлиб, бу ерда n — кўпбурчакнинг томонлар сонини кўрсатади.

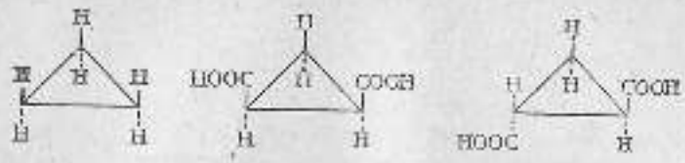
рордир, шунингдек, жуда кўп углерод атомларидан тузилган анча барқарор цикллар ҳам маълум. Бу номувофиқлик ҳозирги вақтда бартараф этилган, чунки олти аъзоли ҳалқадан бошлаб углерод атомлари ҳалқада бир текисликда жойлашмаслиги исботланган, бу ҳолда жуда кўп углерод атомларидан иборат бўлганларининг йўналишини ўзгартирмай туриб, яъни кучланишсиз цикллар тузиш мумкин (70-расм). Бундай цикллларда «Бойер» кучланиши бўлмайди.

284. Алицикллик бирикмаларнинг стереоизомерияси. Ҳалқадаги углерод атоми ҳар хил иккита атом ёки радикал ҳамда цикддаги икки хил қолдиқ билан боғланган бўлса, бу углерод атоми асимметрик бўлади. Буни циклопропан мисолида тушунтириш мумкин:



Агар циклопропан (I) молекуласидаги битта водород атомини карбоксилга алмаштирсак, водороди алмашинган углерод атоми асимметрик бўлиб қолмайди, чунки унинг иккита валент бирлиги ҳалқанинг (II) бутунлай бир хил қолдиқ билан тўйинади. Агар иккита углерод атоми ёнидаги водородлар карбоксилга алмаштирилса, шу углеродларнинг иккаласи ҳам асимметрик бўлиб қолади, чунки улар ҳалқанинг ҳар хил қолдиқ билан боғлиқан (III), шу билан бирга иккала асимметрик атом ҳам тенг қимматлидир. Бино кислоталардаги каби, бу ҳолда ҳам тўртта изомер: иккита оптик антипод, ички компенсация натижасида оптик актив бўлмаган шакл ва рацемик бирикма бўлиши мумкин.

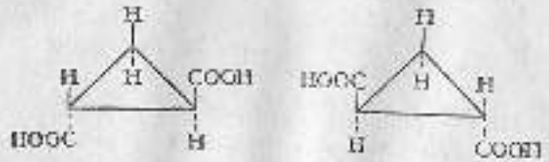
Стереоизомерларнинг конфигурацияси тўғрисида қуйидагича хулоса чиқариш мумкин. Циклопропан молекуласида углерод атомлари бир текисликда жойлашган, шунинг учун оптик водород атомидан учтаси текисликнинг бир томонида, учтаси — бошқа томонида туриши керак. Циклопропан молекуласидаги иккита углерод атоми ёнидаги биттадан водородни карбоксилга алмаштирсак, карбоксиллар ҳалқа текислигининг бир томонида (*цис*-ҳолат) ёки турли томонида (*транс*-ҳолат) жойлашиши мумкин:



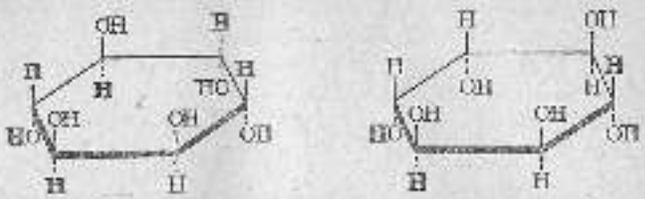
Циклопропандикарбон-1,2-кислотанинг *цис*-шакли 139°С да суюқланади; у сув аралаш чиқариб, ангидрид ҳосил қилади. Рацемик *транс*-шаклининг суюқланиш температураси 175°С, унинг ангидриди маълум эмас.

Цис-циклопропандикарбон-1,2-кислотанинг молекуласи симметрикдир, шунинг учун бу кислота оптик актив эмас. *Транс*-циклопропандикарбон-1,2-кислота молекуласининг симметрия текислиги йўқ, у ўзининг кўзгудаги аксига мос келмайди, шунинг учун бу кислотанинг икки оптик антиподи ва рацемик шакли бўлиши мумкин.

Транс циклопропандикарбон-1,2-кислотанинг оптик антиподларини рацемик шаклдаги кислотани оптик актив асос (бруцин) ёрдамида парчалаш йўли билан олишган.



Инозит (гексаоксициклогексан) $C_6H_6(OH)_6$ нинг изомерияси катта аҳамиятга эга. Инозит молекуласида асимметрик углерод атомлари бўлмаса ҳам, унинг оптик актив шакллари бор. Оптик актив қолдиқларнинг молекулалари симметрик эмас, ҳатто уларда симметрия текислиги бўлмайди; шунинг учун уларда ўзининг кўзгудаги аксига мос келмайди. Молекулада, ҳатто битта асимметрик углерод атоми мавжуд бўлса, бу молекула симметрик бўлмайди. Аммо, инозит мисолида кўрсатилгандек, молекулада асимметрик углерод атоми йўқ бўлса ҳам, молекула симметрик бўлмаслиги мумкин. Инозитнинг саккизта фазовий изомери бор, улардан еттитасида молекула симметрик ҳолда тузилган бўлиб, оптик актив эмас. Стереоизомерлардан бирининг молекуласида 1,2,4-гидроксиллар ҳалқанинг бир томонида, 3,5,6-гидроксиллар ҳалқанинг иккинчи томонида жойлашган. Бу стереоизомер икки оптик антипод ҳолида учрайди:



Бу антиподларнинг молекулаларида симметрия текислиги бўлмайди, булар бир-бирининг кўзгудаги тасвири бўлиб, ўзаро бари изкаштиришга мос келмайди.

Ўсимлик ва ҳайвон организмларида (масалан, қоракўнинг мускул ширасида, жигарда, ҳар қандай ҳужайрада мураккаб бирикмалар ҳолида) ҳамда ўсимликларда учрайди. Ўсимликларда у инозитфосфат кислота, яъни фосфат кислотанинг инозит эфири ҳолида бўлади. Уни ўсимликлардан масалан, канакунжарасидан калъцийли туз ҳолида ажратиб олишади. Мезоинозитнинг кальцийли тузи *фитин* деб аталади. Мезоинозит ширин мазали кристалл моддадир.

XXI боб. ТЕРПЕНЛАР

285. Табиатда терпенлар. Таркиби C_5H_8 бўлган табиий углеводородлар терпенлар деб аталади. Терпенлар ва уларга яқин бўлган кислородли бирикмалар ўсимлик дунёсида кенг тарқалган бўлиб, улар эфир мойлари таркибида бўлади.

Эфир мойлари ўсимликнинг турли ҳиссаларида — илдиз, поясь, барги, гули ва мевасида бўлади. Улар, одатда, ўткир хушбўй ҳидга эга бўлади, шунинг учун кенг кўламда ишлатилади.

Баъзи эфир мойлари, масалан, лимон, апельсин мойлари ва скипидар ёки бошқача айтганда терпентин мойи, асосан бутунлай терпенлар аралашмасидан иборат.

Физик хоссалари жиҳатидан терпенлар турлича сабаб, рангсиз суюқликлар бўлиб, 140°С дан 190°С гача температура оралиғида қайнайди. Улар суюда эримайди ва ёруғлик турини кучли синдиради.

Терпенларнинг тузилишини аниқлашда С. Ғ. Ватвет ва унинг шогирдларининг ишлари катта роль ўйнади. Кўпчилик терпенлар учун Ватвет таклиф этган тузилиш формулалари ҳозирги вақтда умум қабул қилинган формулалардир.

Терпенлар соҳасида С. С. Наметкин[1] кўп ва самарали ишлади.

286. Терпенларнинг классификацияси. Терпенларнинг молекуласида тегишли тўйинган углеводород C_nH_{2n} молекуласидагига нисбатан олтита водород атоми кам бўлади. Янги ҳалқа ёки қўшбоғ ҳосил бўлганда водород миқдори икки атомга камаяди; шунга асосланиб, терпенларни тўрт группага бўлиш мумкин:

1. Молекуласида углерод атомларининг очиқ занжири ва учта қўшбоғ бўлган терпенлар.

2. Моноциклик терпенлар, уларнинг молекуласида углерод атомларидан тузилган битта ҳалқа ҳамда иккита қўшбоғ бўлади.

3. Бициклик терпенлар; уларнинг молекуласида углерод атомларидан тузилган иккита ҳалқа ва битта қўшбоғ бўлади.

4. Трициклик терпенлар; уларнинг молекуласида қўшбоғлар йўқ, углерод атомлари эса учта ҳалқа ҳосил қилади.

Моноциклик ва бициклик терпенлар айниқса катта аҳамиятга эга. Бу терпенларнинг кўп қисми *п*-метилизопропилбензол, яъни цимолга яқин туради.

Эфир мойларида, терпенлардан ташқари, кўпинча, таркиби худди шундай, аммо молекулар оғирлиги каттароқ бўлган мураккаб углеводородлар ҳам учрайди. Уларнинг таркибини умумий $(C_5H_8)n$ формула билан ифодалаш мумкин. Терпенларда $n=2$, политерпенларда эса n кўпдан катта. Политерпенлар сесквитерпенлар $C_{15}H_{24}$, дитерпенлар $C_{20}H_{32}$ ва ҳоказоларга бўлинади. Камфорада учрайдиган ибустин кислота, смола кислота-

---

[1] Сергей Семенович Наметкин (1876—1950) Косонда туғилган. У Москва университетида ўқиган. С. С. Наметкиннинг педагогик фаолияти 1905 йилдан бошланади.

С. С. Наметкиннинг магистрлик ва докторлик диссертациялари углеводородларни нитрозлаш реакциясига ҳамда шу реакция ёрдамида бициклик углеводородларни ўрганишга бағишланган.

1916 йилдан бошлаб Наметкин терпенлар соҳасидаги тадқиқотларни бошлади ва умрининг охиригача давом эттирди. Наметкин илмий ишларининг турли бирикмаларини синтез қилиш ва ўрганади.

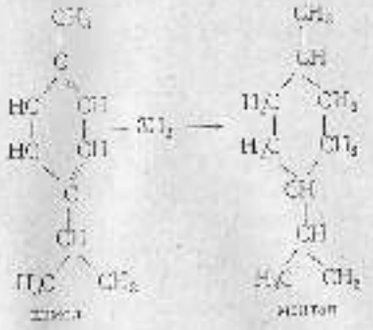
Наметкиннинг кўпгина ишлари нефть кимёси ва технологиясига бағишланган. У нефть кимёсининг кўпчилик проблемаларини (нефть фракцияларини каталитик ароматланиши, нефть углеводородлари асосида спиртлар ва кислоталар синтез қилиш, парафинларни оксидлаб спирт ва альдегидларга айлантириш, ишқор асосларини олиш) ишлаб чиқди ҳамда нефть кимёсига оид кўплигина ёзди.

С. С. Наметкиннинг бир қатор ишлари алициклик бирикмаларнинг стереокимёси масалаларига, қушбўй моддалар, парфюмерлар ва ўсимликларнинг ўсиш стимуляторларини синтез қилишга бағишланган.

1932 йилда С. С. Наметкин СССР Фанлар Академиясининг корреспондент аъзоси, 1939 йилда эса ҳақиқий аъзоси қилиб сайланган.

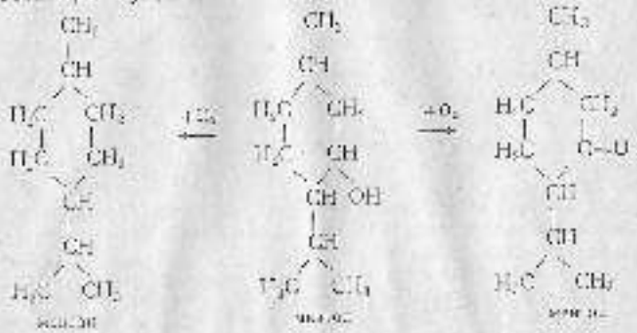
талари да бошқа табиий моддалар олтингугуртларининг ҳосилаларидир.

287. Моноциклик терпенлар. Моноциклик терпенлар ва уларга яқин бўлган моддаларнинг вакили *ментан* $C_{10}H_{20}$ углеводородидан бошлаш қулай, ментан тузилишга олти атом водород бириктириб олинади. Бунинг учун аввал буғи водород билан биргаликда майдаланган никель солинган шиша найдан ўтказилади:



Ментан 170°C га яқин температурада қайнайдиган суюқлик. Моддалигини ўзи табиатда учрамайди, аммо унинг спирти *ментол* эфирлар мойининг асосий қисмини ташкил этади.

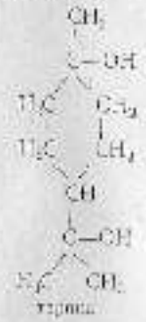
Ментол қайтарилганда ментанга айланади, демак, унда углерод атомлари худди ментандагидек бирлашган:



Ментоннинг икки ядроли спиртларга хос хусусияти бундан кўринади, у оксидланганда кетон – *ментон* ҳосил бўлади. Ментол ҳам ҳалқа мойида бўлади. Ниҳоят, ментол молекуласидаги гидроксилнинг ҳолати шу билан аниқланадики, қатор реакциялар ёрдамида ментолни *м*-крезолга айлантириш мумкин.

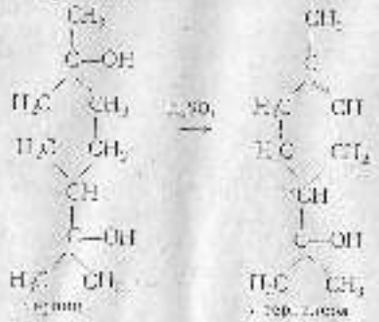
Ментол ҳидли шаклдаги кристалл модда бўлиб, 45°C да суюқланади, 212°C да қайнайди. Ментол ўткир (ялпиз) ҳидли бўлади; у парфюмерияда (тиш порошоги ва пастлар тайёрлашда кўпроқ) ҳамда тиббиётда ҳам кенг қўлланилади, сариқдан эҳтиётловчи ва дезинфекциловчи модда сифатида ишлатилади.

Ментоннинг ҳосилаги бўлган икки атомли спирт — *терпин* $C_{10}H_{18}(OH)_2$ қуйидагича тузилган:



Терпин – суюқлик, у скипидарга 25% ли сульфат кислота таъсир эттириб олинади[1].

Терпинга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттирилганда, бир молекула сув ажралиб чиқади ва молекуласида битта қўшбог бор бир атомли спирт, масалан, α *терпинеол* $C_{10}H_{17}(OH)$ ҳосил бўлади:

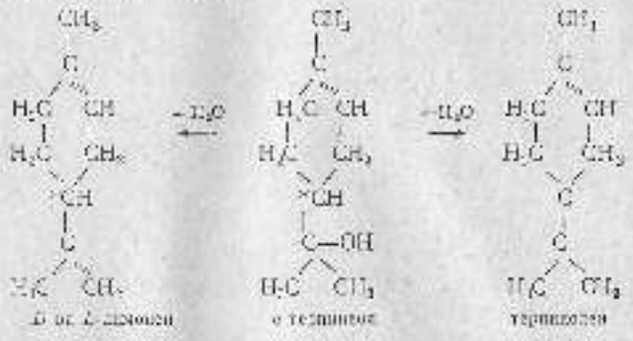


α-Терпинеол сирень ҳидли кристалл моддалар (суюқланиш температураси 38—40°C, қайнаш температураси 218°C). У оптик актив шаклларда учрайди. α-Терпинеолнинг молекуласида битта асимметрик атом бор (қолдуқча билан белгиланган); бу атом водород атоми, $—C(OH)(CH_3)$- группа ҳамда ҳалқанинг икки

[1] Бунда кристалл ҳолдаги терпиндигидрат $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$ олинади, у кристалланишдаги сувини эритиш билан йўқотади.

хил кисин билан боғланган. α-Терпинеолда асимметрик углерод атомининг борлиги юқорида ифодаланган формуланинг тўғрилигини тасдиқлайди, чунки терпин молекуласидан мумкин бўлган бошқа ҳамма йўналишлардан сув ажралиб чиққанда, асимметрик углерод атоми ҳосил бўла олмайди.

α-Терпинеолдан бир молекула сув ажралиб чиққанда умумий формуласи $C_{10}H_{16}$ бўлган терпенлар-*терпинолен* (қайнаш температураси 185—187°C) ва *лимонен* (қайнаш температураси 175°C) ҳосил бўлади:



Бир ҳолда молекуласида асимметрик углерод атоми бор модда, иккинчи ҳолда эса асимметрик атоми йўқ модда ҳосил бўлади. Юқоридаги формулалардан биринчиси лимонен, иккинчиси терпинолен учун қабул қилинган.

Лимуннинг пўстлоғидан олинадиган эфир мойи ўнгга буровчи лимонендан ташкил топган. Шунингдек, ўнгга буровчи лимонен ликопен, буровчи (иккинчи энг ширин нав), зира ва укроп мойининг асосий қисмини ташкил этади. Чапга буровчи симзан қарағай мойида бўлади.

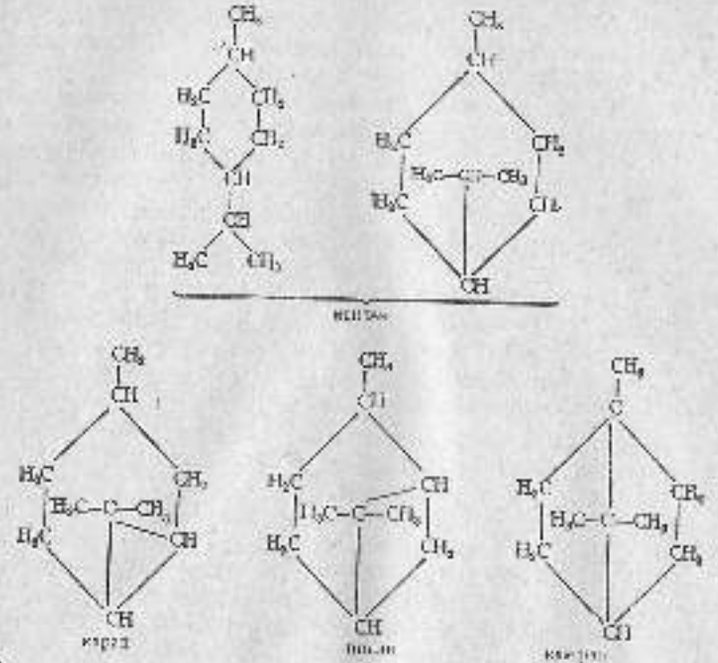
Оғиз актив бўлмаган лимонен *долматен* деб аталади. У дарахт уруғидан олинадиган эфир мойи таркибида учрайди. Табиий каучукни қуруқ ҳайдаб долматен олиш мумкин.

Лимонен молекуласида иккита қўшбоғ борлиги учун, тўрт атом галоид ёки икки молекула галоидводородни бириктириб олиши мумкин.

285. Бициклик терпенлар. Кўпгина бициклик терпенлар C_8H_{16} ва молекуласи C_8H_{32} дан ҳосил қилиш мумкин; бунинг учун иккинчи ҳалқани ёпиш ва икки атом водородини тортиб олиб, қўшбоғ ҳосил қилиш лозим. Ҳалқа туташтирилганидан (спиллашдан) сўнг ҳосил бўлган углеводородларнинг таркиби $C_{10}H_{18}$ формула билан ифодаланади.

Ҳалқани турли усуллар билан ёпиш мумкин. Бунда иккала ҳалқа учун умумий бўлган углерод атомларининг жойлани-

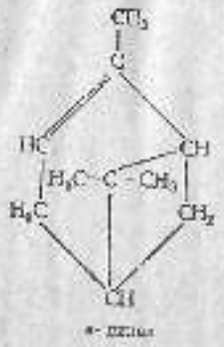
ган ўрнига қараб *карен, пинен* ва *камфан* углеводородлар ҳосил бўлади:



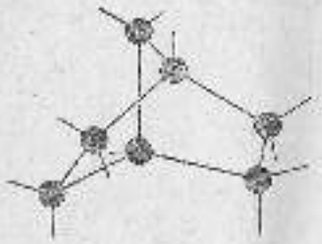
Бициклик терпен — камфан молекуласининг асосий схемаси 71-расмда тасвирланган.

Юқорида баён этилган бициклик углеводородлардан икки атом водород чиқариб юборилса, қўшбоғ ҳосил бўлади ва умумий формуласи $C_{10}H_{16}$ бўлган терпенлар олинади.

Бу гуруҳдаги терпенларга пинендан олинадиган *α-пинен* киради:



α-Пинен скипидарнинг асосий қисмини ташкил этади: у 156°С да қайнайдиган суюқликдир. β-Пинен озроқ миқдорда учрайди. Масалан, тутувчи нитрат кислота ва концентрланган сульфат кислота аралашмасига скипидар томчилатиб қўшилса, кучли оксидланиш натижасида чиқиши қолдиқ ҳосил бўлади. α-Пинен ҳаво иссиғида ҳам оксидланади. Бунда унинг молекуласига бир молекула кислород бирикади ва $C_{10}H_{16}O_2$ таркибли модда ҳосил бўлади.



21- расм. Камфара кристаллари шакл асосий симметрия.

Бу модда перекид хоссасига эга бўлиб, у молекуласидаги бир атом кислородни ажратиб бошқа моддаларни оксидлайди. Шунинг учун скипидар нитрокобальт ҳаво кислородли турли моддаларни оксидлайди. Масалан эритмаси рангсизланади, арсенит кислота арсенат кислотага айланади, таркибида тўйинмаган кислоталар бор лакларнинг қуриши тезлашади.

Сиқилган скипидарга қуруқ водород хлорид юборилса, пиненнинг водород хлорид билан ҳосил қилган бирикмаси $C_{10}H_{17}Cl$ ажралиб чиқади. У ташқи кўриниши ва ҳиди жиҳатидан камфарани эслатади ва шунинг учун, нотўғри бўлса ҳам, баъзан «сунъий камфара» деб аталади. Бу модда синтетик йўл билан олинган камфарага мутлақо ўхшамайди.

Смолалар. Смолалар ўтлардан ва дарахтлардан қўлда ёки усулда олинади. Игнабаргли дарахт ўсимликининг бир қисми тозаланади ва таъсир этилади, эритилган жойдан смолага ўхшаш шира ажралиб чиқади ва ёпишқоқ масса ҳолида қотиб қолади. Бу шира терпентин ёки живица деб аталади. Терпентин сув буғи билан ҳайдалганда ёғсимон скипидар, яъни терпентин мойи ёки канифоль, ҳайдаш аппаратида эса канифоль ёки гарпиус деб аталувчи қаттиқ масса қолади.

Скипидар қирғоғай тўкималарини қуруқ ҳайдаб ҳам олинади. Таркибида скипидар бор ўсимлик смоласи ёғочдан турли эритувчилар, асосан, юқори температурада қайнайдиган бензин таъсирида ажратиб олинади.

Скипидар медицинада, техникада лак ва бўёқлар тайёрлашда ишлатилади.

Канифоль[1] таркиби $C_{20}H_{30}O_2$ билан ифодаланадиган турли хил кислоталар аралашмасидан иборат. Уларнинг энг ҳам-

[1] Канифолнинг номи грек сўзи Колофан (Колофон шаҳри) номидан олинган.

ҳами абиетин кислотадир. Бу кислоталарнинг ишқорий тузлари сирт-актив моддалардир, шунинг учун канифоль, кўшиқтез, кўл кўпик ҳосил қиладиган сабунлар тайёрлашда қўшимча сифатида, шунингдек, полигетак каучук ишлаб чиқаришда эмульгатор сифатида ишлатилади. Канифоль лак ишлаб чиқаришда ҳамда алифатик баланд бирламчи спиртлар учун ҳам ишлатилади.

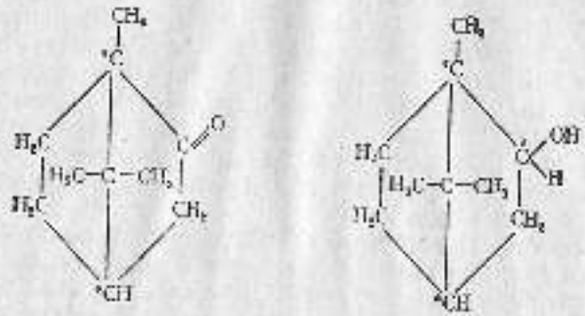
289. **Камфара.** Терпенларга яқин моддалардан оддий эфир камфараси, яъни дайона камфараси $C_{10}H_{16}O$ катта аҳамиятга эга. У камфара дарахтининг ёғоч ва барглари сув буғи билан ҳайдаб олинади. Камфара ҳиробли призмалар шаклида кристалланади, ўзига хос ўткир ҳиди бор. Камфаранинг суюқланиш температураси 175°С, қайнаш температураси 209°С. Суюқланиш температураси анча юқори бўлишига қарамасдан, камфара оддий температурада ҳам сублимацияланиб туради.

Олатдаги табиий камфара оптик актив бўлиб, қутбланган текисликни ўнгга буради:

$$[\alpha]_D^{20} = +44°.$$

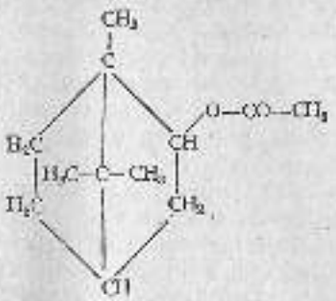
Жуда кўп текширишлар натижасида камфаранинг тузилиши қуйида ифодаланган формулага хос эканлиги аниқланган. Бу формулага биноан, камфара кетондир.

Камфара табиий шакламчи спирт — борнеолни (суюқланиш температураси 202—208°С, қайнаш температураси 212°С) оксидлаб олиниши мумкин.



камфара Борнеол

Сибирь игнабаргли дарахти (Сибирь ва СССР Европа қисмининг шарқида кўп миқдорда ўсадиган дарахт) таркибида борнеолнинг эфирлари бўлади.



Бу эфирни гидролизлаб борнеол, уни оксидлаб камфара олинади. Камфара жуда кўп миқдорда скипидардан олинади. Бунинг учун α-пинен қатор реакциялар ёрдамида борнеолга айлантирилади, сўнгра борнеолни оксидлаб камфара олинади. СССР да скипидардан камфара олиш усулини Е. Е. Тишченко ишлаб чиққан ва бу усул саноатга жорий этилган.

Пинан ва камфан қаторига хос бирикмаларнинг қайта группаланиш жараёнлари (α-пинендан камфара синтез қилиш) С. С. Наметкин аниқлаган.

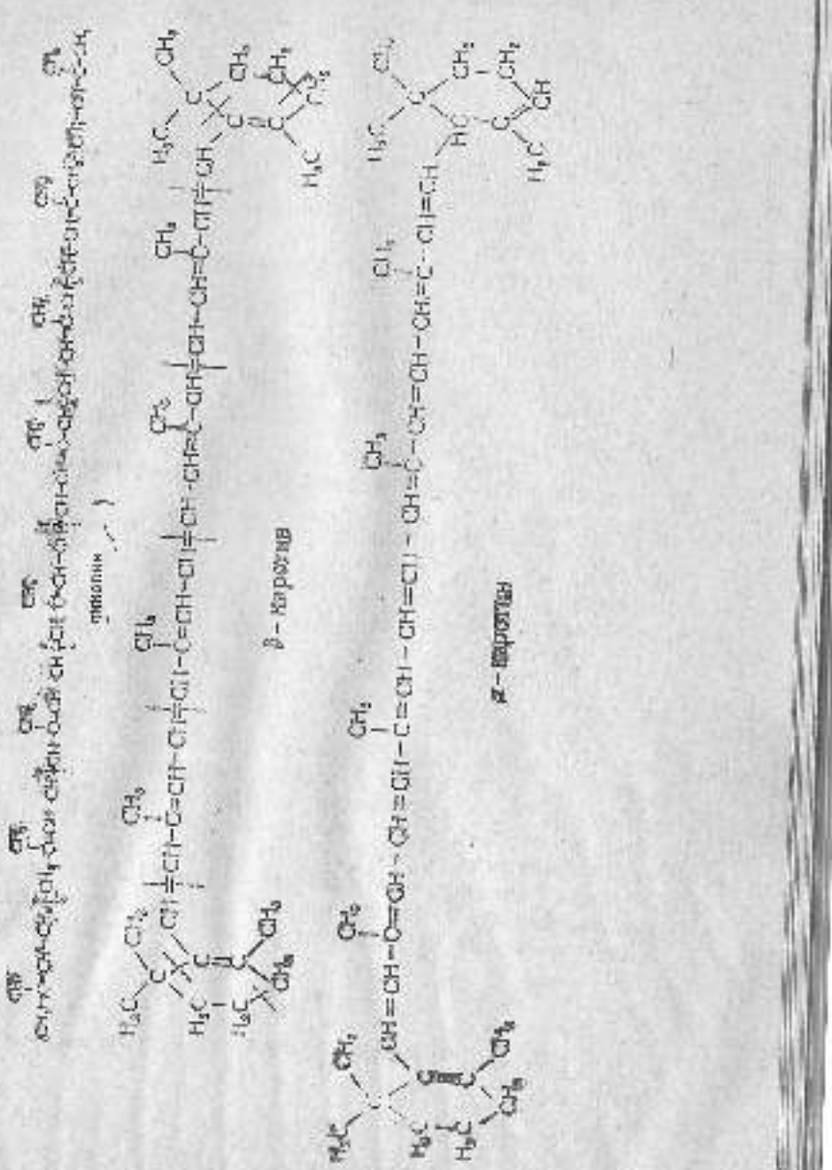
Камфара медицинада ва целлулоид ҳамда тутунсиз порох ишлаб чиқаришда кўп миқдорда ишлатилади.

XXII боб. КАРОТИНОИДЛАР

Уз гузилиши жиҳатидан каротинга — сабзига (Daucus carota) ранг берадиган сариқ-қизил ҳодисага ўхшаш рангли табиий бирикмалар каротиноидлар дейилади. Каротиноидларнинг молекуласида навбатма-навбат келадиган жуда кўп оддий ва қўш боғлар бўлади, каротиноидлар полиен бўёқ моддалардир.

Улар ўсимлик ва ҳайвон мойларида эрийди, ўзига хос ютиш спектри бор, сульфат кислота таъсирида индигога ўхшаш кўк ранг ҳосил қилади. Уларнинг кўпчилиги ҳаво кислороди таъсирида осон оксидланади.

290. Ликопин. Помидор ва паъмагав хосасининг ранги, асосан уларда таркиби $C_{40}H_{56}$ бўлган углеводород — ликопин борлигидандир. Ликопин — оч қизил призмалар шаклидаги модда бўлиб, 168—169°C да суюқланади. Ликопин молекуласида ўн учта қўшбоғ бор. Катализатор иштирокида водород таъсир эттирилса, бир молекула ликопин 26 атом водородни бириктиради ва $C_{40}H_{82}$ таркибли тўйинган углеводородга айланади. Ликопиннинг парчаланиш реакцияларини ўрганиш унинг учун 531-бетда кўрсатилган формулани қабул қилишга имкон берди. Бу



формулага биноан, ликопин молекуласида нлоренниинг углерод скелети учун хос бўлган углерод атомларининг навбатма-навбат келишни саккиз марта такрорланади, бунда навбатма-навбат келадиган атомлар группаси (пастдаги формулада бу группалар нуқтир билан ажратилган) ўзаро бир хил боғланган эмас, молекуланинг ўртасида бу группалар ўз тузилишини ўзгартиради, натижада ликопин молекуласи гўё нисбатан узун ва симметрик жойлашган қисмлардан тузилгандек бўлиб қолади:

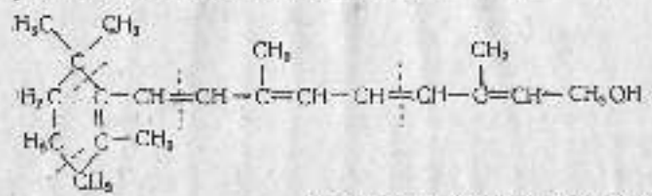
291. Каротин. Каротин $C_{40}H_{56}$ ликопиннинг изомери бўлиб, сабзи, турли гул, мева, сут, қон зардоби таркибида учрайди. У углеводнинг икки гидроксилли қолдиғи сариқ ксантофилл $C_{40}H_{54}(OH)_2$ билан биргаликда кўк барглларда бўлади ва шу сабабли кузда барглар ранги ўзгаради. Каротиннинг учта изомери бор: β - каротин (суюқланиш температураси 183°С), α - каротин (суюқланиш температураси 187°С), γ - каротин (суюқланиш температураси 178°С).

β - Каротиннинг парчаланиш маҳсулотларини ўрганиш унинг тузилишини 531- бетда келтирилган формула билан ифодалашга имкон берди.

α - Каротин формуласини ликопин формуласидан келтириб чиқариш мумкин. Бунинг учун углерод атомлари занжирининг икки учи ҳалқа қилиб бирлаштирилади, ҳалқа молекуланинг ўртасидан ҳисобланганда, ўнинчи углерод атомидан бошлаб ҳосил бўлади.

α - Каротиннинг тузилиши β - каротиннинг тузилишидан фақат ҳалқалардан бирида қўшбоғнинг бошқача жойлашганлиги билан фарқ қилади. γ - Каротин тузилиши жиҳатдан β - каротин билан ликопин ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайди: унинг молекуласининг бир қисми β - каротин молекуласининг ярмига, иккинчи қисми эса ликопин молекуласининг ярмига ўхшайди (демак γ - каротин молекуласида фақат битта ҳалқа бор).

292. Витамин А. Витамин А тузилиши жиҳатдан β - каротинга жуда ўхшайди. у таркиби $C_{20}H_{29}OH$ бўлган оч сариқ мойсимон моддалар. У ёғларда эрийди, кучли вакуумда ҳайдалади. Унинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



Витамин А формуласини β - каротин формуласи билан солиштирсак, витамин А молекуласи β - каротин молекуласининг

ярмига мос келишини, шунингдек узилиш жойига гидроксил группа ва водород атоми бирикканлигини кўрамиз.

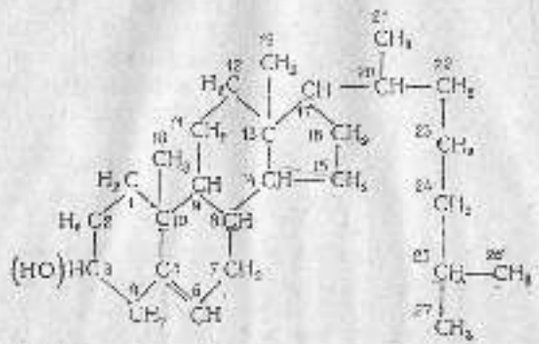
Витамин А сариқ сут (айниқса сабзи ранг ўт билан боқилганда, яъни ёзда), мой, тухум сариғи, балиқ мойи, кўпгина мева ва сабзавот таркибида бўлади. У ўсиш факторидир. Кашандада бу витаминнинг етишмаслик озишга, кўзнинг шох пардасининг қуришига ва организмнинг юқумли касалликларга қарши курашиш қобилиятининг пасайишга олиб келади.

Озиқ рационида витамин А ўрнига каротин ишлатиш мумкин. Каротин провитамин А дир, ҳайвон организмида у витамин А га айланади. Витамин А кўпинча, жигарда йиғилади.

XXIII боб. СТЕРИНЛАР. ЎТ КИСЛОТАЛАР. СТЕРОИД ГОРМОНЛАР.

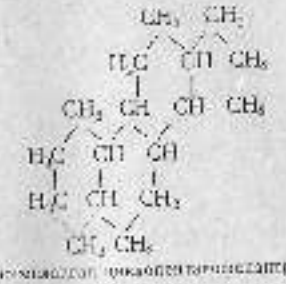
293. Стеринлар. Ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида кенг тарқалган бир атомли полициклик спиртлар группаси стеринлар деб аталади. Бу спиртларнинг молекуласида кўртга углерод ҳалқаси бор, улардан ўтказ оғир аъзосил, аммо ароматик хусусиятга эга эмас.

Энг биринчи маълум бўлган стерин — холестерин (грекча «холе»—ўт, «стереос»—қаттиқ) $C_{27}H_{45}OH$ дир. У қисман эфирлар ҳолида кишининг барча органларида, айниқса, миядa ва нерв моддасида кўп миқдорда бўлади. Холестерин биринчи марта ўт тошларидан ажратиб олинган, холестерин ўт тошларининг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Холестерин 149° С да суюқланадиган кристалл моддадир. Унинг тузилиши 1932 йилда, асосан, Виланд ва Виндаус ишлари натижасида аниқланди. Формуласидан кўриниб турибдики,



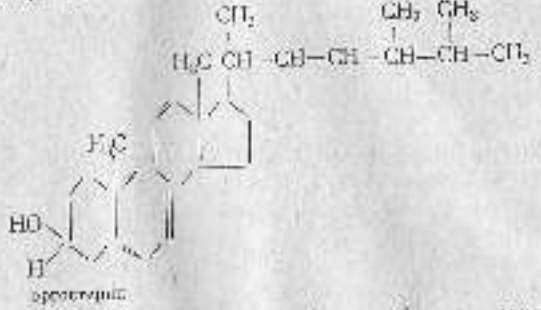
холестерин иккиламчи спиртдир, унинг молекуласида циклопентан ҳалқаси билан боғланган гидрофенантрен системаси бор. Холестерин кабн, бошқа стеринлар молекуласида ҳам характер-

ни *циклопентанпергидрофенантрен* гидрогенланган углерод скелети бўлади:



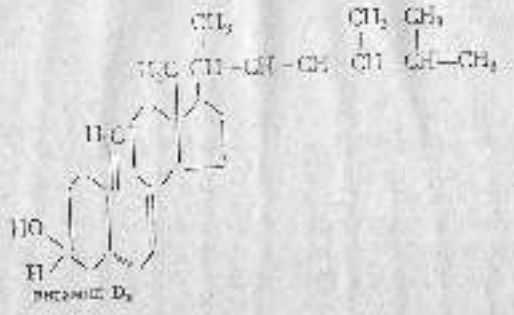
гидрогенланган циклопентанпергидрофенантрен

Стеринларга *эргостерин* $C_{28}H_{43}OH$ киради (суюқланиш температураси 163°C):



эргостерин

Эргостеринни ачитқидан ва баъзи бошқа маҳсулотлардан ажратиб олиш мумкин. Эргостеринга ультрабинафша нурлар таъсир эттирилса, унинг молекуласидаги оғир эгилиб қолқалардан бири узилади, бунда ҳосил бўладиган модда таъсирида жиғатидан балиқ мойида учрайдиган ва рахитга қарши ишлатиладиган витаминга ўхшайди. Бу модда *витамин* D_2 деб аталади, у *кальциферол* (суюқланиш температураси 115—117° C) номи билан сотилади, унинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:



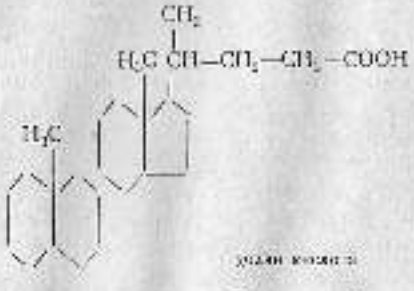
витамин D_2

Стеринлар каби молекуласида циклопентанпергидрофенантрен скелети бўлган жуда кўп табиий моддалар маълум. Булар қаторига ўт кислоталари, жинсий гормонлар, дигиталис ва строфант ўсимликлари барги, уруғи ҳамда плазмидан олинадиган юрак заҳарлари ва бошқа моддалар киради. Бу моддаларнинг ҳаммаси *стероидлар* деб аталади.

294. Ўт кислоталари. Ўт кислоталари одам ва кўпчилик ҳайвонлар ўтида бўлади. Масалан, одам ўти таркибида қуйидагича кислоталар бор:

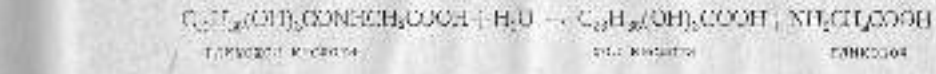
хол кислота	$C_{23}H_{39}(OH)_3COOH$
дезоксихол кислота	$C_{23}H_{39}(OH)_2COOH$
литохолдезоксихол кислота	$C_{23}H_{39}(OH)_1COOH$
литохол кислота	$C_{23}H_{39}(OH)COOH$

Бу кислоталар *холан кислота* $C_{23}H_{39}COOH$ нинг гидроксилли ҳосилалари бўлиб, улар қайтарилганда холан кислота ҳосил бўлади:



холан кислота

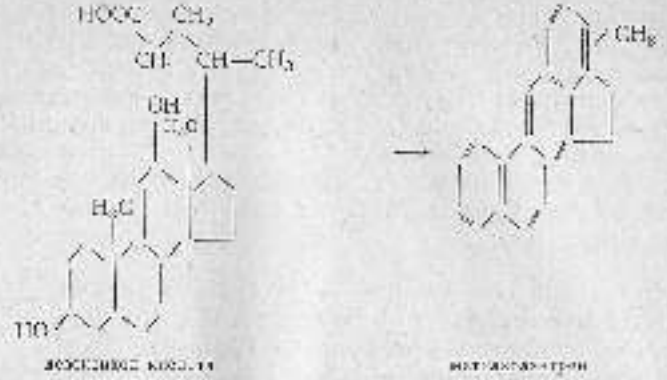
Хол ва дезоксихол кислоталар ўт таркибида «жуфт ўт кислоталари» шаклида гликоколь ва таурин билан бирга учрайди. Масалан, *гликохол кислота* хол кислота ва гликоколга парчаланади:



гликохол кислота — хол кислота — гликоколь

Ўт кислоталари ёғларни эмульсияга айлантира олади. Хол ва дезоксихол кислоталар турли моддалар (юқори алифатик кислоталар, углеводородлар, юқори кетонлар) билан бирикиб, *холевик кислоталар* деб аталадиган кислоталарни ҳосил қилади. Бу кислоталарнинг натрийли тузи сувда эрийди.

Дезоксихол кислотадан углеводород — метилхолантрен (жигар саратон модда) олинган.



дезоксихол кислота метилхолантрен

Метилхолантрен кучли канцероген хоссага эга бўлган модда дир.

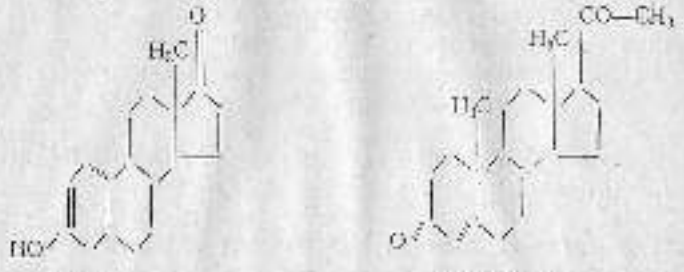
Баъзи олимлар рак касаллигининг кўп турлари ўт кислоталари ёки стеринлар ҳақида организмнинг жинсий гормонларидан метилхолантрен ва унга ўхшаш моддалар ҳосил бўлиши натижасида пайдо бўлади деб тахмин қиладилар.

235. Стероид гормонлар. Стероид гормонларни жинсий безлар ва буйрак усти безлари ажратиб чиқаради, бу гормонлар модда алмашинуви, ўсиш, кўпайиш ва қариш процессларини тартибга солиб туриши билан организмда муҳим роль ўйнайди.

Стероид гормонлар биологик таъсирига қараб жинсий ва кортикоид гормонларга бўлинади.

Жинсий гормонлар. Жинсий гормонларни жинсий безлар ажратиб чиқаради. эркаклик ва аёллик белгиларининг ривожланиши жинсий гормонларга боғлиқ.

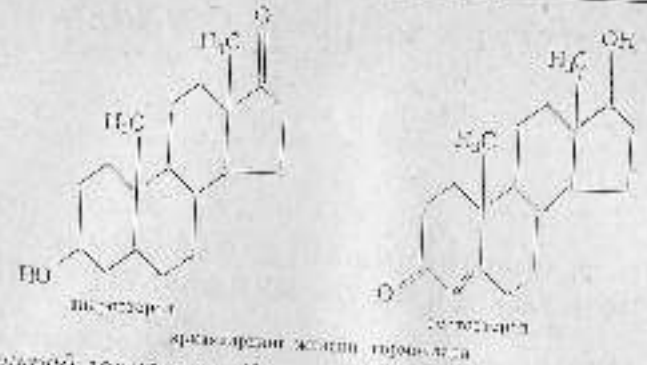
Жинсий гормонларга кислоталар:



эстрон прогестерон

жинсий гормонлари

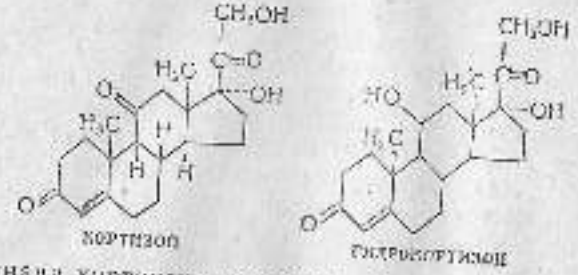
Агар аёллар жинсий гормони — прогестерон молекуласидаги $COCH_3$ группа гидроксилга алмаштирилса, эркаклар жинсий гормони — тестостероннинг тузилиш формуласи ҳосил бўлади.



тестостерон эстрадиол

эркакларнинг жинсий гормонлари

Кортикоид гормонлар. Кортизон ва гидрокортизон жуда муҳим кортикоид гормонлардир:

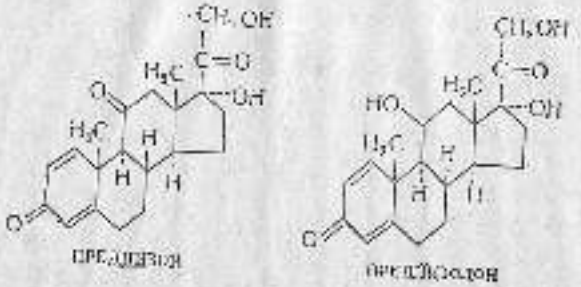


кортизон гидрокортизон

Медицинада кортикоид гормонлар биринчи навбатда буйрак усти безлари касалликларида ишлатилади. Булардан ташқари, улар ревматизм, яллиғланувчи процессларни, бронхиал астма ва кўпгина бошқа касалликларни даволашда кенг кўламда ишлатилмоқда.

Кейинги йилларда кортизон ва гидрокортизон молекулаларининг 1—2 ҳолатига ҳушбўй карбонил углеродни киритиш анчагина ошириши аниқланди.

Шу усулда янги препаратлар *преднизон* ва *преднизолон* олинди:



преднизон преднизолон

Учинчи қисм.

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ ВА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

296. Гетероциклик бирикмаларнинг классификацияси ва умумий характеристикаси. Китобнинг бундан олдинги бўлимларида углерод атомлари очиқ занжирларда тузилган ҳамда ациклик бирикмалар ва карбоциклик бирикмалар деб аталадиган бирикмалар баён этилган эди. Уларнинг молекулаларида углерод атомларидан иборат циклар бўлади. Ушбу бўлимда гетероциклик бирикмалар (гетероциклар) кўриб чиқилади. *Гетероциклик бирикмалар молекуласида таркибида углерод атомларидан ташқари бошқа (гетеро) атомлар бор циклик группировкалар бўлади.* Карбоциклик бирикмалардагидек, гетероциклар орасида ҳам беш ва олти аъзоли халқалар энг кўп учрайди. Бундай циклар ҳосил бўлишининг осонлигига ва барқарорлигига сабаб уларда кучланиш бўлмаслигидир (532-бетга қаранг). Гетероциклик бирикмалар, масалан, ароматик халқалар билан бирикиб икки ва ундан ортиқ циклли системалар ҳосил қилиши мумкин.

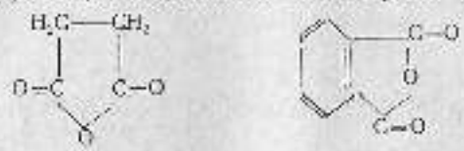
Гетероциклик бирикмаларнинг курснинг охирги бўлимларида баён этилишининг сабаби шуки, уларнинг тузилиши алифатик ва карбоциклик бирикмаларнинг тузилишига қарагандан мураккабдир. Шу сабабли уларнинг химиявий хоссалари ва ўзгаришлари ҳам турли-туман ҳамда мураккабдир.

Табиатда ва техникада гетероциклик бирикмаларнинг аҳамияти жуда катта. Ўсимлик хлорофили, қон гемини, гетероауксин, пиридоксин, панкреатин каби муҳим табиий моддалар гетероциклар синфига киради. Гетероциклик бирикмалар орасида ўсимлик заҳарлари — *алкалоидлар*: хинин, морфин, никотин ва бошқалар анча катта группани ташкил этади.

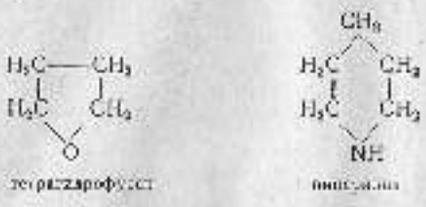
Гетероциклар орасида куб бўёқ ва сульфидли бўёқларнинг жуда муҳим группаси, шунингдек турли дори моддалар — сульфидин, сульфазол, безгакка қарши ишлатиладиган синтетик препаратлар (акрихин, плазмохин) ва бошқалар учрайди.

Гетероциклик бирикмаларнинг физик ва айниқса, химиявий хоссалари асосан халқалар борларининг хусусиятига боғлиқ. Шу синфга оид ва халқасида қўшбоғ бўлмайдиган моддалар,

одатда, ўз реакциялари билан алициклик ва ялпиликлик бирикмаларни эслатади. Масалан, каҳрабо ва фтал ангидридларни юзаки белгилари жиҳатдан гетероциклик бирикмалар қаторига киритиш лозим. Ваҳоланки, улар химиявий хоссалари жиҳатдан одатдаги ангидридлардан (ассоциация билан ҳосил бўлишини ҳисобга олмасак) унчалик фарқ қилмайди. Худди шунингдек, тетрагидрофуран одатдаги оддий эфирларнинг ҳамма хоссаларига эга, пирролидин эса одатдаги иккиламчи алифатик амин хоссаларига эга.

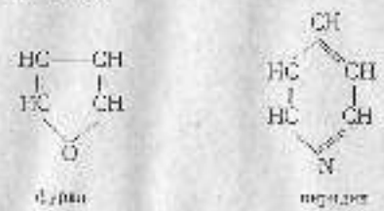


каҳрабо ангидриди — фтал ангидриди



тетрагидрофуран — пирролидин

Гетероциклик бирикмалар халқасида навбатма-навбат келадиган оддий ва қўшбоғлар системаси бўлганда (масалан, фуран ва пиррол халқасидаги каби) уларнинг ўзига хос хусусиятлари кўзга ташланади.



фуран — пиррол

Бундай бирикмалар «ароматик» хусусиятга эга. Халқасида навбатма-навбат келадиган оддий ва қўшбоғлар бор гетероциклик бирикмаларга галоидлар, нитрат ва сульфат кислоталар ва бошқа шундай реагентлар таъсир эттирилса, бирикиш реакцияси эмас, алмашиниш реакцияси содир бўлади.

Гетероциклик бирикмаларнинг номенклатураси ароматик қаторга хос бирикмалар номенклатурасига ўхшайди. Гетероциклнинг номи сўзнинг асоси қилиб олинади. Ўринбосарлар ароматик бирикмалардагидек кўрсатилади. Масалан, циклдаги ОН

группа «кекси» деб аталади, COOH группали бирикмалар эса кетбой кислоталар дейилади. Халқанинг атом ёки группанинг ўрни рақам билан кўрсатилади, бунда ҳисоб, одатда, гетероатомдан бошланади. Агар бирикмада бир неча гетероатом бўлса, номерлаш кислород атомидан бошланади, кўпгина олтингугурт ва азот атомларига ўтилади.

XXIV боб. БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

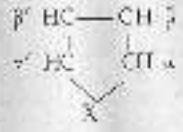
297. Беш аъзоли гетероциклларнинг умумий характеристикаси. Молекуласи беш аъзоли халқадан иборат гетероцикллик бирикмаларнинг асосий группасига фуран, тиофен ва пиррол группалари киради.

Бу группаларнинг дастлабки вакиллари фуран, тиофен, пирролдир:



Улар тузилиши жиҳатдан бир-бирига яқин бўлиб, кўпгина умумий белгилари бор.

Гетероатомни X ҳарфи билан белгилаб, бу бирикмаларнинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



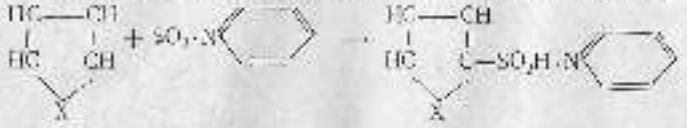
Фуран, тиофен ва пирролнинг бир-бирига яқинлиги уларнинг ўзаро бир-бирига айланиш усулларида яққол кўринади. Ю. К. Юльев кўрсатганидек, фуран бутаннинг водород сульфид ёки аммиак билан аралашмаси 400—500°C да Al_2O_3 устидан ўтказилса, гетероциклар бир-бирига айланади:



Фуран, тиофен ва пиррол ҳам бензол-нафтал қаторидаги ўхшаш ва қўшбоғлар системаси бор. Шунинг учун улар хоссалари жиҳатдан қўшбоғ реакцияларда циклнинг типидаги тўйинмаган бирикмаларга яқин туради (кислоталар таъсирида смолага айланиш, полимерланиш ва шунга ўхшаш реакцияларга). Бошқа томондан, улар ароматик бирикмаларни эслатади (галоидлаш, нитролаш, сульфолаш, алмашишда водород атомининг алмашиниши). Гидрогенлаш каби типик реакциялар худди диаканлардагидек боради (водород дастлаб 1,4-ҳолда қўшилади):

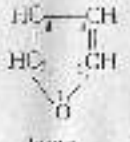


Ароматик бирикмалар учун хос реакцияларда (галоидлаш, нитролаш, сульфолаш) π-ҳолатдаги водородлар алмашинади. Мисол тариқасида сульфолаш реакциясини кўрсатиш мумкин. А. П. Терентьев кўрсатганидек, сульфолаш реакциясини амалга ошириш учун фуран, тиофен, пиррол ва уларнинг гомологлари сульфат ангидриднинг пиридинга бирикиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот (пиридинсульфотриоксид) билан қиздирилади:



ФУРАН ГРУППАСИ

298. Фуран. Фуран сувда кам эрийдиган суюқлик бўлиб, 32°C да қайнайди:



фуран

Фуран буғи хлорид кислота билан ҳўлланган ёғоч янчиғини яшил рангга бўяйди. Фуран ўзининг энг яқин гомологлари — α-метилфуран (сильван) ва 2, α'-диметилфуран билан биргаликда ёғоч қуруқ ҳайдаш натижасида олинадиган маҳсулотларнинг асосий учувчан фракциялари таркибида бўлади. Тоза фуран, одатда, пирослиз кислотани (543-бетга қаранг) дифенилэтан билан қиздириб олинади.

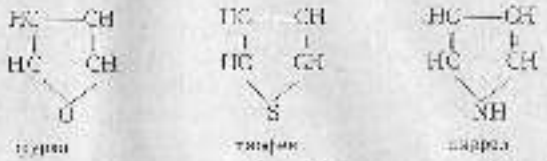
Тузилиши ва хоссалари жиҳатдан фуран яхши синиқ эфирларга бир оз ўхшайди. Шу эфирлар каби, фуран ва унинг

группа «кислота» деб аталади, COOH группали бирикмалар эса карбон кислоталар дейилади. Халқадаги атом ёки группанинг ўтиш рақами билан кўрсатилади, бунда ҳисоб одатда, гетероатомдан бошланади. Агар бирикмада бир неча гетероатом бўлса, номерлаш кислород атомидан бошланади, сўнгра олтингугурт ва азот атомларига ўтилади.

XXIV боб. БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

297. Беш аъзоли гетероцикларнинг умумий характеристикаси. Молекуласи беш аъзоли халқадан иборат гетероциклик бирикмаларнинг асосий группасига фуран, тиофен ва пиррол группалари киради.

Бу группаларнинг дастлабки вакиллари фуран, тиофен, пирролдир:



фуран тиофен пиррол

Улар тузилиши жиҳатдан бир-бирига яқин бўлиб, кўпгина умумий белгилари бор.

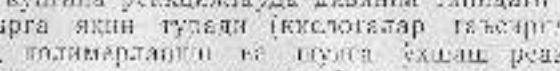
Гетероатомни X ҳарфи билан белгилаб, бу бирикмаларнинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



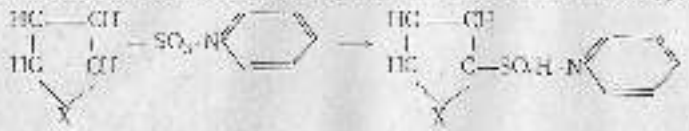
Фуран, тиофен ва пирролнинг бир-бирига яқинлиги уларнинг ўзаро бир-бирига айлана олишида ҳам кўринади. Ю. К. Юрьев кўрсатганидек, фуран бугнинг водород сульфид ёки аммиак билан аралашмаси 400—500°C да Al_2O_3 устидан ўтказилса, гетероциклар бир-бирига айланади:



Фуран, тиофен ва пиррол ҳам навбатма-навбат келадиган оддий ва қўшбоғлар системаси бор. Шунинг учун улар хоссалари жиҳатдан кўпгина реакцияларда диенлар типидаги тўйинмаган бирикмаларга яқин туради (кислоталар таъсирида смолага айланиши, полимерланиш ва шунга ўхшаш реакцияларда). Бошқа томондан, улар ароматик бирикмаларнинг эслатади (галогенланиш, нитролаш, сульфолаш, ацилланда водород атомининг алмашиниши). Гидрогенлаш каби баъзи реакциялар худди диенларникидек боради (водород дастлаб 1,4-ҳолатга бирикади):



Ароматик бирикмалар учун хос реакцияларда (ацилланда, нитролаш, сульфолаш)α-ҳолатдаги водородлар алмашинади. Мисол тариқасида сульфолаш реакциясини кўрсатиш мумкин. А. П. Терентьев кўрсатганидек, сульфолаш реакциясини амалга оширин учун фуран, тиофен, пиррол ва уларнинг гомологлари сульфат кислотанинг пиридинга бирикиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот (пиридинсульфотриоксид) билан қиздирилади:



ФУРАН ГРУППАСИ

298. Фуран. Фуран сувда кам эрийдиган суюқлик бўлиб, 32°C да қайнайди:

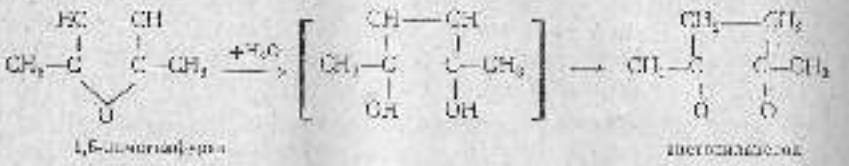


фуран

Фуран буғи хлорид кислота билан ҳўлланган ёғочни яшил рангга бўяйди. Фуран ўзининг энг яқин гомологлари — α-метилфуран (сильван) ва α, α′-диметилфуран билан бирга ҳамда ёғочни қуруқ ҳайдаш натижасида олинадиган маҳсулотларнинг асосий улушини ташкил этади. Тоза фуран, одатда, пирослиз кислотаси (540-бетга қаранг) дофенилэтанни билан ҳайдариб олинади.

Тузилиши ва хоссалари жиҳатдан фуран винил спирт эфирларига бир оз ўхшайди. Шу эфирлар каби, фуран ва унинг

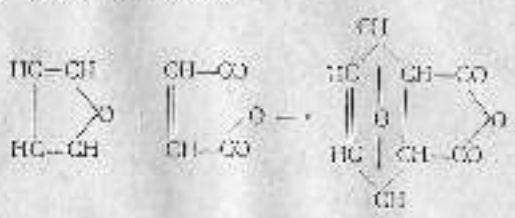
гомологлари ҳам ишқорлар таъсирига барқарор, аммо суюлтирилган хлорид кислота билан қиздирилганда гидролизланади. Бунда фурандан осон ўзгариб кетадиган кадрабо диальдегид, 2,5-диметилфурандан эса ацетонилацетон (гександион — 2,5) ҳосил бўлади:



2,5-диметилфуран — гександион — 2,5 — ацетонилацетон

Фуранлинг ацидлик хусусияти шунда кўринадики, у сульфат кислота таъсирида смолага айланади. Оксидловчилар (масалан, нитрат кислота) уни малеин кислотага айлантиради. Фуран гидрогенланганда аввал 2,5-дигидрофуран, сўнгра тетрагидрофуран — *фуранидан* ҳосил бўлади. Фуранидин типик эфир хусусиятига эга.

Дивинил каби фуран ҳам осонлик билан малеин ангидридига бирикади (диен синтези):



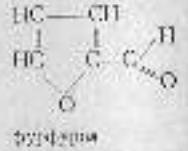
Фуранлинг ароматик хусусияти уни галоидлаш, нитролаш ва сульфолаш реакцияларида намоён бўлади.

Фуран сульфурил хлорид билан хлорланганда 77°С да қайнайдиган суюқлик — 2-хлорфуран ҳосил бўлади, фуранга гирка ангидрид аритмасида нитрат кислота таъсир эттирилса, оз миқдорда 2-нитрофуран, фуран сульфоланганда эса фурансульфон-2 кислота олинади; фуран рух хлорид иштирокида сирка ангидрид билан ацетилланса (Я. Л. Гольдфарб ва Л. М. Смородинский) 2-ацетилфуран ва 2,5-диацетилфуран ҳосил бўлади.

Бирикиш тур ўринбосарлар (OH, NH_2) бензол ядросининг активлигини ва шу билан бирга беқарорлигини оширади. Бу ўринбосарлар фуран ядросига ҳам худди шундай таъсир этади, шу сабабли оксифуран ва аминофуранларни олиш жуда қийин (беқарор бўлгани учун). Иккинчи тур ўринбосарлар, ароматик қаторда кўрганимиздек, фуран ядросининг активлигини камайтиради. Шу сабабли фуран ва унинг гомологларига нисбатан фуранинли альдегид, кетон ва кислоталари барқарордир.

Фуран ҳосилаларидан энг кўп ишлатиладиганлари фурфурол ва пиродилж кислотадир.

299. Фурфурол. Фурфурол 162°С да қайнайдиган рангсиз суюқлик бўлиб, ёғдаб қўйилганда ҳаво таъсирида тез қорайди ва смолага айланади. Фурфурол альдегиддир:



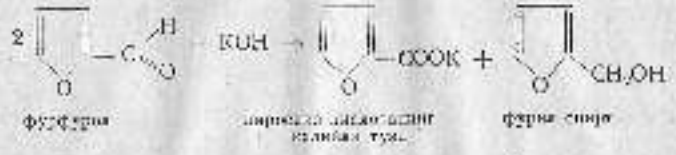
фурфурол

Фурфуролнинг ҳида энг ёпишган ноз ҳидини эслатади. Фурфурол таркибида пентозалар бўлалиган (305-бетга қаранг) уруғлар қобиғини суюлтирилган кислоталар билан қиздириб олинади. Фурфурол олиш учун кепак (А. П. Элисьгарт, 1870) ва кунгабоқар кўчоғи ҳам кам ишлатилмайди.

Фурфуролда ҳалқадаги водород атомларининг активлиги альдегид группа таъсирида камайган. Шунинг учун фурфурол химиявий хоссаларига кўра бензальдегидга ўхшаб кетади.

Фурфурол техникада селектив эритувчи сифатида, масалан углеводородларнинг мураккаб аралашмасини таркибий қисмларга ажратишда, шунингдек, фенолальдегид смолалар олишда боғланиш альдегид сифатида формальдегид ўрнида ишлатилади.

Оксидловчилар ($KMnO_4$) таъсирида фурфурол фуранкарбон (пиродилж) кислотага айланади. Фурфуролга Канницаро — Тишченко реакцияси бўйича концентрланган ишқорлар таъсир эттирилса, пиродилж кислота ва фурил спиртнинг эквимолекуляр аралашмаси ҳосил бўлади:



фурфурол — пиродилж кислотанинг калийли тузи — фурил спирт

Аралашмалар таркибидаги фурфуролни (жуда оз миқдорда бўлса ҳам) аниқлаш мумкин. Бунинг учун унга аввал анилин, сўнгра концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилади. Бунда тўқ қизил ранг пайдо бўлади (В. В. Челинцев), чунки реакция ёрдамида анилин ҳам аниқлаш мумкин. Фурфуролни анилин ацетат билан қиздириш ҳам жуда сезгирлик реакциядир (қизил ранг).

300. Пиродилж кислота. Пиродилж кислота, одатда, фурфуролдан олинади, аммо олма кислота ёки шакар кислотани қиздириб

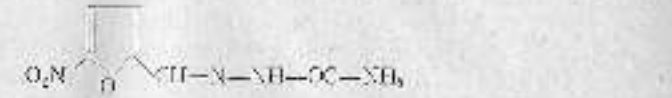
ҳам олиниши мумкин. У рангсиз кристалл модда бўлиб (суюқланиш температураси 140° С), бензой кислотага нисбатан кучли кислотадир.

Қиздирилганда пиросли кислота CO_2 ажратиб чиқаради ва фуранга айланади.

Пиросли кислотанинг фуран халқасида карбоксил группанинг жойлашиши ҳалқали мустаҳкам қилиб туради.

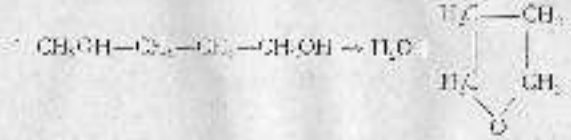
Сувсиз муҳитда пиросли кислота осонгина α-ҳолатга хлорланади, бромланади, нитролланади ва сульфолланади.

Фуранинг нитроҳосилалари медицинада ишлатилади. Кенг тарқалган препарат — *фурацилин* нитрогетфуроннинг семикарбазонидир:



У дизентерия, ич терлама, лифтерин (бўғма) касалликларини даволашда мураффақият билан фойдаланилмоқда.

Тетрагидрофуран ёки *фурометан* техникада фуранга водород бириктириб ёки 1,4-бутандиолни дегидратлаб олинади мумкин:



Тетрагидрофуран 65°С да қайнайдиган суюқлик, яхши эритувчи, полимер тола олишда хом маҳсулот сифатида ишлатилади.

ТИОФЕН ГРУППАСИ

301. Тиофен. Тиофен 84°С да қайнайдиган рангсиз суюқлик:



тиофен

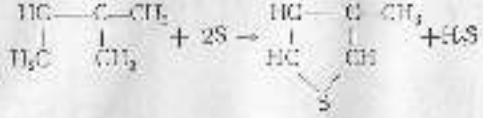
Унинг тозаланмаган керосин ҳидини эслатувчи ўзига хос ҳиди бор.

Тиофеннинг кашф этилиши тарихи эътиборлидир. 1882 йилда немис олими Виктор *Мейер* лотинлар яшаб, бензолга патрат оксид қўшиб қиздирганда бензол ажралиб чиқмаслигини, аксинча, бензолга нисбатан тезроқ реакцияга киришувчи моддалар ҳосил бўлишини аниқлади. Бу моддалар бензолдан ажратиб олинган, лекин унинг ўзи эмас эди. Бу моддалар бензолга нисбатан тезроқ реакцияга киришганлиги учун Мейер уларни «бензолга нисбатан фаол» моддалар деб атади. Кейинчалик бу моддалар тиофен ва унинг гомологлари эканлиги аниқланди.

Тиофен бирикмалари тошкўмир смоласи таркибида бўлади. Нефть таркибида бўладиган олтингугурт бирикмалар ҳам қисман тиофен гомологларидан иборатдир.

Тиофен Ю. К. Юрьев реакцияси бўйича, яъни фуран бўғини водород сульфид билан бирга 450°С да алюминий оксид устидан ўтказиш орқали олинади. Реакция анча тўлиқ боради.

Қайлаб турган олтингугурт бугига пиролиз ёки изотрен юборилганда ҳам, тиофенлар ҳосил бўлади:



Тиофен иссиқлик таъсирига барқарордир. Кўп хоссалари жиҳатдан у бензолни эслатади. Аммо гипохлорид кислота, нитрат кислота ва бошқалар таъсирида осон оксидланиши билан бензолдан фарқ қилади. Бу жиҳатдан тиофен фуран бирикмаларига ўхшайди. Тиофеннинг ароматик хусусияти турли алмашиниш реакцияларида намоён бўлади. Баъзи эҳтиёт чораларга риоя қилинган ҳолда (инерт эритувчилар билан суюлтириш, совитиш) тиофенга хлор ва бром таъсир эттирилса, тиофеннинг α-галоидли ҳосилаларини олиш мумкин. Тиофен оддий шароитда нитролланса ва сульфолланса, α-нитротиофен ҳамда α-сульфотиофен ҳосил бўлади.

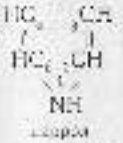
Тиофен бензолга нисбатан активроқдир, бензолга аралашган тиофенни бўёқларда шундан фойдаланилади.

Ифлос бензолни тозалаш учун уни 85% ли сульфат кислота билан чайқатилади. Бунда тиофен сульфотиофенга айланиб кетади.

э-нитротиофен қайтарилганда α-аминотиофен ҳосил бўлади. У хоссалари жиҳатдан анилинни эслатади. Аминлардан фарқланиб, аминотиофен патрат кислота таъсирида диазобирикма ҳосил қилмайди, балки оксидланиб кетади.

ПИРРОЛ ГРУППАСИ

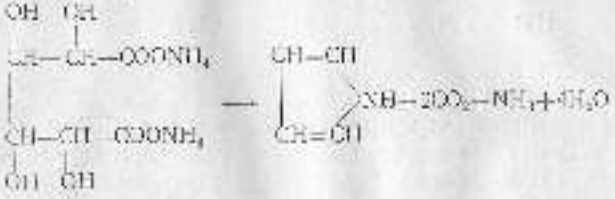
302. **Пиррол.** Пиррол суюқлик (қайнаш температураси 131°С):



пиррол

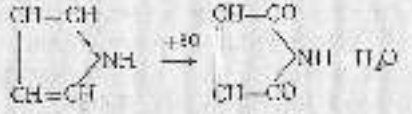
Пиррол биринчи марта тошкўмир смоласида ва суякни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўлган мойда топилган. Пиррол деб аталишига сабаб шуки, хлорид кислота билан ҳўлланган чўпни оғзини пиррол буғи қизил рангга бўяйди (грекча «пир»— олов демакдир).

Пирролни суяк мойидан ажратиб олиш мумкин. Шунингдек, уни Юрьев усули бўйича (338-бетга қаранг) фурандан аммиак таъсир эттириб ҳам олиш мумкин. Агар аммиак ўрнига металлсиз ёки анилин ишлатилса, унда 1-метилпиррол ёки 1-фенилпиррол ҳосил бўлади. Аммоний сахаратнинг гидролизланиш аралашмаси қиздирилганда (Е. С. Хотинский) ҳам пиррол ҳосил бўлади:



Пирролда NH группа бўлгани учун у нейтрал амин эмас. Пиррол калий металл билан реакцияга киришиб, пиррол-калий ҳосил қилади. Пиррол-калийга метил йодид таъсир эттирилса, у 1-метилпиррол, сирка ангидрид таъсир эттирилса 1-ацетилпирролга айланади.

NH группанинг асос хоссалари жуда кам намоён бўлади. Диен бирикмаларга хос хусусият пирролда фурандагига нисбатан кучлироқдир. Пиррол ҳатто жуда оз миқдорлари минерал кислота таъсирида ҳам осонлик билан тўқ қизил смолага — полимерлар аралашмасига айланади. Айниқса ёруғликда сақлаганда ва ҳаво ҳитирокида пиррол тезда смолага айланади. Оксидловчилар таъсирида (нитрит кислота, хромат кислота ва бошқалар) пиррол осонлик билан *малеинимидга* ўтади:



Пиррол ишқорлар таъсирига анча барқарордир.

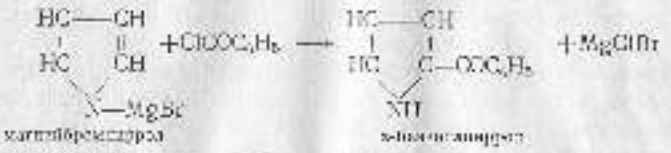
Фуран каби пиррол ҳам ароматик хусусиятга эга: у осон ўтказгичлик жиҳатдан кўпинча фенолни эслатади. Масалан, пиррол натрийнинг ишқордаги эритмаси таъсир эттирилганда, осонлик билан тетраиодпиррол — *иодол* ҳосил бўлади. Худди шундай шароитда хлор ва бром пирролни оксидлайди.

Нитрат кислота таъсирида пиррол ҳалқаси бутунлай парчаланиб кетади. Концентрланган сульфат кислота таъсирида пиррол смолага айланади. Пирролга сульфат ангидриднинг пиридинга бирикишидан олинган маҳсулот таъсир эттирилса, *α-пирролсульфон кислота* ҳосил бўлади. Унинг тузлари анча барқарор бирикмалардир.

Пиррол ҳалқасига карбоксил группа киритиш учун пиррол-калийга карбонат ангидрид таъсир эттирилади, бунда дастлаб N-пирролкарбонат кислотанинг тузи ҳосил бўлади. 200°С да эса у α-пирролкарбон кислотанинг тузига айланади. Бу реакция натрий фенолятдан салицил кислота олиш реакциясига ўхшайди (459-бетга қаранг).

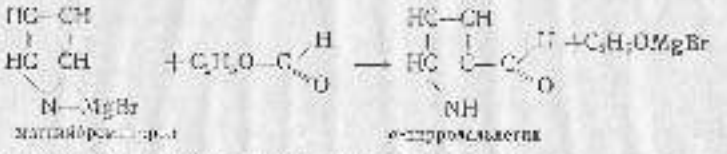
Пирролнинг аралаш магний-органик ҳосилалари (булар пирролга магний-бромэтил таъсир эттириб олинади) билан ҳам реакция худди шундай боради. Реакция маҳсулоти температура унча оширилмаса ҳам *α-пирролкарбон кислотага* айланади.

Метилбромпирролга кислота хлорангидридлари, ангидридлари ёки мураккаб эфирлар таъсир эттирилса, кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, магнийбромпиррол билан бензоил хлориднинг ўзаро таъсиридан *α-бензоилпиррол* (суюқланиш температураси 79°С) олинади:



магнийбромпиррол — α-бензоилпиррол

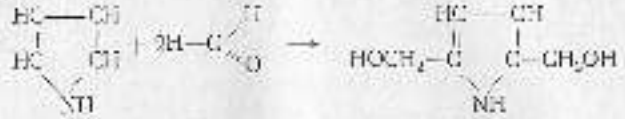
Метилбромпиррол билан сувли кислота эритмасининг ўзаро таъсири натижасида *α-пирролальдегид* ҳосил бўлади, у 50°С да суюқланадиган қаттиқ моддадир (В. В. Челинцев, А. П. Терентьев):



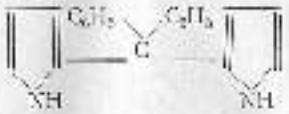
магнийбромпиррол — α-пирролальдегид

Пиррол билан альдегид ва кетонлар осон конденсатланади, бунда фақат α-ҳолатдаги водород атомлари реакцияга киришиб,

ди. Масалан, пирролга ишқор иштирокида формальдегид таъсир эттирилса, икки атомли спирт ҳосил бўлади (В. В. Челинцев, Б. В. Максоров):



Пирролга алифатик ва ароматик кетонларнинг таъсири анча батафсил ўрганилган, бунда биринчи навбатда конденсатланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши аниқланган:

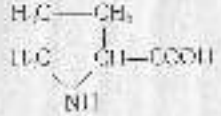


Шундай қилиб, водородлари боғлиқ группага алмашинмаган пирролда α-ҳолатдаги водород атомлари энг активдир.

Пиррол ҳосилалари барқарорлиги жиҳатдан икки группага бўлинади. Биринчи тур ўринбосарли ҳосилалар, яъни пиррол гомологлари, шунингдек, пиррол ҳалқасидаги углерод ёнида — OH, NH_2 группа бор оксо ва аминоҳосилалари анча беқарордир. Таркибида иккинчи тур ориентантлар —COOH,—SO_3H,—CHO, —$COCH_3$ бор ҳосилалари анча барқарордир. Худди шу ҳолни биз ароматик бирикмалар ва фуран ҳосилаларида ҳам кўрган эдик.

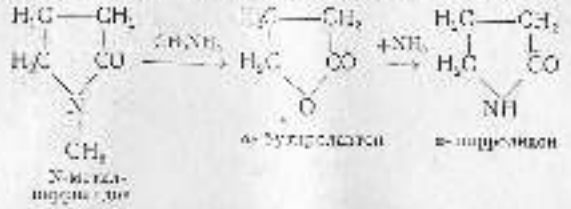
Молекуласида пиррол ҳалқаси бор бирикмалар ҳайвонот ва ўсимлик дунёсида кенг тарқалгандир.

303. **Пирролидин.** Пиррол қайтарилганда дастлаб унинг молекуласи икки атом водородни бириктириб (2,4-ҳолатга), дигидропиррол — *пирролин* ҳосил қилади. Гидротеклашни давом эттирсак, тетрагидропиррол — *пирролидин* олинади. Пирролидин ҳосилалари жиҳатдан иккиламчи алифатик аминларга ўхшайди. У ўзига хос аммиак ҳидли суюқлик (88,5°C да қайнайди) бўлиб, ҳавода қаттиқ тутайди. Пирролидин ҳосилаларидан α-пирролидинкарбон кислота — *пролинни* кўрсатиб ўтамиз:



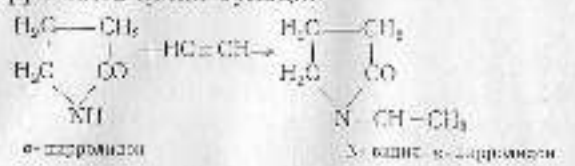
Бу аминокислота оқсил моддалар гидролиз қилинганда бошқа кислоталар билан бирга ҳосил бўлади.

Пирролиднинг ҳидли бирикмалари бутиролактонга аммиак ёки алкил аминлар таъсир эттириб олинади:

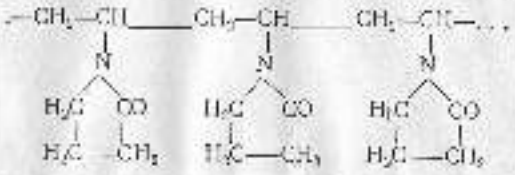


N-Метилпирролидон юқори эффектли селектив эритувчидир. У техникада углеводородларнинг мураккаб аралашмасини таркибий қисмларга яхлит ажратиш, жумладан, адетиленни бошқа углеводородлар аралашмасидан ажратиб олиш учун ишлатилади.

α-Пирролидонга босим остида адетилен таъсир эттирилса, N-винил-α-пирролидон ҳосил бўлади:



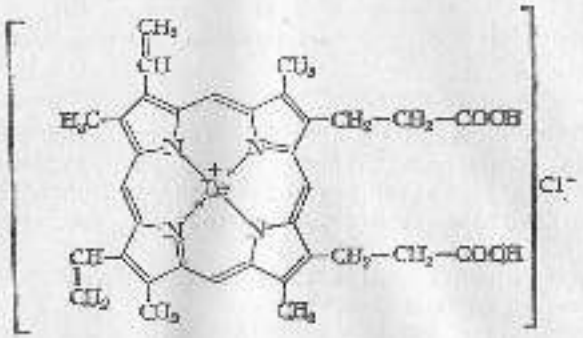
Пирролидон молекуласига винил группа киритилса, молекула полимерланадиган бўлиб қолади. Винилпирролидоннинг қовушоқлиги кам бўлган полимерлари (молекуляр оғирлиги 40000 атрофида) сувда эрийди; уларнинг суюлтирилган эритмалари қон плазмаси ўрнини босадиган модда сифатида ишлатилади.



Консерванталган қонга нисбатан поли-N-винилпирролидон муҳим афзалликларга эга, яъни уни плазмага қон қонининг қайси группага мансублигига боғлиқ эмас ҳамда уни совитмасдан сақлаш мумкин.

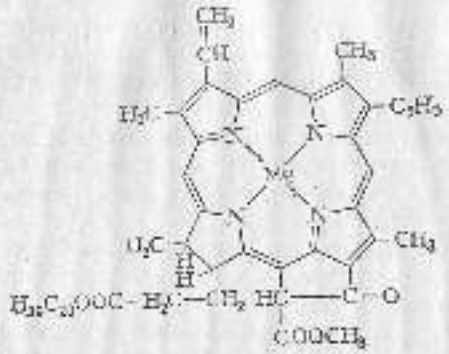
304. **Гемин ва хлорофилл.** Қон ва яшил ўсимлик пигментлари пирролнинг энг муҳим ҳосилаларидир. Қонда рангли қилувчи модда — темоглобин мураккаб оқсил бўлиб, кислород ташувчи ролини ўйнайди. У гидролизланганда тарқалиб, протеин — *глобин* ва оқсил бўлмаган модда — *гемин* ҳосил қилади.

Гемин молекуласида метил группалари CH=билан боғланган тўртта пиррол ҳалқаси бор. Гемин молекуласининг ҳуқум қисмини координацион боғ орқали боғланган темир атоми ташкил этади (364-бетга қаранг):

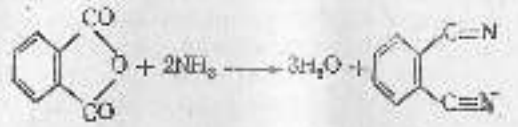


Хлорофилл барглариниг яшил пигменти — тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшаш бўлган икки моддадан: кўк-яшил хлорофилл *a* ва сариқ-яшил хлорофилл *b* дан иборат. Хлорофилларнинг роли чўп даражада К. А. Тимирязев ишлари натижасида аниқланди. Хоссалари жиҳатдан бир-бирига жуда яқин бўлган бу икки пигментни рус ботаниги М. С. Цвет ўзи кашф этган усул билан бир биридан ажратди (551-бетга қаранг).

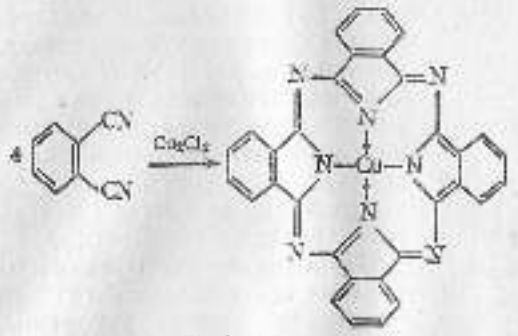
Хлорофиллар тузилиш формуласи жиҳатдан гемингга жуда яқин туради. Геминдаги каби хлорофиллар молекуласида ҳам тўртта пиррол ҳалқаси ва металл атоми (гемин молекуласида темир бўлса, хлорофиллар молекуласида магний) бор. Хлорофилл *a* формуласини келтирамиз:



Фтал ангидридидан олинадиган синтетик бўёқ моддалар — *фталоцианинлар* тузилиши жиҳатидан бу табиий пигментларга жуда ўхшайди.



фтал ангидриди фталонитрил



мис фталоцианин

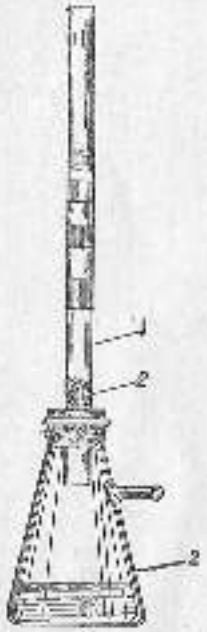
Мис фталоцианин асосида пигментлар ва яна кўп ҳилма-ҳил кўк, ҳаво ранг, яшил бўёқлар синтез қилиб олинган. Улар кимёвий жиҳатдан жуда барқарор бўлиб, чиройли, очиқ тусга бўяйди.

30.5. Хроматографик анализ. Хлорофиллнинг кимёвий ўхшашлик хоссалари, жиҳатдан бир-бирига яқин бўлган ўсимлик пигментларини ажратиш ва тозалашда катта қийинчиликларга дуч келиш ва қайта кристаллаш йўли билан ажратиб бўлмайди. Бундан ташқари, улар кимёвий қайта ишлаш вақтида осонлик билан ўзгариб кетади. Шунинг учун пигментларни бир-биридан ажратишнинг рус ботаниги М. С. Цвет (1872—1919) 1906 йилда кашф этган алоҳида усули катта аҳамиятга эга бўлди. Бу усулни М. С. Цвет *хроматографик адсорбцион анализ* деб атади.

Бу усул қуйидагилардан иборат. Ажратиладиган моддаларнинг эритмаси (кўпинча, бензолдаги ёки бензолдаги эритмаси) оқ тил кукуни, алюминий оксид ва бўр билан тўлдирилган шиша найдан — хроматографик колонкадан (72-расм) ўтказилади. Бунда эриган моддалар сорбентнинг юқори қатламларида ютилиб қолади.

Сўнгра худди шу усулда колонкадан тоза эритувчи ўтказилади. У ушланиб қолган пигментларни аста-секин ювиб, адсорбентнинг пастки қатламларига олиб тушади. Нати-

жада оқсиллар сорбентнинг оқ колонкасида яхши кўринадиган алоҳида-алоҳида рангли қисмларга ажралади. Сўнгра чўл билан адсорбентни оҳиста итариб чиқарилади ва турли рангга бўялган қисмлар бир-биридан кесиб ажратилади.



72-расм. Хроматографик анализ ўтказиладиган асбоб.

1 — рангли моддалар; 2 — адсорбент; 3 — хроматографик колонка; 4 — тўр ва пахта қисқич; 5 — сўриш воронкаси.

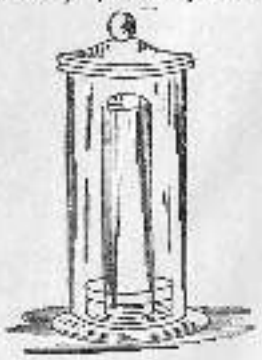
Адсорбентларнинг ҳар бир қисмини эритувчи билан ишлаб (спирт қўшилган бензол ёки бензол) ҳосил қилган моддаларини тўла ажратиб олиш (ҳар бирини алоҳида) ва ўрганиш мумкин.

М. С. Цвет усули билан оғоқа йўл билан ажратиб бўлмайдиган моддаларнинг аралашмасини бир-биридан ажратишда кенг фойдаланилади. Бу усул ёрдамида ўсимлик ва ҳайвон организмида жуда кам миқдорда учрайдиган турли моддалар: мева ва гулларнинг пигментлари, витаминлар, капалак қанотларининг пигментлари (птерилар), алкалоидлар ва бошқа кўп моддалар ажратиб олинган ва ўрганилган.

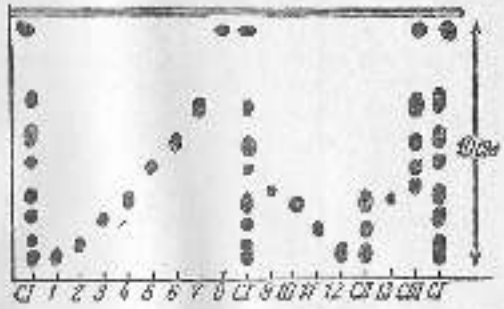
Индивидуал химиявий моддаларнинг турини адсорбциланишига асосланган хроматографик анализ усулларидан лаборатория ва саноат практикасида физик ва химиявий хоссалари жиҳатдан ўзаро анча ўхшаш бўлган бирикмаларнинг кўп компонентли газ ва суюқ ҳолдаги аралашмаси таркибини тез ҳамда аниқ топиш учун кенг фойдаланилмоқда. Бу мақсадда махсус ясалган асбоблар *хроматографлар* дейилади.

Ҳозирги вақтда саноатда турли маҳсулотларни ажратиш ва тозалашда хроматографик усуллардан кенг кўламда фойдаланилмоқда. Лаборатория практикасида қоғозга *қоғозли хроматографик усул* қўлланилади.

Махсус хроматографик қоғозлар узунлиги 40—60 *см* бўлган лентлар кесиб олинади. Анализ қилинаётган аралашмадан капиллярлар пипеткага қоғоз лентанинг пастки қисмига бир томчи томизилади. Қуритилгандан сўнг уни махсус камерага (73-расм) қоғознинг пастки қисми эритувчига (масалан, аминокислоталар учун эритувчи сифатида бутил спирт, сув ва сирка кислота ишлатилади) тегиб турадиган қилиб осиб қўйилади. Эритувчи қоғоз лентанинг юқоригига деярли етай деб қолганда, лента камерадан олинади ва эритувчи етиб борган юқори четига (*фронт*) қалам билан белгилаб қўйилади. Хроматограмма қуритилгандан сўнг унга пульверизатордан махсус танлаб олинган индикатор пуркаб очилтирилади. Бунда анализ қилинаётган аралашманинг ҳар бир компоненти учун хос бўлган рангли доғлар пайдо бўлади (74-расм). Агар рангли компонентлар анализ қилинаётган бўлса, хроматограммада бирданига рангли доғлар ҳосил бўлади ва уни очилтиришнинг зарурати қолмайди.



73-расм. Қоғозда хроматографлаш учун камера.



74-расм. Шакарларнинг қоғоздаги хроматограммаси.

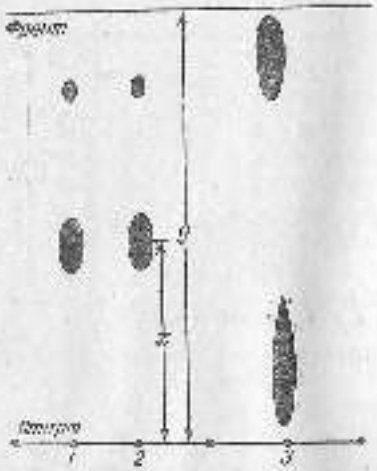
Компонентларни хроматограммалар бўйича идентификациялаш учун ҳар бир модданинг тегишли эритувчилар системасида маълум *тақсимланиш коэффициенти* — R_f бериладиган фойдаланилади. R_f ни ҳисоблаш учун модда томизилган чизиқдан (*старт*) доғ марказигача бўлган масофа — x ва старт чизиғидан эритувчи фронти чизиғигача бўлган y масофа ўлчанади (75-расм). R_f нинг қиймати қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

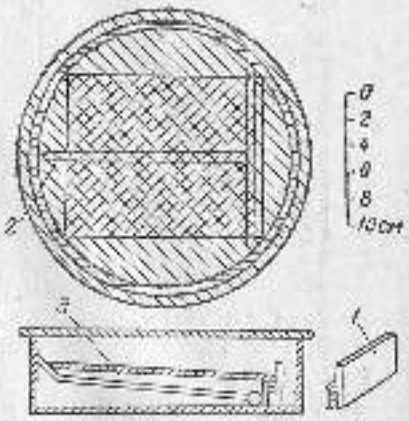
Топилган R_f миқдори қайси моддага тўғри келишини тоза моддаларнинг R_f жадвалидан аниқланади. R_f нинг қиймати кўп факторларга (эритувчи, температура ва бошқаларга) боғлиқ бўлгани сабабли, кўпинча, хроматография аниқ моддалар (гувоҳлар) иштирокида олиб борилади. Бунинг учун текширилаётган ҳодда томчисидан 3—4 *см* нарига, аммо шу старт чизиғига анализ қилинаётган аралашма таркибида бор деб тахмин қилинган тоза моддаларнинг эритмасидан бир ёки бир неча томчи тушириладк, сўнгра хроматограммадаги доғларнинг қанда! жойлашганлиги солиштирилади.

Одатда, қоғозда хроматографиялашга 12—18 соат вақт кетади.

Юпқа қатламли хроматографиялаш анча қулай ва тез бажариладиган усул эканлиги аниқланди. Бунда кукуй қолдиғи сорбент, масалан, уяксус йўл билан тайёрланган алюминий оксид пластинка устига бир текис қилиб ёйилади (76-расм) ва старт чизиғига текширилаётган аралашма эритмасидан бир томчи томизилади.



76-расм. Қоғозда хроматографиялашда R_f ни аниқлаш.



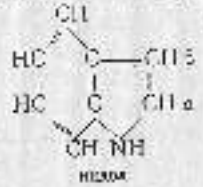
76-расм. „Юпқа қаватда" хроматографиялаш асбоби:

1 — сорбентнинг текис тақсимланишини ростлагич; 2 — тутқич; 3 — ёйилайдиган ростлагич; 4 — пластинка хроматограммаси.

Сорбент қатламида аралашмадаги компонентлари тарқалганидан ва ажралганидан сўнг, хроматограмма текширилаётган модда билан рангли бирикма ҳосил қиладиган реактив (кўпинча, бу мақсадда иод буғидан фойдаланилади) ёрдамида очилтирилади. Бу усулда хроматографиялаш учун 15—20 мин вақт кетади.

ИНДОЛ ГРУППАСИ

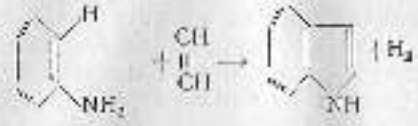
306. Индол. Индол рангсиз қаттиқ модда бўлиб, суюқланиш температураси 52,5°С, қайнаш температураси 254°С,



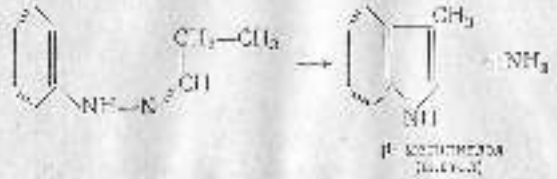
индол

Индол баъзи гулларнинг (жасмин) эфир мойлари таркибига киради. У оқсил моддалар чиритилганда ва тезсўмирилиб қуруқ ҳайдалганда анчагина миқдорда ҳосил бўлади. Бундан ташқари, уни тошкўмир смоласининг енгил фракцияларидан ажратиб олиш мумкин. Тозаланган индол парфюмерияда ишлатилади, чунки унинг ўзидан ёқимсиз ҳид келса ҳам, хушбўй моддаларга қўшилганда ўзига хос ёқимли ҳид беради.

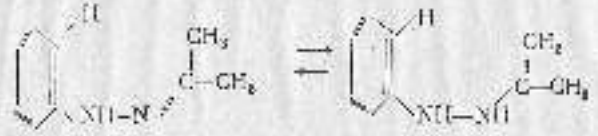
Индолнинг туташиш формуласида бирлик халқаси, нафталиндаги иккита бензол ҳалқаси бирикканга ўхшаб, бензол ҳалқаси билан бирикган. Индол бирикмалари молекуласида бензол ядросидаги алмашиниш қобилиятини уларнинг олиниш усуллари билан таққослаймиз. Масалан, индол анилиннинг ўзини ацетилен билан бирга 600—700°С да қиздирилган пайдан ўтказиб олинади (А. Е. Чичибабин):

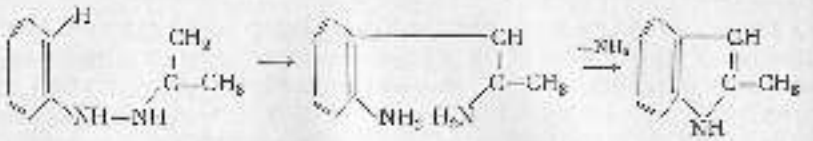


Агар реакцион аралашмага карбонат ангидрид қўшилса, ҳосил бўлаётган индолнинг миқдори ортади. Индолнинг гомологлари, масалан альдегид ёки кетон фенилгидразонларини рух хлорид (Э. Фишер) ёки мис хлорид (А. Е. Арбузов) билан қиздириб олинади. Бу усулда ацетон фенилгидразонидан 2-метилиндол (*скатол*), пропион альдегид фенилгидразонидан эса 3-метилиндол (*скатол*) ҳосил бўлади:



Айтилган, бу процессда таутомерия натижасида тузилиши ва хоссалари гидразобензолга ўхшаш бекарор оралиқ маҳсулот ҳосил бўлса керак. У ҳолда реакция (ацетон фенилгидразони учун) худди бензидин ҳосил бўлишидагига ўхшаб, қуйидаги босқичлар билан боради:





Ацетофенон ва тропион альдегид фенилгидразонларининг ўзгариш реакциялари натижасида α-фенилиндол ва β-метилиндол ҳосил бўлиш схемасини ҳам худди шундай тасаввур этиш мумкин.

Индолнинг гетероциклик қисмининг активлиги молекуланинг бензол қисмига нисбатан кучлироқдир.

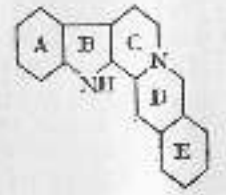
Индол хиноявий хоссалари жиҳатдан кўп ҳолларда пирролни эслатади: у ҳавода тез қорайди, минерал кислоталар таъсирида конденсатланади, хлорид кислота билан ҳўлланган ёғочни қизилга бўяйди. Одатда, бензол ҳалқасининг бўлиши моддаларнинг кислоталик хоссаларини кучайтиради, шунинг учун индолда асос хоссалари деярли сезилмайди. Ацетона, индол, масалан, калий металли таъсирида ёки ўювчи ишқорлар билан қиздирилганда NH группанинг водороди металлга алмашинади. Индолни пирролга ўхшашлиги пиридинсульфотриоксид билан борадиган реакцияда ҳам сезилади; бунда 100°С да индолсульфон-2 кислота ҳосил бўлади, бошқа реакцияларда эса, одатда, нафталиндаги α-водород хусусиятларига эга бўлган 3-ҳолсидаги водород атоми алмашинади. Масалан, кучсиз ишқорий эритмала иод иодол билан реакцияга киришиб 3-иодиндол ҳосил қилади. Индолнинг магний-органик ҳосилалари алогидридлар билан реакцияга киришганда кетонлар, этилформиат билан реакцияга киришганда эса альдегид ҳосил бўлади. Бунда кетон ва альдегид группалар γ-ҳолатга киради.

Индол ҳосилаларининг биологик аҳамияти катта, уларнинг баъзи ҳосилалари техникада ишлатилади.

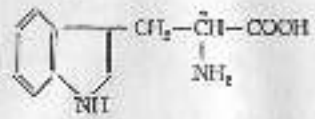
1952 йилда *Rauwolfia serpentina* ўсимлигининг илдизидан алкалоид-*резерпин* ажратиб олинди.

Ҳозирги вақтда резерпиннинг тузилиши аниқланган ва у синтез қилиб олинган (Будьворд). Синтез қилиб олинган резерпин хоссалари жиҳатдан табиий алкалоидга мос келади.

Резерпин мураккаб бирикма бўлиб, молекуласининг скелети тузилишида 19 та углерод атоми ва иккита азот атомидан (улардан бири индол ядросига тегишли) иборат бешта халқа (А, В, С, Д, Е) бор. Резерпин марказий нерв системасига таъсир қилувчи гипотексив ва тинчлантирувчи дори модда сифатида жуда аҳамиятга эга; гипертония ҳамда айрим психик касалларни даволашда ишлатилади.

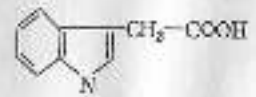


307. Триптофан. Оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўладиган аминокислоталар орасида α-амино-β-(индолил-3)-пропион кислотанинг — триптофаннинг аҳамияти катта (суюқланиш температураси 289°С):



Масалан, сутдаги казеин таркибида 1,85% атрофида *L* (—)-триптофан бор. Ҳайвон организмининг ўзи триптофан синтез қила олмайди, шунинг учун ҳайвонлар озиқида таркибига шу модда кирувчи оқсиллар бўлиши лозим.

308. Гетероауксин. Гетероауксин, яъни β-индолилуксусная кислота (суюқланиш температураси 165°С),



ўсимликларнинг ўсиш тезлигига таъсир этадиган ва *фототропизм* ҳодисасини (нурга интилиш) вужудга келтирадиган табиий моддалар группасига киради. Бундай моддалар *ауксинлар* деб аталади, улар ўсимлик гормонлари *(фитогормонлар)* ролини бажаради.

Бундай моддаларнинг кашф этилишига сабаб бўлган биринчи тажрибаларни Дарвин ўтказган эди, аммо у вақтда бу моддаларнинг химиявий хусусиятини билмас эдилар. Ауксинлар (523-бетга қаранг) галла гули ўсимликларининг уруғдан униб чиққан дастлабки пайтлари бартларининг учидан топилган. Гетероауксиннинг ўзини Кёгль дастлаб одам сийдигидан ажратиб олган, сўнгра эса ўсимликларда тогилган.

Ауксинлар ўсимликда жуда кам миқдорда бўлади. Масалан, маккажўхори майсасидан 0,25 *г* гетероауксин ажратиб олиш учун тахминан 2 миллиард маккажўхори майсаси керак бўлади.

Гетероауксинни тоза ҳолда олиш учун хроматографик усулдан фойдаланилади (551-бет).

Шуни айтиб ўтиш керакки, бу бирикмаларнинг баъзан «ўстирувчи модда» деб аталиши унчалик тўғри эмас, чунки бундай деганда бу моддаларда ўсимликларнинг ўсиш хоссалари бор деб ўйлаш мумкин. Ўтган асрда тахминан шундай «назарияни» немис физиологи Ю. Сакс ривожлантирган эди. У ўсимлик органлари — тана, илдиз ва гулларнинг пайдо бўлишига сабаб уларда алоҳида «тана, илдиз ва туп ҳосил қилувчи моддалар» борлигидадир деб ҳисоблаган. Бундай назариянинг хато ва зарарли эканлигини К. А. Тимирязев очиб ташлади. Юқорида баён этилган фитогормонлар ўсимлик организмида борадиган табиий процессларни секинлатувчи ёки кўзғатувчи бўлиши мумкин. Фитогормонлар таъсирининг механизми ҳозирча суқурлуқ ўрганилмаган бўлса ҳам, бу моддаларни ишлатиш қишлоқ хўжалигида юксак натижалар бермоқда.

309. Индиго. Индиго қадимги Грециядаёқ маълум эди. У Грецияга Ҳиндистондан олиб келинарди. Ҳиндистонда индиго *Indigofera* туридаги ўсимликдан ажратиб олинар эди. Европада, хусусан Россияда, индиго пайда *Isatis tinctoria* ўсимлигидан олинган. Индиго газламаларни очиқ ва айниқайдиган рангга бўяши учун жуда қимматбаҳо бўлган.

Индигони ўрганишда кўп химиклар иштирок этди. Ўтган асрнинг қирқинчи йилларида рус академиги Ю. В. Фрицше (1808—1871) индигони тозалади ва биринчи марта унинг кристалл ҳолда олди. У индигони ишқор билан қиздириб, нойиломан модда олди ва уни индигонинг арабча номи «ал-нил» асосида анилин деб атади (1840). 1842 йилда Н. Н. Зинин нитробензолни қайтариб «бензидам» олгандек сўнг, Фрицше бу модда илгари кашф этилган анилин билан бир хил эканлигини кўрсатди.

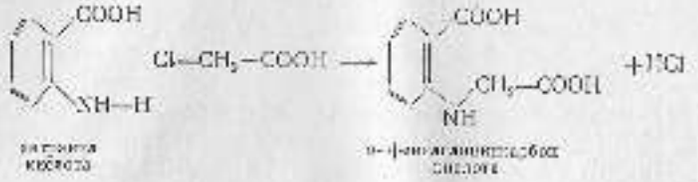
Шуниндек, Фрицше индигодан антранил кислота (*о*-аминобензой кислота) олган. Кейинчалик индигони М. В. Ненцкий текширди (1847—1901). У индиго бутунлай эритилиши аниқлади ва индол оксидланганда қисман индигога айланишини кўрсатиб ўтди.

Индигони ўрганишда А. Байер ишлари ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлди. А. Байер 1880 йилда индигонинг тузилишини аниқлади ва уни синтез қилди.

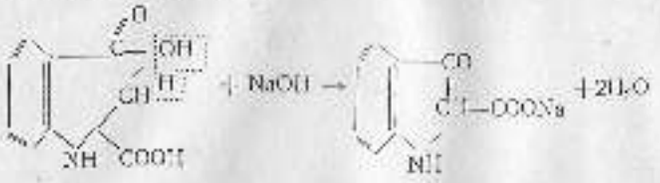
Саноатда индиго олиш усулини бир неча йил кейин К. Гейман ишлаб чиқди. У таклиф қилган усуллардан бири қуйидаги схемага асосланади: тошкўмир смоласидан олинган нафталиндан оксидлаб фтал кислотага, сўнгра уни фталимидга ва кейин Гофман реакцияси (380-бетга қаранг) бўйича антранил кислотага айлантирилади:



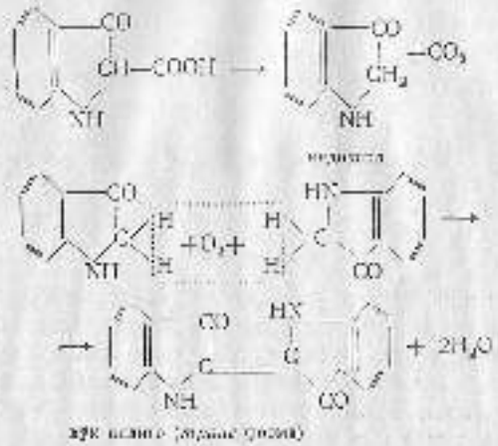
Антранил кислотага хлорсирка кислота таъсир эттириб, *о*-фенилглицинкарбон кислота олинади:



Олинган кислотани ишқор билан қиздирилса, сув ажралиб чиқади ва ҳалқа ёпилади:



Индоксил кислота тузининг ишқордаги эритмаси орқали ҳаво ўтказилса, карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва *индоксил* ҳосил бўлади; индоксил оксидланса индигога айланади ва индиго кўк чўкма ҳолида ажралиб чиқади:



Иккита индоксил группаси боғлаб турган қўшбоғ индигошинг икки геометрик изомери: цис- ва транс-формалар ҳосил бўлишига ажойиб мисол бўлади. Аммо ҳамма реакцияларда фақат транс-форма ҳосил бўлади.



индиго

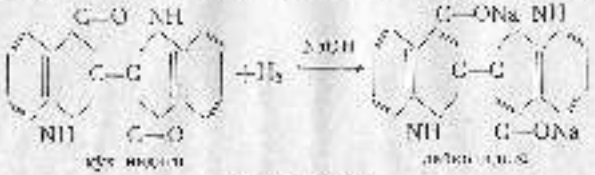
Кўк индиго яъни тиндиготин кўк кукуни ҳолидаги модда бўлиб, 390°С да суюқланади, у қисман парчаланиб, сублимацияланади. Индиго одатдаги эритувчиларда эримайди, аммо қиздирилганда анилинда эриши мумкин. Нитрат кислота билан оксидлашганда индиго тўқ сариқ-қизғиш кристаллар ҳолидаги изатинга айланади (суюқланиш температураси 201°С):



изатин

Индигони рух кукуни билан ҳайдаб, Байер индол ҳосил қилди ва унинг тузилишини кейинчалик синтез йўли билан исботлади.

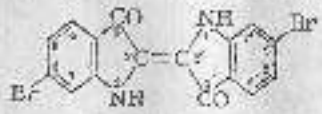
Индиго сувда эримаслиги сабабли у билан газламани бўяш учун индигони дастлаб оқ индигога, яъни *лейкоиндигога* айлантирилади. Бунинг учун индиго ишқорий муҳитда оҳисталик билан қайтарилади (бунда навбатма-навбат келадиган оддий ва қўшбоғлар системасига кирувчи карбонил группа қайтарилади):



оқ индиго

Бўяш учун газламага лейкоиндигонинг ишқордаги рангсиз эритмаси шимдирилади, сўнгра уни бўяш ванналарида осилб, ҳавода осиб қўйилади. Лейкоиндиго ҳаво кислороди таъсирида тез оксидланади ва қайтадан сувда эримайдиган бўёқ — кўк индигога айланади. Бўяшнинг бу усули «кубда» бўяш деб аталишини аввал кўрган эдик (520-бет). Индигони бромлаб ёки хлорлаб индиголаш ва бўяшга таъсирига кўра чидамли бўёқлар олинади. Бунда галогенлар 5,5′ ва 7,7′ ҳолатдаги водородлар ўрнини олади.

1909—1911 йилларда Фридлендер «қизил пурпур» деб аталадиган бўёқни текшириб, унинг тузилишини аниқлади. Бу бўёқ қадим замонларда Ўрта Ер денгизидаги моллюскалардан олинар эди; уни тайёрлаш анча қийин бўлиб, жуда қимматга тушган. Фридлендер 12000 дона моллюскадан ажратиб олинган 1,4 г пурпурни текшириш ва унинг тузилишини 6 ва 6′ ҳолатида галоид атоми бор диброминдиго эканлигини исботлади:



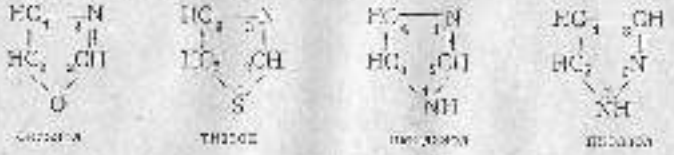
6,6′-диброминдиго

Антик пурпур бўёғидан ҳозир қизғиш-сариқ рангдаги бўёқларга қарағанда хира ва анча тез айниб кетади.

АЗОЛЛАР ГРУППАСИ

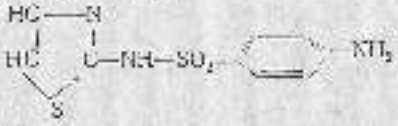
Молекуласида иккита гетероатом бор ва улардан камида биттаси азот бўлган беш аъзоли гетероциклар азоллар дейилади.

Асосий азоллар қуйидагилардир:



Бу циклларнинг ҳаммаси ароматик хоссаларга эга бўлиб, биз уларнинг медицинада ишлатиладиган баъзиларигина кўриб чиқамиз.

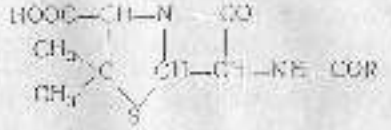
310. Сульфатиазол. Сульфатиазол ошловчи препарат бўлиб, 202°С да суюқланади ва тузлашиш жиҳатдан ҳам стрептоцидга яқин туради (477-бет):



Уни олиш учун 2-аминотиазолга сульфонил хлоридининг аниланган хлорангидриди таъсир эттирилади ва ҳосил бўлган бирикма гидролизланади.

311. Пенициллин. 1928 йилда инглиз микробиологи Флеминг лабораториясида препаратига тасодифан аралашиб қолган моғор колонияси стафилококкнинг ўсишини секинлаштиришини аниқлаган. Флеминг бу моғор ҳосил қилган модда ўсишни секинлаштиради деб хисоблаган ва уни *пенициллин* деб атаган. Пенициллин муҳим антибиотикларнинг биридир. Антибиотиклари турли организмлар ишлаб чиқаради ва ҳам доимларда ҳам микробларни ўсишдан тўхтатади[*]. Пенициллиннинг *Penicillium* моғорларининг бир неча турлари ишлаб чиқаради. Иккинчи жаҳон уруши даврида бир группа инглиз биологлари ва химиклари моғорнинг қаёт фаолияти натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлардан саноатда пенициллин ажратиб олиш усулини ишлаб чиқдилар. Ҳатто бир қисм пенициллин 50 000 000 қисм сувда эритилганда ҳам, у чиритувчи бактерияларни ўсишдан тўхтатиш аниқланди. Шу билан бирга пенициллиннинг катта концентрацияси одам учун заҳарли эмас.

Химиявий жиҳатдан пенициллин тузилиши жиҳатдан бир-бирига яқин бўлган моддаларнинг аралашмасидан иборат эканлиги кўрсатди. Унинг умумий формуласини тасвирлаймиз, аммо гидролизланган тиазолидин гетероцикли системаси бор:



Турли пенициллинларда радикал *R* турлича бўлади.

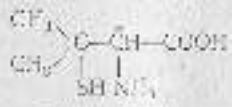
Пенициллин F да	радикал	$-CH_2CH=CHCH_2CH_3$	пентенил
» G да	»	$-CH_2C_6H_5$	бензил
» X да	»	$-CH_2C_6H_4OH$	оксибензил
» K да	»	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	н-бутил
» V да	»	$-CH_2OC_6H_5$	феноксиметил

1957 йилда АҚШ да Шихан моғорлари билан феноксиметил-пенициллинни тўла синтез қилди.

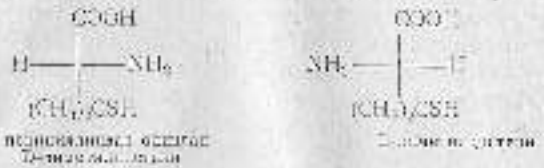
Пенициллашиш тузилиш формуласидан кўринишича, у химиявий жиҳатдан бақарон бирикма бўлиши керак, чунки унда тўрт аъзоли лактам халқаси бор. Кислоталар таъсирида пенициллин осонлик билан гидролизланади.

[*] Моғорнинг антибиотик таъсирини биринчи марта 1870–1871 йилларда рус врачлари В. А. Манассеин ва Д. Г. Полотебнов аниқлаган. Улар ўз ишларига моғорни изоляциялайдиган яра ва чиқиндиларни дезинфекция қилишда ишлатиш тавсиясини кўрсатганлар.

Пенициллиннинг гидролиз маҳсулотларидан бири *пенициллоамин* деб аталувчи α-аминоβ-тиокислота (диметилцистеин) дир:



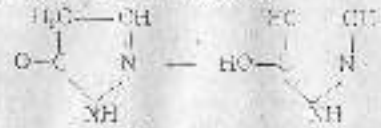
Бу кислота *D*-изомерларнинг қаторига киради, лекин оқсил, одатдаги табиий органлар таркибидаги аминокислоталарнинг ҳаммаси *L*-аминокислоталар қаторига киради:



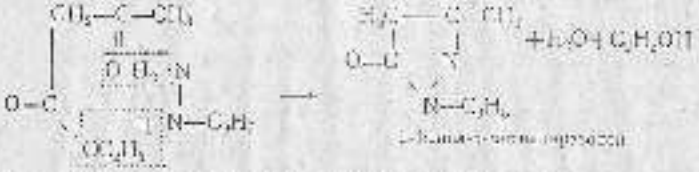
СССР да пенициллин ва бошқа антибиотикларнинг табиатини ўрганиш ишлари кенг равишда олиб борилмоқда. Профессор З. В. Ермольева СССРда пенициллинни ўрганиш ва ишлаб чиқаришни ташкил қилишда катта ишлар қилди.

Туберкулез ёки микроб ҳужайрасини ҳимоялайдиган антибиотик турли касалликларни даволашда кенг қўлланиладиган муҳим дорилар. Бу антибиотикни 1942 йилда Г. Ф. Гаузе ва М. Г. Бражникова ажратиб олган бўлиб, грамицидин С (совет грамицидини) деб аталади. Унинг таркибида қуйидаги беш аминокислоталар: пролин, валин, глицин, лейцин, фенилаланинлар иштирок этади. *S* ёнғоқ декапептидлар. Биринчи тўртта аминокислота *L*-конфигурацияли, фенилаланин эса *D*-қаторга тегишлидир. Бу антибиотик 1885 йилда Шенбейннинг (Р. Шенбейн ва П. Забер) тўла синтез қилинди.

312. Антипирин ва пирамидон. Қўшилма дори моддалар пиразолон ҳосилалари группасига киради:

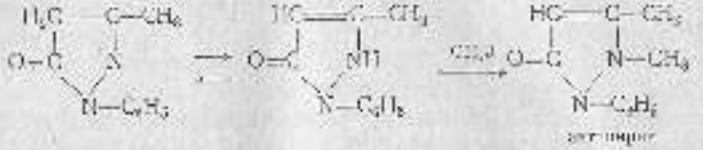


Фенилгидразинни ацетоуксус эфир билан қиздирилса, 1-фенил-3-метилпиразолон ҳосил бўлади:



Ушбу ҳосилалардан бўлган антипирин ҳароратни пасайтирувчи дори сифатида ишлатилади. Аминларни фенилэтилпира-

золотга металл йодид ёки диметилсульфат таъсир эттириб олинади. Бунда фенилметилпиразолон таутомер формаля реакцияга киришади:

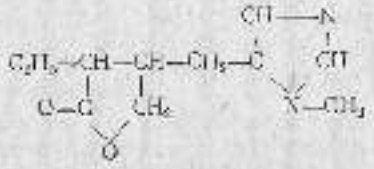


Диметиламиноантипирин *пирамидон* деб аталади. У ҳароратни пасайтирувчи ва антиневралгик дори сифатида ишлатилади. Пирамидон олиш усул антипиринга нитрит кислота таъсир эттириб, 4-ҳолатга нитрозогруппа киритилади, сўнгра уни қайтариб аминогруппага айлантирилади. Олинган маҳсулотга метил йодид таъсир эттирилади.



Антипирин ва унинг ҳосилаларининг дорилик хоссаларини кашф этиш тарихи жуда қизиқарлидир. Ўтган асрнинг 80-йилларида Л. Кнорр ацетоцирка эфирининг бензилгидразин билан конденсатланиш маҳсулотларидан бирини антипирин гидрохлоридининг деб ҳисоблаган. Кнорр бу ҳолда унинг хоссасига эътибор қаратмаган. Кейинчалик текшириб кўрилганда, шу билан бирга изланувчининг ўзининг ҳам ҳаққида унга металл йодид таъсир этиши, антипирин пахтида бу препарат асептикасини аниқлаган ва медицинада антипиринга кенг йўл очган. Бу кашфият паразитли ҳасталикларга қарши курашда катта аҳамият туғдирди.

313. Пилокарпин. Имидазол группасига Африкада ўсадиган баъзи ўсимликлардан ажратиб олинадиган муҳим алкалоид — пилокарпин киради, у 34°С да суюқланади:



пилокарпин

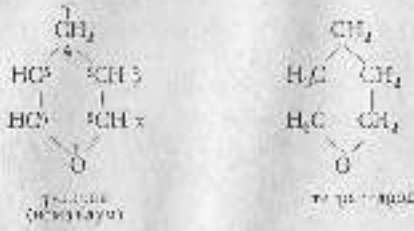
Пилокарпин кўлаж, тер ва сўлак ҳосил қилиш безларининг фаолиятини кўзғатади. Айниқса у кўз касалликларини даволашда катта аҳамиятга эга: у кўз қорачиғини торайтиради ва кўз ичидаги босимни камайтиради. Пилокарпинни 1933 йилда П. А. Преображенский синтез қилган.

XXV боб. ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

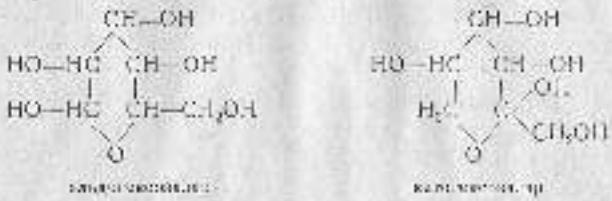
ПИРАН ГРУППАСИ

Молекуласида битта кислород атоми бор олти аъзоли гетероциклар орасида γ - пиран (1,4- пиран) ҳосилалари катта аҳамиятга эга.

γ- Пиранинг ўзи ҳозиргача олинган эмас. Унинг тетрагидроҳосиласи 1,5-пентандиолнинг икки эфиридир. 1,5-пентандиол 60% ли сульфат кислота билан қиздирилса, тетрагидропиран ҳосил бўлади.

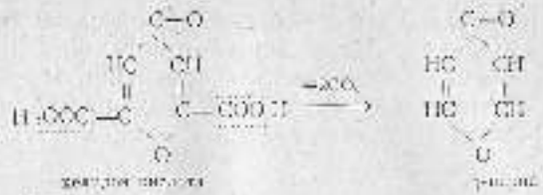


Альдоза ва кетозалар ҳақидаги гексозалар (292-бет), кўпинча, олти аъзоли гетероцикл «пираноза» шаклидаги циклик системалар эканлигини эслатиб ўтамиз.

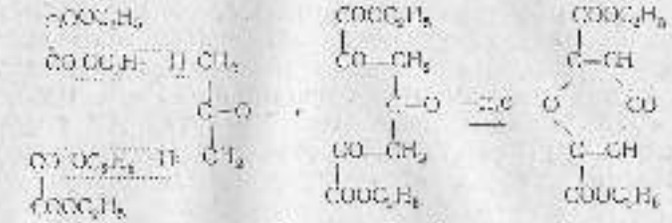


Табиатда оксидланган пиран— γ - пironнинг ҳосилалари кенг тарқалган. Уларни баён этишдан аввал γ -пирон оддий ҳосилаларининг хусусиятлари ҳақида тўхталиб ўтиш лозим.

314. γ - Пирон ва пироксений тузлари. γ - Пирон (суюқланиш температураси 32,0°С, қайнаш температураси 217°С) биринчи марта хелидон кислотадан карбоксил группани чиқариб юбориш йўли билан олинган:



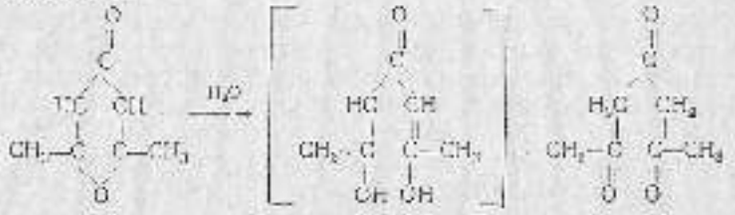
γ-Пирон-2,6-дикарбон кислотанинг хелидон кислота деб аталишига сабаб, у биринчи марта қончўп *chelidonium majus* ўсимлигидан ажратиб олинган. Бу кислота оксалат кислотанинг этил эфири ва ацетондан қуйидаги схема бўйича синтез қилинган:



Реакциянинг биринчи босқичи Клайзен катоф этган конденсацияланишга ўхшаб, натрий этилат таъсирида боради; олинган маҳсулот хлорид кислота билан қиздирилса қалқа ёпилади.

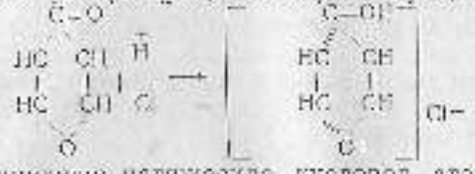
γ-Пирон суюқ яхши эрийди, унинг эритмаси нейтрал реакцияни кўрсатади. γ-Пирон ва унинг ҳосилаларининг ўзига хос хусусиятлари бор. Масалан, уларда карбонил группаси одатдаги реактивлар: гидроксиламин ва фенилгидразин ёрдамида аниқлаб бўлмайди. Жуда қийинлик билан қайтарилади. γ-Пирон палладий катализатори водород билан гидрогенланса, тетрагидропирон ҳосил бўлади. γ-Пирон кисман ароматик хусусиятга эга: унга темир (III)-хлорид катализатори бром таъсир эттирилса, аввал биринчи маҳсулоти — пентабромид ҳосил бўлади, уни сув буғи билан ҳайдалганда 3-бромпирон ва 3,5-дибромпиронга айланади.

γ-Пирон ҳалқасига ишқорлар тез таъсир этади, бунда ҳалқа осонлик билан кислород богидан узилади. Масалан, 2,6-диметил-пиронга ишқор таъсир эттирилганда триацетон — гептантрион ҳосил бўлади.



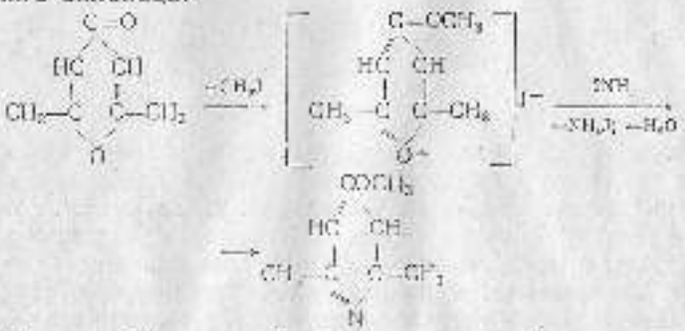
γ-Пиронлар кучли кислоталар таъсирида оксоний тузлари типидаги туз ҳосил қилиш хусусиятига эга. Бу тузлар *пироксоний тузлари* деб аталади. Оксоний тузлари турли кислородли бирикмаларга (кислород атомининг умумлашмаган электронлар жуфти ҳисобига) водород ионини бириктириш натижасида ҳосил бўлади, яъни реакция кислотали тузлари ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди.

Пироксоний тузлари қуйидагича ҳосил бўлади:

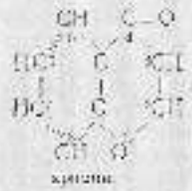


Протон бириккан натижасида кислород атоми мусбат зарядланади, пирон ядроси эса бензол тузилишига ўхшаш тузилишга эга бўлиб қолади. γ-Пиронларнинг кислоталар таъсирига чидамлилигини, афтидан, шу билан тушунтириш мумкин.

Реакциянинг ҳудди шу йўл билан боришини пирон ва унинг ҳосилаларига галоген водородларнинг бирикиши тасдиқлайди. Масалан, 2,6-диметилпиронга хлорид водород таъсир эттирилса, 4-метокси-2,6-диметилпироксоний йодид ҳосил бўлади. Бу модда аммиак таъсирида яхши маълум бўлган 4-метокси-2,6-диметилпиридинга айланади:

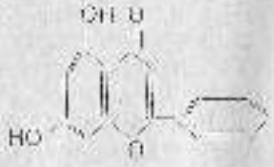


315. Хромон. Кўпгина табиий бирикмалар — бензопирон, яъни хромоннинг (суюқланиш температураси 59°С) ҳосилалари маълум.

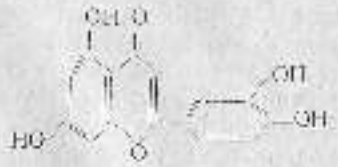


Кўпгина ўсимликларнинг дўстлари, ёғоч ва гулларидан олинадиган сариқ ҳамда жигар ранг бўёқ моддалар 2-фенилхромон, яъни флавоннинг (лотинча Flavus—сариқ) оксо ҳосилаларидир. Фенол билан гул ва барглардаги устини қоплаб турувчи чанг таркибида бўлади. *Хризин* (дигидроксифлавон) сариқ бўлиб, терак ноғ қуртидан олинган. *Лутеолин* (тетрагидроксифлавон) сариқ қалампиргул ва бошқа гулларнинг тупбаргида аниқланиб олинган.

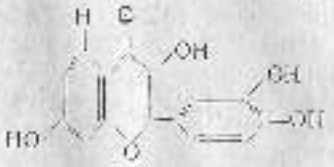
Кверцетин (пентагидроксифлавон) Америкада ўсадиган ва бўёқ олинадиган дубнинг (Quercus tinctoria) пигментидир. Бу дубнинг пўстлоғи билан ипак ва жунни бўяладилар. Кверцетин жуда кўп ўсимликларда, масалан, анжир, чой, сариқ лавлаги каби ўсимликларда топилган.



хризин



лутеолин



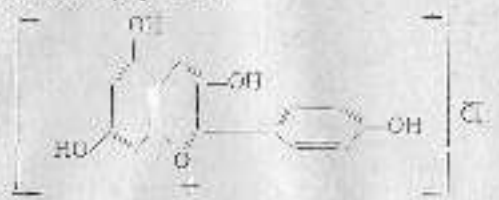
кверцетин

Кўпчилик флавонлар қаттиқ сариқ моддалар бўлиб, улар юқори температурада сувсизланади, спиртда, ишқорларнинг сувдаги эритмаларида (фенолик хоссалари), кислоталарда (оксонийлик хусусияти) эрийди. Темир (III)-хлорид таъсирида улар ўзига хос тўқ яшил ранг беради.

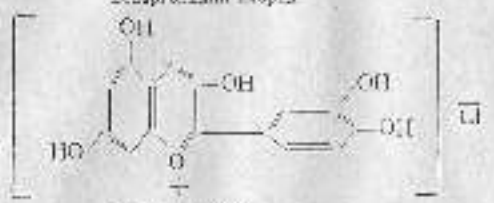
316. Антоцианлар. Кўпчилик гул ва меваларнинг очиқ рангда бўлишига сабаб уларнинг таркибида тузилиши ва хоссалари жиҳатидан бир-бирига яқин бўлган турли изомерлар бўлишидир. Бу пигментлар бир-биридан хроматографик усул ёрдамида ажратилган (305-§). Бу моддаларни текширишга асос солган Вальштаттер[1] ушбу антоцианлар (грекча *антос*—гул) деб атади. Шунинг қизиққа, гулларидаги турли-туман рангларни деярли бир типда тузилган моддалар ҳосил қилади.

Антоцианлар гликозидларидир, яъни улар таркибида углеводлар ва углевод бўлмаган бирикмалар — антоцианидлар бўлади. Юқорида айтиб ўтилганидек, сариқ пигментлар 2-фенилхромон (флавон) группасининг ҳосилаларидир.

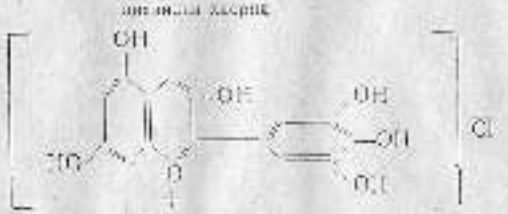
Қизғиш ва кўк гулларнинг пигментлари таркибида карбонил группа бўлмайдиган 2-фенилхромонийнинг оксоний тузлари группасига киради. Улардан туз ҳолида кўпинча, *пеларгонидин*, *цианидин* ва *дельфинидин* учрайди:



пеларгонидин хлорид



цианидин хлорид



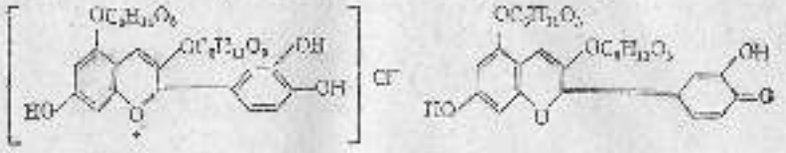
дельфинидин хлорид

Бу антоцианидлар орасидаги ўхшашлик ва фарқ уларни ишқорлар билан қиздирилганда намоён бўлади. Бунда оксоний халқаси парчаланиб кетади. Молекуланинг ҳамма бирикмаларида бир хил бўлган чап қисми флороглюцинга (1, 3, 5-тригидроксибензол) айланади. Молекуланинг ўнг қисми тегишли кислотага беради: пеларгонидиндан — *п*-оксибензой кислота, цианидиндан протокатех кислота, дельфинидиндан эса гал (3, 4, 5-тригидроксибензой) кислота ҳосил бўлади.

Антоцианларнинг тузилиши уларни синтез қилиш йўли билан тасдиқланган.

[1] Рихард Вальштаттер (1872—1942 йиллар) ҳаётлар давомида ҳайвон ҳужайраси ферментлари, ўсимликларнинг пигментлари, хлорофиллнинг тузилишини текширган, ферментлар активлигини ва ўсимликларнинг карбонат ангидридни ассимиляция қилиш механизмларини ўрганиш билан боғланган. Илмий хизматлари учун Вальштаттер СССР Фанлар Академиясининг ҳақиқий аъзолигига сайланган.

Антоцианлар рангли моддалардир. Уларнинг ранги турли факторларга боғлиқ. Масалан, молекуладаги гидроксил группалар сонининг ортиши натижасида оксоний тузларининг ранги тўқ сариқ қизилдан бинафша-қизилгача ўзгаради. Антоцианлар эсперин билан металл тузларининг бирикиши натижасида кўк тус ҳосил бўлади. Муҳитнинг кислоталилиги ҳам катта аҳамиятга эга. Муҳитнинг pH пст қилиб ранг ўзгариши кўпгина, шунингдек ўсимликлар ўзгаришда боғлиқ бўлса керак:



гидроксоний оксоний тузи — оксоний асос

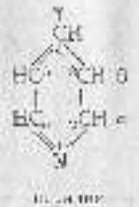
Консерва қилинган мевалар тунука идишларда сақланганда пигмент қилай тузлари билан бирикиш натижасида мевалнинг ранги ўзгаради.

Гулбарглардаги пигментларнинг миқдори жуда ўзгариб туради. Масалан, бўтакўзда (қуруқ оғирлиқка ҳисобланганда) 0,75% гача, қизил картошка гулда 20% гача, тўқ кўк канналекгулда 33% гача пигмент бўлади.

ПИРИДИН ГРУППАСИ

317. Пиридин. Пиридин, унинг гомологлари ва бошқа пиридин асослари дастлаб суяли қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган жойда топилган. Ҳозирги вақтда пиридин тошкўмир смоласидан олинади.

Пиридин — ўзига хос ҳушбўй ҳидли рангсиз суюқлик; суюқланиш температураси —42°С, қайнаш температураси 115°С, (d_4^{20} — 0,982)

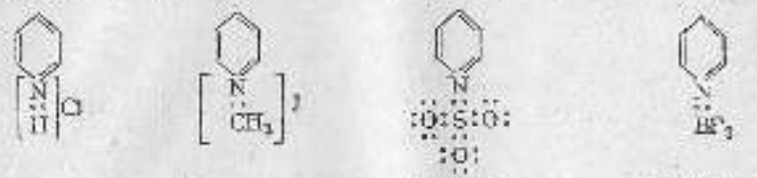


пиридин

Пиридин сув билан истаган нисбатда аралашади. У кўпчилик органик бирикмалар учун яхши эритувчилар. Унда кўп анорганик тузлар: $CaCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$ ҳам эрийди. Калий перманганатнинг пиридиндаги эритмаси, кўпгина органик моддаларни оксидлаш учун ишлатилади.

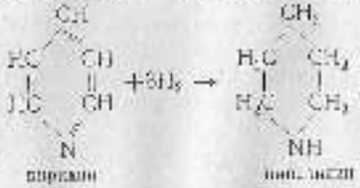
Пиридин билан хоссалари жиҳатидан бензолни эслатади. Бензолга ўхшаб, у ҳам кислота ва оксидловчилар таъсирига барқарордир. Пиридин учламчи асосдир. У учламчи кучли бўлмаган асос хоссаларига эга: кислоталар билан туз ҳосил қилади; кислота ангидридлари ва галогенидлар билан турли ҳосилалар беради.

Биринчи азотдаги эркин электрон жуфти ҳисобига боғланган.



пиридин хлорид — пиридин бензолсулфокислота — пиридин триоксид — пиридин бор(III)-фторид комплекси

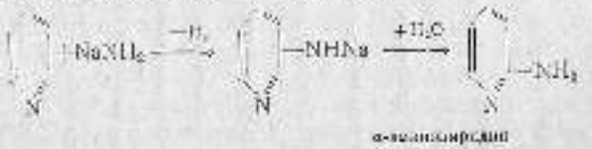
Янги ажралиб чиқаётган водород таъсирида (масалан, спиртли муҳитда натрий металл таъсир эттирилганда), оддий пиридин платина нитрокиндаги водород таъсирида пиперидингача қайтарилиб тетрагидропиридин — пиперидинга айланади:



пиридин — пиперидин

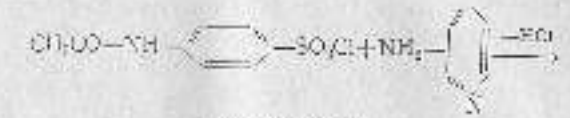
Пиридинга хлор ёки бром таъсир эттирилса, асосан галоид азотга бирикиб, бекарор маҳсулот ҳосил қилади. Галоид пиридин ҳалқасининг ҳолатига фақат 300—400°С гача қиздирилгандагина ўтади. Худди шундай, пиридинни 300°С дан юқори температурада концентрланган сульфат кислота билан қиздирилгандагина пиридин сульфон-3 кислота ҳосил бўлади. Пиридинни селитра ва сульфат кислота таъсирида 300°С да нитролаш йўли билан 3-нитропиридин олинади.

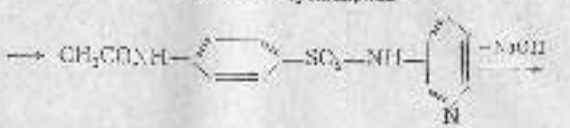
Ишқорий реагентлар билан реакция анча осон боради. Пиридинни натрий амид билан қиздирилса тегишли α- ва γ-*аминопиридинлар* ҳосил бўлади (А. Е. Чичибабин):

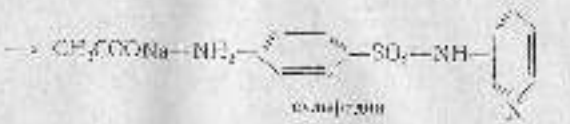


α-аминопиридин

п-Аминобензойная (суюқланиш температураси 187,5°С) ларилиниш турси ҳосилаларини олишда ишлатилади. Жумладан, у хинин сульфамид препарати — *сульфобин* тайёрлашда ишлатилади:

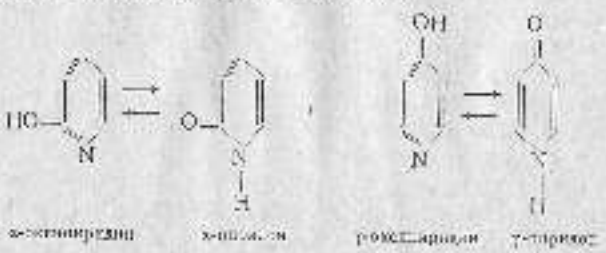






Ўзаро ишқорлар юқори температурада пиридинга натрий амид каби таъсир этади. Бунда водород ажралиб чиқади ҳамда α- ва γ-оксопиридинлар ҳосил бўлади. Тегишли аминопиридинларга нитрит кислота таъсир эттирилганда ҳам худди шу бирикмалар олинади. Оксипиридинлар фенолларга ўхшайди: улар темир (III)-хлорид таъсирида рангли реакция беради, ишқорларнинг сувдаги эритмасида эрийди.

α- ва γ-оксипиридинлар қатор хоссалардир (α-оксипиридиннинг суюқланиш температураси 107°С, γ-оксопиридиннинг суюқланиш температураси 148°С). Улар таутомер ҳолда кетоэнбирикмаларга — *пиридонларга* айланади:



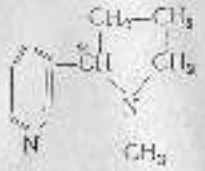
α-оксопиридин α-пиридон γ-оксопиридин γ-пиридон

Пиридиннинг карбон кислоталари ўзлиг гомологларига ва бошқа ҳосилаларига кучли оксидловчи таъсир этганда олинади. Масалан, 2-метилпиридиндан (α-пиколиндан) *пиколин кислота* ҳосил бўлади. *Никотин* (пиридинкарбон-3) кислотани ҳам кўрсатиб ўтамиз (суюқланиш температураси 234°С). Никотинли нитрат кислота билан оксидлаб ёки хинолин кислотани (575-бетга қаранг) қиздириб никотин кислота олиш мумкин. Бу кислота ва унинг амиди витамин В таркибига кирувчи моддалар аралашмасининг энг муҳим таркибий қисмларидан биридир.

Никотин кислота ва никотинамид, одатда, витамин PP деб аталади.

Бу витаминнинг етишмаслиги натижасида оғир касалликлар пеллагра пайдо бўлади.

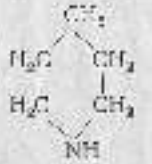
318. Никотин. Муҳим алкалоидлардан бўлган никотин $C_{10}H_{14}N_2$ пиридин ҳосилалари жумласига киради:



Никотин (қайнаш температураси 247°С) лимон кислотаниг/ тузи ҳолида тамаки (Nicotiana tabacum) барида ва махоркада 2—3% гача бўлади. Америкадан Европага тамакини биринчи марта 1550 йилда Португалия денгизчилари олиб келган. Португалиядаги француз элчиси Нико тарқатган; ўсимлик ва алкалоиднинг номи шу фамилиядан келиб чиққан. Табиий алкалоид кутблашган текисликда чалғи буради. Никотинни биринчи марта 1904 йилда Пикте синтез қилиб олган.

Никотин кучли заҳарлардан бири бўлиб, кучлилиги жиҳатдан синил кислотага яқинлашади. Шуни айтиб ўтиш керакки, сапга бурувчи (табиий) никотин ўнгга бурувчи изомерлардан икки картадан кўпроқ заҳарлидир. Никотиннинг аралаш кашбай махорка ва тамаки фабрикаларининг чиқиндиси бўлган тамаки чангидир. Никотиннинг сувдаги эритмалари кучли инсектицид сифатида ишлатилади.

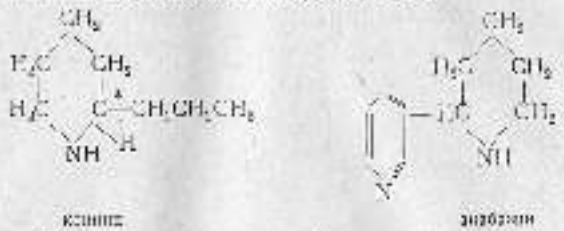
319. Пиперидин. Пиридин спиртдаги эритмада натрий билан қайтарилса (Вишнеградский реакцияси) гексагидропиридин, яъни пиперидин ҳосил бўлади (суюқланиш температураси—9°С, қайнаш температураси 106°С). У кучли иккиламчи асосдир:



пиперидин

Пиперидин ядроси турли алкалоидлар таркибига киради (А. Н. Виноградский). Заҳарли ўсимлик бўлган сасиқлаф *conium maculatum* дан олинадиган *коний* (қайнаш температураси (60°С) таркиби жиҳатдан энг оддий алкалоидлардан биридир. Бу алкалоид тузилиши бўйича α-пропилпиперидиндир. Коний формуласида битта асимметрик углерод атоми бор. Табиий алкалоид қутбланиш текислигини ўнга буради.

1930 йилда А. П. Орехов Ўрта Осиёда кенг тарқалган ёзлоён ўт *Anabasis aphylla* таркибидан алкалоид ажратиб олди ва текширди. Орехов уни *анабазин* деб атади.



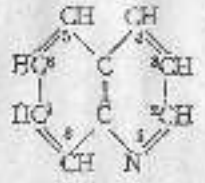
коний

анабазин

Анабазин 15 мм симоб устуни босимида 145°С да қайнайдиган суюқликдир. У химиявий таркиби жиҳатдан α-(3-пиридил)-пиперидиндир. Анабазин никотиннинг изомери бўлиб, чиқотин таркибидаги метилникотиндан ўрнида алкалил молекуласида пиперидин бўлади. Анабазин ҳашарот ҳужалик зараркунандаларга бўлган ҳашаротларга қарши курашишда кучли восита бўлиб ҳисобланади. У эркин асос ҳолида ёки кўпинча сульфат тузи — анабазинсульфат ҳолида ишлатилади.

ХИНОЛИН ГРУППАСИ

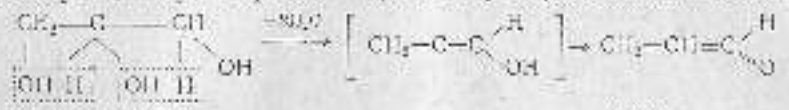
320. Хинолин. Хинолин C_9H_7N бензопиридиндир. У тузилиши ва кўпгина хоссалари жиҳатдан нафталинга ўхшайди:



хинолин

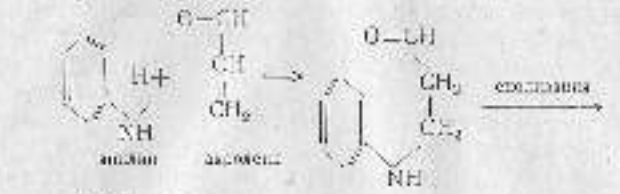
Хинолинни 1842 йилда Жанар хинин дарахти пўстлоридаги алкалоидлар аралашмасини ўзини натрий билан ҳайдаш вақтида олган. Хинолиннинг тузилиши синтезлар ва унинг ўзгаришлари орқали аниқланди. Хинолин, олатда, Скрауп усули билан, яъни анилин, глицерин, нитробензол ҳамда сульфат кислота-

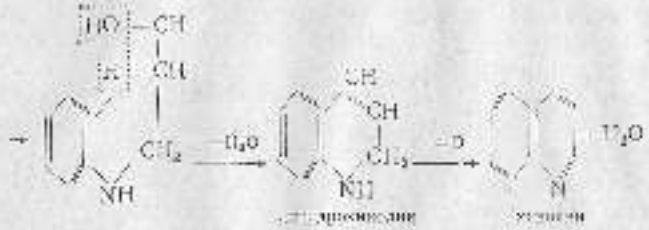
лар аралашмасини қиздириб олинади. Процесс, асосдан, қуйидаги босқичлар бўйича боради. Сульфат кислота таъсирида глицериндан сув ажралиб чиқади ва у акролеинга айланади:



акролеин

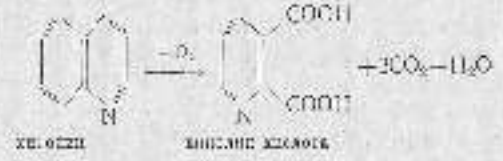
Сўнгра акролеин анилан бирикади. Бирикиш маҳсулоти сульфат кислота билан конденсацияланиб дигидрохинолинга айланади. Дигидрохинолин нитробензол таъсирида оксидланади ва хинолин ҳосил бўлади.





Хинолин ва унинг гомологлари тошкўмир смоласида бўлади. Хинолин юқори температурада қайнайдиган суюқлик (суюқланиш температураси —10,5°С, қайнаш температураси 237,7°С) бўлиб, сувда ҳам эрийди, унинг ўзига хос ҳиди бор.

Хинолинни бензолларидан деб қаралса, унинг химиявий хоссаларини яхши тушунтириш мумкин. Пиридин каби, хинолин ҳам кучсиз учламчи асосдир: минерал кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади, хинолинга аскил йодидлар таъсир эттирилса, тўрламчи аммоний асослар ёки тузлари олинади. Оксидланганда масалан, калий перманганат билан хинолиннинг барқарорроқ бўлган пиридин ҳалқаси ўзгармайди ва пиридинкарбон-2,3 кислота — *хинолин кислота* ҳосил бўлади:



хинолин хинолин кислота

Пиридинга ўхшаш, хинолинга ҳам натрий амид таъсир эттирилганда 2- ва 4- аминохинолинлар ҳосил бўлади. (Чичибабин реакцияси). Хинолин ўювчи калий билан қиздирилса 2- оксихинолин олинади. Бу эса оксипиридин каби кетофеноматга—*карбостирилга* айлана олади.

Кислородли реагентлар пиридин ҳалқасига қийинлик билан таъсир этади, шунинг учун хинолинда алкилланиш реакциялари, одатда, бензол ҳалқасида содир бўлади. Бунда нафталин учун хосланган қонуниятларга ўхшаш хусусиятлар кузатилади: нафталиндаги α-ҳолатга ўхшаб, хинолиндаги 5 ва 8- ҳолатлар фаол бўлади. Масалан, хинолин нитролашганда биринчи навбатда деярли тенг миқдордаги 5 ва 8- нитрохинолинлардан иборат изомер аралашмаси ҳосил бўлади. Хинолинни биринчи марта Ф. Ф. Рунге ажратиб олган (1870).

Сувсизда хинолинга тутовчи сульфат кислота таъсир эттирилса 8- сульфохинолин ҳосил бўлади, у қиздирилганда 6- сульфохинолинга айланади. Бу α-нафталинсульфокислотанинг α-изомерга ўтишига жуда ўхшайди.

Хинолинни дастлаб А. Н. Вышнеградский қайтарган. Хинолин гидрогенланганда биринчи навбатда водород атоми хинолиннинг гирдин ҳалқага киради ва натижада дигидрохинолин ва тетрагидрохинолин ҳосил бўлади.

Хинолин ҳосилаларидан 8-оксихинолинни айтиб ўтиш керак.



8-оксихинолин

Уни тегишли сульфоҳосилага ўювчи ишқор таъсир эттириб олиш мумкин. 8-оксихинолин *оксин* деб ҳам аталади. У қимматли аналитик реактивдир. Оксин ёрдамида мис, рух, кадмий ва бошқа металларни ёмон эрийдиган чўкма (комплекс) ҳолида топиш ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин (ҳосил бирикмалар 197- бетга қаранг).

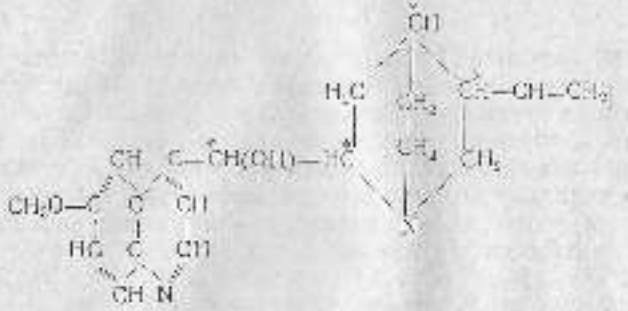
321. Химия ва бегаакка қарши дорилар. Хинин жуда муҳим дори бўлиб, безгакни даволашда ишлатилади; у алкалоидлар группасининг вакилидир. Хинин ва ўсимликлардан олинган бошқа асосларни текшириш натижасида А. Н. Вышнеградский ўсимлик алкалоидлари пиридин ва хинолин ҳосилалари жумласига киради, деган фикрни биринчи бўлиб айтди. Турли-туман алкалоидлар ўрганилгандан сўнг бу фикр тасдиқланди.

Хинин, тузилиши жиҳатдан хининга яқин бўлган кўп алкалоидлар билан бирга, хин дарахтининг пўстлоғида бўлади. Хин

дарахти пўстлоғининг даволаш хусусиятлари Европада XVII асрдаёқ маълум эди.

Кўпгина олимларнинг хининнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашга оид тадқиқотлари хитой врачи ҳисобига ёзилган бўлди. Хин дарахти пўстлоғидаги алкалоидлар аралашмасидан хининни ажратиб олиш ва унинг химиявий тузилишини аниқлашга муваффақ бўлинди.

Ҳозирги вақтда хининнинг формуласи тўла аниқланган ва синтез қилиш йўли билан тасдиқланган (Вудворд):



хинин (сутка дозаси таъсирида 37°С)

Формуласидан кўриниб турибдики, хинин молекуласида яхлит учмакчи азот атоми бор; хинин минерал кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қила олади. Унинг молекуласида тўртта асимметрик углерод атоми бор. Табиий хининнинг спиртдаги эритмаси қутбланиш текислигини кучли равишда чапга буради:

$$[\alpha]D = -142.$$

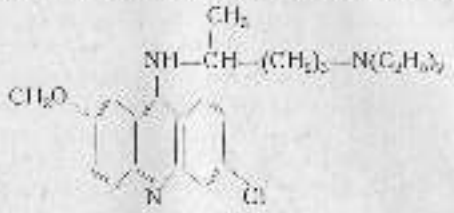
Хинин лаборатория шароитида синтез қилинган бўлишига қарамасдан, саноатда синтетик хинин ишлаб чиқариш ҳозирча қийин масалалар.

Химиявий тузилиши жиҳатдан хининга яқин бўлган синтетик бирикмаларни ўрганиш жараёнида даволаш хоссалари жиҳатдан хининга ўхшайдиган жуда кўп дорилар топилди. Улардан хиноли ҳосилаларини, масалан, деярли бир даврнинг ўзида СССР, Германия ва Францияда олинган *пълзмохинни* айтиб ўтиш лозим:



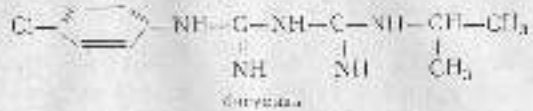
пълзмохин

Безгакни даволашда *акрихин* (атебрин) кўп ишлатилади:



акрихин

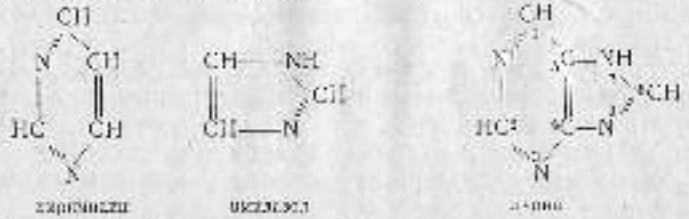
Акрихин хинолин (бензопиридин) нинг эмас, балки акридин (дибензопиридин) нинг ҳосиласидир; унинг тузилишида хинин ва плазмоцид типидаги препаратларга ўхшашлик белгилари бор. Аммо химиявий тузилиши ва даволаш хоссалари орасида қандайдир оддий боғлиқлик борлигини аниқлаб бўлмайди. Тузилиши жиҳатдан хининга деб ўхшашайдиган, аммо безгакка қарши дори сифатида ишлатиладиган бирикмаларга *бигуанид* (палудрин) мисол бўла олади:



бигуанид

ПУРИН ГРУППАСИ

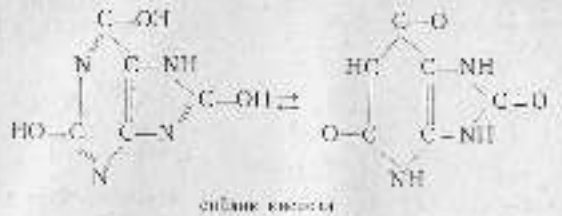
Бу группадаги асосий ҳолда пурин (суюқланиш температураси 216°С). Унинг молекуласида пиримидин ҳалқаси имидазол ҳалқаси билан бириккан:



пиримидин имидазол пурин

Пурин табиий маҳсулот сифатида топилган эмас, аммо молекуласида пурин ядроси бор моддалар организм дунёда кенг тарқалган бўлиб, уларнинг физиологик аҳамияти каттадир.

322. **Сийдик кислота.** Сийдик кислота формуласи $C_5H_4N_4O_3$ ни пуриндаги учта водород атомини гидроксил группага алмаштириш йўли билан чиқариш мумкин. Сийдик кислота 2, 6, 8-триоксипуриндир, аммо унинг таутомер шакли ҳам бўлиши мумкин:



сийдик кислота

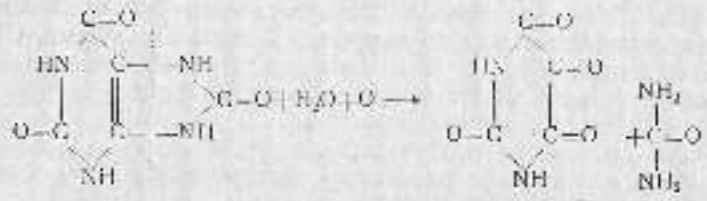
Таутомер ўзгаришда қуйидаги қайта группаланиш содир бўлади:



Сийдик кислота молекуласида мочевинанинг иккита қолдиги учта углерод атомидан иборат занжир билан боғланган.

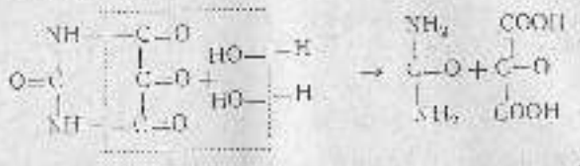
Сийдик кислота билан мочевина ҳайвон организмида азот алмашинуви натижасида ҳосил бўладиган асосий маҳсулотлардир. У одам сийдигида оз миқдорда бўлади. Қуш ва судралиб юрувчилар чиқиндисининг асосий қисми сийдик кислотадан иборатдир; бўтма илон чиқиндисида унинг миқдори 90% гача етади. Бод касаллигида сийдик кислота бўғинларда йиғилади: сийдик тошлари асосан сийдик кислотадан иборатдир. Техникада сийдик кислота, одатда, гуанодан — Жанубий Америка оролларидаги қуш чиқиндиларининг йиғиндисидан олинади. Сийдик кислота рангсиз кристалл ҳолидаги кукун бўлиб, суюлтирилган ҳолда жуда ёмон эрийди. У кучсиз кислота хоссасига эга; унинг молекуласидаги икки водород атомини металлга алмаштириш мумкин. Агар сийдик кислотага нитрат кислота қўшиб буғлатсак, сариқ-жигар ранг ҳолдиқ қолади. Унга бир оз аммиак қўшилса, қироатли қип-қизил ранг ҳосил бўлади. Бу «мурексид» реакция сифатида сийдик кислота бор-йўқлиги аниқланади. Бу реакцияда пурпур кислота $C_8H_5N_5O_6$ нинг аммонийли тузи — мурексид $C_8H_8N_8O_6$ ҳосил бўлади.

Сийдик кислота нитрат кислота таъсирида оксидланганда *аллоксан* ва мочевина ҳосил бўлади:



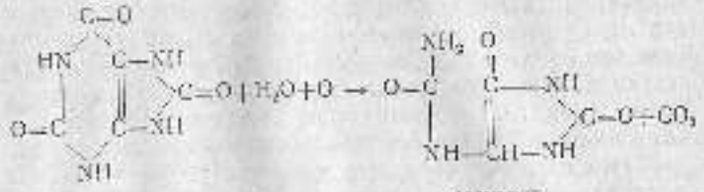
сийдик кислота аллоксан

Аллоксаннинг тузилиши сув билан исботланадики, унга ишқор таъсир эттирилганда парчаланиб, мочевина ва мезоксал кислотага[1] айланади:



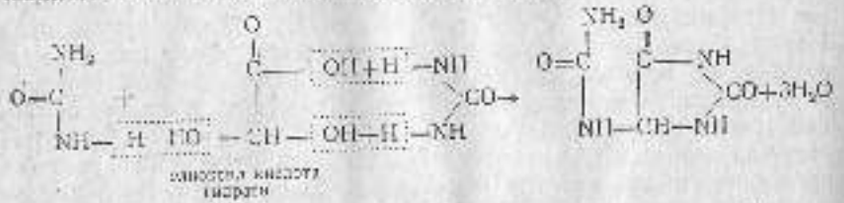
Сийдик кислота оксидланганда аллоксан ҳосил бўлиши сийдик кислота молекуласида пиримидин ҳалқаси борлигини кўрсатади.

Сийдик кислота калий перманганат таъсирида оксидланганда *аллантоин* (суюқланиш температураси 238°С) ҳосил бўлади:



аллантоин

Аллантоиннинг тузилишини унинг глиоксил кислота ва мочевинадан олиниши билан исботлаш мумкин:

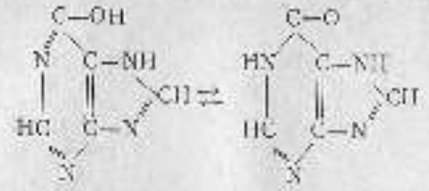


глиоксил кислота гидрати

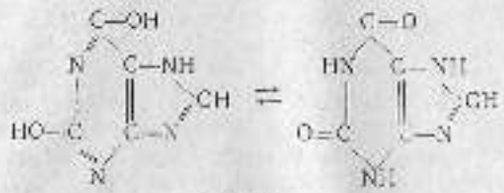
Сийдик кислота оксидланганда аллантоин ҳосил бўлиши сийдик кислота молекуласида имидазол ҳалқаси борлигини кўрсатади.

323. Пурин группасидаги баъзи бошқа моддалар. *Гипоксантин* таркиби $C_5H_4N_4O$ ва *ксантин* $C_5H_4N_4O_2$ ли, сийдик кислота каби, гуруҳ оксиқуринлар ҳосиласи деб қараш мумкин. Гипоксантин 6-оксипурин, ксантин эса 2, 6-диоксипуринлардир; бу иккала бирикманинг гетероцикл ҳалқалари ҳам бўлиши мумкин:

[1] Мезоксал кислотанинг дибромли ҳосиласи — HOOC—CBr_2—COOH ҳам ишқор таъсир эттириб олиш мумкин.



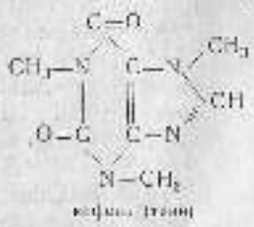
гипоксантин



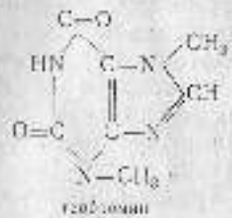
ксантин

Ксантин кўпчилик ҳайвон тўқималарида, қон, сийдик, жигарда ва сийдик тошларида бўлади. Ксантин сувда ёмон эрийдиган кристалл модда бўлиб, кислота ва асослар таъсирида туз ҳосил қилади. Гипоксантин амфотер хоссага эга; одатда, ҳайвон организмида гипоксантин билан бирга ксантин ҳам бўлади.

Кофеин $C_8H_{10}N_4O_2$ (ёки теин) ва *теобромин* $C_7H_8N_4O_2$ ксантиннинг метилли ҳосилаларидир:



кофеин (теин)

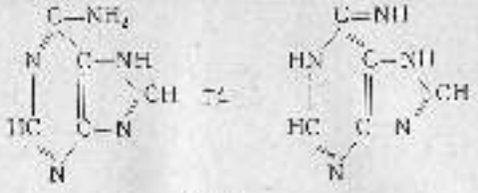


теобромин

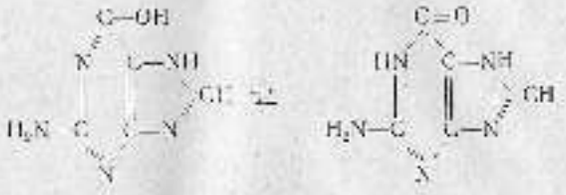
Кофеин (1, 3, 7-триметилксантин) кофе ўсимлигининг барги ва дуккакларида, чой баргида бўлади. У бир молекула сув билан игнасимон кристаллар (суюқланиш температураси 237°С) ҳосил қилади. Кофеин аччиқроқ таъмли бўлиб, иссиқ сувда яхши эрийди, у нерв системасини қўзғатади.

Теобромин (3,7-диметилксантин) какао дуккакларида (*Theobroma cacao*) бўлади. У кристалл модда бўлиб (суюқланиш температураси 351°С), сувда ёмон эрийди; сийдик ҳайдайдиган дори сифатида ишлатилади.

Аденин $C_5H_5N_5$, ёки 6-*аминопурин* ва *гуанин* $C_5H_5ON_5$, яъни 2-амино-6-оксипурин пурин қаторига кирувчи моддалардан бўлиб, улар кенг тарқалгандир.



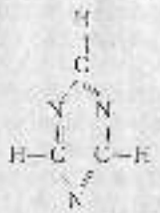
аденин



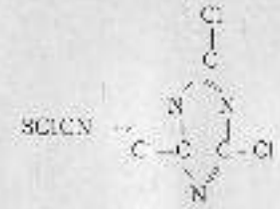
гуанин

Аденин, нуклеин кислоталар гидролизланганда ксантин, гипоксантин ва гуанин билан бирга ҳосил бўлади (585-бетга қаранг). Бу группага кирувчи пурин асослар жуда кўп ўсимликларда — чой, қаҳва донлари, хмель ва бошқаларда, шунингдек, кўп миқдорда ачитқиларда бўлади: бундан ташқари, тирик организм гўшималарида, сийдик ва гуанода ҳам учрайди. Судралиб юрувчилар, амфибиялар ва балиқларнинг тангачалари ҳамда терисида кўп миқдорда гуанин бўлади. Уларнинг тангачалари металлга ўхшаб ялтираб туришига сабаб ҳам ана шулар. Аденин кристалл модда бўлиб, 360°С атрофида суюқланади; у заифгина кучли асос хоссасига эга. Гуанин сувда эримайди, кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади. Бу тузлар осон гидролизланади.

324. Триазин. Цианурхлорид. Селектив гербицидлар. Ҳалқасида учта азот атоми бор гетероциклардан олти аъзоли гетероцикл — симметрик триазиннинг аҳамияти катта:

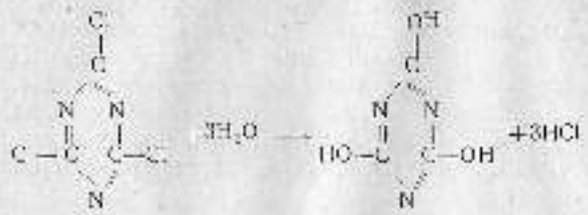


Унинг жуда муҳим ҳосиласи — *цианурхлорид* хлорцианни полимерлаб олинади:



Процесс газ фазада, металл хлоридлари сингдирилган активланган кўмир катализаторлигида 350—400°С температурада олиб борилади.

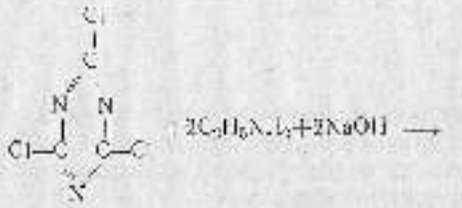
Toza цианурхлорид 146—147°С да суюқланадиган оқ кристалл модда. Сувда кам эрийди, кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийди. Цианурхлорид молекуласидаги хлор атомлари жуда актив бўлиб, уларни осонлик билан бошқа группаларга алмаштириш мумкин, бунда битта, иккита ва учала хлор атомини ҳам алмаштириса бўлади. Сув таъсирида, айниқса қайнатилганда хлор атомлари жуда осонлик билан гидроксил группага алмашинади ва *цианур кислота* ҳосил бўлади:

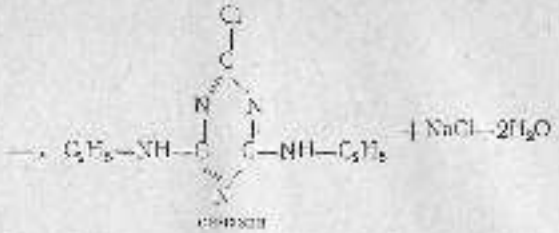


Спирт ёки феноллар билан ҳам реакция шундай боради, бунда тегишли эфирлар ҳосил бўлади.

Цианурхлориднинг кўп ҳосилалари техникада, органик химиянинг турли соҳаларида қўлланилмоқда.

Цианурхлоридга ишқорий муҳитда бир оз қиздириб туриб эритмани таъсир эттирилса, иккита хлор атоми бошқа группага алмашинади ва 2-хлор-4,6-бис-(этилгликоло)-симметрик триазин ҳосил бўлади:

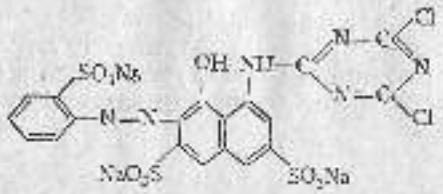




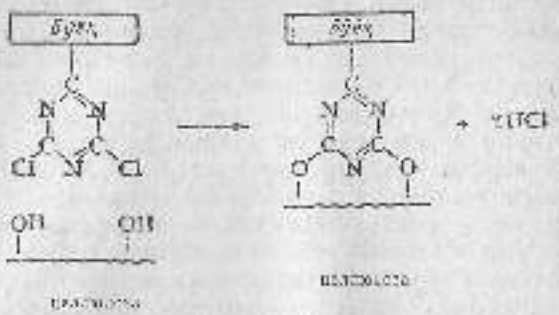
Бу бирикма техникада *симазин* деб аталади, у қишлоқ хўжалигида маккажўхори экинида селектив гербицид сифатида кенг кўламда ишлатилмоқда. Симазин асосий экинга зарар етказаётган ҳолда бегона ўтларни бутунлай йўқотади.

326. Актив бўёқлар. Оптик оқартирувчи моддалар. Кейинги 20 йил ичида ўсимликлардан олинган толалар (пахта, вискоза) билан химиявий (ковалент) бог ҳосил қиладиган жуда мустаҳкам бўёқлар — *актив бўёқлар* синтез қилинди.

Уларни олиш учун аввал цианурхлорид таркибида хромофор, ауксохром ва кислота (эрувчанликни ошириш учун) группаларни бўлган бирор бирикма билан реакцияга киритилади. Одатда бу мақсад учун мустаҳкамлиги кам бўлгани сабабли мустақил равишда ишлатилмайдиган, аммо чиройли, очиқ рангли бўёқлар олинади. Цианурхлорид билан реакцияга киришгандан сўнг таркибида бир ёки икки актив хлор атоми бор триазин ҳалқали бўёқ ҳосил бўлади. Бунга қуйидаги сариқ рангли актив бўёқ мисол бўла олади:



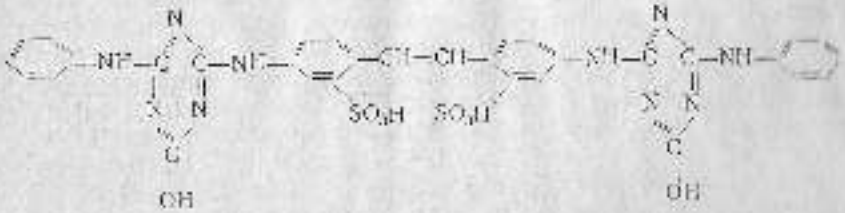
Бундай бўёқ целлюлозанинг гидроксил группалари билан химиявий реакцияга киришиш хусусияти. Актив бўёқлар ёрдамида целлюлоза толасида ранг ҳосил бўлиш схемасини умумий ҳолда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Қайинчалик аниқланишича, бўёқ молекуласи ва целлюлоза орасида боғловчи звено сифатида триазин ҳалқадан ташқари, бошқа баъзи группалардан (масалан, оксиэтилсульфон, пиримидин) ҳам фойдаланиш мумкин.

Актив бўёқларнинг энг катта афзаллиги шундаки, улар айнимайди, шунингдек, улар ёдакида тиниқ ва равшан рангга бўяш мумкин.

Бундан ташқари, цианурхлорид *оптик оқартирувчи моддалар—оқ бўёқлар* олишда ишлатилади. Уларнинг таъсири флуоресценция ҳодисасига кўра спектрнинг кўзга кўринмайдиган нурларининг ютилиши ва уларнинг сўнқин узунлиги катта бўлиб кўринадиган турга (кўк ёки бинафша) ўтишлиги ҳодисасига асосланган. Медицина, газлама, хозир. синтетик жигин воситаларидаги оддий аралашмалар кўп ҳолларда шу материалларга сарғиш ёки хира сариғ ранг берар экан. кўк рангли флуоресценция ҳосил қиладиган моддаларнинг қўшилиши материал рангини тоза оқ тусга келтиради. Ҳозирги вақтда органик бирикмаларнинг турли синфларига оид бўлган оптик оқартувчи моддалар маълум. Улардан энг кенг тарқалгани цианурхлорид ҳосиласи бўлиб, қуйидаги тузилишга эга:

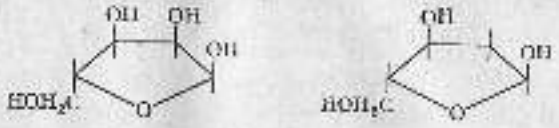


326. Нуклеин кислоталар, нуклеотидлар. РНК ва ДНК. Ҳамма тирик ҳужайра ва вируслар оқсиллар билан *нуклеин кислоталардан* (НК) тузилган бирикмалар — *нуклеопротеидлар* бирикмаси таркибига киради. Биз 190-§ га қараб, аввал ўтган эдик.

Нуклеин кислоталар, яъни *полинуклеотидлар* ҳужайра цитоплазмасининг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Улар жуда мураккаб юқори молекуляр бирикмалардир. Химик, биолог ва физикларнинг тадқиқотлари шуни кўрсатдики, полинуклеотидлар жуда кўп сонли мононуклеотид қолдиқларидан тузилгандир. НК нинг молекуляр оғирлиги бир неча ўн миллионга етади.

Ҳозирги вақтда нуклеин кислоталар ҳужайрада қайсий процессларни амалга оширишда қатнашиши аниқланди.

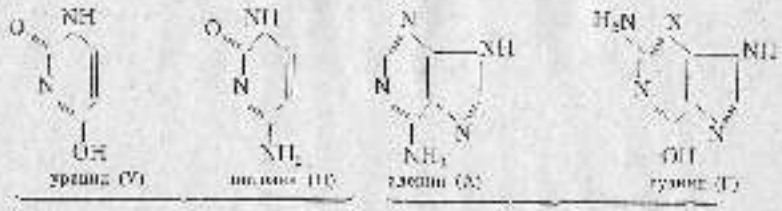
НК лар икки типга бўлинади: *рибонуклеин кислоталар* (РНК) ва *дезоксирибонуклеин кислоталар* (ДНК). Иккала нуклеин кислоталар химиявий табиати жиҳатдан ўхшаш бўлиб, уларнинг таркибида углевод — пентоза бор (163-§ га қаранг). РНК молекуласи таркибида рибоза, ДНК таркибида дезоксирибоза, яъни рибозадан гидроксил группасининг битта камлиги билан фарқланадиган модда бор:



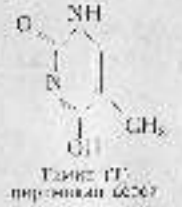
рибоза дезоксирибоза

ДНК хромосомалар асосини ташкил этади, у ирсий белгиларнинг ўтиши билан бевосита боғлиқ; РНК оқсил синтез бўлишида қатнашади. ДНК ва РНК, тахминларга кўра, ҳужайрада оқсил билан тўғ характеридаги кучсиз боғ орқали боғланган. РНК ва ДНК ни кислота ёки ферментлар билан гидролизлаш натижасида уларнинг таркибида тўртта гетероциклик асос борлиги аниқланди.

РНК таркибида пиримидин асослари — *урацил* (У) ва *цитозин* (Ц) ҳамда пурин асослари — *аденин* (А) ҳамда *гуанин* (Г) бор:



ДНК таркибида урацил (У) йўқ, унинг ўрнида урацилнинг гомологи — *тимин* (Т) бор:



Тимин (Т), пиримидин асоси

Нуклеин кислоталарнинг полимер молекуласида мононуклеотидлар ўзаро фосфат кислота қолдиқлари ёрдамида боғланган.

РНК полимер занжирининг элементар звеносини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



ДНК мономер звеносининг схемаси:



ДНК занжири бир қисмининг тузилиши 588-бетда кўрсатилгандек бўлади.

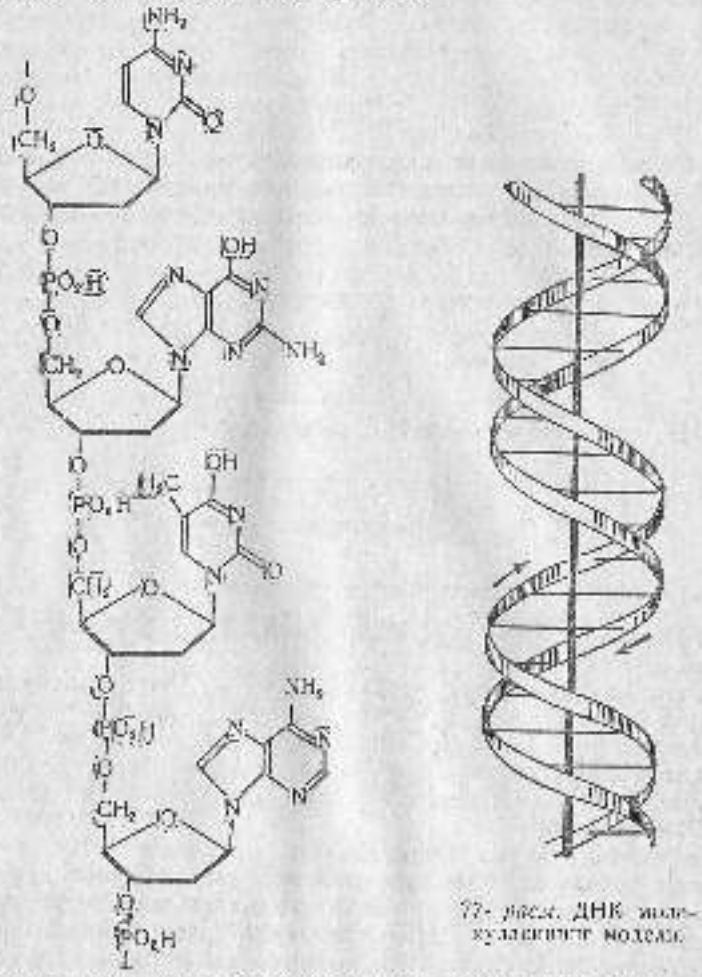
Шуни назарда тутиш керакки, ДНК ва РНК занжирида фақатгина тўртта асос борлигига қарамай, уларнинг молекуляр оғирлиги бир неча ўн миллионгача етадиган бўлиши сабабли, ҳар хил индивидуал нуклеин кислоталарнинг бир-биридан асосларининг ўрин алмашиниши билан фарқланадиган жуда кўп комбинациялари бўлади.

Рентгеноструктура текширишлар ёрдамида РНК ва ДНК ларнинг тузилиши, улардаги мономер звеноларнинг характери, бу макромолекулаларнинг конфигурацияси ва конформацияси аниқланган. Масалан, ДНК спиралнинг ўрами бўйлаб бир-бирига параллел жойлашган кўп полимер занжиридан тузилганлиги аниқланган (77-расм).

ДНК да бу икки параллел ўрамдаги гетероциклик асослар спиралнинг ички томонига қараб йўналган ва молекулалараро водород боғлар билан жуфт-жуфт бўлиб бирикканлар. Бу водород боғлар фақат муайян икки асос орасидагина (масалан, А ва Т, Г ва Ц) вужудга келиши мумкинлиги аниқланган.

РНК конформацияси ДНК конформациясидан кескин фарқ қилади. РНК молекуласи якка, ихтиёрий ажралиган ипдан иборат

рат, шу билан бирга ташқи шароитга қараб, у чигал ип, таёқча ёки тарвуз ип шаклига эга бўлади.



77- расм. ДНК молекуласининг модели

Ҳозирги вақтда ДНК ва РНК икки оқсил синтезида қатнашиши ва ирсиятни ўтказиш механизми ҳақида ҳақиқатга яқин келадиган гипотеза яратилган.

Шундай қилиб, нуклеин кислоталар оқсиллар билан биргаликда куҳна биологик функцияларни тарқатувчилар бўлиб, улар тирик материяни жонсиз материядан фарқловчи белгиларга эга: ўзини-ўзи кўпайтириш, атрофдаги муҳитнинг ўзгаришига жавоб бериш қобилияти ва, ниҳоят, қайта тикланиш (яхшиланиш) белгиларини аниқлайди.

ХОТИМА

Қуйи синф бағрида этилган тугаса туриб, ҳозирги замон органик химиянинг органик химияни ўрганишдаги аҳамияти ҳақида икки марта ўйлаб ўтиш лозим.

Ҳар қандай бошқа фан каби, инсон фаолиятининг амалий эҳтиёжлари асосида вужудга келган органик химия бундан 150 йил илгари ҳозиргидек мустақил тармоққа — дастлаб тирик организмларда ишланадиган моддаларнинг ўзгариш процессларини ва хоссаларини ўрганувчи тармоққа айланди.

Углероднинг табиий бирикмалари ҳисобида дастлабки анча мураккаб тузилишга эга бўлган жуда оддий ва олдинги асос бўлган бирикмалар билан амалга оширилди. Текшириш объектлари алифатик кислоталар, спиртлар ва углеводородлар бўлган. Бу моддаларнинг ўзига хос хусусиятларини ўрганиш натижасида табиатда учрамайдиган бирикмалар синтез қилинди. Улардан кислота хлорангидридларидан, углеводородларнинг галоидли ҳосилаларидан, диазобирикмалар ва кўпгина бошқа моддаларни кўрсатиш мумкин. XIX асрнинг биринчи ярмида саноатнинг ривожланиши ва турли табиий органик моддалардан (ёғлар, ишловчи моддалар ва бошқалар) фойдаланиш соҳасининг кенгайиши органик химияга қизиқишни кучайтирди ҳамда махсус тадқиқотлар ўтказилишига сабаб бўлди. Тажриба материалларининг йиғилиши натижасида, ўз навбатида, органик моддаларнинг турли-туманлигининг сабабларини ва уларнинг ўзгаришида содир бўладиган ҳар хил ҳодисаларни тушунтиришга имкон берувчи умумий назария яратиш жуда зарур бўлиб қолди.

XIX асрнинг иккинчи ярмида ўз ҳоҳлаган жиҳатдан мукаммал материалистик ва диалектик назария бўлган А. М. Бутлеровнинг химиявий тузилиш назариясининг пайдо бўлиши органик химияни янги, юксак босқичга кўтарди. Бу назария ўзи пайдо бўлгунча йиғилган тажриба материалларини тушунтиришгина қолмасдан, балки янги фактлар, янги бирикмаларни олдиндан айтиб беришга ва бу бирикмаларни синтез қилиш йўлларини янги равишда танлашга имконият туғдирди. Химиявий тузилиш назариясининг асосий қоидалари органик химия тараққиётининг йўналишини узоқ вақтларгача белгилаб берди ва ушбу мустаҳкам асосга бўлиб қолди.

Ўз тараққиёти давомида стереохимия, химиявий кинетика ва химия фанининг бошқа бўлимларидан олинган янги фактлар ҳамда тушунчалар билан бойиган химиявий тузилиш назариясининг мураккаб органик молекулаларнинг хоссалари ва тузилишини ўрганишнинг асосий усули бўлиб, органик химиянинг жуда мураккаб масалаларини илмий асосда ҳал қилиш имкониятини беради.

Химик-органик учун органик моддаларни бир-биридан ажратиш ва аниқлаш усулларини билиш катта аҳамиятга эга. Шунингдек, бирикманинг тузилиш формуласини чуқур тушуниш ҳам жуда муҳимдир. Химик-органик бирикманинг тузилиш формуласига қараб туриб, унинг физик ва химиявий хоссалари тўғрисида фикр юрита олиши лозим. Масалан, молекулада карбоксил ёки аминогруппанинг бўлиши модда кислота ёки асос хоссаларига эга эканлигини кўрсатади; молекула углеводород қисмининг оғирлиги катта бўлса, у сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийдиган бўлади. Агар гидроксил ёки сульфогруппалар кўп бўлса, бу модда сувда яхши, органик эритувчиларда эса ёмон эрийди. Тузилиш формуласида бирикманинг осон оксидланиши ва гидролитик парчаланишга мойиллиги каби хоссаларини билиб олиш мумкин; ўнга хос «хромофор» группаларнинг (азогруппа, хиноид система ва бошқалар) мавжудлиги шу бирикма рангли эканлигини кўрсатади.

Аммо шуни эсдан чиқармаслик керакки, тузилиш формуласи молекуланинг ҳақиқий тузилишини акс эттирса ҳам, одатдаги ёзилишда у молекуланинг фақат схематик ифодаси бўлиб, унда молекуланинг хоссаларига таъсир этувчи кўпгина факторлар ҳисобга олинган эмас. Бундай факторларга, биринчи навбатда, молекулада айрим атомларнинг физикавий жойлашиши ва молекула айрим қисмларининг ўзаро таъсирини киритиш лозим. Шунинг учун тузилиш формулаларидан тўғри «ўқиш» курсининг айрим умумий қоидаларини ёдлаб олишга эмас, балки ҳозирги замон органик химиясидаги фактик материалларни чуқур билишга асосланиши керак. Буларни бирданига билиб бўлмайди ва бунинг учун айрим ҳолатларни ёдлаб олиш эмас, балки органик химиянинг умумий тузилиши, системаси ва усулларини тушуниб олиш керак.

Бир марта ўқиш билан ҳамма вақт ҳам материални тўла тушуниб ва ўзлаштириб бўлмайди.

А. М. Бутлеров ўқувчига мурожаат қилиб, ўзининг машҳур «Введение к полному изучению органической химии» («Органик химияни тўла ўрганишга кириш») китобининг охирги сатрларида бундай деб ёзган эди: «Келгусида *химик бўлмоқчи* бўлган ўқувчи қуйидаги сўзларни хасталик деб қабул қилсин: китобни бир марта ўқиб чиққач, уни яна қайтадан бошлаш керак. Ўқувчининг биринчи марта ўқиганлари қайта ўқишда унга аниқ ва очиқ-ойдин бўлиб қолади. У кўп нарсаларга энди жуда янгиқ, танқидий нуқтаи назардан қараб олади ва ўқиганларига шошмасдан, бир томондан, турли факторлар ва мулоҳазаларни, иккинчи томондан, уларнинг афзаллик ва камчиликларини баҳолай олади».

I ИЛОВА.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ*

Справочник ва кўрсаткичлардан яхши фойдаланиш, ҳамда илмий адабиётни яхши тушуниш учун химиявий бирикмаларнинг номларини яхши билиш, янги химиявий номенклатурани яхши ўрганиб олиш лозим. Номенклатурани ўрганиш ана шунинг учун ҳам фойдалики, у химиявий бирикмаларни классификациялаш системасининг ва турли синф бирикмаларининг тузилишидаги ўзаро муносабатнинг тушуниш ҳамда ўзлаштиришга ёрдам беради.

Номенклатура химикларга ҳақиқий умумий тил бўлиб хизмат қилиши учун у бирикмаларнинг химиявий тузилишини бир ҳилда ва бутун модданинг ҳар бир молекуласининг тузилишига мос келтириб лозим; бундан номенклатура структура (тузилиш) номенклатураси дейилади. Ҳозирги тузилиш номенклатураси ҳақиқатда моддаларнинг эмас, балки тузилиш формулаларининг номенклатурасидир.

«Эски рационал номенклатура» деб аталадиган ва ҳозир ҳам фойдаланилаётган номенклатура дастлабки структура номенклатураси эди. Аммо ўтган асрнинг сўнгги ўн йилликларидаги органик синтезининг тараққиёти, қоидалари илмий ва мантиқли йўлларга ўтказилмаган, эски рационал номенклатура мураккаб органик бирикмаларни аниқлаш учун ярамаслигини кўрсатди.

1892 йилда Женевада химикларнинг халқаро конгресси ишга раҳбарлик қилди ва биринчи халқаро номенклатуранинг асосий принциплари ва қоидаларини тасдиқлади. Бу системалар *Женева номенклатураси* деб аталади. Химиявий бирикмаларнинг илмий системалашган бутун узвий боғланган ва аниқ мантиқдаги Женева номенклатураси углерод атомлари ўзаро гетероатом оқимлар эмас балки бевосита бирикқан моддалар, шунингдек, асосан, уларнинг ҳосилари очиқ занжир ҳамда халқа бирикмалар учун яхши чиқилган. Женева номенклатурасида тузилиши мураккаб полициклик, элементорганик ва турли синлик бирикмаларнинг баъзи типлари назарда тутилмаган эди. Шунинг учун бирор справочник ва рефератив журналлар ўзининг номенклатурасида ўз қўшимчаларини (баъзан асосий равишда) киритдилар.

Рус академиги Ф. Ф. Бейльштейн асос солган «Beilstein's Handbuch der organischen Chemie», справочниги 4-нашрида тавсия этилган номенклатура Женева номенклатурасига жуда яқин туради.

Соф ва амалий химия Халқаро иттифоқи** томонидан номенклатурани унификациялаш (тартибга солиш) соҳасидаги ишлар натижасида 1930 йилда қоидаларнинг янги тўплами яратилди. У *Люцерн номенклатураси* деб аталди. Ҳозирги химиявий адабиётда вариантлари кенг қўлланиладиган Люцерн номенклатураси, Женева номенклатурасидан сарқли ўлароқ, ҳар бир бирикма учун бир хил, бир хил хом бўлишига йўл қўяди. Люцерн номенклатурасидан қаноатланмаган айрим справочник ва оқсил моддалар номенклатурасининг ўзлари тузган қоидаларига амал қилдилар.

Бу ҳам номенклатурани қайтадан кўриб чиқишни талаб қилди ва 50-йилларга бошланиб қотир ҳам ғалаён этмоқда. 1957 йилда Парижда бўлган конференцияда углеводородлар ва оксил тузилишлари учун номенклатура қоидалари қабул қилинди. У «ЮПАК нинг 1957 йил қоидалари» деб аталади. 1962 йилда ЮПАК ташкилотга келгуси, О.N. S бўлган углеводород ўзи-

---

*Номенклатурага бағишланган ҳисси А. М. Цукерман билан биргаликда ёзилган.

** International Union of Pure and Applied Chemistry, қисқартирилган ном IUPAC, русчасига ЮПАК деб ўқилади.

бекарорлик бор бирикмалар номенклатурасининг қоидалари либерасини ташкил қилади.

Ҳалқасимон молекула бўлганларда (гетероциклар, оксидлар, ангидридлар ва имидлар, циклик кислоталарнинг ангидрид ва боғлиқлари) номи тегишли очиқ занжирли бирикмалар номенклатураси асосида берилади. Бу номенклатура гидро бўлади. Бу ихтиёрий ўринбосарларнинг ҳамда бир-бирини тутувчи ҳалқа ҳосил қилувчи атомларнинг ҳам ишлатилишини англатади.

Ҳамма бўлинишлар ва улар маълумий ҳолатда тасвирга, умумий ранглар ҳам бўлиши керак. Ҳалқалар шундай тузилиши номенклатурасини кўрсатиш, у ёшил, ҳалқалар, мутлақо ва тиғи қўлланилишларда ишлатилади. Ҳозир қўлланилаётган номенклатураларнинг ҳеч бири бу талабларга тўла жавоб бера олмайди. Бу талабларга ҳозирги стереометрик номенклатура жавоб беришга ҳаракат қилади.

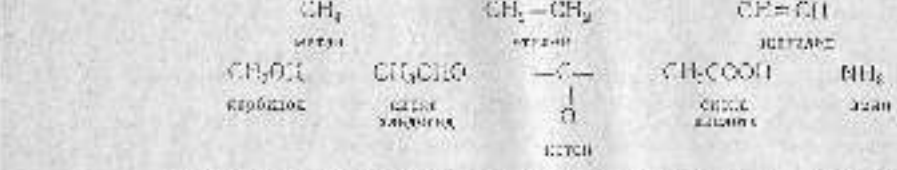
Ҳозирги вақтда бутун дунёдаги кимё лабораторияларида ягона ҳалқаро номенклатура йўқ. Энг рационал номенклатура ҳам. Женева ва «Беилштейн» турлари ҳам ҳалқа ҳали охиригача ишлаб чиқилмаган. ЮПАК ҳали ҳеч ишлаб номенклатурани ҳам тўлиқ этмаганда.

Кўпгина ҳозирги вақтда фойдаланилаётган номенклатуралар асосий хилларининг характеристикаси берилган.

Энг тўлиқ номенклатура бўлган Женева номенклатурасининг асослари муфассал баён қилинади, чунки бошқа бирор ишлаб системаларда ёки ш. номенклатурадаги ишлатилган усуллардан фойдаланилади.

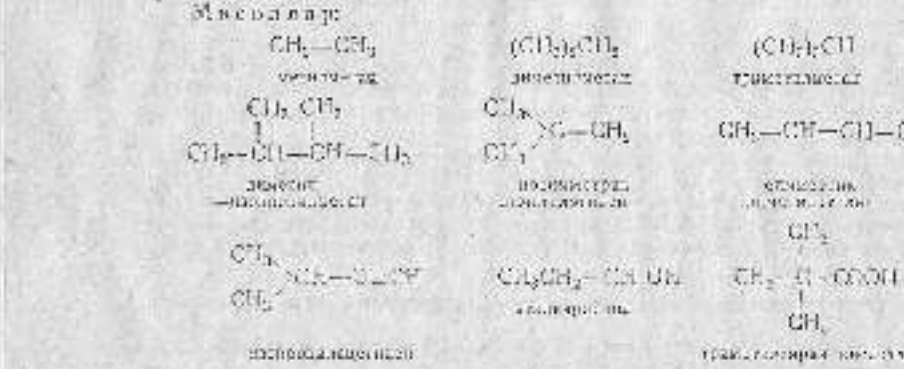
1. «РАЦИОНАЛ» НОМЕНКЛАТУРА

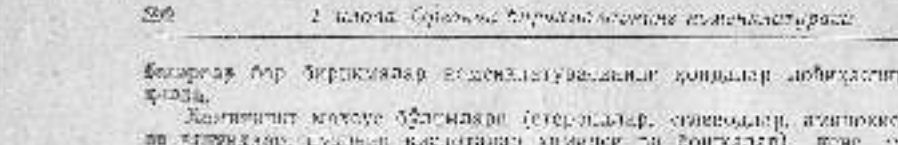
«Рационал» номенклатурада молекуланинг бирор ишлаб ҳалқасининг номи икки қисмдан иборат:



Ана шу ҳалқанинг номига радикал номи қўшилади, ҳосланган ёки асоси бўлади.

Мисоллар:





2. ЖЕНЕВА НОМЕНКЛАТУРАСИ

Халқаро Женева номенклатурасининг асослари Бенжамлена сўзлаб чиқилган сўзда баён этилган. Органик ва органик бирикмаларнинг илмий систематикаси билан улар боғланиш улар ажралишидир. Шунинг натижасида ихтиёрий номларни тавсиф этиш ҳам мумкин.

Баъзилар, ёшил ҳамма углерод атомлари ўзаро бевосита боғланган бирикмалар учун умумий номенклатура алоҳида ажратиб олинган. Бундай бирикмаларда фақат икки углеродлилар) функционал группалар (OH, NH_2...) бўлади.

Бундай бирикмаларни ясаш ва оддий схема билан тасвирлаш мумкин (602-сонга қаранг). Органик бирикманинг номи ўзак (асосий занжир) ва префикс ҳамда суффикслардан (функционал группа ва бошқа группалар) ташкил топган мураккаб сўз каби тузилади. Номнинг ҳар бир элементи муайянлай тўғри ўринни эгаллаш лозим. Схема бирикманинг асосан органик хусусиятларини етарли аниқлаштириш билан бирга бирикманинг кўринишини ҳосил қилади. Ушбу схемани ва ундан фойдаланиш қоидаларини тушуниб олган ўқувчи учун ҳеч қандай қийинчилик туғдирмайди. Ўзак ва ундан фойдаланиш қоидаларини ёдда сақлаб қолиш ҳамда номенклатурага оид маълумотларни қисқача баён қилиш керак.

Умумий принциплар

Женева номенклатурасига кўра бирикмаларни икки қўшимчаларга қараб тузилади:

1. Бирикма асосий скелетининг тузилиши.
2. Ҳамма ҳалқадаги группаларнинг характери ва сони (уларнинг «вазифаси» ёки «ролли» аталади)
3. Бошқа ҳарактерлар бир хил бўлганда ёки оддийлик қоидаси.

Органик бирикмалар асосий скелетининг тузилишига қараб қуйидагиларга бўлинади:

а) ҳалқали системалар;
б) халқасимон, ёпиқ занжирли системалар;
в) гетероциклик системалар.

Женева номенклатурасига кўра молекуланинг номи қуйидаги тартибда кўп томонлама қоидани асосида тузилади. Углерод атомларининг барча углеводородлар молекуласининг энг узун углерод занжири кўпинча бўлади. Ана шу углеводородлардаги водород атомларини ҳалқали ёки тармоқланган функционал группалар ва бошқа ўринбосарлар ҳосил ҳалқалари, бирикмаларнинг номини ҳосил қилиш мумкин. Ҳар бир функционал ёки функционал бўлмаган ўринбосарнинг ясаш, номи ва ўрни асосий занжир номидаги сифат ёки ўзакка асосан аниқланади.

Асосан бирикмаларнинг (углеводородлар, спиртлар, бирламчи аминлар ва бошқалар) номи, биринчи, бир нечта ёшил ёзилган бўлса, асосан бирикмаларнинг хлоридлар (ёшил), углеводородлар, ангидрид ва бошқалар) бир хили ёки бўлган ифодаланади. Номнинг мураккаблик даражаси ҳалқаларнинг ёпиқлиги тузилишига, мураккаблигига боғлиқ ҳолда ошиб боради.

Женева номенклатураси бўйича бирламчи аминлар учун, масалан, бирламчи углерод атомларининг қайси занжирни энг узун эканлигини белгилаб олиш лозим.

Асосий ҳалқа-ҳосил группалар углеводород радикалидан бошланади. Агар икки ёки ундан ортиқ бўлса, номерлаш углерод атоми кам бўлган

радикаллари деб аталади. Радикалнинг номи тегишли углерод атомига эга бўлган углеводород номидан тузилади, бунда -ан суффикси ва суффиксдан олдинги -а ҳарфи олиб ташланади. Агар радикал ароматик қўшбоғлар бўлса, яъни у бўлинганда углеводород бўлмасдан ҳосил бўлса, суффикс -ил ёки -ен ёки -ин билан тугайди (номини бўлса, суффикс танлаб ишлатилади, бошқа ҳолларда — -ил ҳарфидан бошлаб, -ил ёки -ен билан ўзгаради).

Радикалларнинг номи асосий занжир атомининг олинган валентлигини кўрсатувчи сон дефис билан бошланади.

Карралик боғлар -ен (қўшбоғ учун) ёки -ин (уч боғ учун) суффикслари билан белгиланади. Бу суффикслар тегишли тўйинган углеводород номидаги -ан қўшимчаси ўрнига қўшилади.

Қўшбоғлар мавжуд жойлашган номенклатура бошланади. Уч боғ мавжуд жойдаги қўшбоғдан олдин туради.

Кислород ёки олтингугуртли функционал группалар мавжуд жойлашган углерод ўзида тузилиш. Бу группалар ифодаловчи бошқалар суффикс ёки префикс ҳолида кўрсатилади.

Агар бизга бирикмада углерод атомларининг сони ўзаро тенг бўлган учун занжирлар ёки ундан кўп бўлса, энг мураккаб занжир, яъни тармоқлари ва ўринбосарлари кўп бўлган занжир танлаб олинади.

Асосий занжир танлаб олингандан сўнг, ушбу занжирдаги ўринбосарларнинг мавқеини қараб номерланиш йўналиши бошланғич аниқлаб олинади.

Ўринбосарлар углеводород радикаллари, функционал ва функционал бўлмаган группаларга бўлинади. Бошқача таъкидлаганда, шундай углерод-углерод боғлари (қўшбоғ, уч боғ) ҳам худди ўринбосарлар каби белгиланади.

Аллаги функционал группалар мавжуд жойлашган бошқача ўринни эгаллайди. Бу группаларни ифодаловчи белгилар углеводород радикали номининг олдига, асосан префикс тарзида қўйилади.

Кислородли ёки олтингугуртли функционал группалар
(лавсон ўсиб бориш тартибида жойлаштирилган)

Формула	Номи	Формула	Номи
—OH	-ол	—C(=O)OH	-ой кислота
—SH	тиол-		
>C=O	-он	—C(=O)SH	-тион кислота
>C=S	тион-	—C(=S)OH	-дитиоат кислота
—C(=O)H	-аль (-аль)	—C(=S)SH	-тритиоат кислота
—C(=S)H	тиаль (-тиаль)	—SO$_3$H	-сульфон кислота
		—SO$_2$H	сульфон кислота

* Молекуласида >C—H группа бор атомлар ҳақида. Функционал группа ҳисобланмайди, бунда А — кислород, олтингугурт, лекин ҳамма углерод эмас, атом ёки атомлар группасидир. Карбонил группа ҳам функционал группалар жумласига киради.

Функционал бўлмаган группалар лавсон ўсишида энг охирги ўринни эгаллайди. Улар бошланғич тузилишдаги ўринбосарлар бўлмасдан, ёки улар симметрик ҳолда жойлашган бўлганлиги, шунингдек функционал бўлмаган группаларни бошланғич функционал группаларни кўрсатувчи белгилар биринчи номинал олдига ёзилади.

Аллаги функционал группалар
(лавсон ўсиб бориш тартибида жойлаштирилган)

Формула	Номи
—NH$_2$	-амино
—NHOH	-гидроксиламино
—NH—NH$_2$	-гидразино
ва ҳоказо	

Функционал бўлмаган группалар
(лавсон ўсиб бориш тартибида жойлаштирилган)

Формула	Номи	Формула	Номи
—F	-фтор	—NO	-нитрозо
—Cl	-хлор	—NO$_2$	-нитро
—Br	-бром	—N$_3$	-азидо
—I	-йод		

Янгича номенклатурасининг асосий принципларини татбиқ этиш тартиби бошқа бир атоғлик ҳолда тавсифланиши; бунда, аввало, энг оддий органик бирикмалар — очиқ занжирли углерод атомларидан ташкил топган углеводородлар номенклатурасини ўрганишдан бошланади. Мураккаб таркибида турли ўринбосарлар бор органик бирикмаларнинг номларини тузиш қоидалари ва схемаларини баён этилади.

Карбоцикллик ва гетероциклик бирикмаларнинг номенклатурасини ҳозирги кўлланиш доирасида) бош, асосан бизларда ҳам асосан ациклик системалар учун белгиланган қоида ва принципларга асос қилинади.

Мураккаб бирикма номи элементларининг жойланиш тартиби 604-бетдаги схемада кўрсатилган.

Ациклик бирикмалар

Нормал тузилишли тўйинган углеводородлар (алканлар, парафинлар)

Схемалент биринчи қисми

1. Тўйинган углеводородларнинг номи -ан суффикси билан характерланади. Дастлабки тўрта углеводород асосан тарихий бўлиб, бошқача углеводородлардан бошлаб, углерод атомларининг миқдорини кўрсатувчи грекча сон углеводород номига ёпиб қўшиб олинади.

2. Углерод атомлари нормал занжирли углеводородлар қуйидагича аталади.

Формуласи	Номи	Формуласи	Номи
CH_4	Метан	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	Тетрадекан
CH_3CH_3	Этан	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	Пентадекан
$CH_3CH_2CH_3$	Пропан	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Гексадекан
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Бутан	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	Гептадекан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Пентан	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	Октадекан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Гексан	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	Нонадекан
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Гептан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	Эйкозан
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Октан	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$	Генэйкозан
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Нонан	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$	Докозан
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Декан	$CH_3(CH_2)_{21}CH_3$	Трикозан
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Ундекан	$CH_3(CH_2)_{22}CH_3$	Тетракозан
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Додекан	$CH_3(CH_2)_{23}CH_3$	Пентакозан
$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	Тридекан	$CH_3(CH_2)_{24}CH_3$	Гексакозан

Тармоқланган занжирли тўйинган углеводородлар (алканлар)

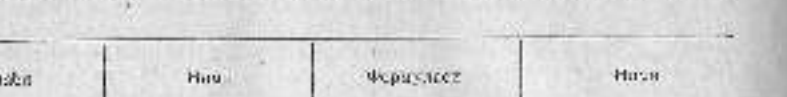
Систематик номланиш қисми

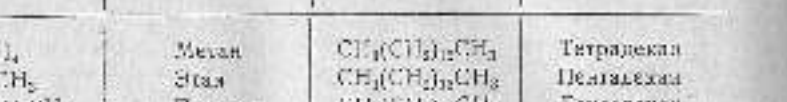
Изоалкилларнинг номи қуйидагича тузилади:
I. Асосий занжирнинг номи кўрсатилади.
II. Асосий занжир номидан олдин алкилнинг номи ёзилади.
III. Номнинг охирига ан қўшимчаси қўшилади.

II	I	III
алкилар	асосий занжир	ан қўшимчаси

1. Айни бирикманинг номига асосий занжирдаги углерод атомлари сонига мос келувчи углеводород номи илова қилиб (сўзнинг ўзагини) олинади. Кўпгина олимлар углерод атомларининг асосий занжирини деб ҳисоблашади:
а) энг узун занжир;
б) энг мураккаб занжир;
Агар углеводородда икки ёки бир неча бир хил ўринбосарли занжирлар бўлса, тармоқлар сони кўп бўлган занжир асос қилиб олинади.
4. Асосий занжир атомларини сўнг углерод атомларини номерлаб чиқиш лозим. Номерлаш занжирнинг қайси томонидан тармоқ яқин турган томонидан бошланади. Агар турли алканлар занжир учидан бир хил узоқликда жойлашган бўлса, номерлаш алканларнинг ўзларини ифодаловчи радикал (метил, этил, пропил) турига қараб бошланади.

Мисоллар:

1)  Номерлаш этил группаси яқин турган томондан бошланган.

2)  Номерлаш метил группаси яқин турган томондан бошланади.

Агар номерлашни бошлаш учун икки бўлдирган бир хил радикаллар занжир учидан бир хил масофада турган бўлса, улардан бир томонда бундай радикаллар жойлашганлиги кўп бўлса, номерлаш занжирнинг кўп тармоқланган томонидан бошланади.

Мисоллар:

3) 

4) 

5. Лекин занжир тармоқланиб, углерод атомлари комплексларидан ёғоч, молдагина эмас, спиртлар, альдегидлар, кислоталар ҳосил ҳам кўпгина янги хусусиятлар пайдо бўлади. Шунинг учун ҳам органик бирикмаларнинг ҳар бир синфини ўрганишни асосий занжирли углерод атомларига боғланган водород атомларининг бирортасини кўрсатувчи радикал қўшилади. Бу радикал бирикма номидаги ил ёки ан қўшимчаларини алмаштиради. Масалан, этил спирт, этил эфири радикалдан углерод атомларининг нечи ўринда боғланганлигини кўрсатиб ўтиш шарт эмас, чунки спиртларнинг асосий занжирига фақат битта углеводороднинг ўзини олиш мумкин.

Агар углеводородларда бир неча бир хил радикаллар бўлса, уларнинг миқдори радикаллар номининг олдига ёзилади; улар радикалларнинг биринчи ҳарфи олдига ўтказилади. Рақамлар кетма-кетлиги борган тартибда ҳар бир радикал номининг олдига ёзилади ва вергул билан ажратилади.

Масалан, юқорида келтирилган углеводородлар қуйидагича аталади:
1) 5-изопропил-3-этилоктан;
2) 5-метил-3-этилоктан;
3) 2, 2, 4- триметилпентан;
4) 2, 3, 5- триметилгексан.

Тўйинмаган углеводородлар (алкенлар, алкинлар)

Систематик номланиш қисми

6. Тўйинмаган углеводородларнинг номи қуйидаги схема бўйича тузилади:

II	I	III
алкилар	асосий занжир	-ен, -ин қўшимчалари

7. Номерлаш тўйинган углеводородлардагидек, асосий занжирдаги алкилдан бошланади. Алкиллар бўлмаса, номерлаш занжирнинг қаралиқ бор ҳами турган учидан бошланади. Ўч бор ва кўпбор занжир учларидан бараварлик бўлса, номерлаш занжирнинг уч бор ёки турган учидан бошланади.

8. Тўйинмаган углеводородларнинг асосий углерод атомлари сони тенг бўлган чизиқли тузилишли углеводород номидаги ан суффиксини (алканларда) ен (алкенлар учун) ва ин (алкинлар учун) суффикслари алмаштириш йўли билан ҳосил қилинади.

Ҳар бир қаралиқ боғланиш асосий занжирдаги ҳисоблаганда ўрин рақами билан белгиланади, бу рақам суффикслардан ёки дефис билан ажратиб кўрсатилади. Бу рақам қаралиқ бор билан бирикган углерод атомларидан бирининг номерига мос келади, шу билан бирга у қаралиқ бор бундаги номери кичик углерод атомини кўрсатади.

9. Молекуласида бир неча қаралиқ боғлар бор углеводород номининг охири кумулятив ҳўшимчалар бўлиб, унда қаралиқ боғларнинг сони ва характери кўрсатилади; асослар тартиби (частлаб — ен, кўпга — ин) номерлашга боғлиқ эмас.

Мисоллар:

1) $CH_2=CH-CH-CH-CH_3$
$\quad\quad\quad

7. Номерлаш тўйинган углеводородлардагидек, асосий занжирдаги алкилдан бошланади. Алкиллар бўлмаса, номерлаш занжирнинг хоҳлаган бир ёқидан учидан бошланади. Уч бог ва қўшбог занжир учларидан бараварузоқликда бўлса, номерлаш занжирнинг уч бог ёқин турган учидан бошланади.

8. Тўйинмаган углеводородларнинг номи углерод атомлари сони тенг бўлган тегишли тўйинган углеводород номидаги ан суффиксини (алкенларда) ен (алкенлар учун) ва ин (алкинлар учун) суффиксига алмаштириш йўли билан досил қилинади.

Хар бир карралн боғнинг асосий занжирдаги жойлашган ўрни рақами билан белгиланади, бу рақам суффиксдан кейин дефис билан ажратиб ёзилади. Бу рақам карралн боғ билан бириккан углерод атомларидан бирининг номерига мос келади, шу билан бирга у карралн боғ энглаги номери кичик углерод атомини кўрсатади.

9. Молекуласида бир нечта карралн боғлар бир углеводород занжирнинг ахари мураккаб қўшимчалар бўлиб, улар карралн боғларнинг сони ва характерн кўрсатилади, зонлаш тартиби (дастлаб — ен, сўнгра — ин) номерлашга боғлиқ эмас.

Мисоллар:

1) $CH_2=CH-CH-CH=CH_2$

CH_3

3-метилпентадиен-1,4

Номерлашни қайси томондан бошлашнинг фарқи йўқ.

2) $\overset{6}{C}H=\overset{5}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3$

CH_3

2-метилгексадиен-5

Номерлашда ён занжир эсга қилиб олинган

3) $\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H-\overset{5}{C}H_2$ (CH₃ ва CH₃)

Уч бог ва қўшбог занжир учларидан баравар узоқликда; номерлаш уч богдан бошланади.

3,3-диметилпентен-4-ин-1

Таркибида кислородли функционал группалар (спиртлар, альдегидлар, кетонлар, кислоталар) ва уларнинг алтингутуртли аналоглари бўлган бирикмалар

Схеманинг тўртинчи қисми

10. Асосий занжир ичирида кўрсатилган ҳаби аниқланади. Номерлаш дастлаб алкилларга, сўнгра қўшбоғларга қараб белгиланади. Бунлар бўлмаса ёки симметрик ҳолда жойлашган бўлса, нотерлаш кислородли функционалдан бошланади; бунда қуйидаги группалар асосий бўлади

а) занжирнинг барча учида ҳаби турган группа;

б) ушбу бўлимда келган кислород группа.

Группаларнинг заводга оксидланиш тартибининг ошиб бориши билан ҳисобланади, бунда алтингугурли функционал группа мавжуд кислородли функционал группадан юқори бўлади.

11. Бу группаларнинг ҳаси қўшимчалар билан белгиланади, қўшимчалар асосий занжир номидан кейин қаралик боғлар кўрсатилгач, ёзилади. Функционал группадаги углерод асосий занжирда ҳисобланади. Унинг номери тегишли функция номидан сўнг қўйилади. Олтингугуртли аналогларда бевосита олтингугурт атоми билан боғланган углерод атомининг номери кўрсатилади.

Кислород ёки олтингугуртли функционал группаларнинг белгиланиши ва уларнинг ҳолдекга қараб жойланиши 584- бетда келтирилган.

Мисоллар:

1) $CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ пропаналь

2) $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$ пентанон-3

3) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

3-метилбутан-1 кислота

12. Агар бирикма таркибида бир нечта функционал группа бўлса, улар навбатнинг ўсиб бориш тартибида белгиланади:

Мисоллар:

1) $\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (CH_3)

2-метилпентен-3,5-кислота

Номерлаш занжирнинг учига яқин турган радикал — мосилдан бошланади.

2) $\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ (CH_3, O, CH_3)

2,3-диметилгексанон-3 кислотанинг метил эфири

Нотерлаш $COOCH_3$ группа асосида бошланади.

3) $\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3$ (OH, O)

пентанол-4-он-2

Нотерлаш асосан группаларнинг навбатига қараб бошланади.

13. Агар кислородли функционалар ён занжирда (алкилларда) бўлса, уларнинг номи шу алкил группаларнинг номига қўшилади.

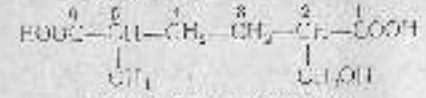
Мисоллар:

$-CH_2OH$ метилол $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ хетик кислота

$-CH_2-CH_2OH$ этилол $-CH_2C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ этилал (этаналь)

14. Номерланган бегилашган алкиллар бир хил радикалда бўлса, номерлаш кислородли функционалга эга бўлган алкилларда (мураккаб алкиллар) бошланади.

Мисоллар:



5-метил-4-оксогексан-1,6-диоат кислота

Номерлаш нумерланаётган гуруҳга яқинлаштирилади.

Азотли функционал группалар

Сувсизланиш бошланғич каноид

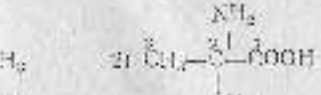
15. Бу бўлимнинг асосий хоссалари натрийларини бензолдаги эритмасига CO_2 бориш тажрибида 226-бетдаги жадвалда кўрсатилган. Спиртларни аминлар, уларни эса бошқа бўлган ҳалқалари бўлмаган бирикмаларга таққослаганда бу ўринбосарлар асосий хоссаларида анчагина фарқланишга олиб келади.

Бу ўринбосарларнинг номи радикалларнинг номидан сўнг ёзилади. Масалан, аминогруппа, кўпгина гидроксилланганлар, гидразин, гидразинларнинг ҳосилалари. Бошқа оддий ўринбосар турлари асосий занжирдаги углерод атомлари кўрсатилган рақам дефис билан ажратилган ҳолда ёзилади.

Мисоллар:



4-амино-3-гидразинопентан



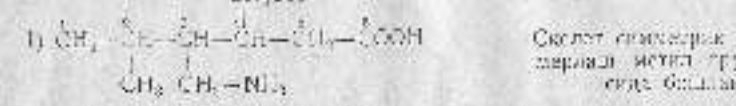
3-амино-2-метилпропан-1-кислота



4-аминобензолсульфокислота

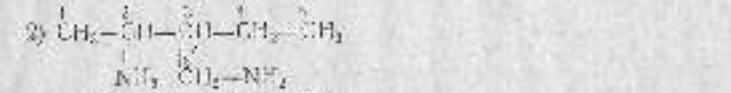
16. Агар оксогруппа ёки аминларга кўра, унинг энг қисқа занжирлар номининг олдига қўйилади. Бунда карбоксилли группа ёки занжирдаги углерод атомлари, асосан, кўрсатилади.

Мисоллар:



3-амино-2,3-диметил-1-метилциклопентилкислота

Скелет занжирдаги энг узун занжирли метил группа асосида белгиланади.



2,3-диаминопентан

Функционал бўлмаган ўринбосарлар

Сувсизланиш оловчи дуоксид

17. PCl_5 билан олинадиган функционал бўлмаган атомли ўринбосар кўрсатилади; уларни, тартибида галоген атомлари йўқ бўлиб, занжирнинг ўзоқ бирлиги тартибида жойлаштирилади.

Номерлашнинг бошланишига яқинлик умумлаган ҳар хилдаги ўринбосарлар эгалайди: иккинчи навбатда, учинчи, тўртинчи ва бошқа бўлмаганлар ўринбосарлар бўлмаганларнинг номерлари ҳисобга асосан бошланади.

18. Агар занжирнинг бошланғич функционал бўлмаган ўринбосарлар ҳосилалари белгиланса, номерлаш асосий занжирнинг учига яқин турган ўринбосардан бошланади. Ўринбосарлар бир хил хилдаги бўлса, номерлаш минимал катта ўринбосарлар бўлмаган.

Мисоллар:

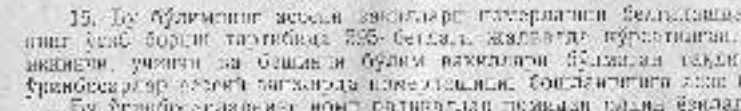
3-бромпропен

Номерлаш қарралик бор асосида бошланади.



1-хлор-1-пропин

Номерлаш занжирнинг учига яқин турган ўринбосар асосида бошланади.



4-хлор-3-(хлорметил)-2-(1-метилэтил)-1-метилциклопентан

Номерлаш мавжуд катта ўринбосар асосига белгиланади.

19. Оддийроқ бўлган ўринбосарларнинг номи билан ўринбосарлар номининг илдиз қисмида ёзилади. Бироқ билан алмашган энг катта асосий оқ ёки занжирда унинг ўринбосар турган углерод атомининг номерини кўрсатади. Спиртлар, оддийроқ бўлмаганлар ўринбосарлар номларини жойлашиш тартиби шу ўринбосарларнинг номерлашда белгиланиш тажрибага тескари бўлади.

Ундирган бир асосий занжир бирикмаларни ёзишда қўшимча қоидаларни кўриб чиқиш. Асосий занжирни танлаш учун қўш алмашинишдаги занжирни ва занжирнинг хусусиятини билан, асосий занжирни номерлаш тартиби эса ўринбосарларнинг молекулага киритилиш тартибини ёзишда ишлатилади.

Номерлаш тартибини белгилашда ўринбосарларнинг тегишли бўлмаларга кирувчи кетма-кет II—III, IV, V—VI тартибда ва ҳар бир бўлмадаги ўринбосарларнинг номери асосида белгиланади.

Ларинлик қатори энг кўп ишлатиладиган хусусий органик бирикмаларнинг номини тузиш охирида 602-бетда келтирилган.

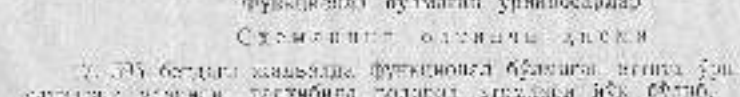
Карбоцикллик бирикмалар

Ларинлик бирикмалар ҳақидаги 61-жадвал ёки этилган қисмни номенклатурасига асосий эътибор ва ҳалқаларни карбоцикллик бирикмаларда ҳам ишлатиб келган. Фақат лекин фақат ҳалқаларнинг кўрсатиб ўтилган.

20. Моноцикллик тўйинган углеводородларнинг номи тегишли углерод атомларининг сони жиҳатидан тўйинган углеводородларнинг номи олдига циклоқ қўшимчасини қўшиш орқали ҳосил қилинади.

21. Ҳалқа билан боғланган карбоксил группа «карбон кислота» сўзидан сўнг ёзилади. Агар ион занжир узун ва шунингдек бўлса ҳосил қилган бирикмалар сифатида қаралади. Аммо шу билан ўринбосарлар каби тегишли алд ҳўшимча билан белгиланади (масалан, «карбоксилли», «оксоалкил» ва бошқалар).

Мисоллар:



циклопентен-3-он-2-карбон-1 кислота



2-циклогексилбутандиол-1,4-диоат

Асосий занжирда тутган тегишли ўринбосарлар

Асосий занжирда тутган тегишли ўринбосарлар
Ўринбосарнинг ўрнини аниқловчи сонлар шу ўринбосарнинг ўрнига қўшилади.
Ўринбосарлар ҳарфий тартибда ёзилади.
Асосий занжирни ташкил этувчи углерод атомлари сони
Ўринбосарлар
Асосий занжирда ўрни тегишли ўринбосарлар билан белгиланган
Ўринбосарнинг ўрнини аниқловчи сонлар шу ўринбосарнинг олд

9. Женева номенклатурасига асосий занжирни номерлаш, биринчи навбатда, углеводород радикалларидан бошланади. Агар радикаллар турли хилларга бўлса ва функционал группалардан катта ҳисобланади. ЮПАК нинг 1930, 1957 ва 1961 йилгарги номенклатурасида мустақил равишда бир ва функционал группаларнинг ўзаро боғланишига амал қилинган, бунда бир ва функционал группалар тақсимланган радикалларда катта деб ҳисобланади. Бу ҳол ҳар бир янги синф бирикмаларнинг бўлган муносабатни ўзгартиради, натижада олдинга ҳосилалар ўзларини бўлган номларини ёки ҳатто ўзгариб кетиши мумкин.

Углеводородлар

Тўйинган углеводородлар Женева номенклатураси асосида номланади (58-бетга қаранг). Радикаллар номларини ҳосилалари тўла ишлаб чиқилган.

Тўйинмаган углеводородларнинг асосий занжирини танлашда углерод атомлари эмас, балки қўшбоғлар энг кўп учрайдиган занжир танлаб олинади. Қолганларида тўйинган углеводородларнинг ҳосилаларига амал қилинади.

Йўлга:

$$CH_2=CH-C\equiv CH$$

C_4H_4

Бутадиин-1,3

Битта водород атомини тўртта валентлик ҳосил қилишда углеводород радикаллари ён суффикси орқали белгиланади, битта углерод атомини олиш учун эса асосий тўртбоғ олинганда — *илидин* суффикси, битта углерод атомини эса углеводород атоми тўлиқ олинганда — *илиден* суффикси қўшилади. Радикалнинг асосий занжиридаги атомларни номерлаш учинчилари валентлик атомидан бошланади. Бошланғич молекуладаги бир ҳил углерод атомидаги бир неча водород атоми турлий-туманлигича ҳосил бўлган радикаллар тегишли рақам қўйилган *диен, триен, диинлар* ёки суффикслар билан белгиланади. Тўйинган углеводородларнинг водород группалари ω, ω-дигидроксилар полиметиленлар деб аталади; тўйинмаган углеводородларнинг шундай радикаллари *этилен, этилен, ацетилен* ёки суффикслар билан белгиланади. Баъзи радикалларнинг тривиал номлари ҳам ишлатиш мумкин.

Мисоллар:

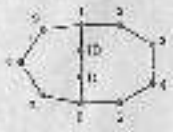
$CH_3-CH_2-CH_2-$	пропил
$CH_3-CH_2-CH<$	пропилидин
$CH_3-CH_2-C\equiv$	пропилидин
$CH_3-CH-CH_3$	1-метил-этил
$-CH_2-CH-CH_2-$	пропантриил-1,2,3
$-CH_2-CH_2-CH_2-$	триметилен
$-CH=CH-CH_2-$	пропенилен

Ациклик углеводородлар Байер системаси бўйича номланади. Углеводородларнинг систематик тузилиши қисқа ва кўпинча ёзиш белгиларини ва ишлатган атомлар сони кўрсатилади (циклополиэтилен, циклоуглерод ва бошқалар). Бу синфдаги бирикмаларни тривиал бирикмаларни номларини қўллаш усули қўлланилади.

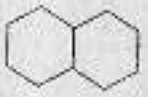
1. Структуравий ва қатламли ёзиш танлаб олинади ва унинг атомларни тузилиши аниқлаб бошлаб, аввал энг узун занжир (кўприкча) номланиб чиқилади.

2. Молекула ичида қўшбоғлар: а) сонлари сони; б) туташтан атомларни бирикиш турини кўрсатилиши (атомлар сони); в) сонлари атомлар сони кўрсатилади. Қўшбоғлар ва карралик боғлар учини қоидаларга асосан белгиланади.

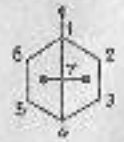
Мисоллар:



бицикло [4.3.0] ундекан



бицикло [4.4.0] декан



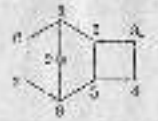
1,2,7-тримитабицикло [3.2.] гептан



2,6-тримитабицикло [3.1.1] гептанон-4

3. Традиклик углеводородлар ичида тўртлиги (энг қисқа) кўпинчада шу кўприкча бошлаб ундан атомларнинг тартиру юқори тизими (кўприкча) билан кўрсатилади.

Мисоллар:



трицикло [3.2.1.0] октан

Циклолар ва спиролар номенклатурасида махсус қоидаларга бўйсунади.

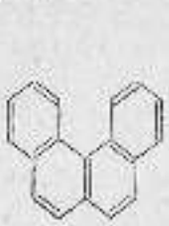
Ароматик углеводородлар учун махсус қоидалар асосий структуралар ичида олинган (616-бетга қаранг); уларнинг номланиши, Паттерсон системасида фойдаланиб, мураккаб структураларнинг номлари тузилади.

Паттерсон системасига биноан структурани номерлаш учун уч хил тизим текширилади:

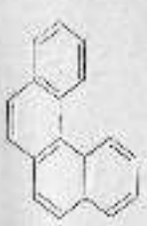
а) ҳалқаларнинг энг узун катени қатнашган ҳолда олинади;

б) ҳалқаларнинг кўпчилиги иккита ва ундан, иккита ёки ундан бўлган ҳолда олинади.

Мисол:



нотўғри



нотўғри



тўғри

Сўнгра юқоридаги «бўш» бурчакдан бошлаб, саат стрелкаси бўйича структуранинг тугунда турилган атомлари номерланади. Тугундаги атомлар ўзидан олдинги атом номерига алфавит тартибида латин ҳарфларини кўшиш йўли билан белгиланади.

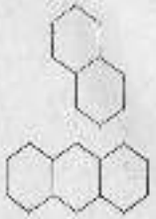
Структурани Паттерсон системаси бўйича номлаш учун:

1) структуранинг номи тузиладиган фрагментлар (ҳалқалар) ажратилади.

Масалан:

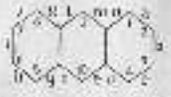


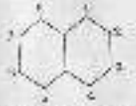
нафталин



антрацен

2) ҳар бир ҳалқа ўзининг ҳолатига биноан номерланади, шу билан бирга асосий ҳисобланган ҳалқа қисманг ҳалқаларнинг латин алфавитидаги ҳарфлар билан: 1—2 ҳалқа *a* ҳарфи билан, 2—3 ҳалқа *b* билан белгиланади ва ҳоказо:

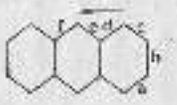




3) ҳалқалар бирикиш жойларининг «координаталарини» аниқланади, бунда бирикиш жойида иккита ҳалқанинг атомлари бир хил ўзгаришда ҳисобланиши назарда тутилади:



2,2₁-нафталин



бе-антрацен

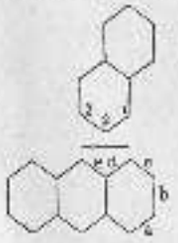
4) ҳалқа ҳосининг номини аниқлаштириб олиб ҳолларнинг номи ҳосил қилинади, бирикиш жойларининг «координаталари» ҳосилар номининг ўртасида қавс ичида кўрсатилади:

нафт [1',1—*ef*] антрацен

«Бирикиш координаталарининг» шифрини салгина бошқача бўлиши ҳам структуранинг тўғрилигини кўрсатади.

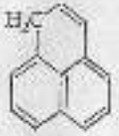
Масалан, аввалги ҳолдаги шифрлаш рақамлар тартиби билан фарқланувчи нафт [1,2,3]антрацен номи бутунлай бошқа структурага тўғри келади:



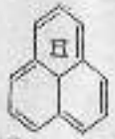


Агар структура тўла «ароматик» бўлмаса, яъни унда—CH= гуруҳ ўрнида —CH_2—гуруҳ ёки C=C< гуруҳ ўрнида —CH< гуруҳ бўлса, бундай «ортиқча» водороднинг ҳолати ҳалқа номининг олдида турган ва катта H ҳарфи билан кўрсатилади:

Масалан:

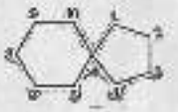


1H-бензо [*cd*] нафталин

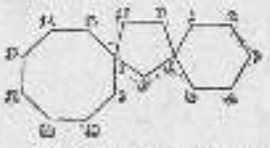


2H-бензо [*cd*] нафталин

Содда спиран структуралар Остер усули билан номланган, бунда пўпрачкалар узунлиги қавс ичида рақамлар билан кўрсатилади. Масалан:

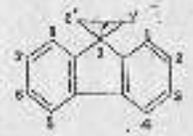


спиро [4.5] декан



дispиро [5.1.7.3] гептадекан

Мураккаб спиран структуралар уларнинг ҳосил қилувчи ҳалқаларга ажратиб номланади. Бунда *да* Сар ҳисобланиб бирикиш атомининг номерк ҳаво ичида кўрсатилади:



3гуорен-сігьо [5,1'] дистиролан

Асосий гетероцикллик структуралар учун ЮПАК номенклатурасига тегишли номларга фойдаланилади (318-бетдаги жадвалга қаранг).

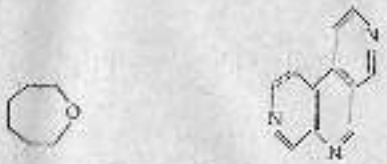
Гетероцикллик структураларнинг умумий номенклатураси сифатида «а» системадан фойдаланилади.

Бу системада ҳар қандай гетероцикллик номни шакл ҳосил қилган келган карбоцикл ва гетероатома дескрипторидан ҳамда кўрсаткичи олд қўшимчадан ҳосил қилиб ҳосил қилинади:

О—окса	Р—фосфа
S—тиа	Si—сила
N—аза	B—бора

Олд қўшимчадаги унли ҳарфлар олинда «а» ҳарфи ташлаб қолдирилади.

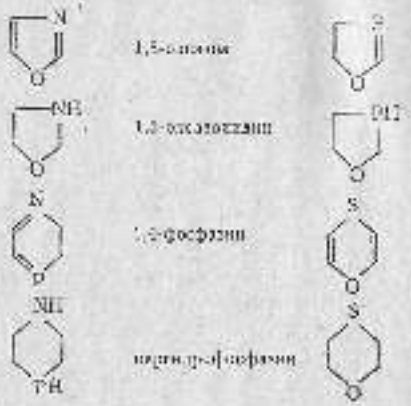
Мисоллар:



оксациклогептан 2,3,9-триоксатрицикл

Бир халқали гетероцикллар учун мураккаб номенклатура кенг қўлланилади, унда гетероатомлар «а»-системага бўйича префикслар билан, халқанинг ўлчами ва тўйинганлик даражаси — суффикслар билан белгиланади. Беш аъзоли халқалар ол, олти аъзоли халқалар — ин суффикси билан белгиланади. Азотли тўйинган ҳосилалар ми ва идин суффикслари билан белгиланади, бошқа халқаларнинг тўйинганлигини ан суффикси билан кўрсатилади.

Масалан:



1,3-оксазин — оксафосфа

1,3-оксазолидин — оксафосфолан

1,3-фосфазин — тиатин

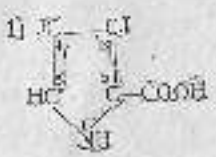
пиперидофосфин — силтан

Кўпгина, гетероцикллик системаларни аташда учун тўйинмаган энергия нома олдин бирлари гетеродбо ва перехода тўлиқ гидрогенланишни кўрсатадиг қўшимча қўшилади.

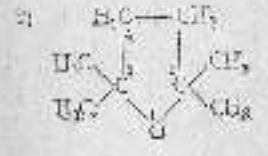
Мураккаб тегиш гетероцикллик структураларнинг номлари тутган кар бирликлик структураларни номлашдаги қоидалар асосида ҳосил қилинади.

Турли гетероцикллик бирикмаларнинг номлари алфавитлик бирлашма номларга ўхшаш тезлашди. Моноциклик системаларда номерлаш гетероатомдан конденсацияланган системаларда тутгидаги атомларни бирдан. ядро сурган атомдан бошланади, бунда гетероатомга энг кичик номер тўғри келиши лозим.

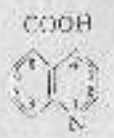
Мисоллар:



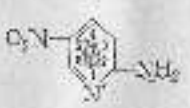
1) 3,4-дибромтетрагидрофуран-2-карбон кислота



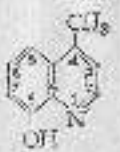
2) 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран



3) циклогексанкарбон-4 кислота



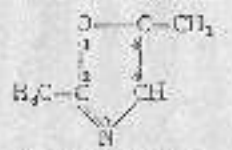
4) 2-нитро-4-аминоанилин



5) 8-хлор-4-нитрохинолин

Иккита гетероатомли бирикмаларда водороддан ташқари энг кичик номерни гетероатомдан бошлаймиз. Гетероатомлар номини алфавитдан қуйидаги тартибда: O, S, N ва сўнгра бошқа элементлар латин алифбоси бўйича жойлашган. Нитрилларда ҳамдан ажратдан ҳалқа гетероатомига тегиш водороддан, бунда энг қисқа йўл танлаб олинади.

Мисол:



2,5-диметилоксазол

Тармоқланган характеристика группа* бор бирикмалар номенклатурасининг қоидалари ҳақида қўлланилмаган, аммо номенклатура бу соҳанинг тараққиётидаги ҳозирги ҳолда белгиланган.

* Бу термин ҳамма умумлашган функционал ва функционал бўлмаган ўринбосарларни ўз ичига олади.

1) Характеристик группалар молекуланинг катъий тартиби белгиланади.
2) Асосий занжир учун унга кирган ва ундан кейин келадиган характеристик группалардан энг кўп хирадаган занжир танланади.
3) Суффикслар билан фақат карралик белгилар ва унгача юкори характеристик группа белгиланади; қолган группалар префикслар билан белгиланади. Шунга асосан ҳар бир группанинг суффикс ва префикс сифатида ишлатилишини акс этирувчи белгиси бўлади. Қуйидаги жадвалда энг муҳим мисоллар келтирилган.

ЮПАК номенклатурасида айрим функция ва группаларнинг белгиланиши

Функционал группа	Префикс	Суффикс
$[C]—OH$	гидрокси-(оксн-)	-ол
$[C]=O$	оксо-(кето-)	-он
$[C]<^{O}_{H}$	оксо-(альдо-)	-аль
$—CHO$	формил	карбальдегид
$[C]<^{O}_{OH}$		он кислота
$—COOH$	карбокси-	-карбон кислота
$RO—$	алкокси-	—
$—SH$	тиоль-меркапто-	-тиол
$[C]<^{S}_{H}$	тиоксо-	-тиаль
$[C]=S$	тиоксо-	-тион
$RS—$	алкилтио-	—
$—SO_3H$	сульфо-	-сульфон кислота
$—COOR$	алкилоксикарбонил-	-алкилкарбоксилат
$—CN$	циано-	-карбонитрил
$\equiv N$	нитрило-	-нитрил
$—NH_2$	амино-	-амин

Молекуладаги бир ёки группаларнинг қолганини ифодаловчи сўзлар турли мамлакатларда турлича жойлаштирилади. Масалан, АҚШ ва ҳамма рақамларни ёзишда белгини олдида, қарашли бир қолгани эса охирида ёзиш олдида кўрсатиш қабул қилинган; Францияда рақамлар тире билан, суффикслардан олдин қўйилади; немис адабиётида рақамлар префикслардан олдин ва суффикслардан кейин ёзилади.

Мисол:

$$CH_2—CH—C—CH_2OH$$
$$\quad\quad\quad\quad CH—CH_2$$

Америка адабиётида	2-этил-2-бутен-1-ол
Франция »	этил-2-бут-2-ен-1-ол
Немис »	2-этилбутен-2-ол-1
Женева номенклатурасида	3-метилциклопентен-2

4. СИСТЕМАТИК НОМЕНКЛАТУРА ПРИНЦИПЛАРИ

Фақат мукаммал систематик номенклатурагина халқаро умумий расмий тили бўла олади.

Бундай номенклатура қатида қуйидаги тўрт талабни қондириши лозим:

1. Шундай аниқ қоидалар бўлиши керакки, улар ёрдамида ҳар бир органик бирикманинг систематик номини, аксинча қараб эса формуласини тузиш мумкин бўлсин. Бундай ном тузилиш формуласига мос келиши, яъни ҳар бир формулага битта систематик ном, битта номга эса битта формула тўғри келиши лозим.

2. Органик бирикмаларнинг систематик номи бирикмаларнинг илмий классификациясини, бошқача қилиб айтганда, уларнинг тузилиш назариясига асосланган классификациясини акс эттириши керак.

3. Номенклатура бўлаги умумий қоидаларга асосланиши, бунда ҳар бир қоида ўзидан олдинги қабул қилинган қоидаларга қарама қарши бўлмаслиги керак.

4. Ном тил хусусиятларига мослаб тузилиши керак.

Систематик номенклатура Бейльштейн справочнигида мукаммал ишлаб чиқилган ва органик бирикмаларнинг умумий қабул қилинган классификациясига асосланиши лозим. Бу классификация углеводород скелетининг ёки молекула гетероциклик ҳалқасининг тузилишига асосланган.

Таркибида углерод, водород, кўп миқдорда кремний, бор ёки бошқа элементлар бўлмаган гетероциклик ва гетерозанжирли бирикмалар систематик номенклатурада ана шу элементларнинг ҳосиласи деб қаралиши керак.

Систематик номенклатура Женева номенклатураси ҳамда ёқин келади. Қуйида ҳамда янги ва мукаммал номенклатураларнинг негизлари баён қилинади*.

Бу система конвенциялаштирилмаган. У ҳозирги систематик номенклатура пратиш ва татбиқ этиш мумкинлиги ҳамда унинг афзалликларини намойиш этиш бир қийматлилик, мантиқий қоидаларнинг ҳаққоний ва қисқалигини кўрсатиш учун ларалликка киритилди.

Углеводородлар

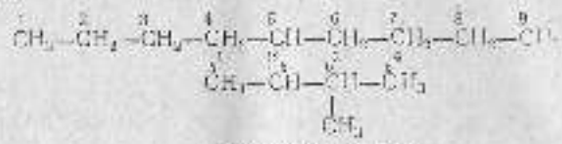
Тўйинган углеводородлар асосан Женева номенклатурасига ўхшаш номланади. Фақат нумерациянинг қандай бошланиш ва радикалларнинг номланиш фарқ бор.

Асосий занжирдаги углерод атомларини нумерлаш мақсад юқори ўринбосар яқин турган томондан бошланади.

$$\overset{6}{CH_3}—\overset{5}{CH}—\overset{4}{CH_2}\quad\overset{3}{CH}\quad\overset{2}{CH_2}—\overset{1}{CH_3}$$
$$\quad\quad\quad\quad

Асосий занжир билан боғланган радикал шохланган углеводород деб аталган ҳолда номланади ва асосий углеводороднинг асосий занжири унакет нодаги ўринбосар деб ҳисобланади. Радикал атомларининг кетма-кет номерлари асосий углеводороддаги шу радикал бирикган «ролерлар» атом номери устига модел ҳолида жойлаштирилади.

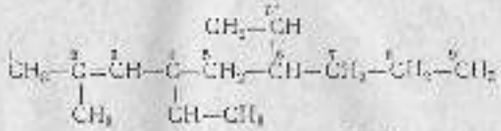
Мисол:



5-(3-метилбутил)-7-нонен

Тўйинмаган углеводородлар тўйинган углеводородлар каби номланади, қаррали боғларнинг ҳолати асосий занжирда суффикс билан белгиланади, бунда боғлар сони ва атомлар номери кўрсатилади.

Мисол:

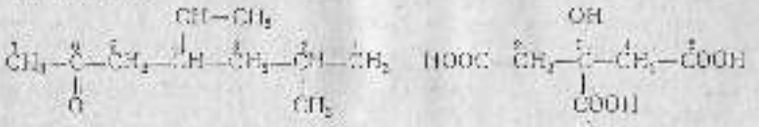


2-метил-4-(3-пропилиденил)-2,5-

Таркибида характеристик ўринбосарлар (функционал ва функционал бўлмаган ўринбосарлар) бор органик бирикмаларнинг номлари умумий қоидалар бўйича суффикс ва префикслар қўшиб тузилади. Бирикманинг функционал характердаги ўзгаришни углерод скелетига асосан белгиланган асосий занжирни танлаш ва номерлаш тартибини ўзгартира олмайди.

Кислотали функционал белгилаш учун *-ой* суффиксидан фойдаланилади.

Мисоллар:



2-метил-4-оксопентан кислота-4-ол-1

2-метилпентан-2-ол-1,3,5-

Циклик структуралар

Циклик бирикмаларнинг номлаш қоидалари кўрсатилади:

1. Циклик структурадаги атомлар сони.

2. Циклнар сони (структурадаги тўла бутунлар, яъни молекуладаги ҳалқаларни ажратувчилар нечта бўлса, структурада шуна яқин бўлади).

3. Атомларнинг бирикиш тартиби (халқа номерлаш қисқа номер томонга улаштаги боғларнинг хусусияти (ароматик, бог одам, алмашинувчи қолдиқлар ҳамда хусусий ҳолат суффикси билан белгиланади).

4. Гетероатомлар «а» системаси бўйича кўрсатилади.

Бу системада асосий парча (циклик структурадаги атомларни номерлаш қоидасидир.

циклик структураларни ҳалқа ... ларга 4 синфга бўлинади:

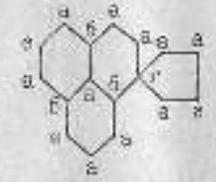
а синфи — тугунда тармоқланган ... лар;

б синфи — икки туташ ҳалқа ... тегишли тугунлар атомлар;

в синфи — учта туташ ҳалқа ... тегишли тугунлар атомлар;

г синфи — тармоқланган тўрт ... ланган ... тегишли сиқилган атомлар ва тугунлар атомлар. Синфларнинг кетма-кет қўшилиши: а>б>в>г.

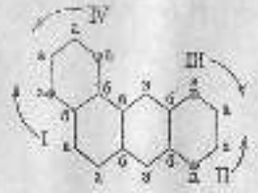
Мисол:



Таркибида юқори синф атомларининг энг кўп бўладиган энг узун ёпиқ занжир асосий контур циклик структуранинг муҳим характеристикаси ҳисобланади.

Атомларни номерлаш асосий контурлари энг юқори синф атомидан (одатда а дан) бошланади. Номерлашнинг бошланиши бу тўпламнинг шундай танлаб олинадики, унда юқори синф атомларининг энг кўп кетма-кет номерланиши (халқанинг периферия). Бир неча изоконият бўлганда номерлаш шундай бошланадики, бунда атомлар номерлари тартибида халқанинг бўйича кетма-кет қатор ҳосил бўлиши.

Мисол:



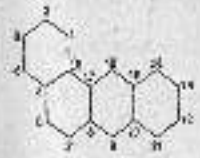
Бу ҳисобда циклик карбонда номерланишнинг 4 йўналиши бор, унда ҳар бир ҳолда в синфнинг 4 атоми кетма-кет келади. Лекин бу йўналишлардан биттаси қулайдир.

Атомлар

Ўринлар	1	2	3	4	5	6	7	8
I	а	а	а	а	б	б	.	.
II	а	а	а	а	б	а	б	б
III	а	а	а	а	б	а	б	а
IV	а	а	а	а	б	а	а	.

II йўналиш. Мўналиндан қуйидаги (6-а атом);
III йўналиш. II йўналишдан кейинги (9-а атом);
IV йўналиш. бошқа конденсирланган халқа (6 ва 7-атомлар— кетма-кет энолга ўт).

а) Шундай қилиб, структура пўлатнинг номенклатурасини қўрсатади.



Структурада 18 атомдан иборат бўлган 4 халқа бор. Халқа атомлари асосий контурга киради. 18—5, 17—6, 15—10 атомлар конденсирланган тартибда ёки ферро бошқача бирикади.

Структуранинг систематик номи бундай бўлади:

тетрацикло [18—5, 17—6; 15—10] октадекан

Циклик структураларни ёзишда ва номерлашда ҳам бир неча хилда ҳаракатлар:



трицикло [7.4.0.0³,⁷] тридекан

Асосий контурда 12 атом бор, 13(8,4) 13-атом ва 8 ва 4-атомлар билан боғланганини кўрсатади.



трицикло [5.3.0.0²,⁶] декан

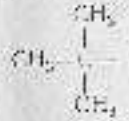
16-атом олдидаги «Х» белгиси бу атом 9-атом билан боғланмаганлигини кўрсатади.

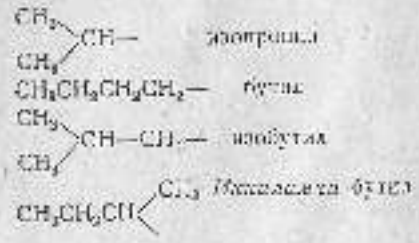
II ИЛОВА.

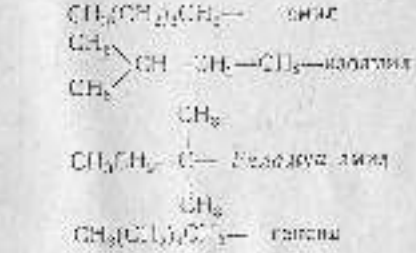
КЎП УЧРАЙДИГАН РАДИКАЛЛАР ВА ЦИКЛИК СТРУКТУРАЛАРНИНГ НОМЛАРИ

Тўйинган углеводородларнинг бир валентли радикаллари

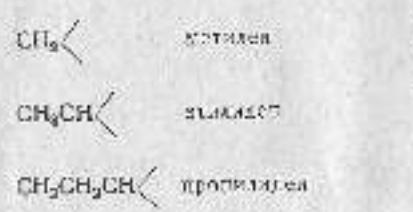
CH_3- этил
CH_3CH_2- этил
$CH_3CH_2CH_2-$ пропил

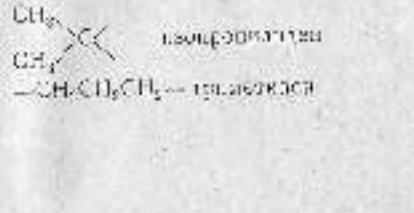

неопентил бутил


изопропил
бутил
изобутил
втор-бутил

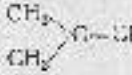

амил
изоамил
неопентил амил
гексил

Тўйинган углеводородларнинг икки валентли радикаллари

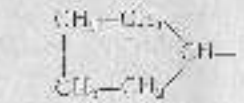

метилен
этилиден
пропилиден

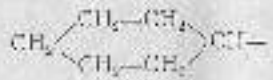

изопропилиден
триметилен

Тўйинмаган углеводородларнинг радикаллари

$CH_2=CH-$ винил (этенил)
$CH\equiv C-$ этинилен (этинил)
$CH_3-CH=CH-$ пропенил
$CH_2=CH-CH_2-$ аллил
$CH_2=C(CH_3)-$ изопропенил
$CH_2=C<$ винилиден
$CH\equiv C-CH_2-$ пропаргил
$CH_2=CH-CH_2-CH-$ бутенил
$CH_3-CH=CH-CH_2-$ кротил

изокротил
$-CH=CH-$ винилен

Алицик углеводородларнинг радикаллари


циклопентил


циклогексил

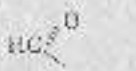
Ароматик углеводородларнинг радикаллари

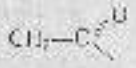
C_6H_5-	фенил	$CH_3-C_6H_4-$	толил (*o*-, *м*-, *п*-)
$C_6H_4<$	фенилен (*o*-, *м*-, *п*-)	$CH_3-C_6H_3<$	толуилен
$C_6H_5-CH_2-$	бензил-	$C_{10}H_7-$	нафтил (α- ва β-)
$C_6H_5-CH<$	бензилидин (бензаль)	$C_6H_5-CH=CH-$	стирил

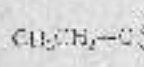
Спиртларнинг радикаллари

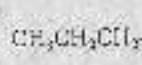
CH_3O-	метокси	C_3H_7O-	пропокси
C_2H_5O-	этокси	C_4H_9O-	бутокси

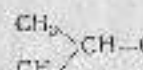
Кислоталарнинг радикаллари

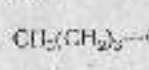

форминил

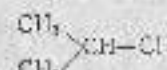

ацетил

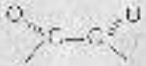

пропионил

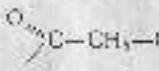

бутирил

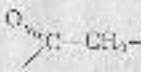

изобутирил

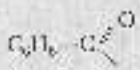

валерил

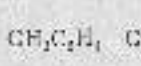

изовалерил

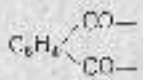

оксалил


малонил

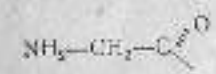

сукцинил

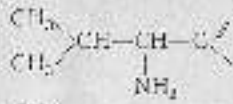

бензоил

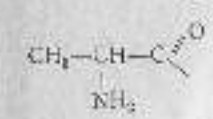

толуил (*o*-, *м*-, *п*-)

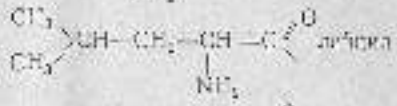

фталил

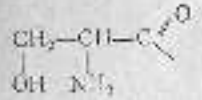
Аминокислоталарнинг радикаллари

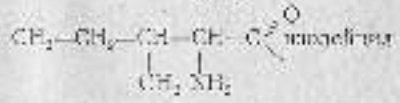

глицил


валил


аланил

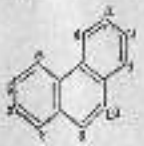

лейцил

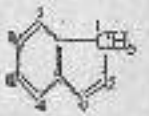

серил

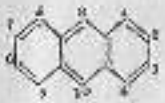

изолейцил

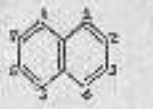
Конденсацияланган юҳори карбоцикллик структуралар

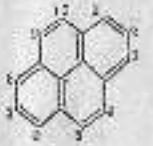

пентален

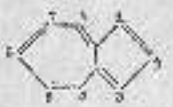

фенантрен*

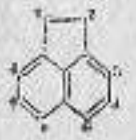

инден

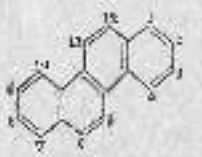

антрацен*

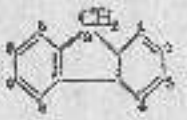

нафталин

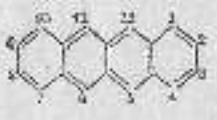

пирен


азулен


аценафтилен


трифен

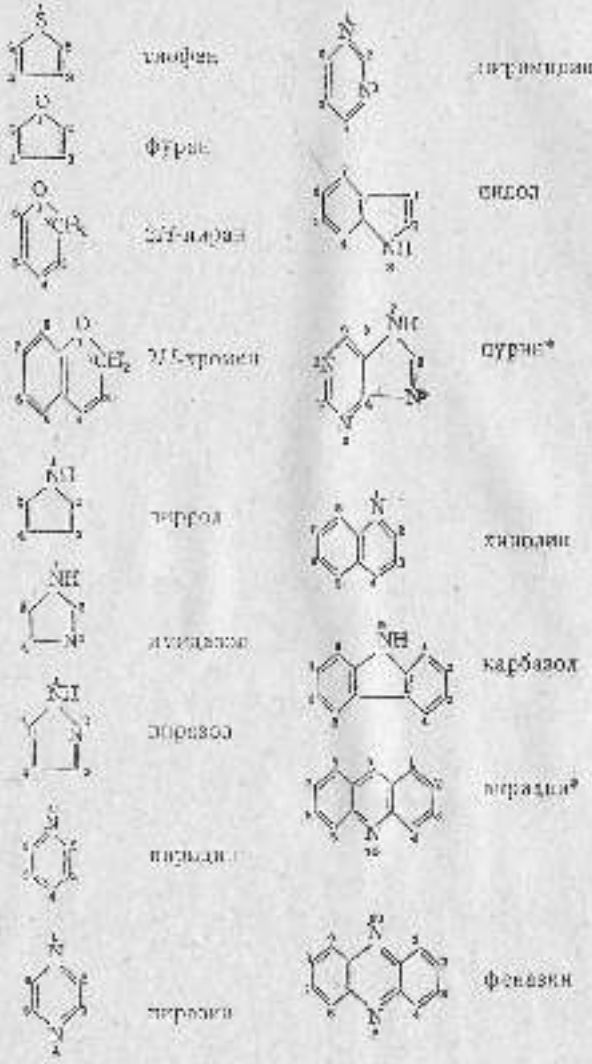

флуорен


нафтацен

---

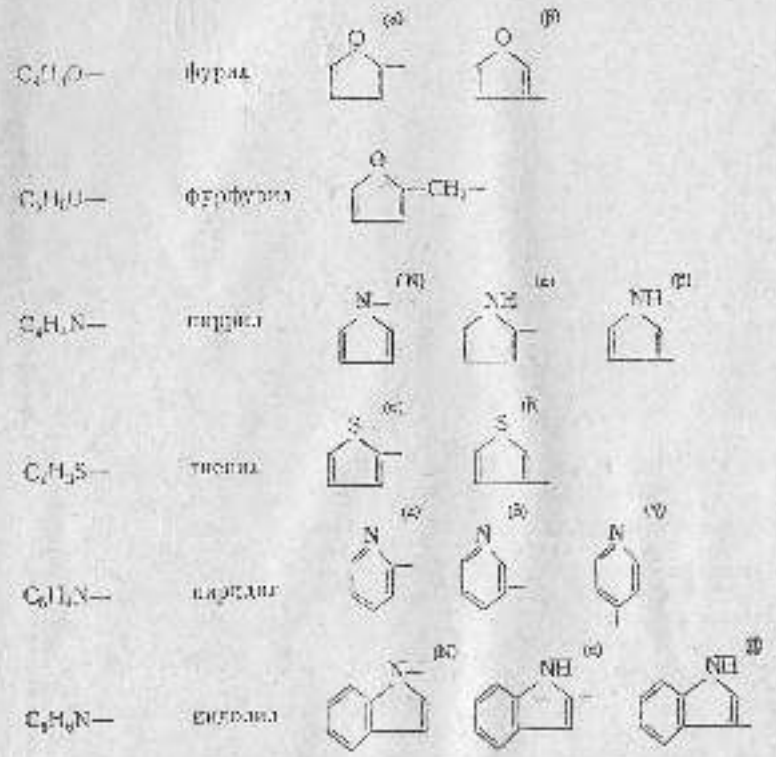
* Аллотар ҳолларда ҳалқаларни тартиблаш традицион усулда кўрсатилган.

Мустақил гетероциклик структуралар



* Атомлар номидан келиб чиққан радикалларни тривиал усулда номланган.

Гетероциклик бирикмаларнинг радикаллари



МУНДАРИЖА

Сўз боши 3
Кириш 5
I. Органик химия 11
1. Органик химия фани ва унинг ўзига хос хусусиятлари . . 11
2. Органик химия ва органик синтез саноати 18
II. Органик моддалар билан ишлаш 20
3. Органик моддаларни ажратиб олиш ва тозалаш 20
4. Органик моддаларни анализ қилиш 24
5. Органик моддаларнинг таркиби. Сифат анализи . . . 28
6. Миқдорий анализ 29
7. Энг оддий формула тузиш . 31
8. Молекулар оғирликни аниқлаш 32
III. Органик кимёнинг назарияси 39
9. Радикаллар ҳамда гуруҳлар назарияси 42
10. Бутлеровнинг анализнинг тузилиш назарияси 47
11. Органик бирикмаларнинг классификацияси 52

Биринчи қисм. **Углерод атомларининг очиқ занжир ҳосил қилувчи бирикмалари**

I боб. Углеводородлар 55
12. Тўйинган углеводородлар. Уларнинг гомологик қатори . . 55
13. Углеводород радикаллари (алкиллар) 58
14. Тўйинган углеводородларнинг изомерияси 59
15. Тўйинган углеводородларнинг табиатда учраши ва олиниши 60
16. Тўйинган углеводородларнинг физик хоссалари . . . 62
17. Тўйинган углеводородларнинг кимёвий хоссалари . . . 62
18. Метан 67
19. Алканларнинг реактивларининг умумий белгилари . . . 73
20. Органик бирикмаларнинг ўзаро боғланишларининг классификацияси 76
21. Органик бирикмалар тузилишининг электрон схемаси . 80
22. Алкил номенклатураси . . . 82
Нефть ва табиий газлар . . . 84
23. Нефтнинг таркиби ва унинг табиатда учраши 84
24. Нефтни саноат бўйича қайта ишлаш 85
25. Нефтни қайта ишлаш маҳсулотларини ва уларнинг тўпланишини 86
26. Суюқ суюқ сўқаси 88
27. Табиий газлар. Асфальтлар 89
Тўйинмаган углеводородлар . . 90
Бир қўш боғли углеводородлар. Алкенлар (олефинлар) . . . 91
28. Қутбсиз 91
29. Олефинларнинг номенклатураси 93
30. Олефинларнинг олишда усуллари ва усуллари 94
31. Олефинларнинг физик ва кимёвий хоссалари 95
32. Спиртнинг кўрсаткичи. Молекулар рефрактси 97
33. Этилен 99
34. Изобутилен 99
Уч боғли углеводородлар (алкинлар) 99
35. Ацетилен углеводородларнинг учрашиши ва олиниши . . 99
36. Ацетилен углеводородларнинг хоссалари 101
37. Ацетилен 101
Иккита ўзаро боғли углеводородлар. Каучук 103
38. Иккита қўш боғли углеводородларнинг тузилиши ва хоссалари 103
39. Каучук ва унинг хоссалари 106
40. Каучукларнинг тузилиши ва олиниши 108

II боб. Углеводородларнинг галоидли бирикмалари . 86
41. Галоид алкиллар. Уларнинг изомерияси ва олиниши . . 86
42. Галоидли алкилларнинг хоссалари 94
43. Тўйинган углеводородларнинг ўрин олиш галоидли хосилалари 97
44. Тўйинган углеводородларнинг спиртсизланиш хосилалари 98
45. Тўйинган углеводородларнинг фтори хосилалари 99
46. Тўйинмаган углеводородларнинг галоидли хосилалари . 100
47. Юқори молекулар бирикмалар. Пластмассалар 101

III боб. Элемент-органик бирикмалар 108
48. Элемент-органик бирикмалар ва уларнинг аҳамияти . . 108
49. Рух органик бирикмалари . . 108
50. Магний-органик бирикмалар 109
51. Алюминий-органик бирикмалар 109
52. Кремний-органик бирикмалар 110
53. Фосфор-органик ва симоб органик бирикмалар 112

IV боб. Спиртлар ва уларнинг хосилалари 113
Бир атомли тўйинган спиртлар 116
54. Спиртларнинг тузилиши . . 116
55. Спиртларнинг гомологияси ва изомерияси 116
56. Бирламчи спиртларнинг олиниш усуллари 119
57. Спиртларнинг физик хусусиятлари 121
58. Спиртларнинг кимёвий хоссалари 123
59. Спиртларнинг зичлиги ҳақида. Метил спирт (метанол) 126
60. Этил спирт (этанол) 130
61. Пропил, бутилли ва ҳ.к. спиртлар 137
62. Органик бирикмаларнинг оғир фаоллиги 137
63. Спиртларнинг назарияси . . 139
64. Оддий эфирларнинг (ёки спиртларнинг) электрон тузилиши 141
Тўйинмаган эфирлар 148
65. Аллил спирт 148
66. Эпоксид спирт ва унинг доналарининг полимерлари эпоксид смолалари ва синтетик пластмассалар 150
Кўп атомли спиртлар 151
Икки атомли спиртлар ёки гликоллар 151
67. Гликолларнинг тузилиши, изомерияси ва гомологлари 151
68. Гликолларнинг физик ва кимёвий хоссалари 152
Уч атомли спиртлар ёки глицеринлар 156
69. Глицерин 156
70. Кўп атомли спиртлар . . . 159
Эфирлар 159
Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари 159
71. Анорганик кислота мураккаб эфирларининг олиниши ва хоссалари 159
72. Нитроглицерин 159
73. Органик кислота эфирлари 159
Оддий эфирлар 160
74. Оддий эфирларнинг тузилиши ва олиниши 160
75. Оддий спиртларнинг хоссалари 161
76. Этил эфир 162
77. Органик пероксид бирикмалар 163

V боб. Меркаптанлар, тиоэфирлар 164
78. Меркаптанлар 164
79. Сульфокислоталар 165
80. Тиоэфирлар 165

VI боб. Альдегидлар ва кетонлар 166
81. Тузилиши, изомерияси ва номенклатураси 166
82. Альдегидларнинг олиниши ва бошқа хоссалари 168
83. Кетонларнинг олиниши ва уларнинг бошқа хоссалари 170
Альдегид ва кетонларнинг реакциялари 171
84. Бирикиш реакциялари . . . 171
85. Альдегидларнинг оксидланиши 175
86. Альдегид ва кетонларнинг оксидланиш 177
87. Карбонил группага нисбатан α-ҳолатда турган водород атомлари реакциялари 180
88. Альдегид ва кетон ҳосилаларини солиштириш 183

Альдегид ва кетонларнинг айрим вакиллари 185
89. Чумоли альдегид 183
90. Сирка альдегид 187
91. Хлораль (2, 2, 2- трихлорэтаналь) 189
92. Акролеин 191
93. Циклаль 192
94. Ацетон 92
95. Дикетонлар ва кетоспиртлар . 196
96. Хелат бирикмалар 197

VII боб. Карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари . 199

Бир асосли тўйинган кислоталар 199
97. Карбон кислоталарнинг тузилиши ва олиниш усуллари 199
98. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг изомерияси ва номенклатураси 201
99. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг физик хоссалари 202
100. Бир асосли тўйинган кислоталарнинг кимёвий хоссалари 205
101. Чумоли кислота 208
102. Сирка кислота 210
103. Пропион кислота 212
104. Мой кислота 213
105. Пальмитин ва стеарин кислота 215
106. Совун ва юувчи моддалар 215
Тўйинмаган бир асосли кислоталар 218
107. Тўйинмаган бир асосли кислоталарнинг томчилик ҳатори 218
108. Акрил, метакрил ва кротон кислоталарнинг оддий тўйинмаган бир асосли кислоталардан 219
109. Цис-транс изомерия 219
110. Кучланиш назарияси 220
111. Қўшбоғлар ёки боғлар сони электрон оригинали 220
112. Битта ёки бир неча қўш боғ тутган икки асосли бирикмалар (диенлар) 220
113. Одеин, линол ва линолен кислоталар 223
114. Акрил ва метакрил кислота ҳосилаларининг полимерланиш асосида олинган синтетик материаллар 223
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари 228
115. Мураккаб эфирларнинг тузилиши ва олиниш усуллари 230
116. Этерификация 231
117. Мураккаб эфирларнинг хоссалари 233
118. Карбон кислоталар мураккаб эфирларининг айрим вакиллари 235
119. Ёғлар 235
120. Ёғлар 236
121. Ёғларнинг таркиби ҳақида . . 237
122. Спермацет олиш ва совун ишлаб чиқариш 238
123. Усимлик мойлари 239
124. Ёғларнинг гидрогенизацияси 241
125. Синтетик алифатик кислоталар 242
Кислота хлорангидридлари . . . 242
126. Кислота хлорангидридларини олиш усуллари ва олиниши 242
127. Кислота хлорангидридларининг хоссалари 244
Кислота ангидридлари 244
128. Кислота ангидридларининг тузилиши ва олиниши . . 244
Кислота амидлари 245
129. Кислота амидларининг хоссалари 245
130. Кислота амидларининг тузилиши ва олиниши 245
131. Кислота амидларининг хоссалари 246
132. Кислота ҳосилалари ва кислота радикали 247
Икки асосли тўйинган кислоталар 248
133. Икки асосли тўйинган кислоталарнинг тузилиши . . 248
134. Икки асосли тўйинган кислоталарнинг физик ва кимёвий хоссалари 248
135. Оксалат кислота 250
136. Малон кислота 251
137. Малон эфири ёрдамида синтез қилиш 253
138. Қаҳрабо кислота 254
Тўйинмаган икки асосли кислоталар 255
139. Фумар ва малеин кислота . 255

VIII боб. Галоидланмаган кислоталар 257

140. Галоидланмаган кислоталарнинг тузилиши ва олиниши 257
141. Галоидланмаган кислоталарнинг хоссалари 258

IX боб. Оксикислоталар . . 259

142. Оксикислоталарнинг олиниш усуллари ва уларнинг тузилиши 259
143. Кислотанинг спиртларни оксидлаши 260
144. Оксикислоталарнинг хоссалари 262
145. Сут кислота 263
146. Олма кислота 267
147. Вино кислота 267
148. Рацемик моддаларни оптик антиподларга ажратиш . . 272
149. Адликлар ва спиртлар . . . 274
150. Молекуласида икки ёки бир неча асимметрик углерод атоми бўлган моддаларнинг стереоизомерияси. Диастереоизомерлар 275
151. Лимон кислота 278
152. Оксикислоталарнинг стереоизомерияси 279

X боб. Альдегид кислоталар ва кетон кислоталар . . 281

153. Альдегид кислота ва кетон кислоталарнинг тузилиши ва айрим вакиллари 281
154. Ацетосирка кислотанинг кислоталик хоссалари . . . 283
155. Глиоксалат кислота 283
156. Ацетонэфир ёрдамида синтезлар 287

XI боб. Углеводлар 289

157. Углеводлар классификацияси 289
Моносахаридлар 290
158. Моносахаридларнинг тузилиши 291
159. Альдогексозаларнинг стереоизомерияси ҳақида тушунча 295
160. Моносахаридларнинг табиатда учраши ва олиниш усуллари 299
161. Моносахаридларнинг хоссалари 301
162. Глюкозалар 305
163. Галактозалар 310
164. Гексозалар 310
165. Пентозалар 312
166. Сахарлар билан боғланишнинг мазмуни 312
Юқори молекуляр полисахаридлар (полисахаридлар) . . . 314
167. Тузилишдаги боғланишлар ва хоссалари 314
168. Сахароза 318
169. Мальтоза. Сут шакари. Целлобиоза 319
Юқори полисахаридлар полисахаридлар 320
170. Крахмал 320
171. Декстринлар 321
172. Гликоген. Инулин 321
173. Целлюлоза 321
174. Целлюлозанинг саноатда ва мураккаб эфирлари 325
175. Сунъий тола 327
176. Гемицеллюлоза ва пектин моддалар 329

XII боб. Нитробирикмалар . 330

177. Нитробирикмаларнинг тузилиши ва олиниш усуллари 331
178. Нитробирикмаларнинг хоссалари 332

XIII боб. Аминлар 335

179. Аминларнинг тузилиши . . 335
180. Аминларнинг хоссалари . . 336
181. Аминлар тузларининг тузилиши 337
182. Аминларнинг олиниши . . 338
183. Аминларнинг айрим вакиллари 339

XIV боб. Аминоспиртлар ва аминокислоталар 342

184. Аминоспиртлар 342
185. Аминокислоталарнинг тузилиши, олиниш усуллари ва хоссалари 344
186. Аминокислоталарнинг айрим вакиллари 349
187. Аминокислота ва оксикислота изомерлари молекула тузилишига боғлиқлиги . . 354

XV боб. Оқсил моддалар . 358

188. Табиатда оқсиллар 358
189. Оқсилларнинг хоссалари . 359
190. Оқсиллар 361
191. Протеидлар 362
192. Оқсилларнинг кимёвий тузилиши ҳақида тушунча . . 364
193. Оқсиллар синтез қилиш йўллари 367
194. Синтетик толалар 368

95. Нафтолятлар ва нафтол ҳосилалари тузилиши 359

XVI боб. Цикл бирикмалари 361

99. Нитрилар. Изонитрилар 361
107. Нитрилар. Олинган ва хоссалари 372
108. Изонитрилар 373
109. Цианат кислота 374
200. Цианлар 375
201. Тиоцианлар 376
202. Цианат кислота 377
203. Тиоцианат кислота ва унинг ҳосилалари 378

XVII боб. Карбонат кислота ҳосилалари 379

204. Карбонат кислотанинг хоссалари 379
205. Карбонат кислотанинг мураккаб эфирлари 381
206. Карбонат кислотанинг амидлари ва имидлари 381
207. Карбонат кислота кислоталарининг оғир хлорли ангидридлари 386
208. Мочевина (карбамид) (карбонат кислота диамидидан олинадиган бирикмалар) 388

Иккинчи қисм. Карбоцикланк бирикмалар

АРОМАТИК ҚАТОР БИРИКМАЛАРИ

XVIII боб. Бир халқали ароматик бирикмалар 398
Бензол ва унинг гомологлари 398
202. Бензолнинг хоссалари 398
210. Бензолнинг тузилиши 403
211. Бензолнинг оксид ва галогенланган ҳосилалари. Изомерия 407
212. Бензол гомологларининг тузилиши ва хоссалари 408
213. Бензолгомологларини олиш усуллари 410
214. Ароматик бирикмаларни саноатда олиш усуллари 411
Бензол ва унинг гомологларини ажратиб олиш 414
215. Битум углеводородлари ва улардан ҳосилаларининг тузилиши 414
216. Ядроси углеводородлар ҳалқали ҳосилаларининг изомерлари 416
217. Бензол углеводородлари ҳалқаси ҳосилаларининг олиш усуллари 417
Нафтобирикмалар ва сульфонлаш 419
218. Нитрлаш 419
219. Ўрин олмасларнинг ўзаро таъсир этиши 423
220. Нитробирикмаларнинг хоссалари 425
221. Нитробирикмаларнинг айрим вакиллари 426
222. Сульфонат, сульфокислоталар 426
Фенолляр ва ароматик спиртлар. Хиноллар 428
223. Диазобирикмалар ва диазолаш усуллари ва хоссалари 428
224. Фенол бирикмалари 430
225. Углеводородлар ядроси ва ўрин олмасларни ва гомологларни 431
226. Фенолформальдегид смолалари 432
227. Пикрин кислота 435
228. Нафтол ва унинг фенолляри 436
229. Хиноллар 437
230. Ўрин олган фенолляр 439
231. Ароматик эфирлар 441
232. Ароматик спиртлар 441
Ароматик альдегид ва кетонлар 444
233. Бензальдегид 444
234. Кетонлар 447
Карбон кислоталар 447
235. Бензой кислота 448
236. Салицил 450
237. Оғир кислоталар 450
238. Фенилсирка кислота 451
239. Коричная, кислота 451
240. Ароматик оксикислоталар 452
241. Ўрин олмаган карбонил бирикмалар 453
242. Оптикавий изомерия 453
243. Фенилгидразин кислота 461
244. Ароматик аминлар 463
245. Ароматик аминларнинг ҳосилалари 467
246. Ароматик аминларнинг диазобирикмалари ва диазолаш усуллари 469
247. Ароматик аминларнинг ўрин олмасларини ва гомологларини ҳосилалари 470
248. Аминокислоталар 470
249. Аминофенолляр ва уларнинг ҳосилалари 473
250. Ароматик аминокислоталар 475
251. Аминофенолляр 476
252. Аминобензой кислоталар 477
253. Фенилаланин 480
254. Аминофенолляр ва аминобензой кислоталар 481
255. Диазобирикмалар 482
256. Диазобирикмаларнинг хоссалари 482
257. Диазобирикмаларнинг айрим вакиллари ва синтезлар 484
258. Диазобирикмаларнинг ўзаро таъсир этиши. Диазоаминлар 485
259. Диазоаминобензол 486
260. Диазоаминобензолнинг изомерланиши 487
261. Диазоаминобензолнинг гомологлари 488
262. Диазотатлар 488
263. Диазотатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 489
264. Диазосульфонатлар 490
265. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 491
266. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 492
267. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 493
268. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 494
269. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 495
270. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 496
271. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 497
272. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 498
273. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 499
274. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 500
275. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 501
276. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 502
277. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 503
278. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 504
279. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 505
280. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 506
281. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 507
282. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 508
283. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 509
284. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 510
285. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 511
286. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 512
287. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 513
288. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 514
289. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 515
290. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 516
291. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 517
292. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 518
293. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 519
294. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 520
295. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 521
296. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 522
297. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 523
298. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 524
299. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 525
300. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 526
301. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 527
302. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 528
303. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 529
304. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 530
305. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 531
306. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 532
307. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 533
308. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 534
309. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 535
310. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 536
311. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 537
312. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 538
313. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 539
314. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 540
315. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 541
316. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 542
317. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 543
318. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 544
319. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 545
320. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 546
321. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 547
322. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 548
323. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 549
324. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 550
325. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 551
326. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 552
327. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 553
328. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 554
329. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 555
330. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 556
331. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 557
332. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 558
333. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 559
334. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 560
335. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 561
336. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 562
337. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 563
338. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 564
339. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 565
340. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 566
341. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 567
342. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 568
343. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 569
344. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 570
345. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 571
346. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 572
347. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 573
348. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 574
349. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 575
350. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 576
351. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 577
352. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 578
353. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 579
354. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 580
355. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 581
356. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 582
357. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 583
358. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 584
359. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 585
360. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 586
361. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 587
362. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 588
363. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 589
364. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 590
365. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 591
366. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 592
367. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 593
368. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 594
369. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 595
370. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 596
371. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 597
372. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 598
373. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 599
374. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 600
375. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 601
376. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 602
377. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 603
378. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 604
379. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 605
380. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 606
381. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 607
382. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 608
383. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 609
384. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 610
385. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 611
386. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 612
387. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 613
388. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 614
389. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 615
390. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 616
391. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 617
392. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 618
393. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 619
394. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 620
395. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 621
396. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 622
397. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 623
398. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 624
399. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 625
400. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 626
401. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 627
402. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 628
403. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 629
404. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 630
405. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 631
406. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 632
407. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 633
408. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 634
409. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 635
410. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 636
411. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 637
412. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 638
413. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 639
414. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 640
415. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 641
416. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 642
417. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 643
418. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 644
419. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 645
420. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 646
421. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 647
422. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 648
423. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 649
424. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 650
425. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 651
426. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 652
427. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 653
428. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 654
429. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 655
430. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 656
431. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 657
432. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 658
433. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 659
434. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 660
435. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 661
436. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 662
437. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 663
438. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 664
439. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 665
440. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 666
441. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 667
442. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 668
443. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 669
444. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 670
445. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 671
446. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 672
447. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 673
448. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 674
449. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 675
450. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 676
451. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 677
452. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 678
453. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 679
454. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 680
455. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 681
456. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 682
457. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 683
458. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 684
459. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 685
460. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 686
461. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 687
462. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 688
463. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 689
464. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 690
465. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 691
466. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 692
467. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 693
468. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 694
469. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 695
470. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 696
471. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 697
472. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 698
473. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 699
474. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 700
475. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 701
476. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 702
477. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 703
478. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 704
479. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 705
480. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 706
481. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 707
482. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 708
483. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 709
484. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 710
485. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 711
486. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 712
487. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 713
488. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 714
489. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 715
490. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 716
491. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 717
492. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 718
493. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 719
494. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 720
495. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 721
496. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 722
497. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 723
498. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 724
499. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 725
500. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 726
501. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 727
502. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 728
503. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 729
504. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 730
505. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 731
506. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 732
507. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 733
508. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 734
509. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 735
510. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 736
511. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 737
512. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 738
513. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 739
514. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 740
515. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 741
516. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 742
517. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 743
518. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 744
519. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 745
520. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 746
521. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 747
522. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 748
523. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 749
524. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 750
525. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 751
526. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 752
527. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 753
528. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 754
529. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 755
530. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 756
531. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 757
532. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 758
533. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 759
534. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 760
535. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 761
536. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 762
537. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 763
538. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 764
539. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 765
540. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 766
541. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 767
542. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 768
543. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 769
544. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 770
545. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 771
546. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 772
547. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 773
548. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 774
549. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 775
550. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 776
551. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 777
552. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 778
553. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 779
554. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 780
555. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 781
556. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 782
557. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 783
558. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 784
559. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 785
560. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 786
561. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 787
562. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 788
563. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 789
564. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 790
565. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 791
566. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 792
567. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 793
568. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 794
569. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 795
570. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 796
571. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 797
572. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 798
573. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 799
574. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 800
575. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 801
576. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 802
577. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 803
578. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 804
579. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 805
580. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 806
581. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 807
582. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 808
583. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 809
584. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши 810
585. Диазосульфонатларнинг ароматик бирикмалар синтезида ишлатилиши . . . . .

Учинчи қисм. Гетероциклик бирикмалар

Классификацияси ва умумий характеристикаси 528
293. Гетероциклик бирикмаларни классификацияси ва умумий характеристикаси . 528

XXIV боб. Беш аъзоли гетероциклик бирикмалар 539

297. Беш аъзоли гетероциклик бирикмаларни умумий характеристикаси 539
Фуран группаси 541
298. Фуран 541
299. Фурфурол 543
300. Пиррольная кислота 543
Тиофен группаси 544
301. Тиофен 544
Пиррол группаси 546
302. Пиррол 546
306. Пирролидин 548
304. Гемин ва хлорофилл 549
305. Хроматографик анализ . . . 551
Индол группаси 554
306. Индол 554
307. Триптофан 555
308. Гетероауксин 557
309. Пурин 558
Азолидин группаси 561
310. Сукцинимид 561
311. Пенициллин 562
312. Антибиотик ва дорилар . . . 567
313. Нуклеопротеидлар 569

XXV боб. Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар 585

Пиран группаси 588
314. γ-пирон ва γ-пироновой тузлари 588
315. Хромон 589
316. Антоцианлар 589
Пиридин группаси 593
317. Пиридин 593
318. Пиперидин 597
319. Пиперазин 598
Хинолин группаси 599
320. Хинолин 599
321. Хинин ва бошқа шунга ўхшаш бирикмалар 600
Изохинолин группаси 602
322. Опийдаги алкалоидлар . . . 602
323. Пиридин ҳосилаларини бензол халқасига қўшилган 610
324. Триазин. Цианурхлорид. Селектив реакциялар 611
325. Азлак бўёқлар. Оптик оқартирувчи моддалар 611
326. Пуриновые кислоталар нуклеозидлар. РНК ва ДНК . . . 612
Хотима 616

I қисмга. Органик бирикмаларнинг номенклатураси 617

1. „Женевча" номенклатура . . 617
2. Жорсча номенклатура . . . 618
3. Соф ва амалий химия халқаро иттифоқи (ЮПАК) нинг номенклатураси 619
4. Систематик номенклатура принциплари 621

II қисмга. Кўп учрайдиган радикалларнинг ва гуруҳлар структурасининг схемаси . . 623

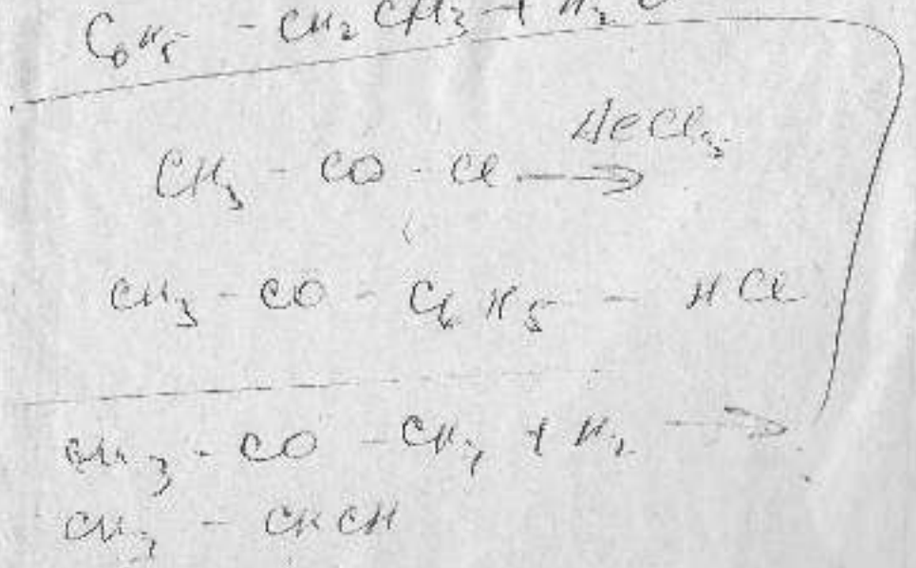
Ю. Зоҳидов ва бошқалар

БОРИС ДАВИДОВИЧ ИОФФЕ
АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ ТЮРЕНКОВ

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Перевод с русского языка „Ўқитувчи" Т., 1968

Нашриётнинг „Ўқитувчи"
Тошкент — 1970



Редакторлар: *А. Рахимов, Р. Аскаров, К. Турғунов*
Бадиий редактор *Ғ. Ахмедходжаев*
Техн. редактор *Ж. Аҳатов*
Корректорлар: *Р. Ҳолбошева, М. Хидоятходжаева*

Теришга берилди 24/V- 1970 й. Босишга рухсат этилди 16/XII—1970 й. Қоғози 60×90 1/8. Физик б. т. 38,5. Шарт. б. т. 44,24. Тиражи 7000

Ўқитувчи нашриёти. Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Шартнома 100-68. Босмахона 2 с. 21 т. Муқовиси 10 т.

Ўзбекистон Министрлар Совети Матбуот ишлари комитетининг Полиграфия, Тошкент, Ҳамза кўчаси, 21, Зак. № 45, 1970 й.

Типография № 1 Полиграфического комитета Совета Министров УзССР, г. Ташкент, ул. Хамзы, 21.

МУҲИМ ТУЗАТИШЛАР

Бет	Қатор		Нотўғри	Тўғриси керак
61		3	C_6H_{13}	C_6H_{11}
63	4		$(CH_3)_2CH-CH_2$	$(CH_3)_2C=CH_2$
88		12	$CaCl$	$CaCl_2$
89		3	$CH_2=CH-C=CH_2$	$CH_2=CH-C=CH_2$
			CH_3	CH_3
96		4	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl
101	8		Cl	Cl_2
135	7		$CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$
135	5		$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$
135	3		$(CH_3)_2C(OH)-CH_2-CH_3$	$(CH_3)_2C-CH_2-CH_3$ (OH)
136	2		$HOCH_2CH-CH_2-CH_3$	$HOCH_2CH-CH_2-CH_3$
178	3		$R-S=O$ (H)	$R-C=O$ (H)
193	6		$CH_3+C=O$ (H)	$CH_3C=O$ (H)
204		12	$CH_3(CH_2)_7COOH$	$CH_3(CH_2)_7COOH$
213	11		$C_{17}C_{33}COONa$	$C_{17}H_{35}COONa$
257	4		$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
332		11	N_2O	H_2O
336		8	$[CH_3NH]_2O.I$	$(CH_3NH)_2OH$
383	4		нитрат	нитрит
422		2	CCH_2COOH	OCH_2COOH
			$-CH_3$	$-CH_3$
			Cl	Cl
427		12	в—учлиги	в—учлиги
448		10	CH_2OH $-OH_2$	CH_2OH $-OH$

