

ОРГАНИ

ОРГАНИК КЛИМЕ

"ЎЗБЕКИСТОН"

М. ХАСАНОВ
А. САТТИКУЛОВ



Та к р и з ч и л а р — профессор А. Абдусаматов,
доцент А. К. Абдушукуров

М у х а р р и р — З. Аҳмаджонова

Ҳасанов М. М., Саттикулов А.

Органик химия: Кишлоқ хўжалик олий билим-
гоҳлари учун дарслик.— Т.: Ўзбекистон, 1996.—
368 б.

І.Автордош.

ISBN 5—640—02034—2

Ушбу дарслик кишлоқ хўжалиги институтларининг ветерина-
рия, зооинженерия, қоракўлчилик ва агрономия факультетлари-
нинг талабалари учун мулжаллаб ёзилган бўлиб, ўзбек тилидаги
амалдаги дарсликлардан фарқли ўлароқ, унда органик химия
фанининг назарий асослари органик моддаларнинг алмашинув
жараёнлари, усимлик ва ҳайвонлар организмда борадиган турли
жараёнлар билан боғлиқ ҳолда берилган. Шунингдек, дарсликда
органик бирикмаларнинг мутахассислар амалий фаолиятида кенг
фойдаланиладиган томонлари батафсил ёритилган.

Дарсликнинг яна бир ўзига хос жиҳати шундаки, унда ҳар бир
мавзуга мос келадиган лаборатория — амалий машғулотлари учун
тажрибалар ва саволлар келтирилган.

Ушбу дарсликдан олий укув юртлари биология факультетла-
рининг ҳамда медицина институтларининг талабалари, шунингдек,
мазкур соҳага қизиқувчи барча китобхонлар фойдаланишлари
мумкин

ББК 24.2я73

№ 456—96

Алишер Навоий номидаги Ўзбекистон
Республикасининг давлат кутубхонаси.

1705000.000—20
X _____ 96.
М 351 (04)—96

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1996 й

СУЗ БОШИ

Органик химия ҳайвонлар ва ўсимликлар органининг ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайдиган мурарганик бирикмаларнинг тузилиши ва уларнинг алмнувини ўрганишда катта роль ўйнайди. Бу жараўрганиш билан органик химия биологик ходисалармоҳиятини тўғри тушунтирибгина қолмасдан, балкходисаларда актив иштирок этади ва бу қонуниятлбилиш организмларнинг ҳаёт фаолиятини бошқаришиниятини яратади.

Қишлоқ хўжалигида органик моддалар бўлмишмоддалари, гербицидлар, инсектицидлар, фунгицидефолиантлар, феромонлар, органик ўғитлар ва боларни кенг қўллаш қишлоқ хўжалиги экинларўсишини тезлаштириш, зарарқунандаларни йўқотиҳосилдорликни ошириш имконини беради.

Органик препаратларнинг ветеринарияда ишлатиҳар хил касалликларнинг олдини олиш ва давсқишлоқ хўжалик ҳайвонлари сонини сақлаш ва қўприш, уларнинг маҳсулдорлигини ошириш ва энг асоинсонлар соғлиғини сақлаш ва уларнинг ортиб бораэҳтиёжларини тўлароқ қондиришга хизмат қилади.

Органик химия билан биология фанларининглигида пайдо бўлган янги суперхимия-биологик хфани органик, физик ва қоллоид химия фанларқлинган билимларга асосланган фандир.

Кейинги йилларда талабаларга органик хнмустақил ўзлаштириш учун кўпроқ вақт ажратмаъруза ва лаборатория-амалий машғулотларга атилган дарс соатлари анча камайтирилиши ҳамда қиҳўжалик мутахассисларига мўлжалланган ўзбек тилўқув қўлланмалари етишмаслиги сабабли улар томобу фан асосларини институт дастурида талаб қилдаражада ўзлаштириб олишини қийинлаштирмоқда.

Шуларни ҳисобга олиб талабаларнинг фанни ўзлришларини осонлаштириш, уларни ҳар хил адабиёт.излаши учун кетадиган вақтларини тежаш, маъруматининг лаборатория-амалий машғулотлари билан

барчас боғлаб олиб бориш мақсадида ушбу ўқув қўлланма тайёрланди.

Қўлланмада кишлоқ хўжалик институтлари учун мўлжалланган дастур асосида органик химия фани бўйича барча маълумотлар киритилган ва мутахассиснинг амалий фаолиятида зарур бўладиган маълумотлар, органик моддаларнинг ҳосил бўлиши, уларнинг ишлатилиши, физик-химиявий хоссалари ҳамда алмашинув жараёнлари баён этилган. Бу келажакда талабаларнинг ўзлаштириши керак бўлган биологик химия фани ҳақида тушунча ҳосил қилиш имконини яратади. Чунки тирик организмлар ҳаёт фаолияти асосини ташкил этадиган моддалар алмашинуви ҳам органик моддалар орасидаги реакциялар натижаси — органик моддаларнинг алмашинувидир.

Иккинчи қисмида маърузалар матнида берилган маълумотларга мос лаборатория-амалий машғулотлари учун тажрибалар келтирилган. Талабага аввал мавзуга тааллуқли назарий қисмни, моддаларнинг хоссаларини, иш методикасини яхшилаб ўзлаштириб, ўқитувчи суҳбатидан ўтгандан кейингина ишлаш тавсия қилинади (лабораторияда ишлаш қондалари, техника хавфсизлиги ҳамда лаборатория машғулотлари бўйича лаборатория журнали тутиш тартиби иловада келтирилган).

Органик химия фани бўйича амалий машғулотларни бажаришдан аввал талаба шу мавзуга оид моддаларнинг химиявий хоссалари билан таниш бўлиши, тажриба бажарилишида кўрсатилган шароит ва реактивларнинг миқдорига эътибор бериши, лабораторияда ишлаш қондаларига, техника хавфсизлигига тўла риоя қилиши керак. Чунки органик реакциялар неорганик реакциялардан фарқ қилиб, асосан молекулалар орасида боради ва қўпинча киздирилганда, нурлантирилганда, катализаторлар иштирокида амалга ошади. Шу сабабли асосий реакция билан бир каторда бир неча йўналишда қўшимча реакциялар ҳам бориши мумкин. Демак, озгина эътиборсизлик реакциянинг сўнгида бошқа модда ҳосил бўлишига ва уни қайта бажаришга олиб келади.

Ҳар бир мавзу охирида мустақил ўрганиш учун саволлар ва машқлар келтирилган бўлиб, улар асосан моддаларнинг ишлатилиши ҳамда реакцияларнинг организмдаги роли ҳақида ахборот берувчи характерга эга бўлиб маъруза матнини тўлдиради ва талабаларда қўшимча кизиқиш уйғотади.

Ушбу қўлланмага киритилган тажрибаларни танлашда кафедра ассистенти А. Ж. Ғофуров ўз ҳиссасини қўшди ҳамда кафедра ўқитувчиларининг маслаҳатларидан фойдаланилди.

Тошкент давлат агроуниверситети органик ва физик-коллоид химия кафедраси мудири, химия фанлари доктори, профессор А. Абдусаматов ва Тошкент давлат университети органик химия кафедраси доценти А. К. Абдушукуровнинг қўлланмага берган такризларида кўрсатилган фикр-мулоҳазалар асосида ўзгартиришлар киритилди ҳамда Самарқанд кооператив институти умумий химия кафедраси мудири, химия фанлари доктори, профессор А. У. Умаров ва шу кафедра доценти Н. К. Холмирзаевларнинг берган фойдали маслаҳатлари эътиборга олинди.

Юкорида номлари тилга олинган ҳурматли домлаларга ўз миннатдорчилигимизни билдирамыз.

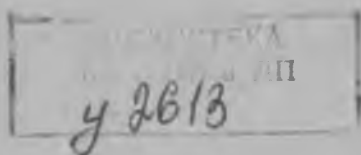
Муаллифлар

54
1-30

М. М. ҲАСАНОВ, А. САТТИҚУЛОВ

ОРГАНИК ХИМИЯ

*Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалик вазирлиги
Республика уқув-услугиети маркази қишлоқ хўжалик
олий билимгоҳлари учун дарслик сифатида тавсия этган.*



Тошкент
«ЎЗБЕКИСТОН»

1994

КИРИШ

I. ОРГАНИК ХИМИЯ ФАНИ ВА УНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

Органик химия фани углерод ва водород бирикмаларини, яъни углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларини ўрганадиган фандир. Органик бирикмаларнинг таркибига Д. И. Менделеев даврий системасидаги бошқа элементлар ҳам кириши мумкин.

«Органик химия» номи химиявий бирикмалар олиш манбаларига қараб анорганик ва органик моддаларга ажратилган даврдан сакланиб келмоқда. Анорганик моддаларга минераллардан ажратиб олинган моддалар, органик моддаларга эса фақат тирик организмларда пайдо бўладиган ва ўсимликлардан, ҳайвонлардан, микроорганизмлардан ажратиб олинadиган моддалар киритилган. Органик моддаларни ўрганадиган фан органик химия, анорганик моддаларни ўрганадиган фан эса анорганик химия дейилган.

Органик моддаларнинг ҳаммаси углерод атомига эга, шу сабабли улар бир-бирига ўхшаш ва уларни синтезлаш йўллари ишлаб чиқилишига қарамасдан умумий «органик» номи қўлланилиб келмоқда. Анорганик ва органик моддалар ўртасида кескин чегара йўқ. Масалан, поташ ва мармар карбонат кислотасининг ҳосилалари бўлиб, анорганик моддаларга киради. Карбонат кислотаси эса типик органик бирикма метаннинг оксидланишидан ҳосил бўлади. Иккала фан чегарасида сода, углерод (IV) — сульфид, мочевина, углерод оксиди ва бошқа моддалар ётади.

Органик химия ўсимликлар ва ҳайвонлар организми ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайдиган мураккаб органик бирикмаларни, уларнинг алмашинув химизмини ўрганишда иштирок этади ва бу йўналишда биология билан ҳамбарчас боғлиқдир. Органик химия ва биология чегарасида янги фан — биологик химия ва бисоорганик химия фанлари юзага келди. Иккинчи томондан органик моддаларни ўрганишда физик услублар ва қонуниятлар кенг қўлланилади. Бу йўналишда органик химия физика билан ҳамбарчас боғлиқ.

Органик химия организмлардаги мураккаб моддалар ва уларнинг алмашинувини ўрганиш билан биологик ҳодисаларни тўғри тушунишга имконият берибгина қолмай, шу ҳодисаларда фаол иштирок этади. Қишлоқ хўжалигида ўстирувчи моддалар, гербицидлар, инсектицидлар, фунгицидлар, феромонлар, апеллентлар, органик ўғитлар, дефолиантлар ва шу каби бошқа органик моддаларнинг ишлатилиши қишлоқ хўжалик экинларининг ривожланишини тезлаштиради, зараркунандаларни йўқотади ва ҳосилдорликни оширади.

Органик препаратларнинг ветеринария ва медицинада ишлатилиши ҳар хил касалликларнинг олдини олиш ва даволаш, ҳайвонлар жон бошини сақлаш ва кўпайтириш, уларнинг маҳсулдорлигини ошириш ва энг асосийси, инсонлар соғлиғини сақлаш имконини беради. Лекин органик химия фанининг аҳамияти фақат булар билан чегараланмайди. Органик моддалар химия саноатининг жуда кўп соҳаларининг асосини ташкил этади. Органик моддалар синтетик пластмассалар, каучук, резина, мотор ёкилғилари, ёғлар, локлар, бўёқлар, эритувчилар, портловчи моддалар, тўқимачилик, кўнчилик, озиқ-овқат маҳсулотлари ва бошқаларни ишлаб чиқаришда кенг қўлланилмоқда. Айниқса синтетик органик химиянинг ривожланиши ортиб бораётган талабларни тўлароқ кондириш ва табиий бойликларни тежаб озиқ-овқат саноати учун ишлатиш имконини бермоқда. Мана шундай катта аҳамиятга эга бўлган органик моддалар асосан углерод атомининг ҳосилалари бўлиб ҳисобланади. Углерод элементи бирикмаларини бошқа элементлар бирикмаларидан алоҳида ўрганишга нималар сабаб бўлиши мумкин?

Биринчидан, углерод бирикмаларининг сони жуда кўп бўлиб, йилдан-йилга янада кўпайиб бормоқда. 1960 йилларда уларнинг сони 3 млн атрофида бўлса, 1980 йилларда 4 млн ва 1990 йилларда 5 млн дан ортиб кетди. Фақатгина ўсимлик ва ҳайвон организмидан ажратиб олинган органик моддаларнинг сони 100 мингдан ортиқ.

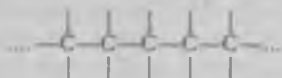
Иккинчидан, органик химия объекти углерод атоми эмас, углероднинг водород билан бирикмалари — углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари бўлиб, органик модда молекулалари ҳажми катта ва тузилиши мураккабдир. Шу сабабли органик реакцияларда бир моддадан иккинчи моддага атомлар эмас, молекуланинг айрим бўлаклари — радикаллар ўтади. Демак, органик моддаларнинг ҳосил-

лари ва реакция қобилияти анорганик моддаларникидан фарқ қилади. Шу сабабли органик моддаларни ўрганишнинг ўзига хос услублари мавжуд бўлиб, улар тобора такомиллашиб бормоқда.

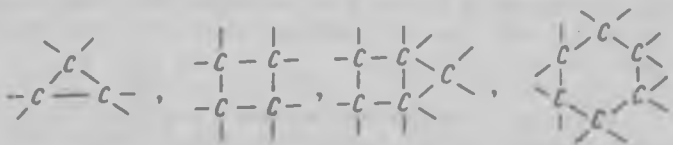
Учинчидан, органик химия объекти анча юқори такомиллашган материя — углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари бўлиб, улар амалиётнинг хилма-хил соҳаларида кенг қўламда ишлатилади ва тирик организмларнинг ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайди.

Жуда кўп ва хилма-хил бирикмалар ҳосил қиладиган углерод атоми қандай хусусиятларга эга?

Углерод атомлари бир-бирлари билан тутшиб минглаб атомлардан ташкил топган узун занжирлар ҳосил қила олиш хусусиятига эга:



Углерод атомлари ҳар хил катталиқда ҳалқалар ҳосил қила олиш хусусиятига эга:



Занжир ва ҳалқалар қуйидагича тармоқланишга эга:



Бу занжир, ҳалқалар ва тармоқланишларни ташкил этган углерод атомлари бошқа элементлар — кислород, галоген, азот, фосфор, олтингугурт ва бошқалар билан бирикиш хусусиятига эга.

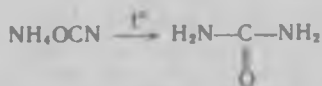
Органик химия фани XIX асрнинг бошларига келиб ривожлана бошлади. Лекин органик моддалар ва уларни ажратиш олиш, ҳосил қилиш усуллари билан инсоният қадимдан таниш бўлган ва ўз амалий фаолиятида фойдаланиб келган. Масалан, табиий бўёқлар (индиго, ализарин) ва улар билан бўяш, бижғитиш йўли билан

спиртли ичимликлар ва сирка тайёрлаш, ўсимликлардан шакар олиш, совун тайёрлаш ва бошқаларни қадимдан билишган. Улар содда ҳайдаш усулини қўллаганлар ва бу усул билан скипидар ва шунга ўхшаш моддалар олишган. Кундалик ҳаётда ёғ, мой, крахмал, совун, смолалар ва бошқалардан кенг фойдаланишган.

2. НАЗАРИЙ ҚАРАШЛАРНИНГ РИВОЖЛАНИШИ

XVIII асрнинг охири ва XIX асрнинг бошларида ўсимлик ва ҳайвон организмнинг таркибига кирувчи органик моддаларнинг қўпчилиги ажратиб олинди ва уларнинг узаро ўхшаш хусусиятлари борлиги ҳамда анорганик моддалардан кескин фарқ қилиши аниқланди. Атокли швед олими И. Берцелиус органик моддалар факат тирик организмларда алоҳида бир «илоҳий», «ҳаётий куч» таъсирида ҳосил бўлишини, яъни бу виталистик (лотинча *vita* — ҳаёт, *lis* — куч) таълимот бўйича органик моддаларни синтетик усул билан олиш мумкин эмас деб тушунган.

Лекин кўп ўтмай 1828 йили Берцелиуснинг шогирди немис химиги Ф. Вёлер типик органик бирикма мочевиначи анорганик модда аммоний цианит тузини киздириш йўли билан ҳосил қилди:



Аввалроқ (1824 й.) эса у дициан газига сув таъсир эттириб ўсимликлардан олинган отқулоқ кислотасини ҳосил қилади:



Шу даврда (1845 й.) немис химиги Л. Колбе углерод, олтингугурт, хлор ва сувдан сирка кислотасини, Т. А. Бертелло ёғлар синфига кирувчи модда, рус олими (химиги) А. М. Бутлеров эса формальдегиддан оҳакли сув иштирокида шакарсимон модда ҳосил қилди. Бу кашфиётлар виталистик таълимотнинг рад қилинишига олиб келди.

Химиклар ўз изланишларида ҳаёт қонуниятларини тобора кўпроқ ҳис қила бордилар. Масалан, француз химиклари Ж. Дюма, Берцелиус спирт, эфир, этил хлорид таркибида бир хил группа C_2H_4 —этерин борлигини аниқлаб, этил спирти ва эфирни этерин гидрати, этил

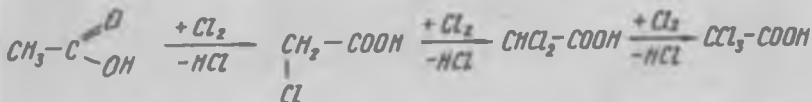
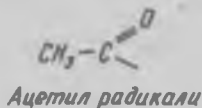
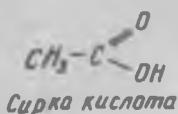
хлоридни эса этерин гидрохлориди деб қарашди:

- C_2H_5O — этил спирти — ($C_2H_5—OH$)
 C_2H_5O — диметил эфири — ($CH_3—O—CH_3$)
 C_2H_5O — этерин гидрати — ($C_2H_5 \cdot H_2O$)
 C_2H_5Cl — этерин гидрохлориди — (C_2H_5HCl)
 C_2H_5Cl — этил хлориди — (C_2H_5Cl)

Немис химиги Ю. Либих ва шогирдлари аччиқ бодом мойи таркибидан бензой альдегиди ва бензой кислотаси ажратиб олишди. Бензой кислотасидан бензоил хлорид ҳосил қилиб, таркибда реакцияларда ўз таркибини ўзгартирмайдиган бензоил группаси борлигини аниқлашди:

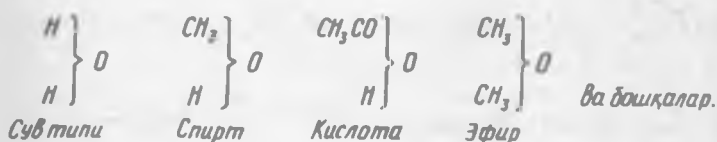


Юқорида қайд қилинган изланишлар асосида немис химиклари Ф. Вёлер, Ю. Либих, Л. Гей-Люссак радикаллар назариясини яратдилар. Улар реакцияларда бир молекуладан иккинчи молекулага анорганик бирикмалардаги атомлар каби ўз таркибини ўзгартирмай ўтадиган группалар (C_2H_4 — этерин, $C_6H_5—CO—$ бензоил ва бошқалар) радикаллар бўлади ва бу радикалларнинг тузилишини ўрганиб бўлмайди деб қарашди. Лекин кўп ўтмай радикаллар ҳам химиявий реакцияларда ўз таркибини ўзгартириши, яъни реакцияга киришуви аниқланди ва радикаллар назарияси ўз мавқеини йўқотди. Масалан, сирка кислотасига хлор таъсирида ўзгариши керак бўлган қисми ўзгармай қолиб, таркиби ўзгармайдиган ацетил қолдиғидаги водородлар хлорга алмашинади:

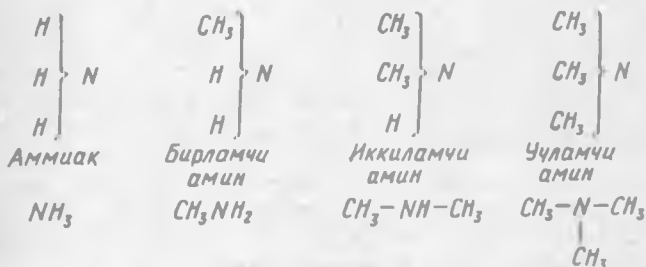
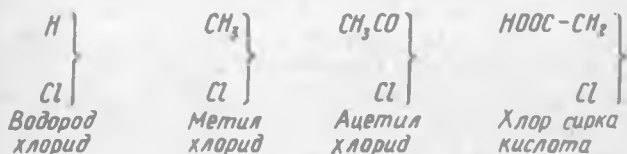


Энг асосийси бунда моддаларнинг химиявий хоссаси (кристаллиги) кам ўзгаради.

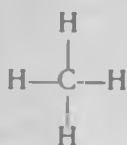
Радикаллар назарияси ўрнига келган типлар назарияси асосий эътиборни молекуланинг ўзгарувчан қисмига қаратади. Бу назариянинг асосчилари Ж. Дюма, Ш. Жерар, А. Лоран органик моддалар орасидаги реакциялар билан оддий аноорганик моддалар орасидаги реакцияларда ўхшашликлар топишди ва органик моддаларни химиявий ўзгаришларига қараб таснифлашди. Масалан, сув типига сув таркибидаги бир ёки иккала водородни органик радикалга алмаштириш билан ҳосил қилинадиган моддалар киритилди:



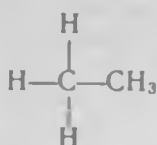
Сув типидан ташқари водород, водород хлорид, аммиак, метан ва бошқа типларни киритишни таклиф этишди:



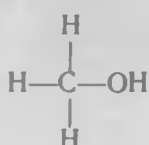
Типлар назариясининг ютуқларидан бири аммиак типининг очилиши эди. Ҳозирги вақтда ҳам аминлар типлар назарияси бўйича таснифланади. Метан типига метандаги водородларнинг бошқа атомлар ёки атомлар группасига алмашилишидан ҳосил бўладиган моддалар киритилган.



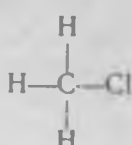
метан



этан



метил
спирти



метил
хлорид

Типлар назарияси ҳам радикаллар назарияси каби органик моддаларнинг тузилишини тажриба йўли билан аниқлаб бўлмайди деб қарайди ва асосий диққатни молекуланинг ўзгарувчан қисмига қаратади. Мураккаб тузилишли моддаларнинг олинishi, органик моддалар сонининг ўсиши, ўзгармас ҳисобланган қолдиқ — радикал таркибларининг ҳам химиявий ўзгаришга учраши типлар назарияси бўйича таснифни ва реакцияларни тушунтириб беришни қийинлаштиради.

3. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

XIX асрнинг иккинчи ярмига келиб молекулалар массасини аниқлашда атом массасининг ишлатилиши, атомлар молекулаларда ўзаро боғланган ҳолда бўлиши ва боғларнинг чизиклар ёрдамида ифодаланиши ҳамда Кекуле томонидан углерод атомининг доимо тўрт валентлик эканлиги ва шотландиялик химик А. Купер томонидан углерод атомлари ўзаро бирикиб узун занжирлар ва ҳалқалар ҳосил қила олишининг кашф этилиши, булар асосида атом ва молекулалар моддаларнинг реал мавжуд қисмлари, атомлар молекулаларда ўзаро маълум тартибда бириккан ва уларнинг бирикиш тартибини (яъни тузилишини) химиявий усуллар билан ўрганиш мумкин деган фикр-хулосалар шаклланди. Бу химия фанининг ютуқлари органик моддаларнинг химиявий тузилиш назарияси яратилишига замиин бўлди.

Юқоридаги фикр-мулоҳазаларга, кашфиётларга тўғри ёндошган рус химиги А. М. Бутлеров 1861 йили Германияда бўлиб ўтган табиатшунослар съездида органик моддаларнинг химиявий тузилишининг илмий асосларини баён қилди ва уни такомиллаштириб амалий асослаб берди.

Органик моддаларнинг химиявий тузилиш назариясининг моҳияти қуйидагилардан иборат:

1. Моддалар молекуласида атомлар бир-бири билан маълум изчилликда ўз валентликларига мос равишда боғланган. Атомларнинг молекулаларда бир-бири билан боғланиш тартиби химиявий тузилиш дейилади.

2. Моддаларнинг химиявий хоссалари факатгина модда молекуласи таркибига кирувчи атомларнинг хоссаларига ва микдорига боғлиқ бўлмасдан шу атомларнинг молекулада ўзаро боғланиш тартибига ҳам боғлиқ бўлади, яъни моддаларнинг химиявий хоссалари уларнинг тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Бир хил таркибли моддаларнинг тузилиши ҳар хил бўлиши и з о м е р и я ҳодисасини юзага келтиради. Демак молекуласининг таркиби ва молекуляр массаси бир хил бўлган, лекин химиявий тузилиши ва хоссалари ҳар хил бўлган моддалар и з о м е р л а р (грекча изос — тенг, мерос — қисм маъносида) дейилади.

3. Молекуланинг реакцион қобилияти унинг таркибига кирувчи атомлар ёки атомлар группасининг ўзаро таъсирига боғлиқ. Бевосита боғланган атомлар бир-бирига кучли, бевосита боғланмаганлари эса кучсиз таъсир кўрсатади.

4. Реакцияларда моддаларнинг айрим қисмлари ўзгарганлиги сабабли модданинг химиявий хоссаларини ўрганиш йўли билан унинг тузилишини аниқлаш мумкин ва аксинча, тузилишини билган ҳолда унинг химиявий хоссаларини олдиндан билиш мумкин.

5. Углерод атоми доимо тўрт валентли бўлиб, у ўзаро бирикиб туғри ва тармоқланган занжирлар, ҳалқалар ҳосил қилиши, бошқа атомлар билан бирикиши мумкин. Моддани хоссасини, тузилишини акс эттирадиган маълум формула билан ифодалаш мумкин.

Бу назария йиғилган ҳамма амалий материални таснифлаш ва маълум таркибли органик бирикманинг бўлиши мумкин бўлган сонини айтиб бериш ва уларни синтезлаш йўлларини аниқлаш имконин беради. Бу назариянинг ривожланишига юқорида зикр этилган олимлар билан бир қаторда А. М. Бутлеровнинг шогирдлари ва издошлари В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Арбузов ва бошқалар катта ҳисса қўшди.

Органик химия фани ривожига Ўзбекистон олимлари ҳам катта ҳисса қўшмоқда. Академиклар О. С. Содиков, С. Ю. Юнусов каби олимлар ва уларнинг шогирдлари тирик организмларда, айниқса ўсимликларда учрайдиган органик моддаларни ажратиб олиш, уларнинг тузилишини организмдаги алмашинув жараёнлари билан боғлиқ ҳолда ўрганиш, уларнинг физиологик ва биологик таъсирини аниқлаш ва улар асосида доривор моддалар тайёрлаш соҳаларида улкан ишлари билан XX асрнинг иккинчи ярмида шаклланган биоорганик химия фани ривожига муносиб ҳисса қўшдилар. Ўзбекистон химиклари пахта целлюлозаси соҳасида, углеводлар, пестицидлар, стероидлар ва бошқа соҳаларда жаҳоншумул ишларни амалга оширмоқдалар.

1 боб. ОРГАНИК МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ҚОБИЛИЯТИ ВА УЛАРДАГИ ХИМИЯВИЙ БОҒЛАР

1. Химиявий боғларнинг турлари

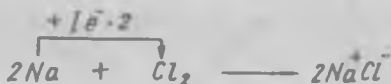
Молекулаларнинг химиявий хоссаси ва реакциявий қобилияти уларнинг таркибига кирувчи атомларнинг хусусиятига ва узаро жойлашувига боғлиқ бўлади. Молекуладаги атомлар бир-бирига таъсир курсатади. Бу таъсир атомларнинг табиатиға ҳамда улар орасидаги боғланишнинг тавсифига боғлиқ бўлиб, бевосита боғланган атомлар орасида анча кучли, туғридан-туғри боғланмаган атомлар орасида эса кучсиз бўлади.

Химиявий боғланишнинг бешта тури бор. Улардан учтаси — ион, ковалент ва металл боғланишлар молекула ичида, иккитаси — водород ва координацион ёки донор-акцептор боғланишлар молекулалараро бўлади. Химиявий боғлар анорганик химия курсида тула урганилган. Шу сабабли бу ерда органик моддаларда учрайдиган химиявий боғланиш турларига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Химиявий боғланиш туғрисидаги назарияни В. Коссел ва Г. Люнслар таклиф этишган. Уларнинг фикрича химиявий боғланиш ҳосил қилишда атомлар сиртки электрон каватларини барқарор октет ҳолатига (саккиз электронли кават) ўтказишга интилади. Биринчи давр элементлари эса дублет ҳолатига келтиради.

1.1. Ион ёки гетерополяр боғланиш. Бу боғланиш электронга мойиллиги билан бир-биридан тубдан фарқ қиладиган электромусбат ва электроманфий атомлар орасида ҳосил бўлади. Косселнинг фикрича элементлар боғ ҳосил қилганда электрон бериб ёки электрон қабул қилиб ташки электрон каватини октет ҳолатига келтиришга ҳаракат қилади.

Бунда электромусбат атом узидан электрон бериб мусбат, электроманфий атом эса электрон қабул қилиб манфий ионга айланади. Мусбат зарядланган заррача катион, манфий зарядланган заррача эса анион дейилади. Қарама-қарши зарядланган заррачалар электростатик тортилиш кучи таъсирида тортишиб боғланади.

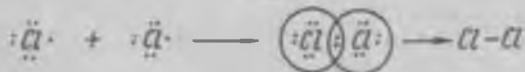
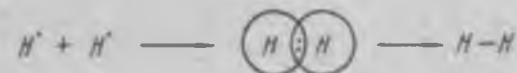


Бунда электромусбат атом натрийнинг ташки электрон каватидаги ягона электрон электроманфий атом хлорнинг ташки етти электронли каватига ўтади. Натижада натрийнинг ички саккиз электронли кавати қолади ва хлорнинг ташки етти электронли кавати саккиз электронлига айланади.

1.2. Ковалент ёки гомеополяр боғланиш. Боғланишнинг бу тури электронга мойиллиги бир хил бўлган ёки қисман фарқ қиладиган атомлар орасида ҳосил бўлади. Льюиснинг назариясига кўра барқарор электрон кават — октет кавати ўзаро боғланаётган атомларининг ташки валент электронлари умумлашуви ҳисобига амалга ошади. Шу сабабли бу назария электрон жуфтлари назарияси ҳам дейилади. Бунда боғ ҳосил қиладиган атомларнинг ташки электрон каватидаги карама-қарши спинли валент электронлари иккала атом учун умумий бўлган орбитага ўтади. Буларнинг умумлашган жойида электрон зичлиги ортади ва кучли манфий заряд мусбат зарядланган атомлар ядросини тортиб боғлайди. Боғ ҳосил қиладиган атомларнинг валент электронлари жуфтлашуви ҳисобига вужудга келадиган боғлар ковалент ёки гомеополяр боғ дейилади.

Агарда боғ электронга мойиллиги бир хил атомлар орасида ҳосил бўлса умумий электронлар жуфти иккала атом орасида симметрик жойлашади. Бунда кутбланмаган ковалент боғ ҳосил бўлади.

Масалан:



Агарда боғ электронга мойиллиги билан бир-биридан фарқ қиладиган атомлар орасида ҳосил бўлса, умумлашган электронлар жуфти электронга мойиллиги кучлироқ бўлган атомга қараб силжиган бўлади. Бундай боғланиш кутбланган ковалент боғланиш дейилади ва электронга

мойиллиги кўпроқ атом қисман манфий, электронга — мойиллиги камроқ атом эса қисман мусбат зарядланади. Масалан:

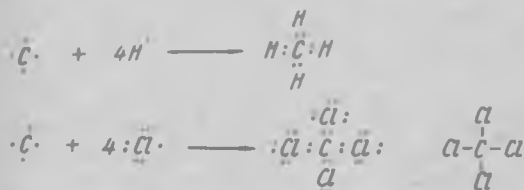


σ^+ — қисман мусбат зарядни билдиради.

σ^- — қисман манфий зарядни билдиради.

Кутбланмаган ва кутбланган ковалент боғлар органик моддаларда энг кўп учрайдиган боғдир.

Углерод атоми узига ҳос электрон тузилишли электро-нейтрал атом бўлиб, боғ ҳосил қилганда асосан электрон қабул қилмайди ва бермайди, балки уларни умумлаштира-ди. У электрон берадиган ва қабул қиладиган атомлар билан октет ҳосил қилади. Масалан:



1.3. Семиполяр боғланиш. Бу боғланиш табиати жиҳатидан ковалент боғга ҳам, ион боғга ҳам ўхшайди. Боғ ҳосил қилаётган атомларнинг ташки электрон каватларидаги электронларнинг жуфтлашуви натижасида баъзи ҳолларда октетлар назарияси бузилади, яъни саккиз электрондан кўпайиб кетади. Масалан, нитрат кислотаси ва нитробирикмаларда азот атомининг ташки электрон каватида бешта электрон бўлиб, уларни бошқа атомлар электронлари билан жуфтлашуви ҳисобига бешта ковалент боғ ҳосил қилиши керак эди:



Бу ҳолда азот атоми ташки электрон каватида унта электрон йиғиляпти ва октетлар назарияси бузиляпти. Азотнинг ташки электрон каватида бўш орбиталлар йўқ ва унда факат саккиз электрон бўлиши мумкин. Демак,

Бундай молекулалар ассоциацияланган молекулалар дейилади. Водород боғланишнинг энергияси 5—10 ккал/-мол атрофида бўлади.

2. Химиявий боғларнинг электрон назарияси. Углерод атомининг электрон тузилиши

Анорганик химия курсида химиявий боғларнинг электрон назарияси тўғрисида тула маълумот берилган. Биз бу ерда химиявий боғларнинг электрон назариясининг асосларини эслаб углерод атомининг электрон тузилиши билан танишиб чиқамиз.

Химиявий боғларнинг моҳиятини ҳозирги замон квант механикаси ёрдамида тула таҳлил қилиш мумкин. Н. Бор томонидан яратилган атомнинг планетар тузилиши назарияси кўпгина ҳодисаларни тушунтириб бера олмайди. Шу сабабли А. Зоммерфельд квант механикасида иккинчи квант сони — орбитал (L) квант сони тушунчасини киритади ва электронлар фақат сферик орбиталларда ҳаракатланмасдан, балки эллиптик орбиталларда ҳам ҳаракатланади деган фикрни ривожлантирди.

1924 йилда Д. Бройл электрон ҳам, тулқин ҳам заррача хусусиятига эга деган фикрни илгари сурди ва бу фикр тажрибада исботланди. 1927 йили В. Гейзенберг аниқсизлик муносабатини, яъни электроннинг жуда катта тезликдаги ҳаракати натижасида унинг координаталарини ва тезлигини бир вақтнинг ўзида аниқлаб бўлмайди, балки унинг у ёки бу ерда бўлиш эҳтимоллиги тўғрисида фикр юритиш мумкин деган тушунчани яратди. Электрон жуда катта тезликда ҳаракат қилиши натижасида атом ядросини маълум масофада ўраб турган манфий зарядли электрон булутларини ҳосил қилади. Демак электронни фақат моддий заррача деб қараш тўғри келмайди. Бундай электрон булутининг зичлиги бир хил эмас. Электроннинг бўлиш эҳтимоли кўп жойда зичлик катта, электроннинг бўлиш эҳтимоли кам жойда эса зичлик кичик бўлади. Ядро атрофидаги электроннинг бўлиш эҳтимоли энг катта бўлган фазо атом орбитал деб айтилади. Орбиталда электрон булутнинг 90 фоизи йиғилган бўлади.

Электронларнинг ва улар жойлашадиган орбиталларнинг ҳолати квант сонлари билан белгиланади. Бош квант сони « n » энергетик каватни характерлайди. Орбитал,

квант сони « L » орбиталнинг шаклини белгилайди. Магнит квант сони « m » орбиталнинг фазодаги йўналишини ва спин квант сони « S » электроннинг ўз ўқи атрофида айланишини кўрсатади.

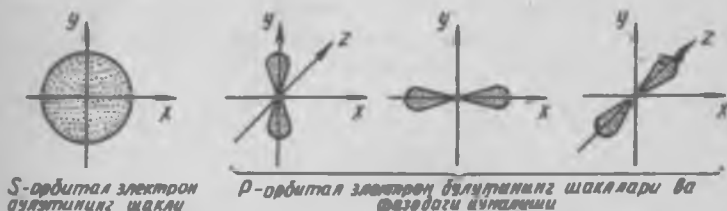
Атом орбиталларининг электронлар билан тўлдирилиши қуйидаги қоидалар асосида амалга ошади.

1. Барқарорлик принципига асосан аввал кам энергияли орбитал тўлади.

2. Паули принципига кўра атомда тўрттала квант сони бир хил бўлган иккита электрон бўлиши мумкин эмас.

3. Гунд принципига асосан электронлар атом орбиталларига аввал биттадан жойлашиб боради. Хаммаси тўлгандан кейин иккинчи электрон жойлашади ва улар карама-карши спинли бўлади.

Атом орбиталлар S , P , D ва ҳоказо орбиталларга бўлинади. S —орбитал шакли сферик, яъни шарсимон бўлади ва бу орбитал бўйлаб ҳаракатланадиган электрон S —электрон дейлади. P — атом орбитали гантелсимон ёки саккиз шаклида бўлади ва фазода йўналишга эга. Учта P — орбиталларда ҳаракат қиладиган электронлар P — электронлар дейлади ва уларнинг ҳаракатидан ҳосил бўладиган электрон булутлари ўзаро перпендикуляр ва координатлар ўқи бўйлаб йўналган бўлади. Шу сабабли уларни P_x , P_y , P_z — орбиталлар деб ҳам белгиланади.



Энергияси яқин бўлган орбиталларда электрон булутлари ўзаро таъсирлашиб, фазода аралашиб — гибридлашиб бир хил энергияли ва шакли гибридлашган электрон булутларни (орбиталларни) ҳосил қилиши аниқланди.

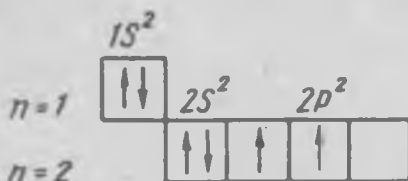
Органик химияда углерод атомининг электрон тузилишини билиш органик моддалардаги боғларнинг табиатини тушунишга ёрдам беради.

Углерод атоми иккинчи даврда тўртинчи группанинг асосий группасида жойлашган бўлиб, тартиб номери 6 га тенгдир. Демак атом ядросида 6 та протон ва унинг атрофида ҳаракатланувчи 6 та электрон бор. Унинг

электрон конфигурацияси:

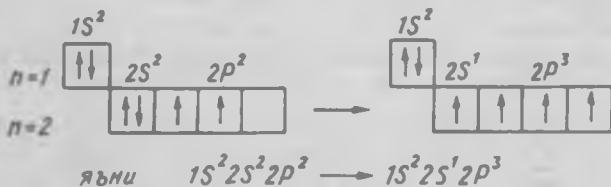


Агарда электронларни орбиталлар бўйлаб жойлаб чиксак:



Бундан кўринадики, углерод атомининг ташки электрон каватида 4 та электрон бўлиб, улардан икkitаси 2S орбиталда, икkitаси 2P орбиталларда жойлашган. Битта 2P орбитал бўш.

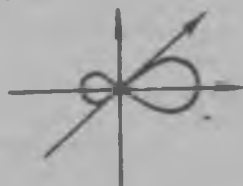
Демак углерод атоми кўзғалмаган ҳолатда ташки электрон каватида икkitа жуфтлашмаган электронларга эга. Шу сабабли у икkitи валентликни намоён қилиши керак, лекин углерод атомининг икkitи валентли органик бирикмаси маълум эмас. У ўз бирикмаларида доимо тўрт валентликни намоён қилади. Бунга сабаб углерод атоми бошқа атомлар билан ёки ўзаро боғ ҳосил қилганда кўзғалмаган ҳолатдан кўзғатилган ҳолатга ўтади. Бунда 2S орбиталидаги битта электрон бўш 2P орбиталига кўчиб ўтади ва углерод атомининг ташки электрон каватида тўртта жуфтлашмаган электронлар ҳосил бўлади.



2S — орбиталидаги жуфтлашган электронлардан бири-ни бўш 2P — орбиталига ўтказиш учун сарфланган энергия углерод атоми кўзғолмаган ҳолатдаги икkitа валент электрони ҳисобига боғ ҳосил қилишида ажралиб чиқадиغان энергиядан кам бўлади ва шу сабабли реакция вақтида электроннинг кўчиб ўтиши ўз-ўзидан содир бўлади. Кўзғолган ҳолатдаги углерод атомининг ташки электрон каватида ўзаро энергияси яқин бўлган 2S орбита-

лида шар шаклидаги S электрон булути ва 2P орбиталларида гантелсимон шаклдаги ва координата уклари бўйича йўналишга эга бўлган учта P электрон булутлари мавжуд. Агарда S электрон булути билан P электрон булутлари алоҳида-алоҳида боғ ҳосил қилишда қатнашса S электрондан ҳосил бўлган боғ энергияси жиҳатдан P электрондан ҳосил бўлган боғлардан фарқ қилиши керак. Лекин метаннинг химиявий хоссаларини ва боғларнинг мустаҳкамлигини текшириш тўрттала боғнинг энергияси бир хил эканлигини кўрсатади. Бунга сабаб энергияси яқин бўлган орбиталларнинг гибридланишидир. Углерод атомидаги битта 2S ва 2P орбиталлар ўзаро ҳар хил нисбатда аралашиб уч хил гибридланган орбиталларни ҳосил қилади.

2.1. SP^3 гибридланиш ёки углерод атомининг биринчи валент ҳолати. 2S ва учта 2P орбиталлари аралашиб гибридлашиб тўртта бир хил SP^3 гибридланган ва фазода тетраэдрнинг марказидан учларига ($109^\circ 28'$ бурчак остида) йўналган орбиталларни ҳосил қилади. Бу гибридланган орбиталлар бир хил шаклга ва энергияга эга бўлади. Уларнинг фазодаги шакли бир паллаги катта, иккинчи паллаги кичик саккиз рақамига (гантелга) ўхшайди.



Углерод атомларининг SP^3 гибридланган электрон булутлари ўзаро ва водород атомларининг S — электрон булутлари билан атомларни туташтирувчи тўғри чизик бўйлаб қоплашганда қоплашув анча катта ва шу сабабли боғ мустаҳкам бўлади. Бундай боғлар σ (сигма) боғлар дейилади.

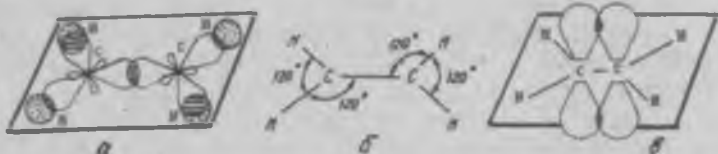


Метан молекуласининг электрон тузилиши.

Тўйинган углеводородларда — алканларда углерод атоми SP^3 гибридланган, яъни биринчи валент ҳолатда

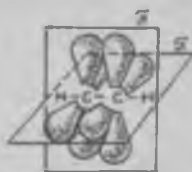
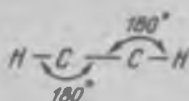
булиб, уларда ҳамма боғлар σ — боғлардир. Шу сабабли бу моддалар реакцияларга кийинчилик билан махсус шаронтларда киришади.

2.2. SP^2 — гибридланиш ёки углерод атомининг иккинчи валент ҳолати. Алкенларда қўшбоғдаги углерод атоми иккинчи валент (SP^2 — гибридланиш) ҳолатида бўлади. Бунда битта $2S$ ва иккита $2P$ электрон булутлари гибридлашиб учта бир хил шаклдаги SP^2 гибридланган электрон булутларини ҳосил қилади. Бу валент электрон булутлари фазода бир-бирига нисбатан 120° бурчак остида жойлашган ва улардан ҳосил бўлган σ — (сигма) боғлари бир текисликда ётади.



Қўш боғдаги иккала углерод атомида гибридланишда катнашмай қолган ва фазода гантел шаклига эга бўлган биттадан P электрон булутлари σ боғлари ётган текисликнинг остки ва устки қисмида бир-бирини коплашиб π боғни ҳосил қилади.

2.3. SP гибридланиш ёки углерод атомининг учинчи валент ҳолати. Ацетилен углеводородларида — алкинларда уч боғдаги углерод атомлари учинчи валент (SP — гибридланиш) ҳолатида бўлади. Бунда битта $2S$ электрон булути битта $2P$ электрон булути билан гибридлашиб иккита бир хил шаклга эга бўлган ва бир-бирига нисбатан 180° бурчак остида жойлашган SP гибридланган электрон булутлари ҳосил бўлади. Булар бир-бири билан коплашиб σ боғларни ҳосил қилади. σ — боғлари орасидаги бурчак 180° га тенг бўлади. Демак, ацетилендаги атомлар бир чизикда жойлашгандир.



Ҳар бир углерод атомида иккитадан соф $2P$ электрон булутлари бўлиб, бир-бирини коплашиб иккита π боғни ҳосил қилади. Бу π боғлари ўзаро перпендикуляр текисликда жойлашади.

3. Органик реакцияларнинг таснифи.

Моддаларнинг реакцияон қобилиятига таъсир кўрсатувчи омиллар

Анорганик химияда химиявий реакцияларнинг тўртта тури билан танишганмиз. Булар: 1. Бирикиш. 2. Ҳурин олиш. 3. Алмашилиш ва 4. Ажралиш реакцияларидир.

Органик реакциялар анорганик реакциялардан ўзига хос томонлари билан фарқ қилади. Органик реакциялар молекулалар ёки молекулалар билан ионлар ёки молекулалар билан радикаллар орасида амалга ошади. Органик молекула ҳажми жиҳатидан анча йирик ва тузилиши жиҳатидан анча мураккаб бўлиб, реакцияларда бир молекуладан иккинчи молекулага анорганик моддалардаги каби атомлар эмас, балки молекуланинг катта бўлаклари — радикаллар ўтади. Органик молекула субстрат, таъсир этаётган модда реагент дейилади.

Органик реакциялар реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг хусусиятига қараб ҳамда боғларнинг ўзилиш характери ва реагентнинг табиатига қараб асосан икки усулда таснифланади.

I. Реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлган модда хусусиятига кўра: а) Ҳурин олиш — S ҳарфи билан белгиланади (substitutio — Ҳурин олиш); б) бирикиш — A ҳарфи билан белгиланади; в) элиминланиш (ажралиш) E ҳарфи билан белгиланади; г) қайта гурппалаш реакцияларига бўлинади.

Органик молекула таркибидаги атомларнинг оксидланиш даражаси ўзгариши билан борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳам бўлади.

II. Субстратда ва реагентда боғларнинг ўзгариш тавсифига қараб гомолитик ва гетеролитик механизмларда борадиган реакцияларга бўлинади.

Гомолитик реакциялар. Агарда АВ моддасида боғ гомеополар узилса, яъни боғнинг электронлари иккала атом орасида эквивалент тақсимланса, радикаллар ҳосил бўлади.



Агарда органик молекула — субстратга радикал таъсири билан реакция бошланса, бундай реакция радикал реакция дейилади.

Гетеролитик реакциялар. Агарда АВ моддасида боғ гетерополар узилса, яъни боғнинг электрон жуфти битта атомга ўтса, ионлар ҳосил бўлади.



Агарда органик молекула — субстратга мусбат зарядланган заррача — катион таъсирида реакция бошланса, бундай реакция электрофил реакция дейилади.

Агарда органик молекула — субстратга манфий зарядланган заррача — анион таъсири билан реакция бошланса, бундай реакция нуклеофил реакция дейилади.

Юкоридаги урин олиш, бирикиш, элиминланиш реакциялари радикал ҳамда ион — электрофил ва нуклеофил механизми бўйича боради.

Ион реакциялар, яъни электрофил ва нуклеофил реакциялар кутбланган эритувчилар иштирокида амалга ошади ва кислота, асослар таъсирида катализланади ҳамда биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар бўлиб хисобланади.

Эркин радикаллар иштирокида борадиган радикал реакциялар ёруғлик нури, юкори ҳарорат таъсирида ва осон парчаланиб эркин радикаллар ҳосил қиладиган моддалар ва кутбланмаган эритувчилар иштирокида амалга ошади.

Органик моддаларнинг реакция қобилияти молекулада электронларнинг тақсимланиши ва уларнинг ҳаракатчанлиги, яъни молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири билан белгиланади. Бу нарса молекулада боғнинг кутбланганлигига; кутбланувчанликка, таъсирлашишга ва гипертаясирлашишга боғлиқдир.

Молекулада электроманфийлиги билан бир-биридан сезиларли фарқ қиладиган атомлар ёки атомлар группаси бўлса, боғнинг электрон жуфти электроманфий атомга томон силжийди. Бундай боғлар кутбланган боғлар бўлиб хисобланади.

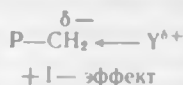
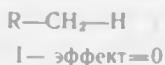
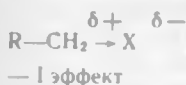
$\delta +$

Масалан: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}^{\delta -}$ бу молекулада хлор атоми углерод атомидан электроманфийлиги билан кучли фарқ қилади. Шу сабабли σ — боғнинг электрон жуфтини ўзига тортиб силжитади ва қисман манфий зарядланади. У билан туташган углерод атоми эса қисман мусбат зарядланади.

Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири натижасида боғ электрон зичлигининг бундай қайта тақсимланиши индукцион эффекти дейилади. Юкоридаги $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ молекуласида хлор манфий индуктив эффектни (I — эффект) намоён қилади. Индуктив эффектда атомларнинг таъсири σ боғи бўйича узатилади.

Электрон булутни водород атомига нисбатан кучлироқ

тортадиган атомларнинг индуктив эффекти манфий бўлади (— I) ва водородга нисбатан электрон зичлигини купайтирадиган атомларнинг индуктив эффекти мусбат бўлади (+I).



Индукцион эффект ўз навбатида молекуланинг табиатига дипол моментига ва қутбланувчанлигига боғлиқ бўлади.

Боғ ҳосил бўлаётганда, яъни атомларнинг электрон булутлари ўзаро коплашаётганда қанча катта энергия ажралиб чикса, боғ шунчалик мустаҳкам бўлади. Бу энергия боғнинг узилиш энергияси дейилади. Боғ қанчалик мустаҳкам бўлса, у шунчалик кийин узилади ва реакция кийин амалга ошади.

Боғнинг узунлиги L — бу боғланаётган атомлар марказлари орасидаги масофадир.

Боғнинг дипол momenti манфий ва мусбат зарядлар кучи q ни шу зарядлар марказлари орасидаги масофа купайтмасига тенгдир.

$$M = q \cdot l$$

Боғнинг узунлиги ва дипол momenti қанча катта бўлса, индукцион эффект ҳам шунчалик катта бўлади ва реакция осонлашади.

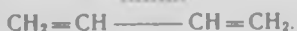
Электроманфийлик деб молекулада атомнинг боғ электронлари булутини ўзига тортиш қобилиятига айтилади. Атомнинг электроманфийлиги қанчалик катта бўлса, у шунчалик кўп боғ электрон булутларини тортади ва индукцион эффект шунчалик катта бўлади, яъни боғ шунчалик кучли қутбланган бўлади. Бундай қутбланган ковалент боғлар гетеролитик узилишга мойил бўлади.

Боғнинг қутбланувчанлиги бу ташки заряд таъсирида боғнинг электрон булути силжишидир. Қутбланувчанлик электронларнинг ҳаракатчанлиги билан белгиланади. Атом радиуси қанчалик катта бўлса, унинг ташки электронлари ядродан шунчалик узок масофада жойлашади ва ташки электронларининг ҳаракатчанлиги шунчалик ортади. Бундай атомлар осон қутбланади. Қутбланувчанлик қутбланганликка қараганда кўпроқ молекуланинг қутбланган реагентлар билан реакция қобилиятини белгилайди.

Масалан, $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ молекуласида хлор кучли электроманфий элемент бўлиб, ўзига $\text{C} - \text{Cl}$ боғнинг электрон булутини кучли тортади. Натижада молекула кучли кутбланган, дипол моменти катта ва осон ион алмашилиш реакциясига киришади. $\text{CH}_3 - \text{I}$ молекуласида йоднинг электроманфийлиги хлорникидан кучсиз. Шу сабабли молекулада боғ кучсизроқ кутбланган, дипол моменти кичикроқ бўлиб кийинроқ реакцияга киришуви керак эди, лекин йоднинг атом радиуси хлорникига караганда анча катта, яъни унинг ташки электронлари ядродан анча узоқда жойлашганлиги учун хлорга караганда анча кучли кутбланувчанликка эга. Натижада $\text{CH}_3 - \text{I}$ реакцияга янада осон киришади.

Таъсирлашган тизимларда электрон булутнинг кўшбоғининг π — электронлари иштирокида ёки кўшбоғ тутган углерод атоми билан туташган атомнинг ташки эркин электрон жуфтлари иштирокида қайта тақсимланиши мезомер эффект ($\pm M$ эффект) ёки таъсирлашиш эффекти ($\pm C$, эффект) ёки резонанс эффект дейилади.

Кўшбоғлар осон кутбланиш хусусиятига эга. Таъсирлашган диенларда, яъни битта кўшбоғ битта оддий боғ келадиган бирикмаларда кўшбоғлар 1, 2 ҳамда 3 ва 4 углерод атомлари орасидагина ҳосил бўлмасдан, 2 ва 3 углерод атомлари орасида ҳам қисман ҳосил бўлади.



Бундай тизимлар таъсирлашган тизимлар дейилади. Электронлар булутининг делокалланиши, яъни бутун молекулада қайта тақсимланиши молекула барқарорлигини оширади. 2 ва 3 углерод атомлари орасида ҳам қисман π электрон булутини ҳосил бўлиши уни кўшбоғга яқинлаштиради ва атомлар таъсирини занжир бўйича узатиш имконини беради.

Кўшбоғ тутган атом билан ташки электронлар жуфтига эга бўлган атомлар туташган бўлса, уларнинг электрон жуфтлари булутини кўшбоғнинг π электрон булутини билан таъсирлашиб коплашади.

Масалан,



молекуласида хлор мусбат мезомер эффектни ($+M$ эффектни) намоён қилади. Хлор электроманфий бўлганлиги учун боғнинг электрон булутини тортади, яъни унинг

манфий индуктив эффекти ($-I$ — эффекти) мезомер эффектига карши йўналган бўлади.

Қўшбоғдаги углерод атоми электроманфий атомлар билан туташган бўлса, уларнинг эркин электронлари жуфтлари π — электрон булути билан таъсирлашмаса, унда унинг манфий мезомер эффекти ($-M$ эффекти) манфий индуктив эффекти билан ($-I$ эффекти) билан мос келади.



Эгри стрелкалар билан электрон булутининг мезомер эффекти таъсирида, боғ бўйича стрелкалар билан эса индуктив эффект таъсирида силжиши кўрсатилади.

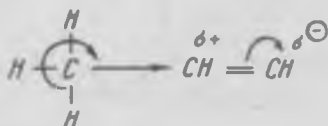
Ассиметрик олефинларда қўшбоғнинг электрон зичлиги кўп гидрогенланган қўшбоғдаги углерод атомига силжиган бўлади.

Масалан,



Бунга сабаб метил группасидаги углерод атоми SP^3 — гибридланган ҳолатда бўлиб, узидан SP^2 — гибридланган қўшбоғдаги углерод атомига боғнинг электрон зичлигини итаради, яъни электродонорлик хусусиятини намоён қилади. Бунда метил группасидаги $C-H$ боғларнинг электрон зичлиги ўз навбатида метил углерод атомига силжийди ва у орқали қўшбоғга таъсир этади. Бу мусбат мезомер, яъни таъсирлашиш эффектидир. Натижада қўшбоғнинг ҳаракатчан π — электрон булути кўп гидрогенланган қўшбоғдаги углерод атомига силжийди ва қисман манфий заряд ҳосил бўлади.

Метил гуруҳининг бундай эффекти метилнинг мусбат индуктив эффекти $+I$ эффект дейилади.



Бундай таъсирланиш гиперконюгация (гипертаъсирланиш) ҳам дейилади.

4. Органик моддаларнинг таснифи

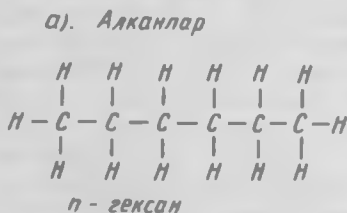
Органик бирикмалар сони жуда кўп ва хилма-хил бўлиб, ҳозирги кунда 5 млн дан ортиб 6 млн га яқинлашиб қолди. Шу сабабли уларни урганиш моддаларни система-лаштиришни ва маълум синфларга бўлишни талаб қилади. Ҳозирги вақтда органик моддаларни таснифлаш молеку-лада углерод атомларининг жойлашувига, яъни углерод занжирининг тузилишига қараб ҳамда молекуладаги функционал гурппаларга қараб амалга оширилади.

1. Углерод атомларининг молекулада жойлашувига, яъни углерод занжирининг тузилишига караб органик моддалар куйидаги синфларга бўлинади.

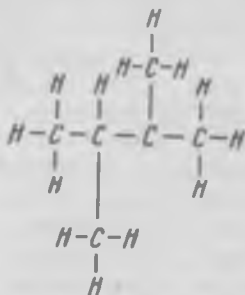
1. **Ациклик бирикмалар.** Ациклик бирикмалар — бу очик занжирли углерод скелетига эга булган ёғ катори бирикмалари булиб, уларнинг асосини алифатик углеводородлар ташкил килади.

Алифатик углеводородлар фақат углерод ва водород атомларидан ташкил топган бўлиб, улар тўйинган (алканлар) ва тўйинмаган (алкенлар, алкадиенлар, алкинлар) углеводородларга бўлинади.

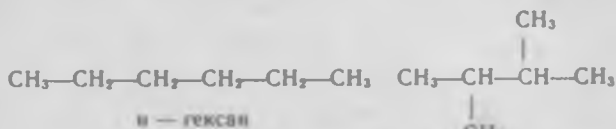
Уларнинг тузилишини ифодалаш учун тузилиш формулалари — структур формулалардан ва реакциялар ёзишда ярим структура формулалардан фойдаланилади.



(Структур формулалари)



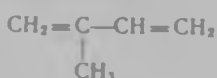
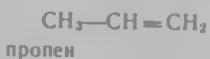
2,3 - диметилбутан



2,3-диметилбутан

Ярим структур формулалар

б) Алкенлар



2-метил бутадиен-1,3

в) Алкинлар



ацетилен

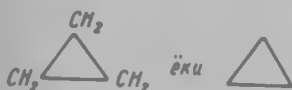


метил ацетилен

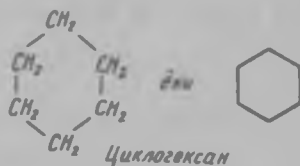
II. Карбоциклик бирикмалар. Карбоциклик бирикмалар — бу ёпик занжирли бирикмалар бўлиб, циклик (халкалар) ҳосил бўлишида факат углерод атомлари катнашади. Улар химиявий хоссалари билан фарк қиладиган иккита группага бўлинади.

1. Алифатик циклик, қисқача алициклик бирикмалар. Буларнинг асосини алициклик углеводородлар, яъни циклоалканлар, циклоалкен ва циклоалкадиенлар (терпенлар) ташкил қилади.

Циклоалканлар.

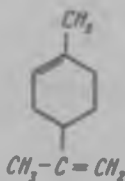
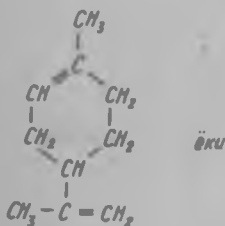


Циклопропан



Циклогексан

Циклоалкенлар.

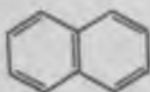


2. Ароматик бирикмалар. Буларнинг асосини ароматик углеводородлар — аренлар ташкил қилади.

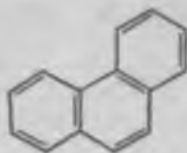
Аренлар



Бензол



Нафталин

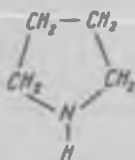


Фенантрин

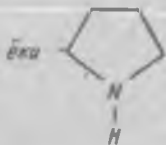
3. Гетероциклик бирикмалар. Гетероциклик бирикмалар — бу халкалар ҳосил бўлишида углерод атомидан ташқари бошқа бегона (грекча *гетерос* — бегона, бошқа) атомлар — кислород, азот, олтингугурт ва бошқалар катнашган бирикмалардир.

Буларнинг асосини гетероциклик углеводородлар ташкил қилади.

Гетероциклик углеводородлар



Пирролядин



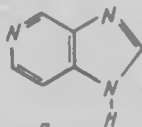
Пиррол



Тиофен

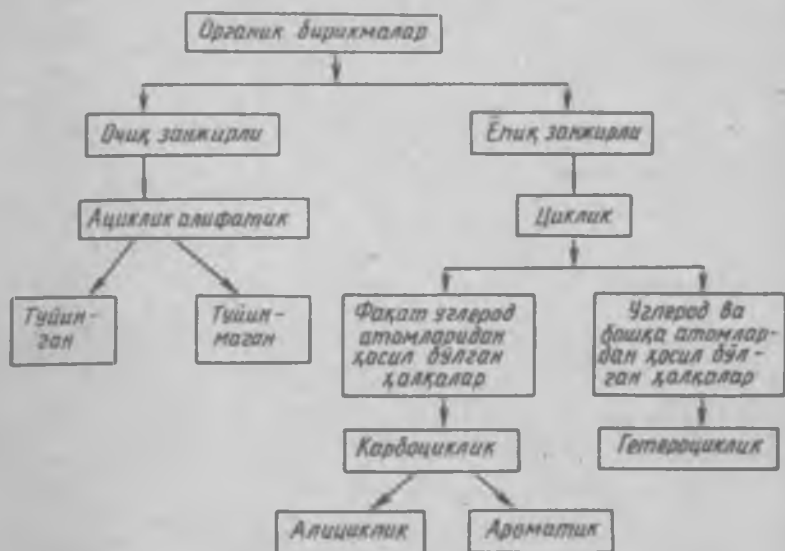


Пиримидин



Пурин

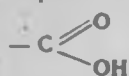
ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ УГЛЕРОД ЗАНЖИРИНИНГ ТУЗИЛИШИГА БИНОАН ТАСНИФИ



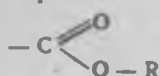
Органик моддалар молекуладаги функционал гуруппаларга қараб қуйидаги синфларга бўлинади:

Функционал гуруппа номи, формуласи	Синф номи	Синфнинг умумий формуласи
Галогенлар — F, — Cl, — Br, — Hal	Галоген ҳосилалари	$R - Hal$
— OH гидроксил	Спиртлар, феноллар	$R - OH$
— OR алкоксил	Оддий эфирлар	$R - O - R$
— SH тиол	Тиоллар, тиоспиртлар, меркаптинлар	$R - SH$
— SO ₃ H сульфо —	Сульфокислоталар	$R - SO_3H$
— NH ₂ амина	Бирламчи аминлар, иккиламчи аминлар, учламчи аминлар	$R - NH_2$ $R_2 - NH - R$ $R_3 - N \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$
— NO ₂ нитро	Нитробиркималар	$R - NO_2$
— C≡N циан	Нитриллар	$R - CN$
>C=O	Альдегидлар,	$R - C \begin{matrix} O \\ \parallel \\ H \end{matrix}$

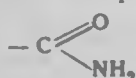
Карбонил



Карбоксил



Алкоксикарбонил



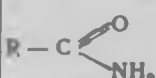
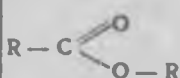
Карбоксамид

кетонлар

Кислоталар

Мураккаб эфирлар

Амидлар



Таркибида битта функционал группа тутган бирикмалар монофункционал, бир неча бир хил функционал группа тутган бирикмалар полифункционал (гомофункционал) ва ҳар хил функционал группа тутганлари гетерофункционал бирикмалар дейилади.

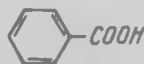
Монофункционал бирикмалар.



Этил хлорид



Этил спирт

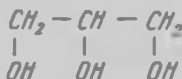


Бензой кислотаси

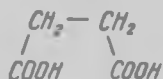
Полифункционал бирикмалар.



Йодоформ

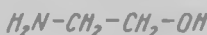


Глицерин



Қаҳрабо кислота

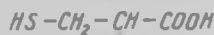
Гетерофункционал бирикмалар



Аминэтанол
коламин



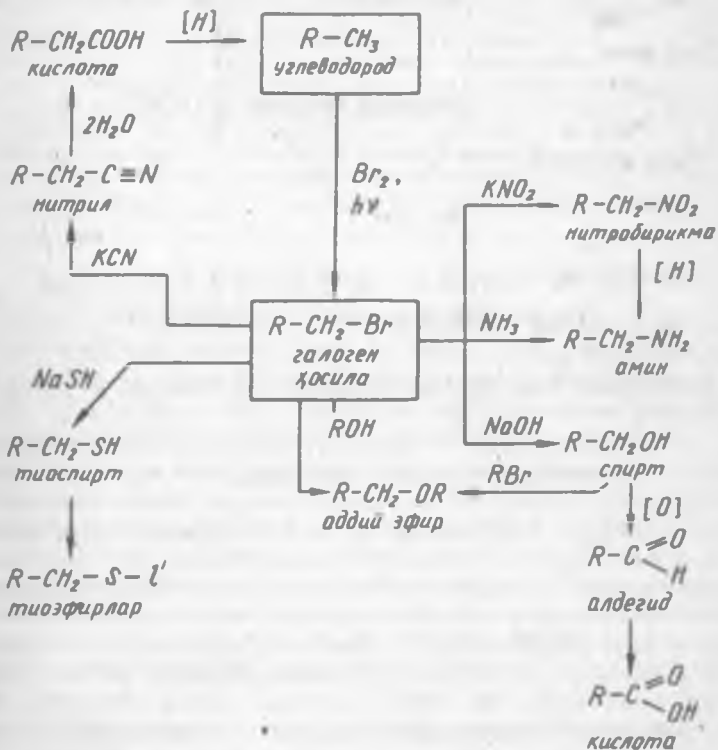
Аминосирка кислота,
глицин



NH_2
Цистеин

Органик моддаларнинг бир синфдан иккинчи синфга ўтиши асосан молекуланинг углерод скелетини ўзгартирмай фақат функционал группаларни ўзгартириш йули билан амалга оширилиши, яъни ҳар қандай моддани кетма-кет ўзгартиришлар орқали хоҳлаган синфдан ҳосил қилиш мумкин.

Органик моддаларнинг бир синфидан бошқа синфига ўтиш йуллари (органик моддалар орасида генетик боғлиқлик).



Тирик организмларда ҳам химиявий реакциялар натижасида органик моддаларнинг бир синфидан бошқа синфлари ҳосил бўлади.

Такрорлаш учун саволлар

1. Органик химия фани нимани ўргатади? Органик бирикмаларнинг аҳамияти ва органик химияни фан сифатида ажралиб чиқиш сабабларини изоҳланг.
2. Органик бирикмаларнинг хилма-хиллиги сабаблари ва органик химия назарий асосларининг ривожланишсини изоҳланг.
3. Органик моддаларнинг тузилиш назарияси.
4. Органик моддаларда учрайдиган химиявий боғларнинг турлари. Ион ёки гетерополяр боғланишни изоҳланг.
5. Органик моддалардаги гомеополар — ковалент боғланишни изоҳланг.
6. Семиполар боғланиш деб қандай боғланишга айтлади? Ковалент, ион, донор-акцептор боғ нима?

7. Водород ва донор-акцептор боғланишларни изоҳланг.
8. Углерод атомининг электрон тузилиши. Нормал ва қўзғалган ҳолатлари.
9. SP^3 — гибридланиш. σ — сигма боғларнинг ҳосил бўлиши. Углероднинг биринчи валент ҳолати.
10. SP^2 — гибридланиш. π — боғларнинг ҳосил бўлиши. Углероднинг иккинчи (тригонал) валент ҳолати.
11. SP — гибридланиш. Углероднинг учинчи валент ҳолати.
12. Органик реакцияларнинг таснифи. Гомолитик (радикал) реакциялар.
13. Гетеролитик реакциялар. Электрофил ва нуклеофил реакциялар.
14. Органик моддаларнинг реакцияон қобилияти. Кутбланганлик, кутбланувчанлик, таъсирланиш ва гепертаъсирланиш.
15. Органик моддаларнинг таснифи.

II боб. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ АЖРАТИШ, ТОЗАЛАШ ВА СИФАТ АНАЛИЗИ

1. Органик моддаларни ажратиш ва тозалаш усуллари

Органик химиянинг жадал суръатлар билан ривожланиши натижасида органик моддалар сони жуда кўпайиб бормокда. Уларнинг сони ҳозирги кунда 6 миллионга етиб қолди. Фақат ўсимлик ва тирик организмлар таркибидан ажратиб олинган органик моддалар сони 100 мингдан ошиб кетди. Медицина ва ветеринарияда ишлатиладиган дори моддалар, қишлоқ хўжалигида қўлланилаётган пестицидлар (гербицидлар, фунгицидлар, инсектицидлар, акарицидлар, нематоцидлар, овцидлар, ротентицидлар, дефолиантлар), органик ўғитлар, озика бирлиги ва тўйимлилигини оширадиган моддалар, озуқа ачиткилари, пластмассалар, каучук ва синтетик толалар, бўёқлар ва бошқалар асосан органик моддалардир.

Органик моддаларни табиий манбалардан ажратиб олиш ёки синтезлаш технологик жараёнида уларнинг тозаллигига катта аҳамият берилади, чунки реакция вақтида қўшимча моддалар ҳам ҳосил бўлади. Уларни реакцияон аралашмадан у ёки бу даражада асосий модда билан бирга ажратиб олинади. Шу сабабли модданинг таркибини ва хоссаларини ўрганишдан олдин уларни тозалаш зарур. Уларнинг физик константлари — қайнаш ва суюқланиш ҳароратини аниқлаш эса тозаллиги ҳақида фикр юритиш имконини беради.

Органик моддаларни тозалашда кристаллаш, сублиматлаш, экстракция ва ҳайдаш усулларида кенг фойдаланилади.

Кристаллаш усули билан тозалаш. Органик моддаларни кристаллаш йўли билан тозалаш уларнинг эрувчанлик қобилиятига асосланган бўлиб, мос келган эритувчини танлаб олиш муҳим аҳамиятга эгадир. Бунда танлаб олинаётган эритувчи, биринчидан, тозаланаётган модда билан реакцияга киришмаслиги, иккинчидан, қўшимчаларни ё жуда яхши эритиши ёки умуман эритмаслиги керак. Агарда киздирилганда модда ва қўшимчалар яхши эриса, совутилганда қўшимчалар чўкмага тушмасдан эритмада қолиши, тозаланаётган модда эса чўкмага тушиши керак. Бунда оддий филтрлаш ёки филтрлашни тезлаштириш учун вакуум остида филтрлашдан фойдаланиб чўкма ажратиб олинади.

Агарда танлаб олинган эритувчида киздирилганда фақат тозаланаётган модда эриса, у ҳолда эримай қолган қўшимчалардан «иссиқ» филтрлаш усули билан ажратилади ва филтрат совутилганда тозаланаётган модда чўкмага тушади.

Филтрат тез совутилса асосан майда кристаллар ҳосил бўлади (масалан сув остида совутилса), аста совутилса (хона ҳароратида) йирик кристаллар ҳосил бўлади.

Кристаллаш усулида қўшимчалар билан биргаликда модданинг маълум қисми йўқолади.

Ноъмалум модда тозаланганда эритувчи модданинг кам қисмини шиша ойнасида ёки микропробиркаларда эритиш билан танлаб олинади.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Бензой кислотасини кристаллаш йўли билан тозалаш

Керакли асбоблар: 1. Конуссимон қолба ёки 100 мл ли стакан.

2. Воронка. 3. Бюхнер воронкаси.

4. Бунзен қолбаси.

Реактивлар: 1. Бензой кислотаси. 2. Отқулок (оксалат) кислотаси.

Иш йўли: 100 мл ли стакан ёки қолбада 0,5 г бензой кислотасини 25 мл сувда — плитқада ёки қум ҳаммомида киздириш билан эритамиз. Эримай қолган қўшимчаларни ажратиш учун «иссиқ» филтрлаймиз. Бунинг учун бошқа конуссимон қолбага 5 мл дистилланган сувдан қуямиз, оғзига бурамали филтр жойлаштирилган воронкани

7. Водород ва донор-акцептор боғланишларни изоҳланг.
8. Углерод атомининг электрон тузилиши. Нормал ва қўзғалган ҳолатлари.
9. SP^3 — гибридланиш. σ — сигма боғларнинг ҳосил бўлиши. Углероднинг биринчи валент ҳолати.
10. SP^2 — гибридланиш. π — боғларнинг ҳосил бўлиши. Углероднинг иккинчи (тригонал) валент ҳолати.
11. SP — гибридланиш. Углероднинг учинчи валент ҳолати.
12. Органик реакцияларнинг таснифи. Гомолитик (радикал) реакциялар.
13. Гетеролитик реакциялар. Электрофил ва нуклеофил реакциялар.
14. Органик моддаларнинг реакция қобилияти. Қутбланганлик, қутбланувчанлик, таъсирланиш ва гепертаъсирланиш.
15. Органик моддаларнинг таснифи.

II боб. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ АЖРАТИШ, ТОЗАЛАШ ВА СИФАТ АНАЛИЗИ

1. Органик моддаларни ажратиш ва тозалаш усуллари

Органик химиянинг жадал суръатлар билан ривожланиши натижасида органик моддалар сони жуда кўпайиб бормоқда. Уларнинг сони ҳозирги кунда 6 миллионга етиб қолди. Фақат ўсимлик ва тирик организмлар таркибидан ажратиб олинган органик моддалар сони 100 мингдан ошиб кетди. Медицина ва ветеринарияда ишлатиладиган дори моддалар, қишлоқ хўжалигида қўлланилаётган пестицидлар (гербицидлар, фунгицидлар, инсектицидлар, акарицидлар, нематоцидлар, овицидлар, ротентицидлар, дефолиантлар), органик ўғитлар, озика бирлиги ва тўйимлилигини оширадиган моддалар, озуқа ачиткилари, пластмассалар, каучук ва синтетик толалар, бўёқлар ва бошқалар асосан органик моддалардир.

Органик моддаларни табиий манбалардан ажратиб олиш ёки синтезлаш технологик жараёнида уларнинг тозалигига катта аҳамият берилади, чунки реакция вақтида қўшимча моддалар ҳам ҳосил бўлади. Уларни реакция аралашмадан у ёки бу даражада асосий модда билан бирга ажратиб олинади. Шу сабабли модданинг таркибини ва хоссаларини ўрганишдан олдин уларни тозалаш зарур. Уларнинг физик константлари — қайнаш ва суюқланиш ҳароратини аниқлаш эса тозалиги ҳақида фикр юритиш имконини беради.

Органик моддаларни тозалашда кристаллаш, сублиматлаш, экстракция ва ҳайдаш усуллари кенг фойдаланилади.

Кристаллаш усули билан тозалаш. Органик моддаларни кристаллаш йўли билан тозалаш уларнинг эрувчанлик қобилиятига асосланган бўлиб, мос келган эритувчини танлаб олиш муҳим аҳамиятга эгадир. Бунда танлаб олинаётган эритувчи, биринчидан, тозаланаётган модда билан реакцияга киришмаслиги, иккинчидан, қўшимчаларни ё жуда яхши эритиши ёки умуман эритмаслиги керак. Агарда қиздирилганда модда ва қўшимчалар яхши эриса, совутилганда қўшимчалар чўкмага тушмасдан эритмада қолиши, тозаланаётган модда эса чўкмага тушиши керак. Бунда оддий филтрлаш ёки филтрлашни тезлаштириш учун вакуум остида филтрлашдан фойдаланиб чўкма ажратиб олинади.

Агарда танлаб олинган эритувчида қиздирилганда фақат тозаланаётган модда эриса, у ҳолда эримай қолган қўшимчалардан «иссик» филтрлаш усули билан ажратилади ва филтрат совутилганда тозаланаётган модда чўкмага тушади.

Филтрат тез совутилса асосан майда кристаллар ҳосил бўлади (масалан сув остида совутилса), аста совутилса (хона ҳароратида) йирик кристаллар ҳосил бўлади.

Кристаллаш усулида қўшимчалар билан биргаликда модданинг маълум қисми йўқолади.

Ножмалум модда тозаланганда эритувчи модданинг кам қисмини шиша ойнасида ёки микропробиркаларда эритиш билан танлаб олинади.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Бензой кислотасини кристаллаш йўли билан тозалаш

Керакли асбоблар: 1. Конуссимон қолба ёки 100 мл ли стакан.
2. Воронка. 3. Бюхнер воронкаси.
4. Бунзен қолбаси.

Реактивлар: 1. Бензой кислотаси. 2. Отқулок (оксалат) кислотаси.

Иш йўли: 100 мл ли стакан ёки қолбада 0,5 г бензой кислотасини 25 мл сувда — плитқада ёки қум ҳаммомида қиздириш билан эритамиз. Эримай қолган қўшимчаларни ажратиш учун «иссик» филтрлаймиз. Бунинг учун бошқа конуссимон қолбага 5 мл дистилланган сувдан қуямиз, оғзига бурамали филтр жойлаштирилган воронкани

урнатамиз ва эритилаётган бензой кислотаси ёнига кайнатиш учун қўямиз. Иккала колбадаги суюқлик милдираб бир текис кайнаб туриши керак. Кайнаб чиккач бензой кислотаси эритмасининг бир қисмини воронкага қўямиз ва қолганини яна кайнатишга қўямиз. Воронка остидаги сув колбадаги сув кайнаши натижасида бугла-ниб, буглар воронкани ва ундаги эритмани киздириб совушига йўл қўймайди. Шу сабабли филтёрда эритма совумаёди ва бензой кислотаси чўкмага тушмасдан тўла филтёратга ўтади. Бензой кислота эритмасини охиригача филтёрлаб бўлгач, яна бир марта тоза иссиқ сувда филтёрда қолган қўшимчаларни ювамиз. Шу тарзда филтёрлаш амалга оширилади.

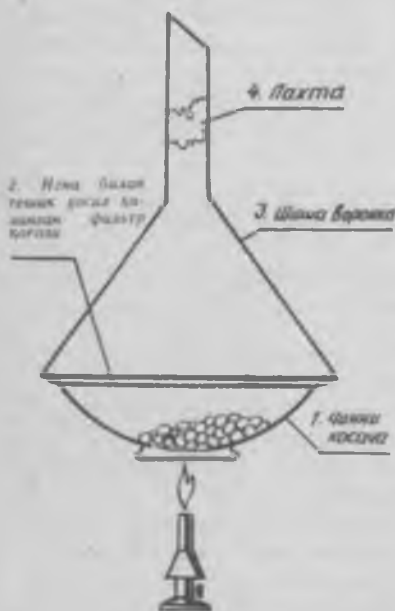
Филтёратни икки қисмга бўлиб, биринчи қисмини хона хароратида совутилади, иккинчи қисмини эса жўмрак остида оқайтган сувга тутиб туриб тез совутиламиз. Тез совутилганда майда кристаллар, ҳаво хароратида сову-тилганда эса (20—25 мин) йирик кристаллар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган тоза бензой кислота кристалларни Бюхнер воронкаси ва Бунзен колбасидан фойдаланиб

вакуум остида филтёр-лаб оламиз ва филтёр коғози орасида сиқиб қуритамиз. Кристал-ларни суюқланиш харо-ратини аниқлаш учун саклаб қўйиш керак.

Агарда бензой кис-лота ўрнига отқулок кислота ишлатилса, у ҳолда 2 г отқулок кис-лотаси 5 мл сувда эри-тилиши керак.

Сублиматлаш усули.

Сублимация жараёни, каттик моддалар кизди-рилганда суюқ ҳолатни четлаб, бирданига газ (буг) ҳолатига ўтиши ёки аксинча, совутил-ганда бирданига газ (буг) ҳолатидан кат-тик ҳолатга ўтишидир.



1-расм. Сублиматлаш усули билан тозалаш учун асбоб

Сублимацияга нормал ҳароратда ҳам бўғнинг босими катта бўлган каттик моддалар учрайди. Улар шу йўл билан кўшимчалардан тозаланади. Бўғнинг учун тозаланаётган модда яхши майдаланган бўлиши керак.

2-тажриба. Нафталинни сублиматлаш усули билан тозалаш

Керакли асбоблар: 1. Чинни косача. 2. Воронка.
3. Фильтр коғози.

Реактивлар: 1. Нафталин.

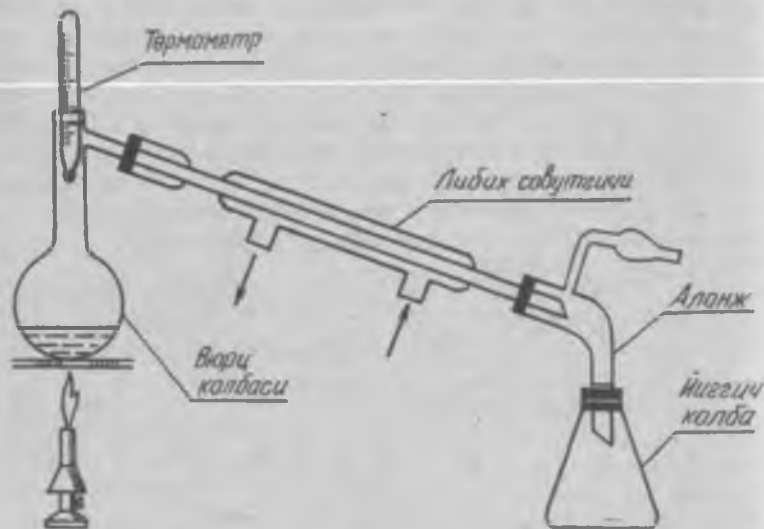
Иш йўли: 1-расмда кўрсатилганидек прибор тузамиз. Чинни косачага (1) 0,5 г майдаланган нафталин солиб, устини воронка оғзи билан тенг қилиб қирқилган ва майда тешикчалари бўлган фильтр коғози (2) билан ёпиб, унинг устига воронкани (3) тўнкариб кўямиз, воронка учини эса пахта тампон (4) билан беркитамиз. Воронка чинни косачани бир текисда ёпиши керак. Уни ҳўлланган салфетка билан совутиб турамыз. Сўнгра приборни штативга асбест сетка устига ўрнатиб аста газ горелкаси устида алангада қиздирамыз. Нафталин сублиматланади ва унинг бўғлари фильтр коғозидаги тешиклардан ўтиб, воронка деворида совуб кристаллар тарзида конденсатланади, баъзи кристаллар фильтр коғозига тушади. Тажриба охирида прибор совугач тозаланган нафталин кристалларини аста ажратиб оламиз ва суюқланиш ҳароратини аниқлаймыз.

Ҳайдаш усули билан тозалаш. Органик моддаларни ҳайдаш усули билан тозалаш, уларнинг қайнаш ҳароратидаги фаркка асослангандир. Бу усул билан бир-бирида аралашадиган суюқ органик моддаларни ёки суюқ моддаларни каттик моддалардан (уларнинг эритмаларида) ажратишимиз мумкин.

120—130°C гача қайнайдиган моддалар аралашмасини ҳайдаш усули билан тозалашда ёки бир-биридан ажратишда сув совутгичлардан (иловадаги 2-расмга қаранг) сувни шиддат билан ўтказишимиз, 130°C дан юқори ҳароратда қайнайдиган моддаларни ажратиш ёки тозалашда эса сув совутгичлардан сувни секинлик билан ўтказишимиз керак бўлади. Акс ҳолда ҳарорат фарқи катталиги натижасида шиша ёрилиб кетиши мумкин. 150°C дан юқорида қайнайдиган моддаларни ажратишда ва тозалашда эса, ҳаво совутгичлардан — оддий шиша найлардан фойдаланишимиз мумкин.

Агар моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарк катта бўлса (масалан, каттик моддаларнинг эритмалари), уларни оддий ҳайдаш усули билан ажратиб олишимиз мумкин, яъни бунда аввал паст ҳароратда қайнайдиган модда ажратилиб (ҳайдалиб) бўлгач, юкори ҳароратда қайнайдиган модда ҳайдалади ёки каттик модда ажралиб кристалланиб қолади.

Моддаларнинг қайнаш ҳароратидаги фарк унчалик катта бўлмаганда, аввал жуда паст ҳароратда қайнайдиган модда (I модда) ҳайдалади. Бу биринчи фракция бўлиб, уни алоҳида ажратиб оламиз. Ҳарорат кўтарила бошлагач йиғич қолбани алмаштирамиз, бунда ҳарорат аста кўтарилиб, юкори ҳароратда қайнайдиган (II модда) ҳам қўшилиб, ҳайдала бошлайди. Бу иккинчи фракциядир. Ҳарорат иккинчи модда қайнаш ҳароратига яқинлашгач, йиғич қолбани яна алмаштирамиз. Энди ҳарорат кўтарилиб юкори ҳароратда қайнайдиган модда қайнаш нуқтасига етади ва тоза ҳолда II модда ҳайдала бошлайди, бу учинчи фракциядир. Демак бунда аввал I модда, кейин аралашма ва охирида II модда ҳайдалади, яъни аралашма учта фракцияга бўлинади. Бу фракциялаб ҳайдаш дейилади. Қайнаш ҳароратидаги фарк канча кичик бўлса, I ва II модда шунча кам ва аралашма шунча кўп бўлади.



2-расм. Оддий ҳайдаш асбоби

Тўларок тозалаш учун аралашма, яъни II фракция яна кайта-кайта ҳайдалади. Бундай такрорий ҳайдаш билан моддаларни тўла ажратиш мумкин. Такрорий ҳайдаш билан моддаларни тозалаш куп вақт олади ва меҳнат талаб қилади. Бунинг енгиллантириш ва вақтни тежаш учун дефлегматорлар ишлатилади (3-расмга қаранг). Кўтарилаётган модда буғлари дефлагматорда совуб, қисман қолбага қайтиб тушади, қисман эса дефлегматорнинг махсус ликопчаларида конденсатланади, лекин пастдан кўтарилаётган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади. Шу тарика дефлегматорда конденсатланиб — ҳайдалиб юқори кўтарила боргач тозаланиб ажралади. Қолбадаги суюқликнинг бир текис қайнаши учун «қайнатгичлар»дан (чинни синикларининг майда булакчаларидан, пемза булакчаларидан ёки икки томони қавшарланган шиша капиллярлардан) бир неча дона соламиз.

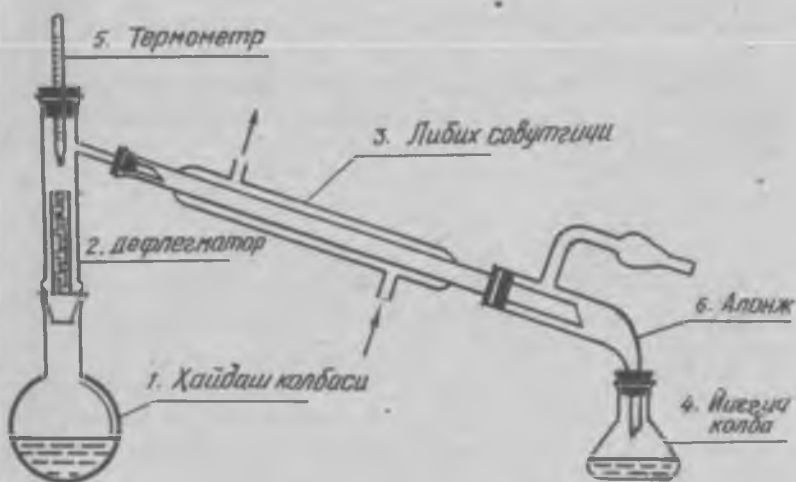
Оддий ҳайдаш усулида баъзи бир моддалар, айниқса қайнаш ҳарорати юқори бўлган моддалар ҳайдалаётганда қисман парчаланади. Шунинг учун бундай моддаларни вакуум остида ҳайдаб олишимиз керак (4-расмга қаранг). Босимни икки марта қамайтириш моддаларнинг қайнаш ҳароратини 14—20°C га, босимни 10—20 мм симоб устунига қамайтириш эса модданинг қайнаш ҳароратини атмосфера босимидагига қараганда 80—120°C га қамайтиришга олиб келади. Масалан, модда нормал атмосфера босимида 220°C да қайнаса, 380 мм симоб устунига 200—205°C да, 190 мм симоб устунига 185—190°C да, 10—20 мм симоб устунига эса 100—120°C да қайнайди. Вакуум ҳосил қилиш учун сув насослари (10—25 мм симоб устунига) ва махсус мой насослари (1—2 мм симоб устунига) дан фойдаланилади.

3-тажриба. Углерод (IV) — хлорид ва толуол аралашмасини фракциялаб ҳайдаш усули билан тозалаш

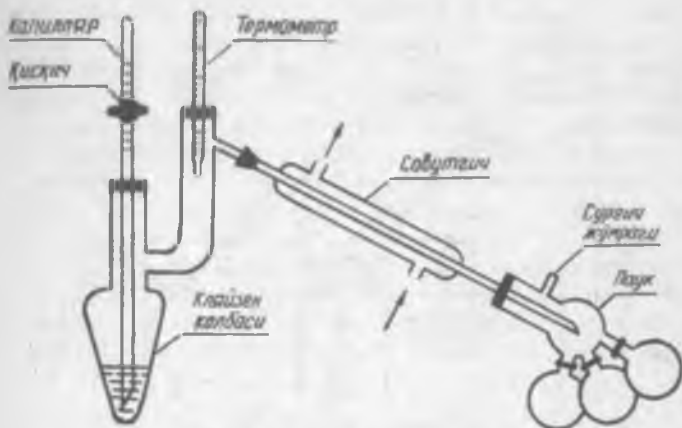
Керакли асбоблар: 1. Туби юмалок қолба, 100 мл
ли. 2. Конуссимон қолба, 100 мл
ли. 3. Дефлегматор. 4. Алонж. 5.
Либих совутгичи. 6. Термометр. 7.
«Қайнатгичлар».

Реактивлар: 1. Углерод (IV) — хлорид ва толуол аралашмаси.

И ш й у л и : 3-расмдаги каби асбоб тузамиз. Туби юмалок ҳайдаш колбасига (1) ажралиши зарур булган углерод (IV) — хлорид ва толуол аралашмасидан 40—50 мл қуямиз ва термометр (5) билан жиҳозланган дефлегматорни (2) тикинч воситасида ҳайдаш колбасига ўрнатамиз. Термометрнинг симоб устуни дефлегматорнинг юкори қисмидан чиқарилган найдан 0,5 см пастга тушиб туриши керак. Дефлегматорнинг бу найчасини Либих совутгичига (3) улаймиз ва ундан секин-аста сув ўтиб туришини таъминлаймиз. Совутгични алонж (6) ёрдамида конуссимон йиғув колбаси (4) билан улаймиз. Аралашманинг бир текисда қайнаши учун колбага бир неча дона «қайнатгичлар» — майда чинни бўлакчалари солинади. Колба асбест сеткасида паст алангада қиздирилади. Бунда ҳарорат кўтарилиб $76-77^{\circ}\text{C}$ га етганда I модда углерод (IV) — хлорид ҳайдала бошлайди ва ҳарорат $87-88^{\circ}\text{C}$ га етганда йиғув колбасини алмаштирамиз. Бу биринчи фракция бўлиб, асосан углерод (IV) — хлориддан иборатдир. Иккинчи фракцияга то 100°C гача ҳайдалган моддани, учинчи фракцияга эса 100°C дан то 110°C гача ҳайдалган моддани йиғамиз. Иккинчи фракция иккала модда аралашмасидан, учинчи фракция эса асосан толуолдан иборатдир. Зарурат бўлса олинган фракциялар қайта ҳайдалиб яна тозаланади.



3- расм. Дефлегматор билан ҳайдаш асбоби



4- рasm. Вакуум остида хайдаш асбоби

Сув буғи билан хайдаш усулида тозалаш. Сув буғи билан хайдаш сув ва унда эримайдиган (аралашмайдиган) суюқлик аралашмаси устидаги бугнинг умумий босими сув буғи (P_d) ва шу суюқлик буғи (P_x) босимларнинг йиғиндисига тенглигига асосланган:

$$P = P_d + P_x$$

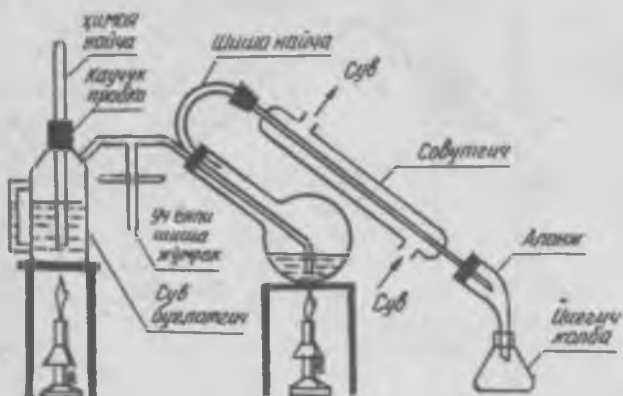
Шундай қилиб, аралашма устидаги умумий буғ босими доимо шу аралашма таркибидаги алоҳида компонентларнинг буғ босимидан катта бўлади.

$$P_d = P - P_x < P$$

Бундай аралашмаларнинг қайнаш ҳарорати доимо қуйи ҳароратда қайнайдиган компонентнинг қайнаш ҳароратидан паст бўлади.

Бу усулдан фойдаланиб сувда кам эрийдиган ёки эримайдиган, аралашмайдиган, сув билан реакцияга киришмайдиган, қайнаш ҳароратида парчаланадиган моддалар тозаланади ёки ажратилади.

Сув буғи билан хайдашда кўпинча 5- рasmда кўрсатилган асбоб ишлатилади.



5-рasm. Сув буғи билан хайдаш асбоби

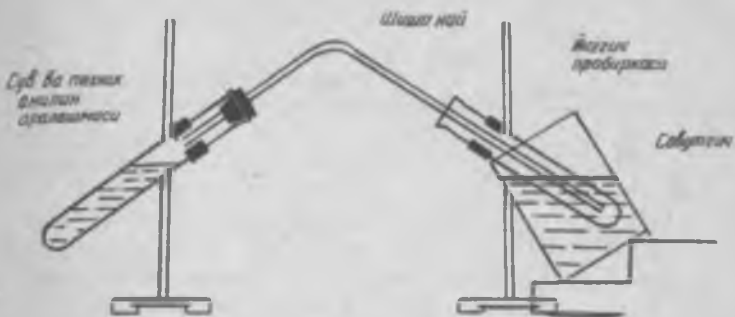
4- тажриба. Анилинни сув буғи билан хайдаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Эгилган шиша най. 3. Штатив кискичи билан. 4. Стакан.

Реактивлар: 1. Техник анилин.

И ш й ў л и . Кенг пробиркага (6-рasmга қаранг) 1 мл техник анилин, 8 мл сув қуйиб аралашмага бир неча дона «қайнатғич» соламиз ва эгилган най ўрнатилган тикинч билан оғзини беркитиб штативга қия ўрнатамиз. Эгилган шиша найнинг иккинчи учини совук сувли стаканга солинган пробиркага туширамыз.

Аралашма солинган пробиркани аста газ горелкаси билан киздириб осойишта қайнатамыз. Йиғув пробиркасида аралашманинг тахминан $2/3$ қисми йиғилгач ва хайдалаётган суюқлик тиник томчилар ҳосил қила бошлагач хайдашни тўхтатамыз. Хайдалган қисми тоза анилиннинг сувдаги эмульсияси бўлиб, вақт ўтиши билан ундан анилин томчилари ажралиб чиқади.



6-расм. Анилинни сув буги ёрдамида ҳайлаш асбоби

2. Органик моддаларни экстракция усули билан тозалаш ва ажратиш

Моддаларни экстракциялаш усули уларни табиий манбалардан ёки аралашмалардан ажратиб олишда қўлланилади. Экстракция бу моддаларни аралашмадан эритувчилар билан ажратиб олиш усули бўлиб, битта моддани аралашмадан тоза ҳолда ажратиб олиш ёки концентрациялаш ёки аралашма таркибидаги ҳамма моддаларни алоҳида-алоҳида тоза ҳолда ажратиб олиш усулидир. Бу усул иккита бир-бирида аралашмайдиган суюқликларда модданинг тақсимланиш қонунига (эритмаларни экстракциялашда) ва тозаланаётган аралашмадаги модданинг эритувчиларда ҳар хил эришига асосланган.

Ажратилиши зарур бўлган аралашма эритмасини ёки эмульсияни ажратиш воронкасига солиб аралашма эриган эритувчида аралашмайдиган, лекин моддани яхшироқ эритадиган эритувчи (экстрагент) дан озрок солиб чайкатсак, ажратиб олинаётган модда иккала эритувчи орасида тақсимланади. Модданинг юкори ва куйи қисмидаги эритувчилардаги концентрацияси нисбати ўзгармас катталиқ бўлиб тақсимланиш коэффициентини (K) дейилади. У модданинг ҳамда эритувчиларнинг табиатига ва ҳароратига боғлиқ, лекин аралашмадаги модданинг бошланғич миқдорига (концентрациясига) ва эритувчиларнинг миқдорига боғлиқ эмас (Нернст тақсимланиш қонуни).

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$



7- расм. Сокалет экстрактори қаттиқ моддани эритувчи билан ёрдамида моддаларни ажратиш асбоби

C_x — модданинг экстрагентдаги концентрацияси.

C_y — модданинг аралашма эритилган эритувчидаги концентрацияси.

K — таксимланиш коэффициенти.

Эритувчининг маълум микдорда моддани туларок ажратиб олиш учун эритувчи билан қайта-қайта экстракция қилиш керак. Қаттиқ моддаларни аралашмадан камрок микдордаги эритувчи билан қайта-қайта хона температурасида (мицерация), қиздириш билан (дигерирлаш) ёки махсус аппаратларда (7- расм) тўхтовсиз экстракция (перколяция, перфорация) қилиш билан ажратиб олишимиз мумкин.

Мицерацияда майдаланган қаттиқ моддани эритувчи билан аралаштириб туриб маълум вақт саклаб кейин филтрлаймиз. Филтрга тушган моддани қолбадагига қайта қўшиб устига янги эритувчи солиб маълум вақтдан кейин яна филтрлаймиз. Бу ишни модда тула ажралгунча қайтарамиз.

Экстракция усули билан модданинг тула ажратиб олинганлигини шу моддага хос махсус рангли реакциялар ёрдамида ёки модда рангли бўлса рангнинг ўзгаришига қараб аниқлаймиз.

Лаборатория машғулотлари учун тажрибалар

1- тажриба. Ўсимликлардан эркин ва боғланган кислоталарни ажратиб олиш

Органик кислоталар ҳам бирламчи метаболитлар — углеводлар ва оксиллар каби ўсимликларда ва ҳайвон организмларида анча кенг тарқалган бўлиб, муҳим роль ўйнайди. Баъзи органик кислоталар ва уларнинг ҳосилалари биологик (ауксинлар, гетероауксинлар, гибберел кислотаси — фитогормонлар) ва фармакологик (лимон,

аскорбин, никотин ва бошқа кислоталар) активликка эгадир. Улар ўсимликларда ҳам эркин ҳолда, ҳам боғланган ҳолда учрайди.

Эркин кислоталарни ажратиб олиш

250 мл ли конуссимон колбага яхшилаб қуритилган ва майдаланган ўсимлик организмидан 5 г солиб устига 25 мл ацетон ва 25 мл оддий эфир аралашмасини қуйиб оғзини беркитиб 30 минут аралаштирамиз ва филтрлаймиз. Филтратда органик кислота борлигини аниқлаш учун, шиша капилляр ёрдамида филтр ёки хроматографик қоғозга бир нуктага томизилган томчини қуритиб яна бир нечта томчи томизамиз ва бромфенол кўкининг 0,05 % ли спиртдаги эритмасидан сепамиз. Кислота томизилган нукта сарғаяди. Эритувчини ҳайдаб, қолдиқни хроматографик ўрганиш учун қолдирамиз.

Боғланган кислоталарни ажратиб олиш

Боғланган органик кислоталарни ажратиб олиш учун 250 мл ли конуссимон колбага ўсимликнинг эркин кислоталари ажратиб олинган қолдиқларидан 5 г солиб устига 10—15 томчи 20 % ли H_2SO_4 эритмасидан, 50 мл оддий эфир ва 25 мл ацетон аралашмасидан қуйиб 30 минут аралаштирамиз ва филтрлаймиз. Филтратдан шиша капилляр ёрдамида филтр ёки хроматография қоғозига бир неча маротаба бир нуктага (томизилган томчи қуригандан сунг) қайта томизамиз ва бромфенол кўкининг 0,05 % ли спиртдаги эритмасидан сепамиз. Аралашма томизилган нуктада сарик ранг пайдо бўлиши органик кислота борлигини курсатади. Филтрни ҳайдаш колбасига ўтказиб, эритувчини тула ҳайдаймиз ва қолдиқни хроматографик ўрганиш учун қолдирамиз.

2- тажриба. Анилинни сувдаги эмульсиясидан экстракция қилиб ажратиб олиш

100 мл ли ажратгич воронкани жумрагига қора қалам суртиб очилиб ёпилишини яхшилаёмиз ва озрок микдорда эритувчи қуйиб герметиклигини текширамиз. Кейин 5 мл техник анилин ва 15 мл сув қуйиб эмульсия тайёрлаймиз. Устига 10 мл углерод IV—хлорид қўшамиз. Ажратилаётган аралашма ва эритувчи (экстрагент) нинг умумий ҳажми

воронканинг $2/3$ қисмидан ошмаслиги керак. Углерод IV—хлориднинг солиштирма зичлиги ($\rho = 2,59 \text{ г/см}^3$) сувниқидан катта бўлганлиги учун у аралашманинг тагига тушади. Воронка оғзини шиша тикинч билан беркитиб бир неча марта каттиқ-каттиқ чайкатиб аралаштирамыз ва жўмрак қисмини юқори кўтариб, жўмракни очиб ҳосил бўлган босимни камайтириш учун буғларни чиқариб юборамиз. Чайкатиб аралаштиришни ва ҳосил бўлган буғларни чиқариб юборишни бир неча маротаба такрорлаймиз. Аралашмани тиндирамыз ва тўла ажралгандан кейин пастки қатламини, анилиннинг CCl_4 даги эритмасини жўмракни очиб тоза қолбага қуйиб оламиз. Бу экстракция жараёнини экстрагентдан 10 мл микдордан олиб уч маротаба такрорлаймиз. Ҳамма экстрактларни бирлаштирасиз ва потош ёки кальций хлориддан бир неча бўлакча солиб 5—10 минут қуритамиз, филтрлаймиз. Филтратдан оддий ҳайдаш йўли билан эритувчини ҳайдаб анилинни ажратиб оламиз.

3. Органик моддаларни физик константаларини аниқлаш

Суюкликларнинг қайнаш ва каттиқ моддаларнинг суюкланиш ҳароратлари уларнинг асосий ҳамда муҳим физик константаларидан бўлиб, ҳар бир модда ўзига хос характерли қайнаш ва суюкланиш нуктасига эгадир. Моддаларнинг қайнаш ва суюкланиш ҳарорати уларни маълум моддалар билан идентификациялаш ва тозаллиги тўғрисида фикр юритишимизга имкон беради ҳамда энг асосийси янги адабиётларда ёзилмаган моддаларни характерлаш учун қўлланилади.

Текширилаётган модда қайси модда эканлигини аниқлаш — идентификациялаш учун озгина қисмига тахмин қилинган маълум моддадан олиб аралаштирилиб суюкланиш ҳарорати аниқланади. Агарда аралашма депрессия бермай суюкланса, яъни суюкланиш ҳароратидаги интервал $1-2^\circ\text{C}$ дан ошмаса, аралашмадаги моддалар бир хил бўлади. Асосан ҳар хил моддалар аралашмасининг суюкланиш ҳарорати одатдагидан паст бўлади.

Суюкликлар бир хил бўлса, улар асосан $1-2^\circ\text{C}$ фарқ билан тўла ҳайдалади. Бундай ҳолларда текширилаётган моддалар билан солиштирилаётган модда бир хил деб ҳисобланади.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Суюкликларнинг қайнаш хароратини аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Вюрц колбаси, 100 мл ли. 2. Термометр. 3. Сув ҳаммоми. 4. Либих совутгичи. 5. Алонж. 6. Конуссимон колба, 100 мл ли.

Реактивлар: 1. Углерод (IV)—хлорид.

Иш йўли: Суюкликларнинг қайнаш хароратини аниқлаш учун оддий ҳайдаш учун тузилган асбобдан фойдаланамиз (2- расмга қаранг).

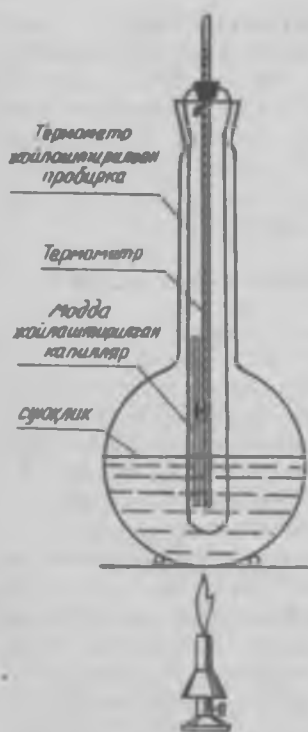
Яхшилаб ювилган ва курилган 100 мл ли ҳайдаш колбасига (1) 15—20 мл углерод (IV) — хлорид қуйиб, бир неча «қайнатгичлар» соламиз, термометр (2) ўрнатилган тикинч билан огзини беркитамиз ва штативга ўрнатамиз. Термометрини симоб устуни ҳайдаш колбаси юкорисидаги Либих совутгичи (3) билан уланган шиша найдан 0,5 см пастрокка тушиб туриши керак. Совутгични алонж (4) ёрдамида йиғув колбаси (5) билан улаймиз. Қайнаш харорати аниқланаётган моддани сув ҳаммомида бир меъёردа қайнатамиз. Симоб устуни кутарилиб бориб бир нуктада тўхтагач ва алонж учиди биринчи томчилар пайдо бўлганда хароратни белгилаб қўямиз ва кузатиб туриб ҳайдашни давом эттирамиз. Агарда модда тоза бўлса 1°C фарк билан тула ҳайдалиши керак.

2- тажриба. Қаттиқ моддаларнинг суюкланиш хароратини аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Суюкланиш хароратини аниқлаш учун прибор. 2. Капилляр найча ($d=1-2$ мм, $t=5-6$ см). 3. Термометр. 4. Штатив, қисқич. 5. Узунлиги 0,5—1 м ли шиша най.

Реактивлар: 1. Салицил ёки бензой кислотаси, ёки бошқа кристаллик модда.

Иш йўли: Узунлиги 5—6 см ва диаметри 1—2 мм ли шиша капиллярни бир чеккасини горелка алангасига тутиб



8-расм. Эриш ҳароратини аниқлаш асбоби

кавшарлаймиз ва очик томони билан яхши куририлиб майдаланган моддадан олиб аста стол устига ёткизилган шишага уриб капиллярнинг ичига туширамиз ва тагига зичлаш учун узунлиги 0,5—1 метрли шиша найни вертикал тутиб устидан модда олинган капиллярни 2—3 марта ташлаймиз. Трубка ичидан капилляр пастга тушиб остидаги ясси шиша асосга тегиши модданинг капиллярга яхши, зич жойлашувига ёрдам беради. Бу ишни модданинг капиллярдаги баландлиги 2—4 мм га етгунча давом эттирамиз.

Капиллярга солинган модда термометрнинг симобли устуни ўртасига баробар қилиб резинка қисқич ёки ингичка сим билан боғлаймиз. Капилляр бириктирилган термометри тоза курук пробиркага термометр шкаласи қўринадиган қилиб бир қисми кесилган тикинч билан ўрнатамиз. Энг асосийси термометр пробирка деворлари-

га тегмаслиги ва остидан 0,5—1 см юкори туриши керак. Пробиркани суюклантириш ҳарорати юкори бўлган моддалар учун концентрланган сульфат кислотаси, суюкланиш ҳарорати қуйи бўлган моддалар учун эса бошқа суюқлик, масалан, глицерин солинган ва штативдаги сеткага ўрнатилган стаканга термометрнинг симоб устуни қисми суюқликнинг ичида (суюқлик ичига кириб), лекин пробирканинг ости эса стакан тагидан 0,5—1 см юкорида турадиган қилиб штативга вертикал ўрнатамиз (8-расм). Термометрли пробиркани суюқлик қуйилган қолбага ёни қирқилган тикинч билан ўрнатиш ҳам мумкин.

Суюқликни горелканинг паст алангасида тез-тез аралаштириб туриб аста қиздирамиз ва доимо термометр курсатишини кузатиб турамыз. Бошланишида бир минутда

5—6°C тезликда, суюкланиш ҳароратига яқинлашганда эса бир минутда 1°C тезликда киздирсак аниқ ўлчамимиз мумкин бўлади. Капиллярдаги модда эришини лупа орқали кузатиш керак. Капиллярда биринчи тиник томчилар пайдо бўлиши, суюкланишнинг бошланиши, охириги кристалларнинг эриши эса суюкланиш ҳароратининг тугаши ҳисобланади. Капиллярда кузатилган ўзгаришларни дафтарга ёзиб бориш керак.

4. Органик бирикмаларни элемент сифат анализи

Органик бирикмалар бу углерод ва водород бирикмалари углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларидир. Углеводородлар таркибига углерод ва водород, гетероциклик бирикмалар таркибига углерод ва водороддан ташқари маълум миқдорда кислород, азот, олтингугурт ҳосилалари таркибига эса булардан ташқари галогенлар (галоид бирикмалар таркибига), фосфор (фосфор органик бирикмалар таркибига) ва бошқа элементлар киради.

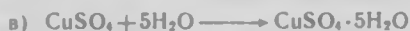
Органик бирикмалар таркибига кирувчи элементларни сифатий аниқлаш учун, моддани оксидлаш, ёндириш, натрий метали билан қушиб киздириб парчалаш ва бошқа йўللар билан неорганик моддаларга, масалан углеводни — углерод (IV) — оксидига, водородни — сувга, азотни — натрий цианидга, олтингугуртни — натрий сульфидга ва ҳоказоларга айлантирамыз.

Углерод ва водородни аниқлаш. Углеродни органик моддани кумирлантириш усули билан аниқлашимиз мумкин. Органик моддани киздирганимизда у қисман учиб, қисман парчаланиб, суюкланиб куйиб кетади ва остида қора масса кумир қолади. Енганда қучли ёнса, бу модданинг тўйинмаганлигини, таркибида қушбоғ ёки учбоғлар ёки бензол ҳалқаси, ёки узун занжир борлигини, сув буғининг ҳосил бўлиши эса модда таркибида водород борлигини кўрсатади, лекин бу усул билан аниқлаш доимо ҳам яхши натижа бермайди. Шу сабабли углерод ва водородни аниқлашда органик моддани мис (II)-оксиди билан ёндириш усулидан фойдаланилади. Бу усул анча аниқ натижа беради. Органик моддани мис (II)-оксид билан ёндирганимизда унинг таркибидаги углерод (IV)-оксидига, водород эса сувга айланади. Мис (II)-оксиди органик моддани оксидлаб эркин мисгача қайтарилади. Ҳосил бўлаётган углерод (IV)-оксидини кальцийли ёки барийли сув солинган пробиркадан ёки қолбадан

утказсак, улар орасида реакция бориб чўкма ҳосил бўлади, агарда углерод (IV) — оксиди оз миқдорда ажралаётган бўлса, барийли ёки оҳакли сув лойқаланади. Ҳосил бўлаётган сув реакцион пробирканинг юқори қисмида ёки газ чиқариш найи деворларида конденсатланиб сув томчиларини пайдо қилади. Сув ҳосил бўлаётганлигини аниқ билиш учун ҳосил бўлаётган сувни сувсиз мис сульфат тузига ютдирсак, унинг ранги кўкаради.

Барийли сувнинг сезgirlлиги анча юқори бўлиб, кам миқдордаги углерод IV—оксидини ҳам аниқлаш имконини беради.

Реакция тенгламалари:



Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Органик моддаларни киздиришга муносабати

Керакли асбоблар: 1. Чинни косача. 2. Скалпел.
3. Штатив. 4. Қискич.

Реактивлар: 1. Глюкоза. 2. Шакар. 3. Глицерин.
4. Казеин (курук).

Иш йўли: а) Кичик чинни косачага 1 мл атрофида глицерин солиб штативга ўрнатиб аввал аста, кейин кучли киздирамиз. Глицерин буғланиб уча бошлайди ва ёниб кетади. Ёнганда тутаб ёнади.

Агарда аланга устига совук сув қуйилган пробиркани тутсак, унинг ости қораяди ва деворларида сув томчилари пайдо бўлади. Бу глицеринда углерод ва водород борлигини кўрсатади. Демак глицерин органик моддадир.

б) Скалпелнинг учига глюкоза ёки шакардан бир неча кристаллар жойлаштириб газ горелкаси алангасида аста киздирамиз. Глюкоза ёки шакар аввал суюкланади, кейин ёнади. Скалпелда қора қумирланган масса — углерод қолади. Бу аникланаётган модда органик модда эканлигини кўрсатади.

в) Скалпелнинг учига казеиндан бир неча бўлакча жойлаштириб газ горелкаси алангасида аста киздирамиз.

Казеин кораяди ва ёниб кетади. Бунда жун куйгандаги каби характерли хид ажралади ва скалпелнинг учида кора кумирланган масса углерод қолади. Демак, казеин (табiiй оксил) органик моддалар группасига киради.

2- тажриба. Органик моддани мис (II) — оксиди билан ёндириб углерод ва водородни аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи. 3. Штатив, кискич.

Реактивлар: 1. Глюкоза (шакар). 2. Глицерин.
3. Мис оксиди.
4. Оҳакли ёки барийли сув (туйинган эритма).

Иш йўли: 0,5 г глюкоза ёки бошқа аниқланаётган моддани 2—3 г мис оксиди билан яхшилаб аралаштириб курук пробиркага ўтказамиз ва пробирканинг юкори кисмига тикинч тегмайдиган қилиб зич бўлмаган ҳолатда пахтадан тампон қилиб қўйиб устига бир оз сувсизлантирилган мис сульфат кукунидан жойлаштирамиз. Пробирка оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан беркитиб штативга горизонтал қилиб ўрнатамиз ва газ горелкаси алангасида аввал аста (пробирканинг сиртини бир текисда), кейин модда жойлашган жойини каттик қиздирамиз. Бунда ажралиб чиқаётган газни иккинчи пробиркага қуйилган барийли ёки оҳакли сувдан ўтказамиз. Бунинг учун газ чиқариш найининг иккинчи учини суюклик солинган пробирка тубигача туширамиз. Ажралиб чиқаётган газ карбонат ангидрид барийли ёки оҳакли сув билан таъсирлашиб ок чўкма ҳосил қилади, агарда кам миқдорда карбонат ангидрид ҳосил бўлаётган бўлса, чўкма тушмасдан эритма лойкаланиши кузатилади. Бу органик модда таркибида углерод борлигидан далолат беради. Пробирка деворларининг юкори кисмларида сув буғлари конденсатланиш натижасида сув томчиларининг ҳосил бўлиши ёки сув молекулаларининг сувсиз мис сульфат тузига ютилишидан мис сульфат пентагидрати ҳосил бўлиши натижасида рангининг куқариши эса органик модда таркибида водород борлигини кўрсатади.

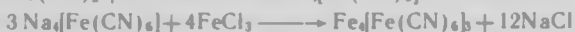
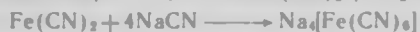
Азот, олтингугурт ва галогенларни аниқ-

лаш. Органик моддалар таркибига кировчи галоген, азот ва олтингургуртни аниклашнинг бир неча усуллари мавжуддир. Булардан бири ўрганилаётган моддани ишкор кўшиб киздиришдир. Галоген, азот ёки олтингургурт тутувчи органик моддага ишкор кўшиб киздирганимизда азотнинг кўп қисми аммиакга айланади, галогенлар галогенидларга, олтингургурт эса сульфидларга ўтади. Ҳосил бўлган моддаларни одатдаги рангли реакциялар ёрдамида аниқлаймиз.

Хайвон организмларида ва ўсимликларда ҳосил бўладиган баъзи бир органик моддаларнинг таркибидаги азотни, шу моддаларни ёндирганимизда ҳосил бўладиган пиридин асослари ҳосилаларининг ўзига хос ҳидига қараб аниқлашимиз мумкин (масалан, шойи, жун, соч, шох ва бошқалар).

Азот, олтингургурт ва галогенларни аниклашнинг усулларида афзалроғи, таркибига шу элементлар кировчи моддаларни натрий метали кўшиб киздириш йўли билан парчалаш усулидир. Натрий метали кўшиб киздирганимизда модда таркибидаги азот, углерод ва натрий билан натрий цианидга, олтингургурт натрий сульфидга ва галогенлар галогенидларга айланади.

Азотни аниқлаш учун сувда эритиб филтрланган реакцион аралашманинг бир қисмига темир II — сульфат ва темир III — хлорид эритмаларидан қуямиз. Бунда натрий цианид комплекси фероцианид тузига — берлин зангорисига (Лассен усули) айланади. Ишқорий муҳитда Fe^{+3} ионлари гидроксил ионлари билан боғланиб темир гидроксидга айланади ва берлин зангориси ҳосил бўлмайди. Шу сабабли реакцион аралашма сувда эритилганда муҳит ишқорий бўлса хлорид кислота кўшиб кислотали муҳитга ўтказишимиз керак бўлади, чунки берлин зангориси темир гидроксидни кислота таъсирида эритганимиздан кейингина ҳосил бўлади.



Бу реакцияда аралашмага темир III-хлорид тузини кўшиш шарт эмас, чунки Fe^{+3} амалда доимо темир II-сульфат таркибида бўлади. Реакцион аралашма — филь-

тратнинг иккинчи қисмига кўрғошин ацетат эритмасидан ёки натрий нитропруссиднинг янги тайёрланган эритмасидан қўшиш билан олтингургурт борлиги аниқланади. Натрий сульфид билан натрий нитропруссиднинг узаро таъсирлашувидан бекарор бинафша рангли комплекс бирикма ҳосил бўлади:



Натрий қўшиб киздириш анча хавфлидир. Шу сабабли олтингургуртни натрий қўшиб киздирмасдан ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун олтингургурт тутувчи моддага чинни косада озрок микдорда концентрланган ёки тутовчи нитрат кислота қўшиб тула учиб кетгунча киздирамиз. Қолдикка яна озрок микдорда кислота қўшиб буглатамиз. Бунда модда оксидланиб парчаланиши натижасида олтингургурт сульфат кислотага айланади. Қолдикни сувда эритиб филтрлаймиз ва филтратга барий хлорид эритмасидан томизсак, барий сульфатнинг эримайдиган ок чукмаси ҳосил бўлади.

Натрий қўшиб киздирилгандаги реакцион аралашма сувдаги эритмаси филтратнинг учинчи қисмига галогенларни аниқлашга ҳалақит берувчи сульфид ва цианидларни йукотиш учун нитрат кислота қўшиб мўрили шкафта киздирамиз. Бунда сульфидлар оксидланиб водород сульфидга, цианидлар эса водород цианидга айланади ва учиб кетади. Аралашмани совутиб, устига бир неча томчи кумуш нитрат эритмасидан томизсак чукма ҳосил бўлади, уни рангига караб моддада қайси галоген борлигини ҳам тахмин қилиш мумкин. Кумуш хлорид — ок рангли (ёруғликда сакланса корая бошлайди), бромид — сарғиш, йодит эса сарик рангли бўлади.



Органик моддалар таркибидаги галогенларни аниқлашнинг яна бир усули, галоген тутувчи органик модда калий перманганат билан оксидланганда галогенид-ионлар эркин галогенларгача оксидланишига асосланган. Бунда ҳосил булган галогенлар органик эритувчида осон эрийди. Эритманинг рангига караб бром ёки йод борлигини аниқлаш мумкин, чунки улар эритмани характерли рангга бўяйди. Бу усулдан фойдаланиб галогенларни микдорий аниқла ■■■ м ■■■■.

Органик моддаларда галогенлар борлигини аниқлашнинг энг осон усулларидан бири рус академиги Бейльштейн таклиф этган мис сими билан галогени бор моддани қўшиб киздиришдир. Киздирилган симни органик галоген тутувчи моддага теккизиб яна киздирилганда аланга ранги учувчи мис (I) — галогениди ҳосил бўлиши натижасида зангори рангга бўялади. Бу реакция жуда сезгир бўлиб, оз микдордаги галогенларни ҳам аниқлаш имконини беради. Масалан бу усул билан сулакдаги жуда кам микдордаги хлорни ҳам аниқлаш мумкин.



Тузсимон органик моддаларни каттик киздирганимизда ишқорий металлларнинг карбонатлари ёки ишқорий-ер металлларининг оксидлари ёки бошқа анорганик бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. Реакцион аралашманинг сувдаги эритмаси органик модда таркибида ишқорий ёки ишқорий-ер металлари бўлса, ишқорий реакция беради ($\text{pH} > 7$) ва хлорид кислотада тула эрийди. Хлорид кислотада тула эримаса, бу органик модда таркибида оғир металл борлигини кўрсатади.

3- тажриба. Органик моддага натрий қўшиб киздириш билан азот, олтингугурт ва галогенларни аниқлаш

Органик моддаларни жуда кам микдорда натрий қўшиб киздирсак ҳам бу жараён анча хавфли бўлиб, техника хавфсизлигига катъий риоя қилишни талаб қилади ва акс ҳолда кўнгилсиз ҳодисаларга олиб келади. Ҳар бир элементни аниқлаганда қайта-қайта натрий билан киздирмаслик учун, бир йўласига азот, олтингугурт ва галоген тутувчи органик моддани танлаб олишни, бунинг имкони бўлмаса, керакли органик моддаларни аралаштириш йўли билан бундай моддани сунъий тайёрлашни таклиф этамиз. Қўпгина табий бирикмаларнинг, масалан жун, шойи, соч, шох ва бошқаларнинг таркибига азот ва олтингугурт киради. Азотни ва олтингугуртни альбуминда, гушт ёки балиқ унида, ёки бошқа бирикмаларда аниқлашдан олдин текширилаётган моддаларга галоген органик бирикмадан қўшилса, бир тажрибада бир йўласига азот, олтингугурт ва галогенларни аниқлаш мумкин бўлади.

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Штатив, қисқич.

Реактивлар: 1. Сулфанил кислота, хлороформ. 2. Албумин (ёки балик уни). 3. Натрий. 4. Қўғошин ацетат, 2—5% ли. 5. Натрий нитропруссид, 1% ли. 6. Темир (II)-сульфат, 5% ли. 7. Темир (III)-хлорид, 1% ли. 8. Хлорид кислота, 10% ли. 9. Нитрат кислота (концентранган). 10. Кумуш нитрат, 1% ли. II. Этил спирти.

Иш йўли: Курук пробиркага 0,1—0,2 г сулфанил кислотаси (ёки ок стрептоцид), устига 3—4 томчи хлороформ ва оксид қавати тозаланган нўхатдек натрий металидан соламиз. Сулфанил кислота ўрнига табиий бирикма албумин (ёки балик унидан) ишлатиш мумкин. Пробиркани штативга қия ўрнатиб, аввал ҳамма қисмини бир текисда аста қиздирамиз, кейин модда бор жойичи қаттиқ, пробирка қизаргунча қиздирамиз. Қиздиришни эҳтиёткорлик билан мурили шкаф остида бажаринг! Қиздирилаётганда микропортлаш билан натрий бўлакчалари алангаланиб кетиши мумкин. Аралашмани совутгач, унга этил спиртини томчилатиб қўшиб, реакцияга киришмай қолган натрийни нейтраллаймиз ва 10 мл атрофидаги дистилланган сувда ҳосил бўлган натрий цианид, натрий сульфид ва натрий галогенидларни қиздириб эритамиз. Эритмани филтрлаймиз. Филтратни учга бўлиб Ф—1, Ф—2, Ф—3 деб номерлаймиз. Филтрат ишқорий муҳитга эга бўлади.

а) **Олтингуғуртни аниқлаш.** 1. Филтрат Ф—1 дан 1 мл олиб пробиркага қуямиз ва устига бир неча томчи қўғошин ацетатнинг 1% ли эритмасидан қушамиз. Қўғош рангининг пайдо бўлиши текшириляётган моддада олтингуғурт борлигини кўрсатади.

2. Иккинчи пробиркага, филтрат Ф—1 дан 0,5 мл солиб 1—2 томчи натрий нитропруссиднинг 1% ли эритмасидан қушамиз. Агарда моддада олтингуғурт бўлса, эритма қизғиш бинафша ранга бўялади.

3. Яна бир пробиркага, филтрат Ф—1 дан 1 мл солиб устига томчилатиб хлорид кислотанинг 10% ли эритмасидан қушамиз. Бунда водород сульфиднинг ўзига ҳос ҳиди сезилади.

б) **Азотни аниқлаш.** Пробиркага 2 мл фильтрат Ф — 2 дан солиб устига темир (II)-сульфатнинг кичкина кристалларидан бир неча дона қўшиб 2 минут аста қайнатамиз. Кейин эритмани совутиб хлорид кислотанинг 10% ли эритмасидан кислотали муҳит ҳосил бўлгунча томчилаб қўшамиз. Бунда берлин зангорисининг кўк чўкмаси ҳосил бўлади. Агарда текшириладиган моддада азот кам бўлса, кислота қўшилганда кўкга ўтадиган зангори ранг пайдо бўлади.

в) **Галогенларни аниқлаш.** Фильтрат Ф—3 дан 3—4 мл олиб устига концентрланган нитрат кислотасидан кучли кислотали муҳит ҳосил бўлгунча қўшамиз ва мўрили шкафта бир неча минут қайнатамиз. Бунда аралашмадаги натрий сульфид ва натрий цианид водород сульфид ва водород цианидгача оксидланиб учиб кетади. Бу моддалар тула ажратилмаса галогенларни аниқлашга халакит беради (эслатмага қаранг).

Аралашмани совутиб, устига бир неча томчи кумуш нитратнинг 1% ли эритмасидан томизамиз. Бунда лағчасимон чўкма ҳосил бўлиши текшириладиган моддада галоген борлигини кўрсатади.

ЭСЛАТМА: H_2S ва HCN лар тула ажратилмаса, кумуш нитрат эритмаси қўшилганда қора рангли Ag_2S ёки оқ рангли $AgCN$ чўкмаси ҳосил бўлади.

4- тажриба. Галогенларни Бейльштейн реакцияси билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Галогенбирикма (хлороформ, хлорбензол, бромбензол ёки бошқаси). 2. Мис сим.

Диаметри 1—2 мм ли ҳалқа қилинган мис симнинг учини хлорид кислотаси билан ҳўллаб аланга ранги ўзгармай қолгунча қиздирамиз. Совугандан кейин ҳалқага текшириладиган моддадан кичкина бўлакча ўрнатиб ёки суюқлик бўлса, ҳалқа қилинган учини модда билан ҳўллаб яна алангага тутамиз. Аланга рангининг зангори рангга бўялиши — текшириладиган моддада галоген борлигини кўрсатади.

5. Хроматографик анализ усуллари

Органик моддаларни ажратиш ва анализ қилишнинг хроматографик усулининг асосчиси рус олими М. С. Цвет бўлиб, у 1903—1904 йилларда хроматографияни усимлик пигментларини ажратишда қўллади. Кун Р., Виттерштейн А., Дедерер Е. лар каротин хом ашёсидан α — ва β — каротинларни кристаллик шаклда ажратиб олиб, бу усулни моддаларни микдорий ажратиш учун ҳам катта аҳамиятга эга эканлигини кўрсатдилар.

Хроматография усуллари ёрдамида органик моддаларни ажратиш, тозалаш, сифатий ва микдорий аниқлаш каби вазифалар бажарилади. Органик моддаларни хроматография усулида ажратиш ёки тозалаш аралашмадаги моддаларнинг адсорбент юзасида адсорбцияланиши ва эритувчида турлича эришига боғлиқ физик-химиявий усулдир. Адсорбент бу қўзғалмас фаза бўлиб, у катта юзага эга бўлади. Эритувчи эса қўзғалувчи фаза бўлиб қўзғалмас фаза адсорбент орқали сизиб ўтади.

Демак, хроматографик усул билан моддаларни ажратиш ёки анализ қилиш эриган моддаларнинг кўп фазали, кўпинча икки фазали системалардан ўтганда турлича сўрилишига асослангандир.

Хроматография усулини, қўзғалувчи фазанинг агрегат ҳолатига қараб учга бўлиш мумкин:

1. Газ хроматографияси.
2. Суюқлик хроматографияси.
3. Газ — суюқлик хроматографияси.

Бундан ташқари адсорбент хусусиятига қараб ҳам учга бўлинади:

1. Адсорбцион.
2. Таксимланиш.
3. Ионалмашиниш хроматографияси.

Адсорбцион хроматография — ажратилаётган аралашма компонентларининг адсорбцияланиш хоссаларидаги фаркка асосланган. Ажратилаётган аралашмадаги моддалар молекулалари адсорбентнинг актив юзасига ютилиб, боғланиш даражаси ҳар хил. Натижада компонент ҳар хил тезликда силжийди. Модда қанчалик яхши адсорбцияланса, унинг адсорбент бўйлаб силжиш тезлиги шунчалик секин бўлади ва аксинча модда қанчалик ёмон адсорбцияланса адсорбент бўйлаб шунчалик тез силжийди.

Адсорбцион хроматографияда ишлатиладиган адсорбентлар қуйидаги талабларни қондириши керак:

1. Эритувчи ва аниқланаётган (ажратиладиган) моддалар билан химиявий таъсирлашмаслиги.
2. Эритувчи ва аниқланаётган (ажратиладиган) моддаларга каталитик таъсир кўрсатмаслиги.
3. Аниқ дисперслик даражасига ва маълум стандартга эга бўлиши.

Адсорбент сифатида алюминий оксиди, силикагел, полиамид (капрон), целлюлоза, кальций гидроксиди, магний оксиди, гипс ва бошқалар кенг қўлланилади.

Моддаларнинг адсорбцион қобилияти уларнинг эрувчанлиги ва таркибдаги функционал группаларнинг характери билан белгиланади.

Таксимланиш хроматографияси — ажратиладиган аралашмадаги компонентларнинг узаро бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик уртасидаги таксимланиш коэффициентининг турлича бўлишига асослангандир. Бунда битта суюқлик адсорбентга адсорбцияланган ҳолда бўлиб қўзғалмас фаза ролини бажаради. Иккинчи суюқлик қўзғалувчи фаза бўлиб, каттик адсорбентда адсорбцияланган қўзғалмас фаза орқали ўтиб аралашма компонентларини ўзи билан силжитади.

Ион алмашиниш хроматографияси — ажратиладиган аралашма эритмаси таркибдаги ионларнинг ионитларнинг ионлари билан қайтар алмашинувиغا асосланган.

Ионитлар ионланиш ва ион алмаштириш қобилиятига эга бўлган функционал группалар тутувчи эримайдиган юқори молекуляр бирикмалардир. Улар катионитларга ва анионитларга бўлинади.

Катионит кислота характерли бўлиб, таркибдаги карбоксил ва сулфогруппаларнинг протонларини катионларга алмаштиради. Анионитлар таркибда асос характерли, масалан амин группалари бўлади.

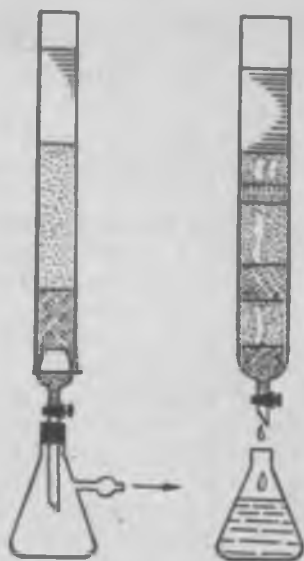
Ион алмашиниш хроматографияси ионитлардаги актив группаларнинг ажратиладиган моддалар ионлари билан таъсирлашувига асосланган ва айниқса оксил ва аминокислоталарнинг аралашмаларини ажратишда кенг қўлланилади.

Хроматография — методик хусусиятлари ва бажарилиш техникасига қараб колонкали, юпка катламли ва қоғозда таксимланиш хроматографиясига бўлинади.

Колонкали хроматография. Бу усул асосан моддаларни аралашмадан миқдорий ажратиб олишда қўлланилади. 9-расмда моддаларни аралашмадан миқдорий ажратиб олишда қўлланиладиган колонкали адсорбцион таксимла-

ниш хроматография колонкалари кўрсатилган. Бу колонкалардан ион алмаши-ниш хроматография усулида ҳам фойдаланиш мумкин.

Колонкаларни адсорбент ва ажратилаётган моддалар аралашмаси билан тўлдиришда икки усулдан фойдаланилади. Биринчи усул бўйича тайёрланган адсорбент колонкага оз-оздан солиниб учига резина кийгизилган таёкча билан тўхтовсиз уриб турилади. Бунда адсорбент зич жойлашади. Баъзан эса элюент сифатида ишлатиладиган эритувчи ёки эритувчилар аралашмаси аввал колонкага қуйилади кейин адсорбент солиниб аста-секин колонка таёкча билан урилади.



9-расм. Колонкали хроматография

Иккинчи усул бўйича адсорбент элюентда суспензияланади ва колонкага солинади. Суспензияланганда ҳаво пуфакчалари қолмаслиги керак.

Тайёрланган колонкага ажратилаётган аралашманинг элюентдаги концентрланган эритмаси солинади. Агарда элюентда аралашма тўла эримаса, уни аввал яхши эрийдиган эритувчида эритиб олиб адсорбентнинг минимал кисмига адсорбцияланади, қурилади ва колонкага солинади. Бунда модда колонканинг $1/10$ кисмидан кўп ҳажмини эгалламаслиги керак. Колонканинг диаметри сорбент катламининг қалинлигига нисбати $1:20$ атрофида, сорбентдан устидаги бўшлиқ камида $10-15$ см бўлиши керак.

Колонка тайёр бўлгач ундан танлаб олинган элюент ўтказилади. Агарда сорбент катламининг қаршилиги кичик бўлса, элюент ўзи ўтади. Агарда сорбент катлами қаршилиги катта бўлса, элюент колонка орқали босим остида ўтказилади ёки вакуум насоси ёрдамида сўриб олинади.

Рангли моддалар ажратилганда уларнинг ҳаракати кузатиб борилади ва тоза ҳолда ажратиб олинади. Рангсиз

моддалар ажратилганда колонкадан ажралаётган элюент текширилади. Бунда элюент бир хил ҳажмдаги фракциялар тарикасида ёки бир хил вақт (0, 20, 25, 30 минутдан сунг) оралиғида йиғиб олинади. Хар бир фракция юпка катламдаги хроматография, коғоз хроматографияси, колориметрик, потенциометрик ёки бошка усуллар билан текширилади.

Юпка катламда хроматография. Кейинги вақтларда бу усулда органик моддаларни, айниқса табий бирикмаларни анализ қилишда ва ажратишда кенг қўлланилмоқда. Юпка катламда хроматография (ЮҚХ) юкори сезгирлиги, анализнинг тез бажарилиши, хроматограммаларни узок сақлаш мумкинлиги ва хроматограммдан моддаларни анча осон десорбциялаб олиш имкониятлари билан хроматографиянинг бошка усулларида фарк қилади. Бу усул билан химиявий реакцияларнинг боришини контрол қилиш, хроматографик колонка ёрдамида ажратилаётган мураккаб аралашмаларни айрим компонентларга ажратилишини кузатиш, моддаларни тез идентификациялаш ва энг асосийси жуда кам миқдордаги органик моддаларни аралашмадан миқдорий ажратиб олиш, тозалаш мумкин. Бу ишларни бажариш учун 10—30 минут вақт сарфланади.

ЮҚХ махсус шиша пластинкаларда ёпишмаган ёки ёпишган сорбентнинг юпка катламларида бажарилади. Бунинг учун адсорбент узунлиги 15—20 см, эни 4—20 см бўлган пластинкага махсус юпка катлам ҳосил қилувчи асбоб ёрдамида ётқизилади. Пластинканинг бир томонидан 1,5—2 см масофада маълум ораликда нукталар белгиланади. Бу нукталар старт чизиги дейилади. Старт чизигига бир хил миқдорда модда жойлаштирилади. Бунинг учун текширилаётган модда эритмаси махсус шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида бир неча томчидан томизилади ва пластинкани эритувчилар системаси солинган хроматографиялаш камерасига, модда томизилган нукталар эритувчига тегмайдиган қилиб жойлаштирилиб, усти зичлаб ёпилади ва пластинка камерага қия ўрнатилади (камера сифатида кенг стакан эксикатор ва бошкалардан фойдаланиш мумкин). Эритувчи юкорига кўтарилиб охирига 0,5—1 см қолганда олинади ва қурилади (10-расмга қаранг).

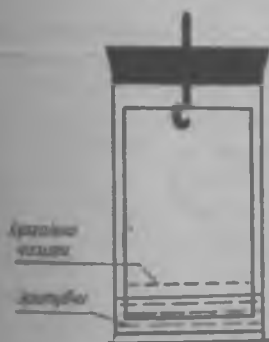
Коғоз хроматографияси. Юпка катламдаги хроматография каби мураккаб аралашмаларни ажратишда.



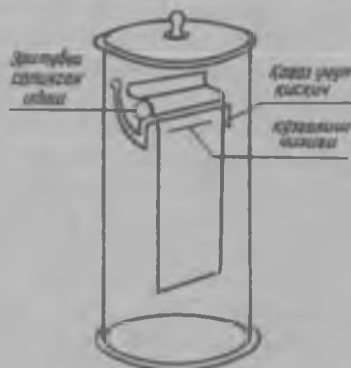
10-расм. Юпка катламда хроматографиялаш учун асбоб

мураккаб моддаларни, айникса оксиллар, углеводлар, ёғлар, антибиотиклар, гармонлар, гликозидлар, алкалоидлар, фенол моддалари ва бошқа табий моддаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Бу усулда коғозда донм адсорбцияланган ҳолда бўлган сув кўзгалмас фаза, кўзгалувчи фаза адсорбцияланган сув билан аралашмайдиган эритувчи бўлиб, моддаларни ажратиш шу икки эритувчи орасида моддаларнинг тақсимланиш коэффициентига боғлиқдир. Коғоз адсорбентдир. Коғоз хроматография эритувчининг йўналишига қараб, юкорига кўзгалувчи (11- расм), пастга кўзгалувчи (12- расм) ва радиал хроматографияга (13- расм) бўлинади.

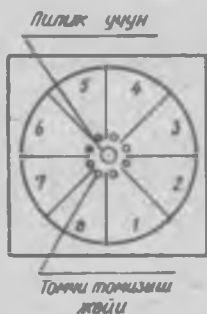


11-расм. Юкорига кўзгалувчи коғозли хроматография



12-расм. Пастга кўзгалувчи коғозли хроматография

Агарда аралашмадаги моддалар ҳар хил эритувчиларда ҳар хил R_f кийматига эга бўлса, уларни икки томонлама хроматография ёрдамида ажратилади. Бунинг учун квадрат коғоз олиб моддани коғознинг бурчагига томизиб аввал битта эритма системасида хроматография қилинади, коғоз қурилади ва 90°C га буриб иккинчи



13- расм. Радиал коғозли хроматография

эритувчида хроматографияланади.

Бир хил қийматли R_f олиш учун бир хил шароитда хроматографияланади (эритма системаси таркиби, ҳарорат, коғоз сифати, жараён борган вақт, камера герметиклиги ва бошқалар).

Текширилаётган моддалар аралашмасининг эритмаси шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида юқори ва пастга қўзғалувчи бир ёки икки томонлама хроматографияларда коғоз четидан 2—3 см масофага, горизонтал-айланма хроматографияда эса коғоз марказига жойлаштирилган коғоз пиллидан 1,5—2 см масофага маълум ораликда бир неча томчидан томизилади, курилади ва махсус камера-ларга эритувчи системасига модда томизилган томчилар теғмайдиған қилиб жойлаштирилади. Юқори ва пастга қўзғалувчи хроматографияда камера деворларига камерани тўйинтириш учун эритувчи системаси шимдирилган коғоз тикка қилиб қўйилади.

Юқорига қўзғалувчи хроматографияда эритувчи юқорига кўтарилиши маълум сабабларга кўра қийинрок амалга ошади, шу сабабли R_f кичик моддаларни ажратиш қийиндир.

Пастга қўзғалувчи хроматографияда камеранинг юқори қисмига ўрнатилган идишдаги эритувчи коғоз бўйлаб юқоридан пастга силжийди, бу анча тез амалга ошади. Бунда энг асосийси эритувчи коғоздан пастга оқиб тушиши ҳисобига кичик R_f ли моддаларни ҳам ажратиш мумкин.

Хроматограмма ионоген ва комплекс ҳосил қилувчи махсус реагентлар билан ишланганда (пульверизатор ёрдамида пуркалганда) унда рангли доғлар ҳосил бўлади. Бу доғларнинг R_f — қийматларини аниқлаш ва «гувоҳлар» (маълум моддалар) билан солиштириш йули билан

индентификацияланади. Гувоҳлар ёрдамида аниқлаш учун аралашмадаги тахмин қилинаётган модданинг аниқ намунасидан эритилиб текшириладиган эритма билан ёнма-ён ва бирга аралаштирилиб қуйилади. R_f — қийматини топиш учун модда қуйилган старт чизигидан (А) то модда (доғ) марказигача (В) бўлган масофа (АВ) ни старт чизигидан то эритувчи етиб борган фронт чизиги (Б) гача бўлган масофага (АБ) бўлиш йўли билан топилади (14-расм):

$$R_f = \frac{AB}{AB'}$$

Лаборатория машғулотини учун тажрибалар

1-тажриба. Ўсимлик пигментларини колонкали хроматография усулида аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Чинни хавонча. 2. Шиша таёкча. 3. 250 мл ли конуссимон колба. 4. Узунлиги 20—25 см, ички диаметри 10—15 см ли шиша найча. 5. Воронка.

Реактивлар: 1. Ацетон. 2. Толуол (бензин). 3. Бўр (кальций карбонат).



14-расм. Хроматограмма

Иш йўли: Чинни хавончага 4—5 дона янги узилган ўсимлик барги бўлакчаларидан ва таркибидаги органик кислоталарни нейтраллаш учун бўр ҳамда шиша синикларидан солиб яхши эзмиш. Аралашмани тўхтовсиз эзиб туриб оз-оздан 10—15 мл ацетон соламиз ва эзишни 2—3 минут давом эттириб кейин салкин жойда қолдирамиз. Учи чўзилган шиша найча (колонка) га адсорбент тўкилмаслиги учун бир оз пахта жойлаштириб устидан алюминий оксидидан соламиз ва учига резинка кийгизилган шиша ёки ёғоч таёкча билан колонкага уриб адсорбентни зичлаймиз. Сорбент қавати 3—4 см га етгач, устидан юпка қаватли пахта жойлаштирамиз ва устига алюминий оксидидан қалинлиги 10 см атрофида зичлаб жойлаштирамиз.

Салкинда қўйилган чинни хавончадаги пигментлар эритмаси филтрланади. Филтрат ёруғлик нурида биллур-

зангори ва кизғиш флуоресценция беради.

Колонкадан ацетон ёки толуол (бензин) ўтказилиб кейин филтратдан 2—3 мл қуйилади. Филтрат адсорбентга тўла шимилгач колонкага ацетон ёки толуол (бензин) қуйиб моддаларни элюция қилинади. Маълум вақт ўтгандан кейин колонкада бир неча рангли зоналар пайдо бўлади. Энг юқорида сарғиш-зангори зона — хлорофил А, пастрокда ксантофил (сарик) ва ундан пастда зарғалдоқ рангли каротин жойлашади. Элюция давом эттирилса бу моддаларни алоҳида-алоҳида ажратиш олиш мумкин.

2- тажриба. Мева ва сабзавот шираларида аскорбин кислотаси (витамин С) борлигини ЮКХ усули билан аниклаш

Керакли асбоблар: 1. Силуфол. 2. Эксикатор ёки стакан. 3. Шиша пластинка. 4. Петри чашкаси.

Реактивлар: 1. Мева (лимон, анор, кизил калампир, карам, наъматак, кулубнай ва шунга ўхшашларнинг шираси). 2. Этанол. 3. Гексан. 4. Йод кристаллари. 5. Аскорбин кислотанинг 0,5% ли эритмаси.

Иш йўли: Силуфол* пластинкасидан 3×10 см ҳажмда қирқиб олиб, пастидан 1—1,5 см юқорида бир чизикда қора қалам билан икки нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага филтрлаиған мева ширасидан шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида бир неча томчи томизамиз. Томчи кенг ёйилиб кетмаслиги учун ҳар бир томчини қуритиб олиб кейин яна томизиш керак. Иккинчи нуктага худди шу усулда аскорбин кислотасининг 0,5% ли эритмасидан икки томчи томизамиз. Петри чашкасига этанолдан 9 мл, гександан 3 мл (3:1 нисбатда) солиб эксикаторга жойлаштирамиз ва эритувчилар системасига силуфол пластинкасини қия урнатиб оғзини зич беркитамиз. Эритувчи юқорига етишига 0,5—1 см қолгач хроматограммани оламиз ва фронт чизигини (эритувчи

* Силуфол — устига силикагел гипс билан юпка қатлам қилиб ёпиштирилган пластинка.

кутарилган чизикни) қора қалам билан белгилаймиз ва куритамиз. Хроматограммани йод кристаллари солинган эксикаторда 1—2 минут сақлаймиз. Бунда йод таъсирида хроматограммада ажралган моддалар рангли доғлар ҳосил қилади. Уларни қора қалам билан чегаралаймиз ва Rf ни аниқлаймиз.

3- тажриба. Лимон ва махоркада лимон кислотаси борлигини ЮҚХ усули билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Силуфол. 2. Эксикатор. 3. Шиша пластинка. 4. Петри чашкаси.

Реактивлар: 1. Лимон шираси. 2. Тамаки ивitmаси. 3. Лимон кислотасининг 0,5% ли эритмаси.

Иш йўли: Аввалги тажрибадаги каби силуфол пластинкасидан 3×10 ҳажмда қирқиб олиб, пастдан 1—1,5 см юқорида бир чизикда қора қалам билан учта нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага сувда суюлтирилган лимон ширасидан, иккинчи нуктага лимон кислотасининг 0,5% ли эритмасидан (гувоҳ сифатида), учинчи нуктага эса тамакининг сувдаги ивitmасидан (махорка майдаланиб иссиқ сувда 0,5—1 соат олдин ивितिб қўйилади) бир томчидан шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида томизамиз, куритамиз ва эксикатордаги этанол-гексан 3:1 системаси солинган Петри чашкасига қия ўрнатиб эксикаторни зич ёпамиз. Хроматограммани аввалги тажрибадаги каби йод буғларига тутамиз ва доғларнинг Rf ни аниқлаймиз.

4- тажриба. Кофе ва чойда кофеинни ЮҚХ усули билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Силуфол. 2. Эксикатор. 3. Петри чашкаси.

Реактивлар: 1. Чой. 2. Кофе. 3. Кофеин. 4. Йод кристаллари.

Иш йўли: Олдинги тажрибадаги каби сулифол пластинкасидан 3×10 см ли ҳажмда қирқиб, пастидан 1—1,5 см юқорида бир чизикда қора қалам билан учта нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага чойнинг сувдаги эритмасидан, иккинчи нуктага кофеиннинг 0,5% ли

эритмасидан, учинчи нуктага эса кофенинг сувдаги эритмасидан бир-икки томчидан шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида томизамиз, куритамиз ва эксикатордаги 5 мл этанол солинган Петри чашкасига кия урнатиб эксикаторни зич ёпамиз. Эритувчи кутарилиб юкори қисмига 0,5 см колганда пластинкани олиб эритувчи кутарилган чизик (фронт чизиги) ни қора қалам билан белгилаймиз. Хроматограммани куритиб йод кристаллари солинган эксикаторда бир неча минут саклаймиз. Пайдо бўлган доғларни қора қалам билан чегаралаб R_f ни аниқлаймиз.

5- тажриба. Сариёғ таркибидаги мой кислотасини ЮКХ усули билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Эксикатор ёки химиявий стакан. 2. Шиша пластинка. 3. Петри чашкаси. 4. Силуфол.

Реактивлар: 1. Сариёғ (эскирган). 2. Бензол. 3. Мой кислотасининг 0,5% ли эритмаси.

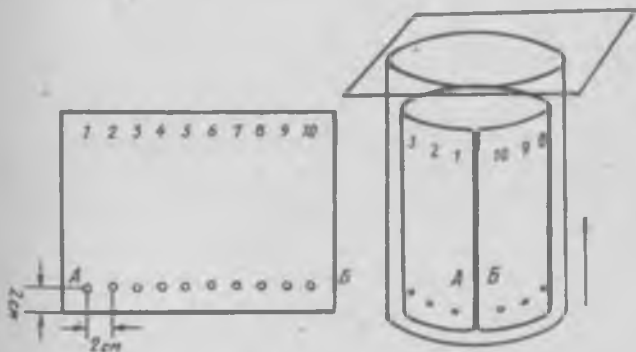
Иш йўли: Бир неча мл сариёғни колбага солиб уни бир неча мл бензол билан яхшилаб аралаштирамиз ва бир неча минут киздирамиз. Бу вақтда силуфол пластинкасидан 3×10 см ўлчамда қирқиб олиб пастидан 1—1,5 см юкоридан қора қалам билан бир чизикда иккита нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага мой кислотасини 0,5% ли эритмасидан («гувоҳ» сифатида) шиша капилляр ёрдамида куритиб туриб бир неча томчи томизамиз. Иккинчи нуктага сариёғнинг бензолдаги эритмасидан шиша капилляр ёрдамида бир неча томчи (куритиб туриб) томизамиз. Эксикатордаги Петри чашкасига 5 мл этанол-аммиак-сув (20:1:4) аралашмасидан солиб, пластинкани кия урнатиб оғзини зич ёпамиз. Эритувчи кутарилиб пластинканинг юқорисига 0,5—1 см колганда хроматограммани олиб фронт линиясини қора қалам билан белгилаймиз, куритамиз ва йод кристаллари солинган эксикаторда бир неча минут колдирамиз. Пайдо бўлган доғларни қора қалам билан чегаралаймиз ва R_f ни аниқлаймиз. Мой кислотанинг R_f —0,65 га тенг.

6- тажриба. α — Аминокислоталарни қоғозда таксимланиш хроматографияси билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Хроматография қоғози. 2. Склянка ёки мензурка (баландлиги 10—20 см ли).

Реактивлар: 1. α — аминокислоталар тутувчи аралашма эритмаси. 2. Маълум аминокислоталар эритмаси (лейцин, триптофан, треонин ва лизин.) 3. Нингидриннинг ацетондаги 0,1% ли эритмаси.

Иш йўли: 10 см ли хроматографик қоғоз бўлакчасининг пастки қисмидан 1—1,5 см юқоридан қора қалам билан старт линиясини утказамиз ва иккита нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага текшириляётган α — аминокислоталар аралашмасининг эритмасидан, иккинчи нуктага эса маълум аминокислоталар лейцин (R_f — 0,5), триптофан (R_f — 0,4), треонин (R_f — 0,15), лизин (R_f — 0,1) аралашмаси эритмасидан («гувоҳлар» аралашмаси) ва қолган нукталарга алоҳида аминокислоталар эритмаларидан шиша капилляр ёрдамида бир неча томчидан томизлади. Томчи доғлари диаметри 2 мм дан катта, нукталар оралиғи эса 4—5 мм дан кам бўлмаслиги керак. Томизилган эритма қоғозда қуригач, баландлиги 10—20 см ли склянка ёки мензуркага 1—2 мл бутанол-сирка кислота-сув (4:1:5) — системасининг органик фазасидан қуйиб хроматограммани шиша идиш ёки мензурка деворларига тегмайдиған, томизилган доғлар системадан юқорида турадиган қилиб жойлаштириб оғзини зич ёпиб қолдирамиз (15- расмга қаранг). Эритувчи қоғознинг юқори қирғоғига кўтарилгач пинцет ёрдамида хроматограммани олиб, олдин ҳавода, кейин



15- расм. Аминокислоталарни юқorigа кўзгалувчи қоғозда таксимланиш хроматографияси билан аниқлаш

электроплита устида куритамиз. Кейин хроматограммани нингидриннинг ацетондаги эритмасига 1 секундга тушириб яна хавода куритамиз ва плитка устида қиздирамиз. Бу вақтда α — аминокислоталарнинг доғлари бинафша (ёки гилос ранг) рангга бўялади. Уларнинг R_f — ларини аниқлаймиз ва гувоҳлар билан солиштириб идентификациялаймиз.

7- тажриба. Ўсимлик пигментларини коғозда таксимланиш хроматографияси билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Чинни ҳавонча. 2. Шиша таёкча. 3. Воронка. 3.250 мл ли химиявий стакан. 4. Хроматография (фильтр) коғози.

Реактивлар: 1. Янги узилган ўсимлик барглари. 2. Шиша қириндиси. 3. Ацетоннинг 80% ли сувдаги эритмаси. 4. Бўр.

Иш йўли: Чинни ҳавончага 2 г янги узилган ўсимлик баргларидан, озрок шиша қириндиси ва органик кислота-ларни нейтраллаш учун бўр солиб яхшилаб эзамиз. Аралашмани эзишни давом эттирган ҳолда устига оз-оздан жами 10 мл ацетон қуямиз ва филтрлаймиз. Стакандаги филтрат ичига филтр коғозининг 4×25 см ли бўлакчасини соламиз. Филтр коғоз стакан деворига тегмаслиги керак. 20—30 минут вақт ўтгач филтр коғозда ўсимликнинг ҳар хил рангли пигментларининг бир-бирдан ажралганлиги кўрина бошлайди.

Такрорлаш учун саволлар

1. Кристаллаш усули билан тозалашни изоҳланг. Эритувчиларни танлаш ва филтрлаш усуллариин баён қилинг.
2. Сублимотлаш усули билан тозалаш моддаларнинг қандай хоссаларига асосланган?
3. Ҳайдаш усули билан тозалаш йўллариинг изоҳланг.
4. Оддий фракциялаб вакуум остида ва сув бўғи билан ҳайдаш усуллари қайси ҳолларда қўлланилади?
5. Органик моддаларни экстракция усули билан тозалаш моддаларнинг қандай хоссаларига асосланган? Экстракция усуллариинг изоҳланг.
6. Углерод ва водородни аниқлаш йўллариинг изоҳланг ва тажриба химизмини тушунтиринг.
7. Органик моддаларнинг таркибидаги азот ва олтингугуртни аниқлаш йўллари ва тажриба химизмини тушунтиринг.

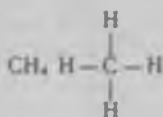
8. Органик моддаларнинг таркибидаги галогенларни аниқлашни изохланг ва тажриба химизмини тушунтиринг.
9. Хроматографик анализ усулларини изохланг.
10. Адсорбцион хроматография нимага асосланган?
11. Таксимланиш хроматографияси нимага асосланган?
12. Ион алмашиниш хроматографияси нимага асосланган?
13. Колонкали хроматография усулини изохланг.
14. Юпка қатламдаги хроматография усулини изохланг.
15. Қоғоз хроматографияси усулини изохланг.

III боб. ТҲЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

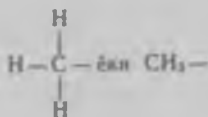
1. Алканлар — парафинлар

Органик молекула таркибидаги қўшни углерод атомлари ўзаро бир-бирлари билан боғ ҳосил қилишга биттадан валентликларини сарфлаб, қолган валентликлари водород атомлари билан тўйинган бўлса, тўйинган углеводородлар ёки алканлар дейилади. Улар одатдаги шаронгта инерт моддалар бўлиб, бошқа моддалар билан реакцияга киришмайди, шу сабабли парафинлар (лотинчада — *ragum offinis* — активмас, мойиллиги йўқ) ҳам дейилади.

Тўйинган углеводородларнинг бош вакили метандир:

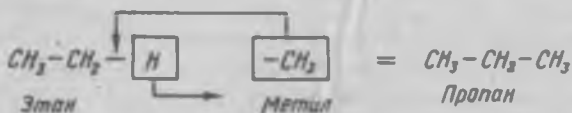
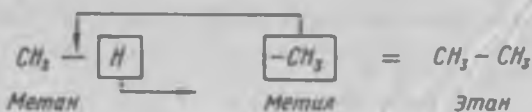


Метандаги битта водород атоми тўртта олинса бир валентли радикал-метил ҳосил бўлади:



метил радикали

Алканлар қаторидаги олдинги углеводород таркибидаги битта водородни метил радикалига алмаштириш йўли билан қаторнинг кейинги вакили ҳосил қилинади:



Худди шу усул билан:

C_4H_{10} — бутан,	C_5H_{12} — пентан,
C_6H_{14} — гексан,	C_7H_{16} — гептан,
C_8H_{18} — октан,	C_9H_{20} — нонан,
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — декан,	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ — ундекан ва ҳоказо.

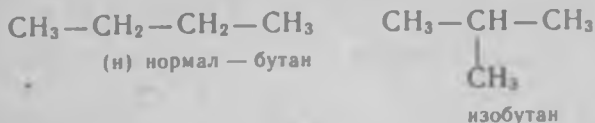
Умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ бўлган углеводородларнинг чексиз каторини келтириб чиқариш мумкин. Бундай химиявий хоссалари ўхшаш, таркиби бир-биридан $-\text{CH}_2-$ группаларига фарк қиладиган углеводородларнинг чексиз катори гомологик катор дейилади, $-\text{CH}_2$ группаси эса гомологик катор фарқи дейилади.

Изомерияси: А. М. Бутлеров томонидан яратилган органик моддаларнинг химиявий тузилиши назариясида қўрганимиздек, молекулаларнинг химиявий хоссалари факатгина уларнинг таркибига кирувчи атомларнинг хоссалари билан белгиланмасдан, балки шу атомларнинг молекулада бир-бирлари билан қай тартибда бирикканлигига ҳам боғлиқдир. Чунки бевосита бириккан атомлар бир-бирига кучли таъсир, билвосита бирикканлари эса кучсиз таъсир кўрсатади. Бунинг натижасида молекуланing умумий хоссаси шаклланади.

Молекуланинг таркиби, молекуляр массаси бир хил бўлиб, аммо химиявий тузилиши ва хоссалари ҳар хил бўлган моддалар изомерлар дейилади.

Алканларда изомерия ходисаси уларнинг тўртинчи аъзоси бўлган бутандан бошланади. Изомерлар сони аввал кам ошади, молекуляр оғирлиги ортиши билан изомерлар сони тез купая боради. Масалан: бутаннинг 2 изомери, пентаннинг 3, гексаннинг 5 изомери бўлса, октаннинг 18, нонаннинг 35, деканнинг 75 ва ҳоказо изомерлари бор. Ҳозирги вақтгача нонангача бўлган барча углеводородларнинг ҳамма изомерлари урганилган.

Алканлар каторида факат структур изомерия мавжуд:



Номенклатураси: Агарда молекуладаги углерод атоми факат битта углерод атоми билан бевосита боғланган бўлса бирламчи углерод атоми дейилади. Бу углеводороддан битта водород атоми торттиб олиш натижасида ҳосил бўлган радикал бирламчи радикал дейилади. Молекулада углерод атоми иккита углерод билан бевосита боғланган бўлса, бу углерод иккиламчи углерод атоми, радикал эса иккиламчи радикал дейилади. Учта углерод атоми билан бевосита боғланган углерод учламчи углерод атоми, радикал эса учламчи радикал дейилади. Тўртта углерод билан бевосита боғланган углерод тўртламчи углерод атоми дейилади.

Бир валентли қолдиқлар — радикалларнинг номлари углеводород номи охиридаги — *ан* қўшимчасини — *ил* қўшимчасига алмаштириб ҳосил қилинади. Масалан:

CH_3 — метил, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ — ёки C_2H_5 — этил

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ — бирламчи пропил ёки пропил

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ — иккиламчи пропил ёки изопропил

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ — бирламчи бутил

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ — иккиламчи бутил

$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$ — учламчи бутил ва ҳоказо

CH_3

— бирламчи углерод атоми,

— иккиламчи углерод атоми,

— учламчи углерод атоми.

Органик химияда қуйидагича қискартириш қабул қилинган: бирламчи — бирл., иккиламчи — икк., учламчи — учл. ва тўртламчи — тўрт.

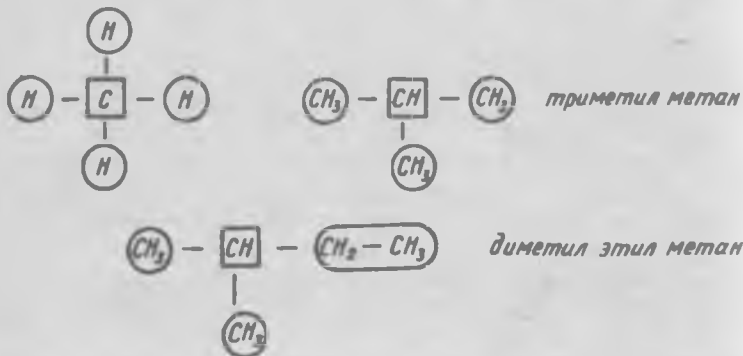
Органик моддаларнинг қўпчилиги ва хилма-хиллиги уларни номлашда аниқ ва системали бўлишини талаб қилади. Органик химиянинг ривожланишининг дастлабки даврида моддаларнинг номи фавқулудда берилган бўлиб

моддаларнинг келиб чиқиши билан ёки шу модданинг бирон бир хоссаси билан боғлиқ бўлган. Органик моддаларни бундай номлаш усули тривиал ёки эмпирик номенклатура дейилади. Органик химия ривожланиш жараёнида фактик материаллар йиғилиши, органик моддалар сонининг кескин кўпайиб бориши моддаларни номлашда қийинчиликлар туғдирди. Бир моддага бир неча ном ёки бир неча моддага бир хил ном туғри келиб қола бошлади. Бу номенклатура ҳозирги вақтда халқ хўжалигида кенг ишлатиладиган моддаларни номлашда қўлланилади.

Масалан: CH_4 — ботқоқлик газ, руда газ, метан, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — узум спирти, CH_3OH — ёғоч спирти ва ҳоказо.

Моддаларнинг номини маълум тартибга келтириш учун рационал номенклатура қабул қилинади. Рационал номенклатурага биноан органик моддаларни номлашда ҳар бир гомологик қаторнинг бош вакили асос қилиб олинади ва унинг таркибидagi углерод билан боғланган водородлар бошқа радикалларга алмашган деб қаралиб, аввал шу радикалларнинг номи айтилиб, охирида бош вакилнинг номи айтилади.

Масалан: алканларни номлаш учун гомологик қаторнинг бош вакили метан асос қилиб олинади. Унинг таркибидagi водородлар бошқа радикалларга алмашган деб қаралиб, шу радикалларнинг номи айтилиб охирига гомологик қатор бош вакилининг номи қўшилади. Молекулаи номлаш учун аввал энг кўп тармокланган, яъни водороди энг кам бўлган (ёки бўлмаган) углеродни ажратиб оламиз ва тўрт бурчак рамка ичига оламиз, кейин у билан туташган радикалларни айлана нчига оламиз:



Лекин молекула тузилиши мураккаблашиб борган сари моддани номлаш кийинлашиб боради. Бунда мураккаб радикалларни номлаш кийинчилик туғдиради. Шу сабабли янада қулайроқ номлаш усули ишлаб чиқиш ва қабул қилиш зарурати туғилди. 1892 йилда Женевада Халқаро химиклар конгрессида янги номенклатура қабул қилинди. Ўтган вақт ичида жуда кўп ўзгартиришлар киритилди. Охирги сезиларли ўзгартириш Льеж шаҳридаги конгрессда киритилган бўлиб, бу номенклатура Женева номенклатураси (Ж. Н) ёки Льеж номенклатураси (Л. Н) ёки халқаро номенклатура (Х. Ў. Н.) дейилади. ИЮПАК (соф ва амалий химия халқаро иттифоқнинг бош ҳарфлари) комиссияси томонидан 1962 йилда бу номенклатура янада такомиллаштирилди, шу сабабли ИЮПАК номенклатураси (И. Н) ҳам дейилади.

Бу номенклатурага биноан тармоқланган тузилишли углеводородлар учун биринчи тўрт вакилининг тривиал номи қолдирилган (метан, этан, пропан, бутан). Кейинги вакилларининг номи молекула таркибидаги углерод атомлари сони грекча номига — *ан* қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади.

C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан ва ҳоказо.

Тармоқланган тузилишли углеводородларни номлаш учун:

1. Номланаётган молекула структурасидан энг узун тармоқланмаган занжир ажратиб олинади:

2. Бу асосий занжир ўрин олувчи яқин турган томондан (агарда радикаллар икки учидан баробар узоқликда жойлашган бўлса, оддий радикал яқин турган томондан) номерланади. Номерлаш ўрин олувчи ўрнини кўрсатувчи рақамлар йиғиндиси энг кичик бўладиган тартибда бажарилиши керак.

3. Рақам билан радикалларнинг — ўрин олувчиларнинг ўрни кўрсатилиб номи айтилади. Агарда структурада бир неча бир хил ўрин олувчилар бўлса, уларнинг ўрни рақамлар билан алоҳида-алоҳида кўрсатилади ва ўрин олувчи номи олдига сони суз билан ёзиб қўйилади.

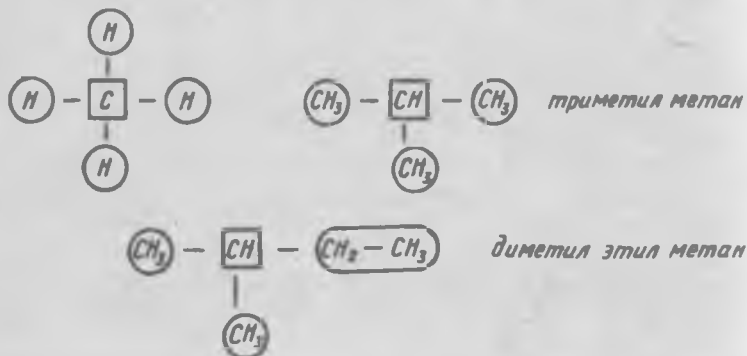
4. Охирида асосий занжирга мос келган углеводороднинг номи айтилади. Масалан:

моддаларнинг келиб чиқиши билан ёки шу модданинг бирон бир хоссаси билан боғлиқ бўлган. Органик моддаларни бундай номлаш усули тривиал ёки эмпирик номенклатура дейилади. Органик химия ривожланиш жараёнида фактик материаллар йиғилиши, органик моддалар сонининг кескин кўпайиб бориши моддаларни номлашда қийинчиликлар туғдирди. Бир моддага бир неча ном ёки бир неча моддага бир хил ном туғри келиб қола бошлади. Бу номенклатура ҳозирги вақтда халқ ҳужалигида кенг ишлатиладиган моддаларни номлашда қўлланилади.

Масалан: CH_4 — ботқоқлик газ, руда газ, метан, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — узул спирти, CH_3OH — ёғоч спирти ва ҳоказо.

Моддаларнинг номини маълум тартибга келтириш учун рационал номенклатура қабул қилинади. Рационал номенклатурага биноан органик моддаларни номлашда ҳар бир гомологик қаторнинг бош вакили асос қилиб олинади ва унинг таркибидаги углерод билан боғланган водородлар бошқа радикалларга алмашган деб қаралиб, аввал шу радикалларнинг номи айтилиб, охирида бош вакилнинг номи айтилади.

Масалан: алканларни номлаш учун гомологик қаторнинг бош вакили метан асос қилиб олинади. Унинг таркибидаги водородлар бошқа радикалларга алмашган деб қаралиб, шу радикалларнинг номи айтилиб охирига гомологик қатор бош вакилининг номи қўшилади. Молекулаи номлаш учун аввал энг кўп тармоқланган, яъни водороди энг кам бўлган (ёки бўлмаган) углеродни ажратиб оламиз ва тўрт бурчак рамка ичига оламиз, кейин у билан туташган радикалларни айлана ичига оламиз:



Лекин молекула тузилиши мураккаблашиб борган сари моддани номлаш қийинлашиб боради. Бунда мураккаб радикалларни номлаш қийинчилик туғдиради. Шу сабабли янада қулайроқ номлаш усули ишлаб чиқиш ва қабул қилиш зарурати туғилди. 1892 йилда Женевада Халқаро химиклар конгрессида янги номенклатура қабул қилинди. Ўтган вақт ичида жуда кўп ўзгартиришлар киритилди. Охири сезиларли ўзгартириш Льеж шаҳридаги конгрессда киритилган бўлиб, бу номенклатура Женева номенклатураси (Ж. Н) ёки Льеж номенклатураси (Л. Н) ёки халқаро номенклатура (Х. Ў. Н.) дейилади. ИЮПАК (соф ва амалий химия халқаро иттифокнинг бош ҳарфлари) комиссияси томонидан 1962 йилда бу номенклатура янада такомиллаштирилди, шу сабабли ИЮПАК номенклатураси (И. Н) ҳам дейилади.

Бу номенклатурага биноан тармоқланган тузилишли углеводородлар учун биринчи тўрт вакилининг тривиал номи қолдирилган (метан, этан, пропан, бутан). Кейинги вакилларининг номи молекула таркибидаги углерод атомлари сони грекча номига — *ан* қўшимчасини қўшиш билан ҳосил қилинади.

C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан ва ҳоказо.

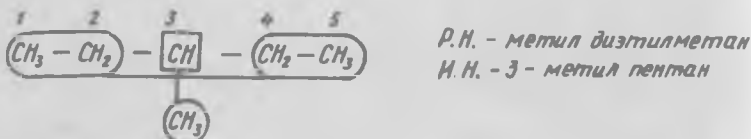
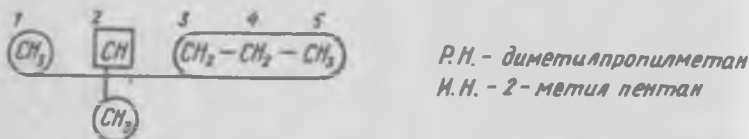
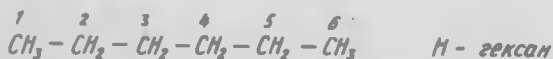
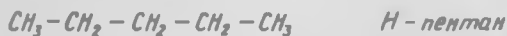
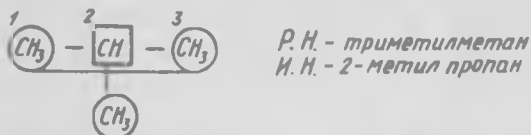
Тармоқланган тузилишли углеводородларни номлаш учун:

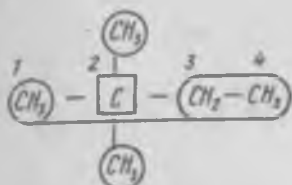
1. Номланаётган молекула структурасидан энг узун тармоқланмаган занжир ажратиб олинади:

2. Бу асосий занжир урин олувчи яқин турган томондан (агарда радикаллар икки учидан баробар узоқликда жойлашган бўлса, оддий радикал яқин турган томондан) номерланади. Номерлаш урин олувчи урнини курсатувчи рақамлар йиғиндиси энг кичик бўладиган тартибда бажарилиши керак.

3. Рақам билан радикалларнинг — урин олувчиларнинг урни курсатилиб номи айтилади. Агарда структурада бир неча бир хил урин олувчилар бўлса, уларнинг урни рақамлар билан алоҳида-алоҳида курсатилади ва урин олувчи номи олдига сони сўз билан ёзиб қўйилади.

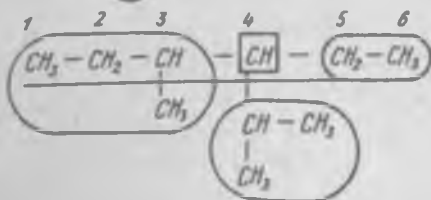
4. Охирида асосий занжирга мос келган углеводороднинг номи айтилади. Масалан:





Р.Н. - триметилэтилметан

И.Н. - 2,2-диметилбутан



*Р.Н. - этилизопропил -
цикл - бутилметан*

*И.Н. - 3-метил - 4-изо-
пропилгексан*

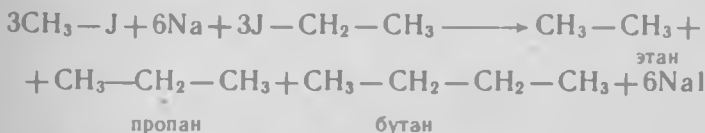
1.1. Табиатда учраши ва олинishi. Табиий манбалари. Табиатда алканлар кенг тарқалган бўлиб, органик моддаларнинг кислородсиз муҳитда чиришидан ҳосил бўлади. Уларнинг куйи вакиллари табиий газнинг таркиби-га кирази. Табиий газ асосан метандан ва кам миқдорда этан, пропан ва бутанлардан иборатдир. Нефть ҳам газсимон (йўлдош газлар), суюқ ва каттик алканлардан иборатдир. Тоғ муми ёки озекрит каттик алканларнинг табиий аралашмаси ҳисобланади. Баъзи бир ўсимликларда (масалан, Австралияда ўсадиган «нефтли ёнгоқ» ўсимлиги) ҳам алканларнинг вакиллари учрайди.

Табиий манбаларидан фракциялаб ҳайдаш ва бошқа усуллар билан ажратиб олинади. Бундан ташқари алканлар синтетик усуллар билан ҳам олинади.

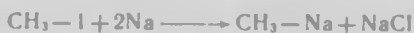
Алканларнинг синтези. 1. Алканларни галогеналкилларга натрий метали таъсир эттириб олинади. Бу реакция А. Вюрц реакцияси дейилади.



Агарда ҳар хил галогеналкиллар олинса алканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.



П. П. Шоригин Вюрц реакцияси икки босқичда боришини, биринчи босқичда натрий органик бирикма ҳосил бўлишини кўрсатган:

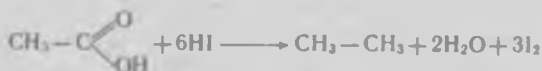
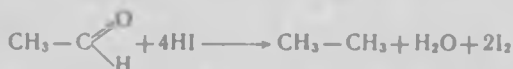
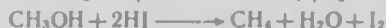
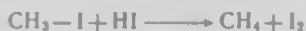


метил натрий

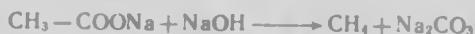


этан

2. Алканларнинг галогенли ва кислородли ҳосилаларини кайтариб олинади.



3. Алканларни тўйинган карбон кислота тузларини ишқорлар билан қушиб киздириб олинади:

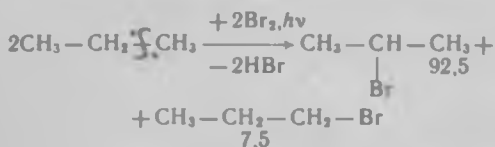


1.2. Физик-химиявий хоссалари. Алканларнинг молекуляр оғирлиги ортиб бориши билан суюқланиш, қайнаш ҳароратлари, солиштира зичлиги ортиб боради. Изотузилишли алканларнинг физик константалари нормал тузилишлариникига караганда пастрок. Биринчи тўртта вакили газсимон, кейинги вакиллари то C_{16} гача суюқлик, қолганлари қаттик моддалар.

Тўйинган углеводородларнинг тузилишини юқорида химиявий боғларнинг электрон назарияси темасида кўриб чиққанмиз. Уларда углерод атоми SP^3 — гибридланган, яъни биринчи валент ҳолатида бўлиб, бу орбиталлар δ — боғлари ҳосил қилади. Шу сабабли алканлар (тўйинган углеводородлар) оддий шаронзда реакцияларга киришмайди ва инерт бирикмалар бўлиб ҳисобланадилар.

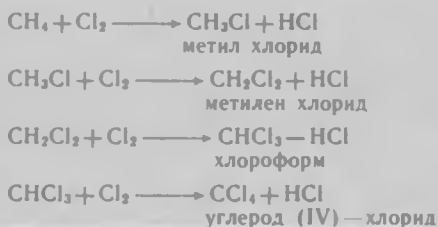
Махсус шаронтларда эса δ — боғлар (гомеополяр) узилиб радикал алмашиниш реакцияларига киришади. Масалан, ёруғлик нури ёки ҳарорат таъсирида галогенланиш, сулфоҳлорланиш, сулфооксидланиш, киздирилганда

нитроланиш, оксидланиш реакцияларига киришадилар:



Бунда алмашишнишга энг осон учламчи водородлар, кейин иккиламчи ва кийинрок бирламчи водородлар киришади. Масалан, бромланиш реакциясида бу водородларнинг алмашишниш тезлиги нисбати 1600:12:1 га тенгдир.

1. Галогенланиш реакцияси тобора тезлашиб ўз-ўзидан алкан таркибдаги водородларнинг кетма-кет хлорга алмашишниши билан давом этади:

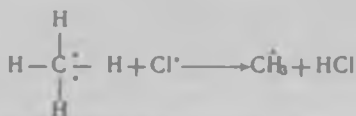


Галогенланиш реакцияси мисолида радикал ўрин олиш механизмини кўриб чиқамиз.

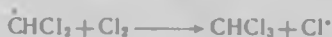
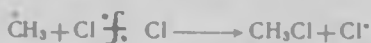
Радикал ўрин олиш реакцияларида махсус шароитларда молекула активлашиб радикал (ёки атом) ҳолатга ўтади.



Ҳосил бўлган радикал субстратга (органик молекулага) ҳужум қилиб янги радикал ва янги молекула ҳосил қилади. Бунда радикал таъсирида C — H боғи гомеополяр ўзилади.

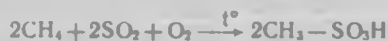


Органик радикал хлор молекуласига ҳужум қилади ва хоказо:



Бундай реакцияларда радикаллар сони тобора кўпайиб реакция тезлиги ортиб боради ва узидан-узи давом этиб кетаверади. Шу сабабли бу реакциялар автокатализаторлик занжир реакциялар дейилади.

2. Сулфохлорланиш ва сулфооксидланиш реакцияси:

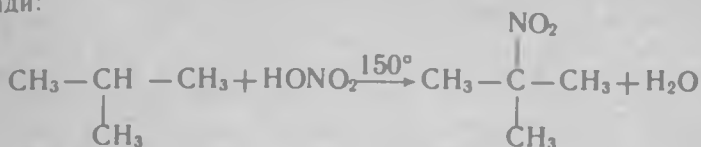


Ҳосил бўлган сулфохлоридлар ишкорлар таъсирида гидролизланганда (совунланганда) ва сулфокислоталарга ишкорлар таъсирида сулфокислоталар тузи ҳосил бўлади. Бу тузлар, масалан $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{10}\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$ — додекансулфокислота натрийли тузи, ювувчи модда сифатида ишлатилади.

3. Алканларга концентрланган нитрат ва сулфат кислоталари оддий шароитда таъсир этмайди. Қиздирилганда парчалаб, оксидлаб юборади. Лекин суюлтирилган 15—20% ли нитрат кислота 1,5—2 атм. босим остида қиздирилганда нитролайди. Бу Е. М. Коновалов реакцияси дейилади:

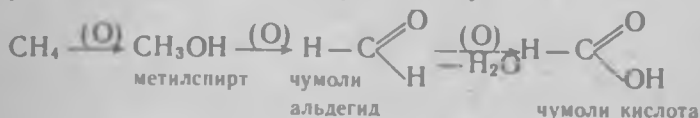


Учламчи ва иккиламчи водородлар анча осон алмаши-
нади:

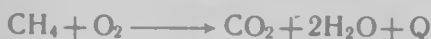


2 — метил — 2 — нитропропан

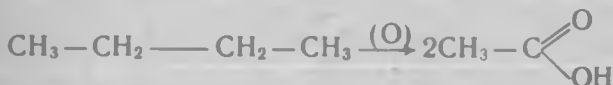
4. Оксидланганда спирт, альдегид-кетон ва охирги
маҳсулот сифатида кислоталар ҳосил бўлади:



Алканлар ёнганда энергия ажралади:

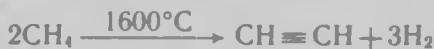


Юкори алканлар оксидланганда юкори ёғ кислоталари
аралашмаси ҳосил бўлади. Бунн схематик куйидагича
ифодалаш мумкин.



Нефтнинг юкори фракцияларини оксидланиш маҳсу-
лотлари ишқорлар билан қайта ишланганда юкори ёғ
кислоталарининг тузлари — совунлар ҳосил бўлади, маса-
лан: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$.

5. Алканлар крекингланганда занжир узилиб куйи
молекуляр алканлар, алкенлар, алкинлар ҳосил бўлади. Бу
усул билан саноатда метандан $1400\text{—}1600^\circ\text{C}$ да ацетилен
олинади. Ундан паст ҳароратда этилен ҳосил бўлиши
кўпаяди. Юкори ҳароратда эса элементларга парчалана-
ди:



2. Табиий газ, нефт ва мотор ёқилғилари

Юкорида айтилганидек, алканлар табиий газ ва
нефтнинг таркибида кўп учрайди. Улар асосан ёқилғи ва
химия саноатида хом ашё сифатида кенг қўлланилади.
Айниқса техникада ишлатиладиган асосий ёнилғи —

бензин, керосин, реактив ёкилғи, соляр мойлари ҳамда сурков мойлари нефтни қайта ишлаш йули билан олинади.

Нефть фракциялаб ҳайдалганда аввал йулдош газлар (метан, этан, пропан, бутан), кейин бензин, керосин, соляр мойлари ва сурков мойлари ҳайдалади. Қолганини сув буғи билан ҳайдаб вазелин олинади.

Нефтдан мойсимон каттиқ алканларнинг аралашмаси парфин ҳам олинади ва охирида ҳайдалганда парчаланмайдиган мазут қолади. Олинган маҳсулотларни яна қайта ҳайдаб анча тоза ва сифатли маҳсулотлар олинади. Нефтдан олинadиган бензин ва бошқа ёнилғиларнинг микдорини ошириш учун термик ва каталитик крекинг усулидан фойдаланилади. Бунда юкори молекуляр алканлар парчаланиб куйи молекуляр алканларга айланади ва техникада катта эҳтиёжга эга бўлган олий нав бензин, реактив ёкилғилари микдори кўпаяди.

Моторнинг қуввати ёнилғининг цилиндрда сиқилиш даражасига боғлиқ. Лекин тез юрар, ёнилғи мажбур ёндириладиган моторларда сиқилиш керакли даражага етмай туриб ўт олади. Бу моторнинг кучини камайтиради ва тезда ишдан чиқишга олиб келади. Бу ҳодиса детонация дейилади.

Мотор ёкилғилари ҳар хил тузилишли алканлар аралашмаси бўлиб моторда улар ҳар хил ёнади. Тармоқланишнинг ортиши ёнишнинг яхшиланишига олиб келади. Нормал тузилишли алканлар ёмон ёнади. Шу сабабли кучли детонация бериб ёнадиган модда стандарти сифатида n — гептан, антидетонацион хоссалари юкори бўлган ёнилғи модда сифатида 2, 2, 4 — триметилпентан (изооктан) қабул қилинган.

Бензиннинг сифатини билиш учун уни сунъий тайёрланган n — гептан ва изооктан аралашмаси билан солиштирилади. Масалан А — 76 маркали бензиннинг октан сони 76 дир, яъни бензиннинг хоссалари 76% изооктан ва 24% n — гептан аралашмаси хоссаларига мос келади. Изооктаннинг октан сони 100, n — гептаники эсано (0) деб қабул қилинган. Бензиннинг антидетонацион хусусиятини ошириш учун унга 0,5 % атрофида антидетонаторлар қўшилади. Тетраэтил кўрғошин $Pb(C_2H_5)_4$ энг яхши антидетонатор ҳисобланади. Лекин у қўшилган бензин ва унинг ёниш маҳсулотлари заҳарли. Ҳозирги вақтгача топилган бошқа антидетонаторлар тетраэтилкўрғошинчалик эффектга эга эмас. Дизель ёнилғилари сиқилганда канчалик осон алангаланса шунчалик яхши

хисобланади. Уларнинг сифати цетан сони (цетан — $C_{16}H_{34}$) билан белгиланади.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

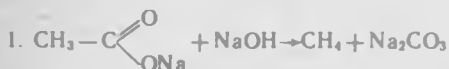
1- тажриба. Метаннинг олинishi ва хоссалари

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи.

Реактивлар: 1. Сирка кислотанинг натрийли тузи.
2. Натронли оҳак. 3. Бромли сув. 4. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.

Иш йўли: Хавончада яхшилаб майдаланган ва аралаштирилган 1 оғирлик қисм сувсиз сирка кислота натрий тузи ва 2 оғирлик қисм натронли оҳакдан 2—3 грамм реакцион пробиркага солиб оғзини газ чиқариш найи урнатилган тикинч билан беркитамиз ва штативга қисқич ёрдамида деярли горизонтал ҳолатда урнатамиз. Аввал пробиркани бир текисда секин қиздирамиз, кейин реакцион аралашма қорайгунча қаттиқ қиздирамиз. Ажралаётган газни 2—3 мл бромли сув ва калий перманганатнинг 1% ли эритмасидан ўтказамиз. Бунинг учун газ чиқариш найининг иккинчи учини аввал бромли сув, кейин калий перманганат эритмаси солинган пробирка тубига туширамиз (эслатмага қаранг). Бунда эритмаларнинг ранги ўзгармайди. Демак, алканлар оддий шароитда галогенланиш ва оксидланиш реакцияларига киришмайди.

Тажриба химизми:



Ажралиб чиқаётган газни най учида ёкиб қўрсак у зангори аланга бериб ёнади. Бу ёнаётган газнинг тўйинган характерини билдиради.



Э с л а т м а . Киздиришни пасайтирмаслик керак. Бир оз вақтга газ алангаси пасайиши ёки модда жойлашган жойдан бошқа томонга аланга силжиши натижасида реакцион аралашма ҳарорати пасайиб реакция тезлиги сусаяди ва пробиркадаги босим камаяди. Бу эса газ чиқариш найининг иккинчи учи туширилган пробиркадаги эритманинг реакцион пробиркага сўрилиб ўтиши натижасида синишига ва кўнгилсиз ҳодисаларга олиб келади.

2- тажриба. Тўйинган углеводородларнинг калий перманганат билан ўзаро таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Гексан, гептан, изооктан ёки бензин.

2. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.

3. Натрий карбонат, 5% ли эритмаси.

И ш й ў л и : Пробиркага 1 мл гексан, гептан (ёки лабораторияда бор бўлган бирор углеводороддан) ёки бензин солиб устига 1 мл натрий карбонатнинг 5% ли эритмасидан қуйиб чайқатиб туриб бир неча томчи калий перманганатнинг эритмасидан қўшамиз ва бир неча дақиқа кучли аралаштирамиз. Эритма рангининг йўқолмаслиги бу шароитда углеводородлар оксидланмаслигини кўрсатади.

3- тажриба. Тўйинган углеводородларга нитрат кислотасининг таъсири

Керакли асбоблар: Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Гексан, гептан ёки бензин. 2. Нитрат кислота, концентранланган.

И ш й ў л и : Пробиркага 1 мл углеводород ёки бензин солиб устига 1 мл концентранланган нитрат кислотасидан қўшамиз ва аралашма оғзини беркитиб аввал аста, кейин қаттиқ аралаштирамиз. Ҳеч қандай ўзгариш кузатилмайди, демак бу шароитда углеводородлар нитроланмайди.

4- тажриба. Тўйинган углеводородларга концентранланган сульфат кислота таъсири

Керакли асбоб ва реактивлар: 1. Штатив пробиркала-ри билан. 2. Гексан, гептан ёки бензин. 3. Сульфат кислота, кон-центрланган.

И ш й ў л и : Пробиркага 1 мл углеводород ёки бензин солиб устига аста-секин 1 мл концентрланган сульфат кислота қўшамиз. Кейин аралашмани бироз совутиб яхши аралаштирамиз. Аралашмани ҳеч қандай ўзгаришга учрамаганлиги углеводородларнинг оддий шаронгда суль-фат кислота билан реакцияга киришмаслигини кўрсатади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Метан микроорганизмлар таъсирида клетчаткадан ҳосил бўлади ва ичак газлари таркибида анча миқдорда учрайди ҳамда алканлар гомологик қаторнинг бош вакили ҳисобланади. Гомологик қатор деб нимага айтилади.

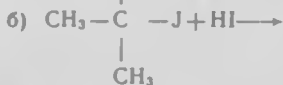
2. Тўйинган углеводородлар қаторида изомериянинг қандай тури учрайди? Изомериянинг бу турини А. М. Бутлеровнинг органик моддаларни тузилиш назарияси асосида тушунтиринг. C_4H_{10} таркибли углеводороднинг ҳамма изомерларини ёзиб уларни ИЮПАК ва рационал номенклатура бўйича номланг.

3. Қуйидаги углеводородларнинг ярим структура формулаларини ёзинг: а) 2,2— диметил пропан;

б) Метилдиэтилметан;

в) 2,3— диметил — 3 этилгексан.

4. Қуйидаги реакция бўйича ҳосил бўладиган углеводородларни рационал ва ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг:



5. Қуйидаги галоидбирикмаларни аралашмасига натрий металл таъсирида ҳосил бўладиган углеводородларни рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг: Реакция тенгламаларини ёзинг.

а) Метилодит ва учламчи бутилиодид;

б) Этилиодид ва метилиодид;

в) Метилиодид ва иккиламчи бутилиодид.

6. Этанин: а) Вюрц реакцияси асосида;

б) Этилен ва ацетилендан;

в) Мос келган кислота тузидан, ҳосил қилиш реакцияси тенгламаларини ёзинг.

7. Углерод атомининг биринчи валент ҳолати sp^3 — гибридлаши

ши) σ -боғи ҳосил булиши ва унинг мустаҳкамлиги сабабини тушунтиринг.

8. Метаннинг хлорланиш реакциясини ёзинг. Реакция шароитини ва механизмини кўрсатинг.

9. Органик молекула таркибига галоген киритилиши унинг физиологик ва биологик активлигини ортишига олиб келади. 2-метил пропан бромланишида ҳосил буладиган монобром бирикмаларни ёзинг ва учламчи, иккиламчи, бирламчи водородларнинг нисбий алмашилиш тезлиги $1600 \div 12:1$ эканлигини ҳисобга олиб уларнинг аралашмадаги масса улушини аниқланг.

10. Хлорланганда алканларда учламчи, иккиламчи ва бирламчи водородларнинг нисбий алмашилиш тезлиги $5:3,8:1$ эканлигини ҳисобга олиб 2-метил пропан хлорланиш маҳсулотлари таркибидаги монохлор бирикмаларнинг масса улушини аниқланг ва уларни номланг.

11. Қуйидаги углеводородни рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг ҳамда унинг нитроланиши натижасида ҳосил бўладиган асосий мононитробирикмани кўрсатинг. Реакция тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг. $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$



12. Нефтнинг юкори фракциялари оксидланишидан юкори ёғ кислоталари аралашмаси ҳосил бўлади. Уларни ишкор билан қайта ишлаб совун олинади. Бу жараёни бутаннинг оксидланиши мисолида тушунтиринг.

13. Метаннинг сульфохлорланиш ва сулфооксидланиш реакцияларини ёзинг, шароитини кўрсатинг ва аҳамиятини изоҳланг.

14. Крекинг қандай жараён? Метани крекиглаш реакцияси тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

15. Бензиннинг октан сони нимани кўрсатади? Изооктаннинг ярим структура формуласини ёзинг. Нима мақсадда бензинга антидетонаторлар қўшилади?

IV боб. ТҶЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

1. Этилен углеводородлари ёки олефинлар (алкенлар)

Таркибнда битта қўш боғ тутган очик занжирли углеводородлар этилен углеводородлари (ёки алкенлар) дейилади. Қўшбоғ битта σ — (сигма) ва битта π — (пи) боғдан ташкил топган бўлади. Гомологик каторнинг бош вакили этилен хлор билан мойсимон (олеум — мой) бирикма дихлор этан ҳосил қилади. Шу сабабли алкенлар олефинлар ҳам дейилади.

Номенклатураси: Рационал номенклатураси бўйича этилен углеводородлари — алкенларнинг номи, алканлар номи охиридаги — *ан* қўшимчасини — *илен* қўшимчасига алмаштириб ёки гомологик каторнинг бош вакили этиленни асос қилиб номланади.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропилен; метил этилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Ассим.— бутилен, этил этилен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Симм.— бутелин, симм.— диметил этилен.
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	Изобутилен, ассим.— диметил этилен

ИЮПАК номенклатураси бўйича қўшбоғ тутган асосий занжирни ажратиб олиб, алканлар каби номланади, фақат улардаги — *ан* қўшимчасини — *ен* қўшимчасига алмаштираб қўшбоғнинг ўрни рақам билан кўрсатилади.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Этен, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Пропен.

4 3 2 1
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ Бутен — 1

1 2 3 4
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Бутен — 2

3 2 1
 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ 2-метил пропен—1

|
 CH_3

Радикалларининг номи, углеводород номи охирига — *ил* қўшимчасини қўшиб ҳосил қилинади.

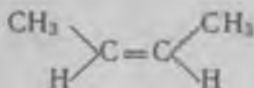
$\text{CH}_2=\text{CH}-$ винил, этенил

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ пропен — 1 — ил

$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ 1 — метил этенил
 — $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ аллил, пропен — 2 — ил-1

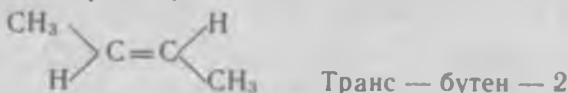
Изомерияси: Алкенларда структура изомерия турларидан углерод занжирининг тузилишига ҳамда қўшбоғнинг занжирда эгаллаган ўрнига боғлиқ бўлган тузилиш ва ҳолат изомериялари учрайди.

Алкенлар каторида фазовий (геометрик), яъни цис-транс изомерия ҳам учрайди. Агарда бир хил характердаги атомлар группаси л—боғи текислигига нисбатан бир томонда жойлашган бўлса, цис изомерлар дейилади.



Цис — бутен — 2

Агарда бир хил характердаги атомлар ёки атомлар группаси π — боғи текислигига нисбатан ҳар хил тарафда жойлашган бўлса транс — изомер дейилади.



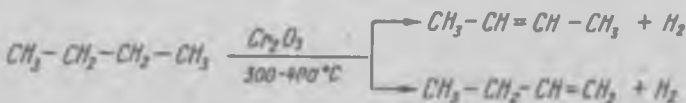
Алканларда σ — боғлари атрофида содир бўладиган эркин айланиш натижасида фазода ўринбосарлар бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиб туради, яъни маълум вақтда молекула цис — формага эга бўлса, кейинчалик эркин айланиш натижасида транс формага ўтади ва аксинча.

Алкенларда цис — транс изомериянинг вужудга келишига сабаб π — боғнинг атрофида юқорида кўрсатилган эркин айланиш содир бўлмаслигидир. Шу сабабли ўринбосарлар маълум ҳолатларда жойлашиб фазодаги ўрнини ўзгартирмайди. Цис — форманинг трансформага ўтишини амалга ошириш учун π — боғни узиш керак бўлади.

1.1. Табиатда учраши ва олинishi. Табиий манбалари. Алкенлар (олефинлар) табиий газларда, нефтнинг баъзи турларида кам микдорда учрайди. Канада нефти таркибида алкенлар микдори анча кўп.

Нефтни крекинглаш ва пиролизлаш вақтида катализаторлар иштирокида ҳамда босим остида алкенлар ҳосил бўлади.

Алкенларнинг синтези. 1. Саноатда алкенларни катализаторлар иштирокида юқори ҳароратда алканларни дегидрогенлаб олинади.



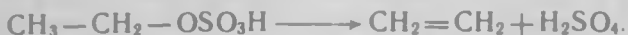
2. Лабораторияда алкенлар спиртларни сув тортиб олувчи моддалар, масалан, сульфат кислота иштирокида дегидратациялаб олинади:



Реакция икки боскичда боради. Аввал этирификация реакцияси бориб этил сульфат ҳосил бўлади:

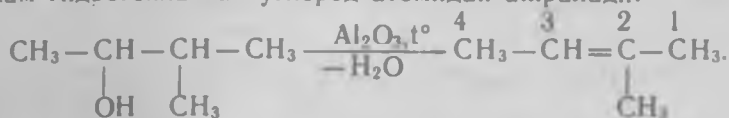


Этилсульфат киздирилганда парчаланиб этилен ва сульфат кислотаси ҳосил бўлади:



Саноатда спирт буғлари махсус мосламаларда алюминий оксиди, графит ёки бошқа сув тортиб олувчи моддалар устидан ўтказиб олинади.

Спиртларнинг дегидратацияланиши Зайцев қондасига биноан боради. Бунда спиртлардан сув ажралганда водород атоми гидроксил тутган углерод атомига қўшни кам гидрогенланган углерод атомидан ажралади:

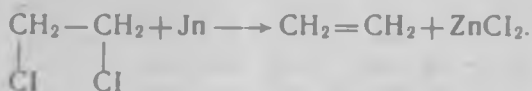


2—метил бутен—2

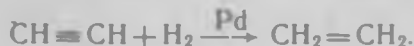
3. Моногалогенли алканларга ишқорнинг спиртдаги эритмасини таъсир этдириб ҳам алкенлар олинади.



4. Дигалогенли алканлардан рух ёки магний кукуни таъсирида алкенлар олиш мумкин:



5. Алкинларга селектив катализатор, масалан, Pd иштирокида водород бириктириб олинади:

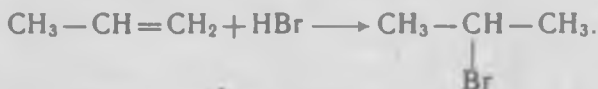


1.2. Физик-химиявий хоссалари. Буларнинг физик константалари ҳам алканларники сингари ўзгаради.

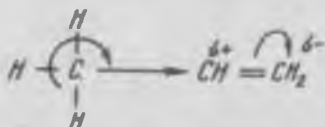
P — электрон булутлари ўзаро қоплашиб π — боғни ҳосил қилганда қопланиш SP^2 — гибридланган электрон булутлари қопланиши каби тўлиқ бўлмасдан қисман амалга ошади. Агарда оддий, σ — сигма боғнинг узилишига 81 ккал/моль энергия сарфланса, қўшбоғнинг узилишига 146 ккал/моль энергия сарфланади. Демак, π боғнинг узилишига $146 - 81 = 65$ ккал/моль, яъни σ — боғ узилиши-

га сарфланган энергияга караганда анча кам энергия сарфланади ва унинг кутбланувчанлиги катта бўлади. Шу сабабли бу бирикмалар осонлик билан π — боғи узилиши ҳисобига электрофил бирикиш реакцияларига киришади. Буни В. В. Марковников реакцияси мисолида кўриб чиқамиз.

1. В. В. Марковников қондасига биноан асимметрик олефинларга (алкенларга) галогенводородлар бирикканда мусбат зарядланган заррача — водород атоми энг кўп гидрогенланган (водороди кўп бўлган) қўшбоғдаги углерод атомига, манфий зарядланган заррача — галоген атоми эса энг кам гидрогенланган (водороди кам бўлган) қўшбоғдаги углерод атомига бирикади:

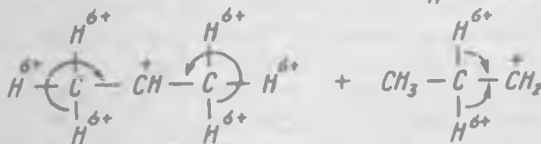
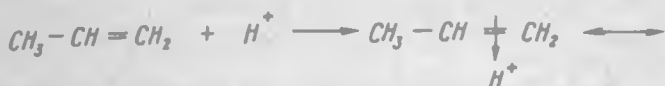


Бунда алкил (метил) группасининг мусбат индуктив эффекти ($+I$ — эффекти) таъсирида қўшбоғнинг π — электрон булути кўп гидрогенланган углерод атомига қараб силжиши натижасида у қисман манфий зарядланади:



Биринчи босқичда бу молекулага электрофил заррача-водород катиони π — боғи электрон булутига тортилиб аввал π — комплекси ҳосил қилади, кейин π — боғи гетерополяр узилиб унинг иккала электроли ҳисобига ковалент боғланиши натижасида қўшни углерод атоми мусбат зарядланади, яъни σ — комплекси ҳосил бўлади. Бунда кўп гидрогенланган углерод атомига бирикиши натижасида иккиламчи карбкатион ва аксинча кам гидрогенланган углерод атомига бирикиши натижасида бирламчи карбкатион ҳосил бўлади. Қайси катион барқарорроқ бўлса, яъни мусбат заряд кучи камроқ бўлса, бошқача айтганда заряднинг делокалланиши (бошқа атомлар орасида тасимланиши) кўпроқ бўлса, реакция шу карбкатион ҳосил бўлиши орқали боради. Бизнинг мисолимизда иккиламчи карбкатионда (I) қўшни α — C—H боғларининг электрон булутлари мусбат зарядланган атомга силжиши натижасида заряд кўпроқ делокалланади (заряд қўшимча олтита α — водород атомига ҳам

таксимланади) кучи камайганлиги сабабли бирламчи карбкатионга (II) (заряд кўшимча иккита α — водород орасида таксимланган) караганда анча барқарор бўлади.

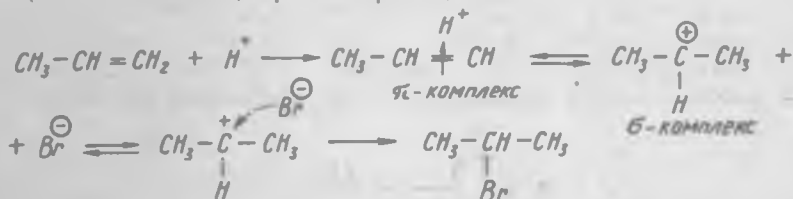


I.

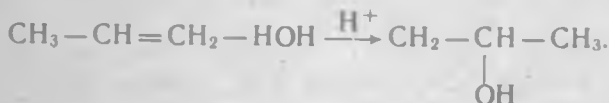
II.

Шу сабабли реакция асосан иккиламчи карбкатион (I) ҳосил бўлиши орқали боради.

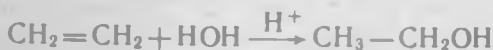
Иккинчи босқичда карбкатионга нуклеофил заррача (галоген аниони) транс бирикади.



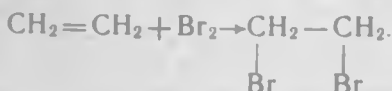
2. В. В. Марковников қондиаси бўйича ҳамма ассиметрик реагентлар — галогенводородлар, сув, кислоталар ва бошқалар бирикади:



Бу усулда саноатда этиленни гидратациялаб этил спирти олинади.



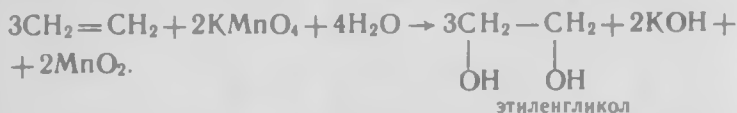
3. Галогенлар бирикиши ҳам электрофил бирикиш механизмига эга:



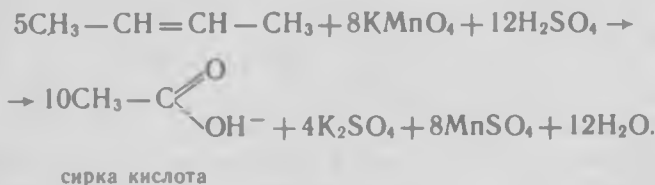
4. Водород бирикиши католлизаторлар (Ni, Pd, Pt) иштирокида амалга ошади.



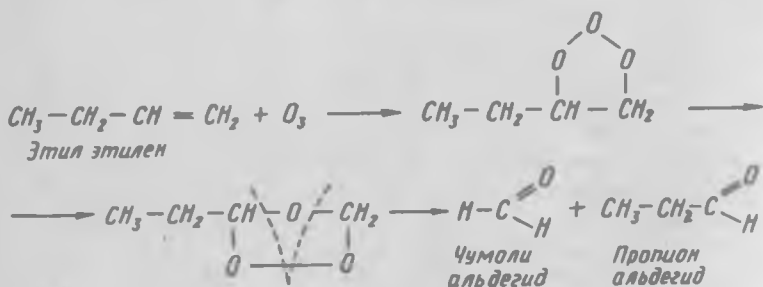
5. Алкенлар анча осон оксидланади. Калий перманганат билан нейтрал ёки кучсиз ишкорий муҳитда гидроксидланиб икки атомли спиртлар ҳосил қилади. Бу Вагнер реакцияси дейилади.



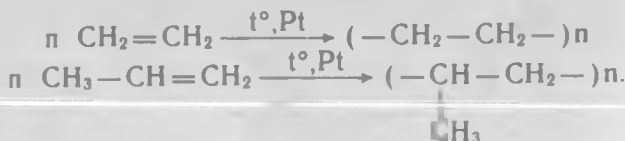
Кислотали муҳитда эса чуқур оксидланиб қушбоғлар узилади:



6. Озонланиш реакцияси ҳам боғнинг узилиши билан альдегид — кетонлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакция ёрдамида қушбоғ ўрни аниқланади:



7. Этилен ва пропилен полимерланишидан халқ хўжалиғида кенг ишлатиладиган полимерлар ҳосил қилинади:



2. Дисн углеводородлар (алкадиенлар)

Таркибида иккита қўшбоғ тутган бирикмалар диен, учта қўшбоғ тутганлари триен ва ҳоказо кўп қўшбоғ тутганлари полнен углеводородлар дейилади. Булардан кўпроқ аҳамиятга эга бўлганлари иккита қўшбоғли углеводородлар, яъни алкадиенлардир. Улар қўшбоғларнинг узаро жойлашувига қараб учта группага бўлинади.

1. Кумулирланган ёки туташ қўшбоғли диен углеводородлари. Буларга аллен ва унинг гомологлари киради:



аллен, пропадиен

Туташ қўшбоғли углеводородлар реакция кобиляти катта бўлиб анча бекарор моддалар ҳисобланади. Шу сабабли улар осон изомерланиб алкинларга айланади:



Аллен углеводородлари ҳам алкенлар каби бирикиш ва полимерланиш реакцияларига киришади.

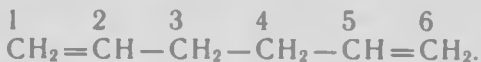
2. Конъюгирланган ёки таъсирлашган қўшбоғли диен углеводородлари каторига дивинил (бутадиен — 1,3) ва унинг гомологлари киради. Буларда иккита қўшбоғ орасида битта оддий боғ жойлашган бўлади:



дивинил; бутадиен — 1,3

Таъсирлашган диен углеводородларининг хусусиятлари алкенлардан фарқ қилади. Улар халк ҳужалигида катта аҳамиятга эга. Шу сабабли уларни олиш усуллари ва химиявий хоссалари билан чуқурроқ танишиб чиқамиз.

3. Изолирланган, яъни ажратилган қўшбоғли диен углеводородларида иккита қўшбоғ орасида икки ва ундан ортик оддий боғ жойлашган бўлади, бошқача айтганда иккита қўш боғдаги углерод атомлари бир-биридан бир ёки бир неча — CH_2 — группалари билан ажратилган бўлади:

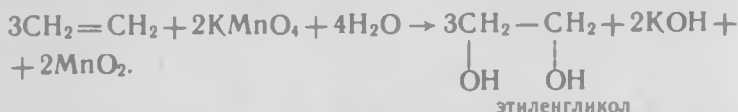


Гексадиен — 1,5

4. Водород бирикиши катализаторлар (Ni, Pd, Pt) иштирокида амалга ошади.



5. Алкенлар анча осон оксидланади. Калий перманганат билан нейтрал ёки кучсиз ишкорий муҳитда гидроксидланиб икки атоми спиртлар ҳосил қилади. Бу Вагнер реакцияси дейилади.

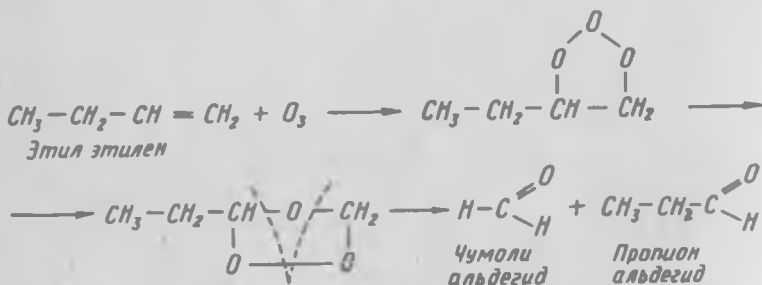


Кислотали муҳитда эса чуқур оксидланиб қушбоғлар узилади:

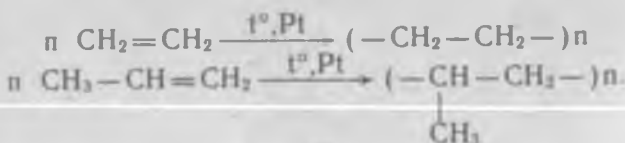


сирка кислота

6. Озонланиш реакцияси ҳам боғнинг узилиши билан альдегид — кетонлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакция ёрдамида қушбоғ урни аниқланади:



7. Этилен ва пропилен полимерланишидан халқ хужалигида кенг ишлатиладиган полимерлар ҳосил қилинади:



2. Дисн углеводородлар (алкадиенлар)

Таркибида иккита қўшбоғ тутган бирикмалар диен, учта қўшбоғ тутганлари триен ва ҳоказо кўп қўшбоғ тутганлари полиен углеводородлар дейилади. Булардан кўпроқ аҳамиятга эга бўлганлари иккита қўшбоғли углеводородлар, яъни алкадиенлардир. Улар қўшбоғларнинг ўзаро жойлашувига қараб учта гурппага бўлинади.

1. Кумулирланган ёки туташ қўшбоғли диен углеводородлари. Буларга аллен ва унинг гомологлари киради:



аллен, пропaдиен

Туташ қўшбоғли углеводородлар реакция кoбилияти катта бўлиб анча беқарор моддалар ҳисобланади. Шу сабабли улар осон изомерланиб алкинларга айланади:



Аллен углеводородлари ҳам алкенлар каби бирикиш ва полимерланиш реакцияларига киришади.

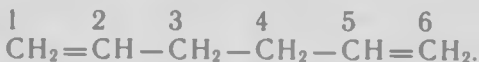
2. Конъюгирланган ёки таъсирлашган қўшбоғли диен углеводородлари каторига дивинил (бутадиен — 1,3) ва унинг гомологлари киради. Буларда иккита қўшбоғ орасида битта оддий боғ жойлашган бўлади:



дивинил; бутадиен — 1,3

Таъсирлашган диен углеводородларининг хусусиятлари алкенлардан фарқ қилади. Улар халқ ҳўжалигида катта аҳамиятга эга. Шу сабабли уларни олиш усуллари ва химиявий ҳоссалари билан чуқурроқ танишиб чиқамиз.

3. Изолирланган, яъни ажратилган қўшбоғли диен углеводородларида иккита қўшбоғ орасида икки ва ундан ортик оддий боғ жойлашган бўлади, бошқача айтганда иккита қўш боғдаги углерод атомлари бир-биридан бир ёки бир неча — CH_2 — гурппалари билан ажратилган бўлади:

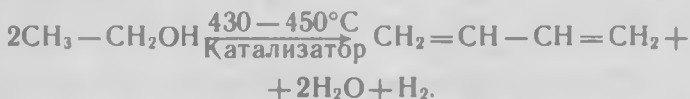


Гексадиен — 1,5

Булар ҳамма хоссалари жиҳатидан алкенларга ухшайди.

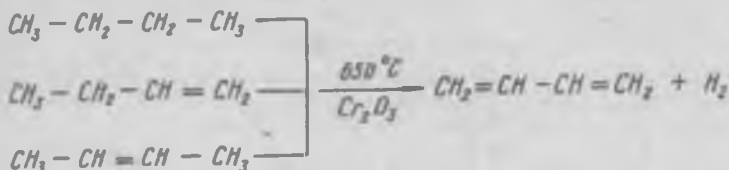
2.1. Таъсирлашган қушбоғли диен углеводородлар.
Олиниши: Алкедиен — 1,3 лар бир неча усулларда олинади.

1. Дивинил саноатда этил спиртидан Al_2O_3 ва ZnO катализаторлигида олинади:



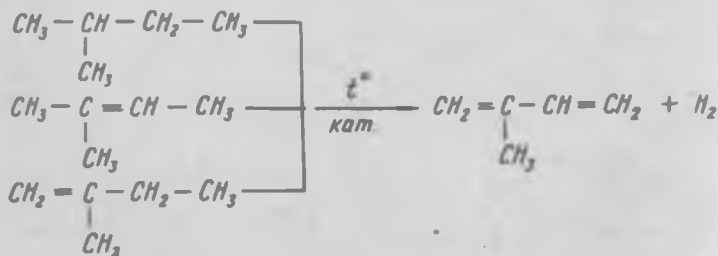
Бу усулни С. В. Лебедов 1927 йилда таклиф этган.

2. Дивинил нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган бутан — бутен фракциясини мис — хром оксидлари катализаторлигида $600-650^\circ$ ҳароратда киздириб олинади:

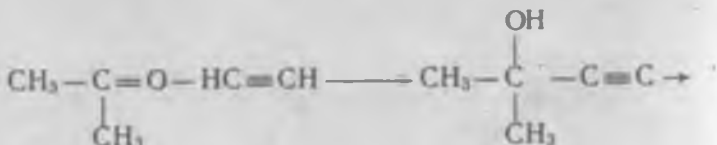


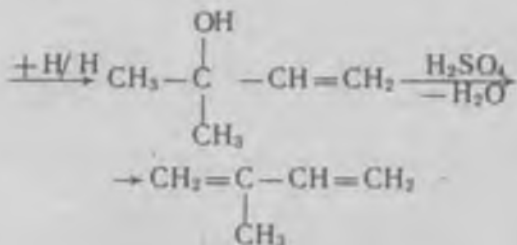
Бундан ташқари икки атомли спиртлардан ҳам олиниши мумкин.

3. Изопрен нефтнинг изопентан-изопентен фракциясини катализатор иштирокида киздириш билан дегидрогенлаб олинади:



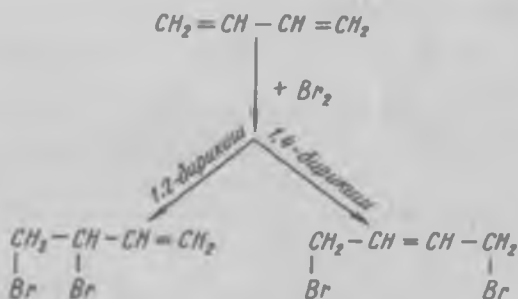
4. Изопрен ацетон ва ацетилендан олинади:



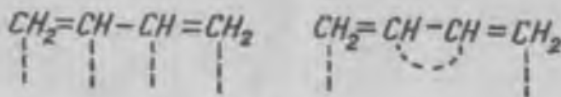


Бутадиен ва изопрен жаҳон бўйича йилига бир неча миллион тонна ишлаб чиқарилади, чунки улардан техника ва рўзгор учун жуда зарур бўлган синтетик каучук олинади.

Хоссалари: Таъсирлашган алкадиенлар хоссалари жиҳатидан алкенлар каби бирикиш реакцияларига киришади. Лекин бирикиш реакцияларига қўшбоғлар алоҳида-алоҳида киришиши ҳам мумкин, қўшбоғларнинг узилиши билан 1,4— бирикиш амалга ошиб битта қўшбоғ 2 ва 3 атомлар орасига кўчиши ҳам мумкин, яъни улар 1,2 ва 1,4— бирикиш реакцияларига киришади.



1,4 бирикишни тушунтириб бериш учун немис олими К. И. Тиле томонидан парциал қолдик валентликлар назарияси таклиф этилган. Бу назарияга биноан қўшбоғлар ҳосил бўлишида углерод атомларида қолдик валентликлар қолади. Иккинчи ва учинчи углерод атомларининг қолдик валентликлари бир-бирини тўйинтиради:



Бу назария алкедиенлардаги 1,2 ва 1,4 бирикишни тула тушунтириб бера олмайди.

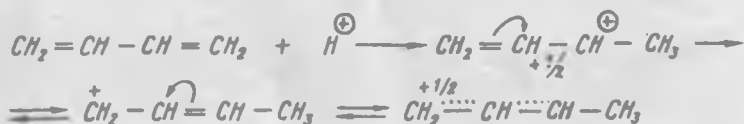
Ҳозирги вақтда таъсирлашган қўшбоғлар назарияси бу хоссаларни ҳар томонлама чуқур таҳлил қилиш имконини беради.

Таъсирлашган алкадиенлардаги қўшбоғнинг узунлиги ($-C=C-$) $1,37 \text{ \AA}$ га тенг бўлиб этилен углеводородларидаги қўшбоғ узунлигига ($1,33 \text{ \AA}$) қараганда анча узун, марказий оддий боғнинг ($=C=C=$) узунлиги эса $1,46 \text{ \AA}$ бўлиб тўйинган углеводородлардаги оддий боғнинг узунлигига ($1,54 \text{ \AA}$) қараганда анча қисқадир.

Демак, таъсирлашган алкадиенларда соф қўш боғ ҳам, соф оддий боғ ҳам йўқ. Оддий боғ қисман қўшбоғсимон, қўшбоғ эса қисман оддий боғга ўхшайди:

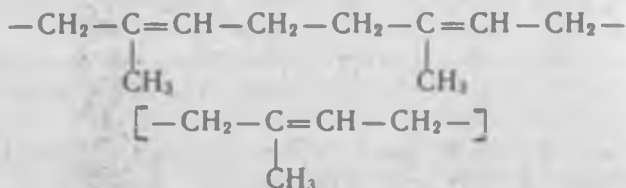


Бутадиендаги ҳамма атомлар бир текисликда жойлашган ва SP^2 гибридланишган электрон булутлардан ҳосил бўлган σ —боғлари орасидаги бурчак 120° га тенгдир. π —боғлари эса ҳар бир углерод атомидаги гибридланишда қатнашмай қолган ва фазода гантел формасига эга бўлган P —электрон булутларининг бири-бири билан σ —боғлари ётган текисликнинг остки ва устки қисмида коплашиши натижасида ҳосил бўлади. Бундай коплашиш фақат биринчи ва иккинчи ҳамда учинчи ва тўрттинчи атомлар орасида рўй бермасдан, иккинчи ва учинчи углерод атомлари орасида ҳам қисман рўй беради. Натижада биринчи ва иккинчи ҳамда учинчи ва тўрттинчи углерод атомлари орасидаги қўшбоғлар узайиб оддий боғга яқинлашади. Иккинчи ва учинчи углерод атомлари орасидаги оддий боғ узунлиги эса қисқариб қўшбоғга яқинлашади. Шундай қилиб, таъсирлашган системаларда буткул молекула учун умумий бўлган яхлит π —электронлар булути ҳосил бўлади. Бундай системаларда молекулага берилган таъсир система бўйича охириги атомга ўтади, яъни иккинчи ва учинчи атомлар орасидаги қисман π —электронлари булути таъсирни ўтказишга хизмат қилади:



молекулалари бир-бири билан сульфид ва дисульфид кўприклари орқали бирикиб юкори эластик резина ҳосил қилади. Агарда олтингугурт кўп миқдорда олинса ноэластик каттик этонит ҳосил бўлади. Ҳозирги вақтда ниҳоятда сифатли каучуклар синтезланмоқда.

Табиий каучук субтропик (Бразилия каби) мамлакатларда ўсадиган тропик дарахтларнинг ширасидан олинади. Масалан, Бразилияда ўсадиган гевея дарахти ширасидан, яъни кўз ёшларидан (кооча — каучук) олинади. Шира қуритилганда коагуляцияланиб ва у кислота билан ювилиб тозаланади. Табиий каучук таркиби $(C_5H_8)_n$ бўлиб изопрен мономерларидан ҳосил бўлгандир. У вулканизацияланганда резинага айланади:



Индонезияда, Малакка ярим оролида ўсадиган баъзи бир ўсимликлар ширасидан олинadиган ва хоссалари билан каучукга ўхшаб кетадиган бирикмалар ажратиб олинмоқда. Улар изоляцион материаллар тайёрлашда ишлатилади. Бу бирикмалар Гуттаперча деб аталиб уларнинг таркибида ҳам изопрен молекуласи ётади. Каучук цис-конфигурацияга эга бўлса, гуттаперча унинг фазовий изомери бўлиб транс — конфигурацияга эга.

Қозоғистон территориясида ўсадиган Кук-сағиз ва Тов-сағиз номли ўсимликлардан табиий каучук олинади, лекин халқ хўжалиги талабини қондира олмайди. Шу сабабли янада сифатли синтетик каучуклар ишлаб чиқишдаги изланишлар давом этмоқда.

3. Ацетилен углеводородлари (алкинлар)

Таркибида битта уч боғ тутган очик занжирли углеводородлар ацетилен углеводородлари ёки алкинлар дейилади. Уч боғ битта σ — (сигма) ва иккита π — (пи) — боғидан ташкил топган бўлади.

Номенклатураси.

Ацетилен углеводородлари — алкинларни рационал номенклатураси (Р. Н.) бўйича номлаш учун гомологик

каторнинг бош вакили асос қилиниб олинади ва алканлар каби номланади. ИЮПАК (И. Н.) бўйича уч боғ тутган занжир асосий қилиб олинади ва унга мос келган алкан номи охиридаги — *ан* қўшимчаси — *ин* қўшимчасига алмаштирилади ҳамда уч боғнинг ўрни рақам билан кўрсатилади.



Р.н. Ацетилен

И.н. Этин.



Р.н. Метил ацетилен



Пропин



Р.н. Этил ацетилен



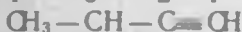
И.н. Бутин — 1



Р.н. Диметил ацетилен



И.н. Бутин — 2

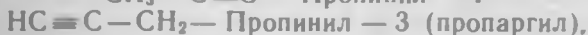
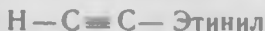


Р.н. Изопропил ацетилен



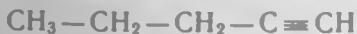
И.н. 3 — метил бутин — 1

Радикалларнинг номи, алкинлар номи охирига — *ил* қўшимчаси қўшиб ҳосил қилинади.



Изомерияси.

Алкинларда структура изомерия турларидан углерод занжирининг тузилишига ҳамда учбоғнинг занжирда эгаллаган ўрнига боғлиқ бўлган тузилиши ва ҳолат изомериялари учрайди:



Пентин — 1



Пентин — 2



3 — метил бутин — 1

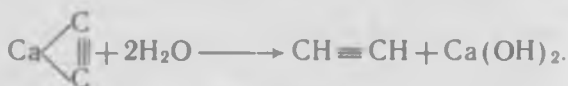


Алкенларда учрайдиган цис-транс изомерия алкинларда учрамайди. Чунки алкинларда қизиқли тузилиш мавжуд.

3.1. **Алкинларнинг олиниши.** Алкинлардан саноатда кенг қўлланиладигани бу ацетилендир. Ҳозирги вақтда 5 млн тоннадан кўпроқ ацетилен олинади.

1. Ацетилен карбид усули бўйича оҳактошдан кальций карбид орқали олинади:



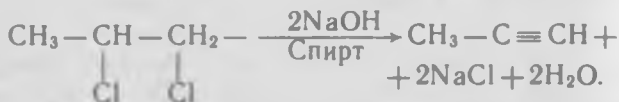


Бу усул бўйича саноатда ҳам, лабораторияда ҳам олинади.

2. Саноатда метанни крекинглаш натижасида ҳам ацетилен олинади:



3. Ацетилен гомологлари дигалогенли алканлардан ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида олинади:

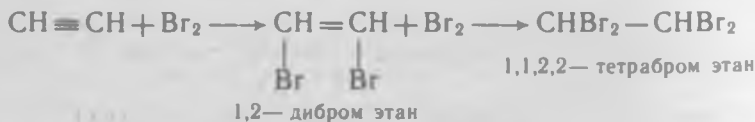


3.2. Алкинларнинг химиявий хоссалари. Агарда этилен углеводородларида қушбоғнинг узилиш энергияси 146 ккал/моль га тенг бўлса, уч боғнинг узилиш энергияси 199 ккал/моль га тенг. У ҳолда ҳар бир π -боғнинг узилиш энергияси $(199 - 81) : 2 = 59$ ккал/моль бўлади. Бу эса қушбоғдаги битта π -боғнинг узилиш энергияси $146 - 81 = 65$ ккал/моль га караганда камдир. Шу сабабли алкинлар алкенлардан фаркли нуклеофил бирикиш реакцияларига ҳам киришади. Лекин бирикиш реакциялари секинроқ боради, чунки қушбоғнинг узунлигига — (0,134 ммк) караганда учбоғнинг узунлиги (0,120 ммк) қисқарок.

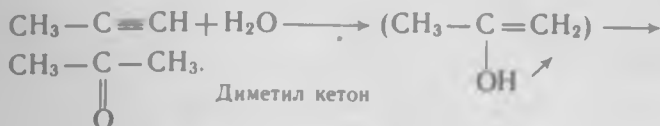
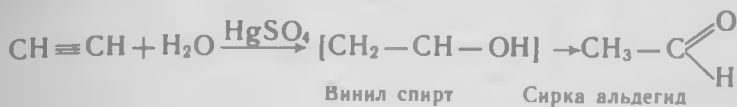
1. Галогенводородлар бирикиши:



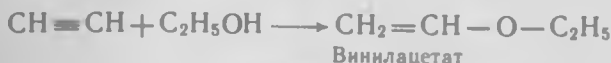
2. Галогенлар бирикиши:



3. Сув бирикиши (гидратацияланиш). Бунда аввал винил типдаги спиртлар ҳосил бўлади. Лекин улар бекарор бўлиб ҳосил бўлиши билан изомерланиб альдегид-кетонларга айланади (М. Г. Кучеров реакцияси). Реакция симоб тузлари катализаторлигида боради:

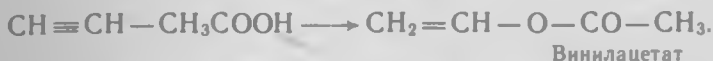


4. Спиртлар бирикиши:



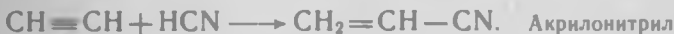
Винил эфирлари полимерланиб поливинил эфирлари ҳосил қилади. Винил бутил эфири винилен — Шостаковский малҳами таркибига киради.

5. Кислоталар бирикиши:



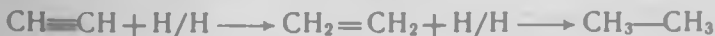
Винилацетат полимерланиб поливинилацетат ҳосил қилади. У эса гидролизланиб сувда эрийдиган шаффоф полимер толаси ҳосил қилади.

6. Водород цианид бирикиши:

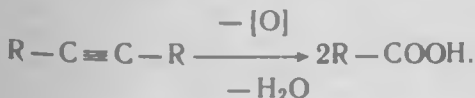


Акрилонитрил полимерланиб синтетик тола ҳамда стирол ва бошқалар билан сополимерланиб синтетик каучук ҳосил қилади.

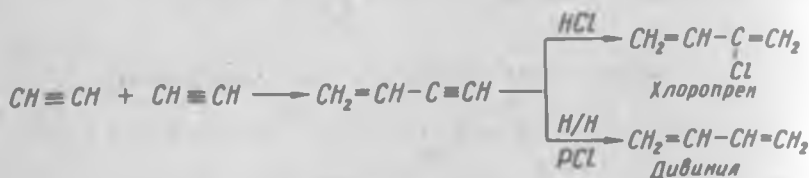
7. Водород бирикиши. Бу катализаторлар иштирокида боради. Селектив катализатор иштирокида алкенлар, кейинчалик алканлар ҳосил бўлади.



Оксидланиш анча осон боради. Кучли оксидловчилар таъсирида реакция натижасида уч боғ узилади:

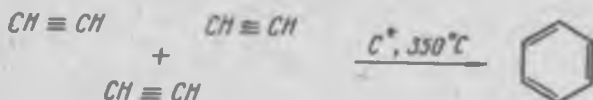


9. Чизикли димерланиш бир валентли мис тузлари катализаторлигнда амалга ошади. Бу реакциядан фойдаланиб хлоропрен ва дивинил олинади:



Дивинил ва хлоропренлардан саноатда синтетик каучук олинади.

10. Циклик полимерланишда (500—600°C) аренлар ҳосил бўлади. (Бертло реакцияси). Н. Д. Зелинский активланган катализаторлигнда анча паст ҳароратда (350°C) бензол ҳосил бўлишини кўрсатди:

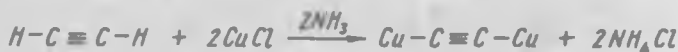


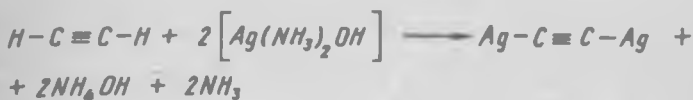
11. S — электрон булути углерод атоми ядросига якинроқ жойлашади ва кучлироқ тортилади. SP — гибридланганда электрон булутида S — электрон булути нисбати 50% бўлиб SP² — ва SP³ — гибридланган электрон булутларидагига караганда анча кўп. Шу сабабли SP — гибридланган электрон булути ҳам ядрога кучлироқ тортилган бўлади. Натижада бу электрон булутидан ҳосил бўлган C — H боғининг электрон булути углерод атомига караб силжийди ва водород атоми анча протонлашиб ҳаракатчан бўлиб қолади ва металлларга ўрнини бериб ацетиленидлар ҳосил қилади. Демак уч боғдаги углеводород тутган алкинлар кучсиз кислоталик хоссасини намоён қилади:



Бу реакциядан фойдаланиб уч боғдаги углерод атомида водород бор бўлган алкинларни алкенлардан фарклаш мумкин.

Мис — I-хлорид тузи ва кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси таъсирида мис ёки кумуш ацетилениди ҳосил бўлади. Улар рангли бўлиб қуриганда портлайди:





Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Этиленнинг олиниши ва хоссалари

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи.

Реактивлар: 1. Этил спирти. 2. Бромли сув. 3. Сульфат кислота, концентрланган. 4. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.

Иш йўли: Курук пробиркага 3—4 мл этил спирти куйиб устига 18—24 мл концентрланган сульфат кислота-сидан оз-оздан аралаштириб туриб қўшамиз ва бир-икки бўлакча қайнатгич (майда чинни бўлакчалари, пемза ёки икки учи қавшарланган шиша капилляр) солиб оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитиб штативга қия ўрнатамиз. Аввал секин пробирканинг ҳамма қисмини, кейин реакцион аралашма бир текисда қайнай-диган даражада қиздирамиз. Ажралаётган газни сувдан ва калий перманганатнинг эритмасидан ўтказамиз. Бунинг учун газ чиқариш найининг иккинчи учини аввал бромли сув солинган, кейин калий перманганат эритмаси солинган пробирка тубига туширамиз. Иккала эритма ҳам рангсизланади. Калий перманганат эритмаси солинган пробиркада қўнғир чўкма ҳосил бўлади.

Бу реакциялар бажарилгач газ чиқариш найи учида ажралиб чиқаётган этиленни ёкамиз, у ёруғ аланга бериб ёнади.

Тажриба химизми:

1. Этил спирти билан сульфат кислота аралашмасидан аввал этил сульфат мураккаб эфири ҳосил бўлади. Қиздирилганда бу мураккаб эфир термик парчаланиб этилен ва сульфат кислота ҳосил қилади.

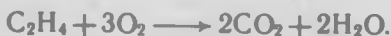
2. Этиленни бромли сувдан ўтказилганда бром этиленга электрофил бирикади, шу сабабли эритма рангсизланади.

3. Этилен нейтрал ва ишқорий муҳитда калий перманганат эритмаси таъсирида оксидланиши алкенларнинг кимёвий хоссалари мавзуида келтирилган.

Бромли сув ва калий перманганат эритмасининг

рангсизланиши л—боғ учун сифат реакцияси бўлиб ҳисобланади.

4. Этилен ёнганда анча ёруғ аланга беришн унинг тўйинмаганлигини тасдиқлайди.



2- тажриба. Ацетиленнинг олиниши ва хоссалари

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи.

Керакли реактивлар: 1. Кальций карбид. 2. Бромли сув. 3. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.

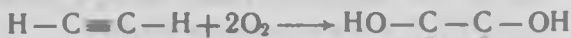
И ш й ў л и : Реакцион пробиркага кальций карбиднинг майда бўлакчаларидан 2—3 бўлакча соламиз ва устига сув қуйиб тезлик билан оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан маҳкамлаймиз ва штативга ўрнатамиз. Ажралаётган газни бромли сув ва калий перманганат эритмалари солинган пробиркалар тубига газ чиқариш найи иккинчи учини тушириб ўтказамиз. Бунда бромли сув рангсизланади, калий перманганатнинг бинафша ранги йўқолиб, қўнғир чўкма ҳосил бўлади. Бу реакциялар бажарилгач газ чиқариш найи учида ажралаётган ацетиленни ёндирамиз. У тутаб ёнади.

Тажриба химизми:

1. Кальций карбиддан ацетилен ҳосил қилиш экзо-термик бўлиб, бу саноат усули ҳисобланади.

2. Бромли сув ва калий перманганат эритмалари орқали ацетилен ўтказилганда унинг янада кўпроқ тўйинмаган эканлиги намоён бўлади.

3. Ацетиленни кислотали ва нейтрал муҳитда калий перманганат таъсирида оксидланишида асосан CO_2 ва чумоли кислота, ишқорий муҳитда эса отқулок кислота ҳосил бўлади:

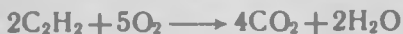


Отқулок кислота



Бромли сув ва калий перманганат эритмаларининг рангсизланиши л—боғига сифат реакциясидир.

4. Ацетиленнинг тутаб ёниши, унинг алкенга қараганда кўпроқ тўйинмаганлигини кўрсатади:



Ацетилен кислород оқимида ёнганда жуда катта иссиқлик ажралади, шу сабабли у металлларни кесишда ва пайвандлашда ишлатилади.

3- тажриба. Ацетиленидлар ҳосил қилиш.

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи. Фильтр қоғози.

Реактивлар. 1. Кумуш оксидининг аммиакли эритмаси. 2. Мис I — хлориднинг аммиакдаги эритмаси. 3. Кальций карбид.

Иш йўли. Ацетиленидлар курук ҳолида портловчи моддалар бўлганлиги учун реакцияларни кам микдордаги реагентлар билан олиб боринг ва эҳтиёткорлик чораларини кўринг.

1. Реакцион пробиркага 2—3 бўлакча кальций карбид солиб устига сув қуямиз ва оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан беркитамиз. Ажралаётган газни 2—3 мл кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасидан ўтказамиз. Бунинг учун газ чиқариш найининг иккинчи учини эритма солинган пробирка тубига тушираемиз. Бунда кумуш ацетилениднинг сарғимтир чўкмаси ҳосил бўлади.

2. Фильтр қоғозининг бир нуктасига капилляр ёки микропипетка ёрдамида бир неча томчи мис (I) — хлориднинг аммиакдаги эритмасидан томизамиз ва газ чиқариш найи учига тутиб ацетилен оқимини йўналтираемиз. Томчи томизилган жойда мис ацетилениднинг қизил-қўнғир рангли доғи пайдо бўлади.

Кумуш ва мис ацетилениднинг ҳосил бўлиши $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ группаси бўлган бирикмаларга хосдир.

Э с л а т м а : Кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасини тайёрлаш учун пробиркага 2—3 томчи кумуш нитратнинг эритмасидан қуйиб устига 10% ли аммиак эритмасидан оралиқ модда сифатида ҳосил бўлаётган (булутсимон чўкма) кумуш гидроксиди эриб кетгунча томчилатиб қуямиз:



Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Этилен жарроҳлик операцияларида наркоз сифатида, иссиқхона-ларда мевалар етилишини тезлаштиришда ишлатилади. У этилен катори углеводородлари — алкенларнинг гомологик катори бош вакилидир. Этилен гомологик каторига қандай бирикмалар киради?

2. Этилен углеводородлари каторида изомериянинг қайси турлари учрайди? Цис-транс изомерларининг вужудга келиш сабаблари нимада? C_6H_6 — таркибли углеводороднинг ҳамма изомерларини ёзинг ва рационал ҳамда ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг.

3. а) 3 бром — 2 — метил бутанга ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида; б) 2 — метил бутанол — 2 га сульфат кислота қўшиб киздирилганда; в) 1,2-дибром — 2 — метилбутанга рух кукуни таъсири-да ҳосил бўладиган углеводородларни рационал ва ИЮПАК номенклату-раси бўйича номланг. Реакция тенгламаларини ёзинг.

4. а) 100 г 86% ли техник этил спирти дегидратацияланганда нормал шароитда қанча ҳажм этилен ажралади? б) 100 мл ацетилен олиш учун таркибида 93% кальций карбид бўлган аралашмадан қанча керак бўлади?

5. Этил хлорид хирургик операцияларда маҳаллий оғрикни қолди-рувчи модда сифатида, дихлорэтан кучли заҳар бўлишига қарамай эритувчи, жун ва мўйналарни ёғсизлантиришда, зарарли ҳашаротларни йўқотишда ишлатилади. Бу иккала модда этилендан олинади. Тааллуқли реакция тенгламаларини ёзинг, шароитини ва механизмни курсатинг.

6. Пропиленга водород хлорид бирикиши тенгламасини ёзинг. Алкил группалари қандай эффектга эга? Нима учун реакция Марковников қондаси бўйича боради? Реакция механизмни тушунтиринг.

7. Этиленгликол (антифризлар тайёрлашда, синтетик тола ишлаб чиқаришда), этилен оксиди (юувчи воситалар, синтетик тоалар ишлаб чиқаришда) химиявий синтезда ва халқ ҳужалигида кенг қўлланилади. Бу моддаларни этилендан қандай реакциялар таъсирида, қандай шароитда олиш мумкин? Реакция тенгламаларини келтиринг.

8. Углерод атомининг иккинчи валент ҳолатини тушунтиринг. Этиленда қайси тилдаги боғлар бор? Нима учун этилен электрофил бирикиш реакцияларига осон киришади?

9. Полиэтилен плёнкалар, рўзгор идишлари, ўровчи материаллар, водопровод трубалари (сув ўтказиш трубалари, найлари) ишлаб чиқаришда, кишлок ҳужалигида, теплица ҳужалигида кенг қўлланилади. Этиленнинг полимерланиш реакциясини ёзинг ва шароитини курсатинг.

10. Диеи углеводородларининг таснифи ва номенклатурасини тушунтиринг.

11. Кумулирланган диенлар. Аллен, унинг гомологлари ва хоссалари-ни таърифланг.

12. Изолирланган диенлар. Гексадиен — 1,4 ва бошқаларнинг хоссаларини таърифланг.

13. Таъсирлашган диенлар. Дивинил ва изопреннинг олиниши ва ҳосилаларини таърифланг. Табиий каучук нимадан олинади?

14. Синтетик каучук. Дивинил ва изопренинг полимеризацияланишини реакциялар ёрдамида тушунтиринг.

15. Ацетилен техникада автоген пайвандлаш ва металл қирқишда синтетик каучуклар, толалар олишда ва органик синтезларда кенг ишлатилади ва гомологик қаторнинг бош вакили бўлиб ҳисобланади. Ацетиленнинг гомологик қатори деб нимага айтилади? Улар рационал ва ИЮПАК номенклатураси бўйича қандай номланади? C_2H_2 таркибли углеводород изомерларини ёзиб, рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг.

16. Углероднинг учинчи валент ҳолатини тушунтиринг. Ацетиленда қандай характердаги боғлар мавжуд? Электрофил бирикмиш реакцияларига қандай шароитда қирқишади? Алкинларга бром бирикмишдан нима мақсадда фойдаланилади? Хлорин толаси олишда ишлатиладиган винилхлорид қандай олинади? Реакциялар тенгламаларини ёзинг ва механизмини кўрсатинг.

17. Ацетиленга маълум реагентларнинг нуклеофил бирикмиш натижасида ҳосил бўладиган акрилонитрил синтетик каучук ва нитрон толаси, винилацетат, сувда эрувчи поливинилацетат толаси, винил бутил эфирдан фармацевтикада (медицинада) яралар битишини тезлаштирувчи дори-вор модда поливинилбутил эфири (Шостаковский бальзами) олинади. Ацетилендан келтирилган мономер қандай олинади? Реакциялар тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

18. Алкинларнинг гидратацияланиш реакциясини рус олими Кучерев М. Г. ўрганган бўлиб, бу реакция бўйича саноатда сирка альдегиди ва сирка кислотаси олинади. 1,1—дихлорпропанга ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида ва метаннинг ҳавосиз муҳитда 1600° гача қиздирилиши натижасида олинган алкинларга сув бирикмиш натижасида қандай моддалар ҳосил бўлади? Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

19. Ацетиленнинг димерланишидан синтетик каучук олишда фойдаланиладиган хлоропрен ва дивинил, тримерланишдан эса бензол ҳосил бўлади. Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

20. Учта махсус идишда метан, этилен ва ацетилен сақланган. Баллонлардаги ёзув ўқиб, қайси идишда қандай газ борлиги номатълум бўлиб қолган. Сиздан қайси баллонда қандай газ борлигини экспериментал аниқлаб беришингиз талаб қилинади.

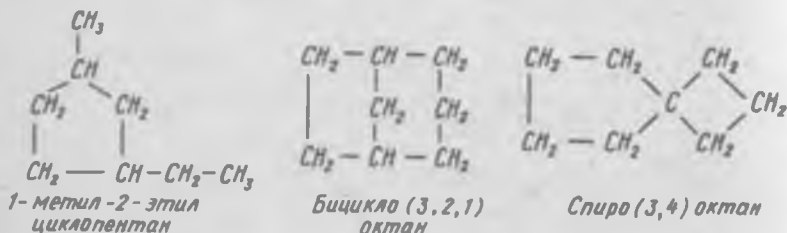
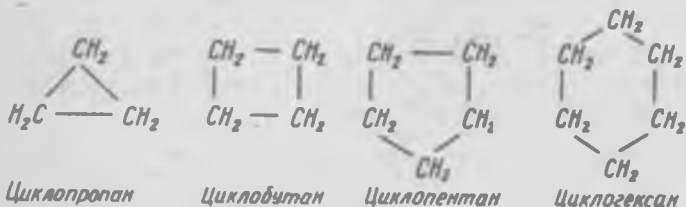
V боб. ҚАРБОЦИКЛИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

1. Алициклик углеводородлар (циклопарафинлар, циклоалканлар)

Углерод атомларидан ташкил топган, лекин ароматиклик хоссаларига эга бўлмаган циклик бирикмалар алициклик бирикмалар дейилади. Улар хоссалари жиҳатидан алканларга ўхшаганлиги учун циклоалканлар дейилади.

Номенклатураси ва изомерияси. Циклоалканлар номи уларга мос келган алканлар номига цикло сўз олди қўшимчаси қўшиб номланади. Улар бир ҳалқали ва қўп

халкали бўлишлари мумкин. Агарда иккита халкалар ҳосил бўлишида иккита углерод атоми умумий бўлса би — учта углерод атоми умумий бўлса трициклик ва ҳоказо дейилади. Агарда икки халка учун битта углерод атоми умумий бўлса спираклар дейилади:



Изомерия ҳодисаси ўрин олувчиларнинг ҳолати ва катта-кичиклигига боғлиқ.

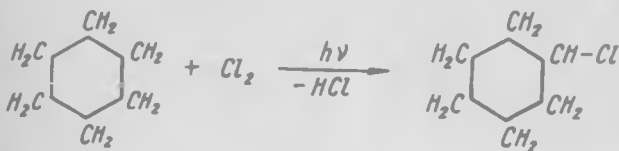
1.1. Табиатда учраши. Беш ва олти аъзоли ҳалқалилари Кавказ нефти таркибида кўп учрайди. Уларнинг таркибида бир ёки бир неча қўшбоғ тутганлари ва функционал ҳосилаларининг кўпчилиги терпенлар синфига киради ва табиатда кенг тарқалган. Циклопропан наркотик хусусиятга эга бўлгани учун ветеринария ва медицинада хирургик операцияларга қўлланилади.

1.2. Химиявий хоссалари. Циклоалканларнинг куйи цикллилари анча бекарор бўлиб, улар реакциялардан циклнинг очилиши билан бирикиш реакцияларига киришади:

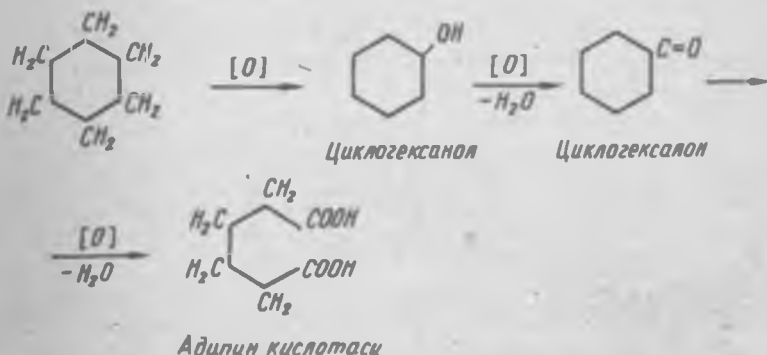


Буларга шу тариқа водород, сув галогеноводород ва бошқалар бирикади.

Юқори цикллилари эса анча барқарор бўлиб алмашиш реакцияларига киришади:



Оксидланганда юмшоқ шароитда циклик спиртлар, кейин циклик кетон ва каттик шароитда халка узилиб икки асосли кислоталар ҳосил бўлади:



Уларнинг халка очилиши билан бирикиш ёки алмаши-ниш реакцияларига кириши халқалар барқарорлигининг ҳар хиллигини кўрсатади. Халқалар барқарорлик даража-сини А. Баернинг «кучланишлар назарияси» қуйидагича тушунтиради.

Циклоалканларда углерод атоми sp^3 гибридланиш ҳолатида бўлиб унинг бу ҳолатида валент электронлари орасидаги бурчак $109^\circ 28'$ га тенг бўлиши керак, шундагина бирикма барқарор бўлади. Молекулада угле-род атоми валент бурчаги бундан қанчалик куп оғса бирикма шунчалик бекарор бўлади.

Алициклик бирикмалар молекуласидаги бурчаклар $109^\circ 28'$ дан қанчалик куп оғса халқадаги ички кучланиш шунчалик катта бўлади ва бирикма шунчалик бекарор бўлади. Бу фарк,

$$\begin{array}{l} \text{циклопропанда} \quad \beta = \frac{109^\circ 28' - 60^\circ}{2} = 24^\circ 44' \\ \text{циклобутанда} \quad \beta = \frac{109^\circ 28' - 90^\circ}{2} = 9^\circ 44' \end{array}$$

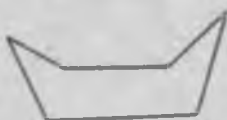
циклопентанда	$\beta = \frac{109^{\circ}28' - 90}{2} = 0,44^{\circ}$
циклогександа	$\beta = \frac{109^{\circ}28' - 120^{\circ}}{2} = -5^{\circ}16' \text{ га}$

тенгдир. Бундан кўринадики, молекулада цикл каттайиши билан барқарорлик ортиб боради ва энг барқарори циклопентан ҳисобланади. Кейинчалик барқарорлик яна камайиши керак, лекин амалда циклопентандан ҳам циклогексан барқарорроқдир.

Бунинг сабаби катта циклларда молекула копланар эмас, яъни ҳамма углерод атомлари бир текисликда ётмайди. Натижада молекуланинг ички кучланиши йўқолади ва барқарорлиги ортади. Масалан, циклогексан икки хил формада ванна ва кресло формаларида мавжуд бўлади, яъни 1 ва 4 углерод атомлари бир текисликда (ванна шакли) ёки ҳар хил текисликларда (кресло шакли) жойлашади, бошқа углерод атомлари эса мутлақо бошқа текисликда жойлашади.



Кресло



Ванна

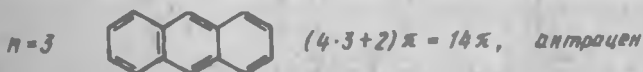
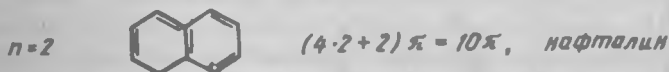
Натижада циклогексан молекуласида ички кучланиш камайди. Циклогексанинг кресло формасида ички энергия ванна формасидагига караганда ҳам камроқ бўлади.

2. Ароматик углеводородлар (Аренлар)

Ароматик углеводородларнинг биринчи вакили бензолни 1825 йилда инглиз олими М. Фарадай кокс газидан ажратиб олган ва хушбўй хидли бўлганлиги учун бензол ва унинг гомологлари ароматик углеводородлар деб номланган. Ҳозирги вақтда ароматик углеводородларга жуда кўплаб хушбўй хидга эга бўлмаган ҳамда бензол ҳалқасини тутмаган, яъни бензоид бўлмаган; лекин ароматиклик хусусиятларини ўзида намоён қиладиган циклик тузилишли бирикмалар ҳам киритилган.

Умуман ароматик углеводородлар ароматиклик концепциясига — қондасига мос келиши керак.

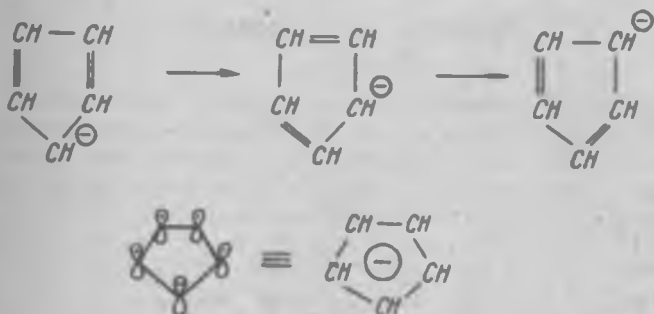
2.1. Ароматиклик қондаси. Ароматиклик хусусиятларини углерод атомлари орасида текис тақсимланган $(4n+2)\pi$ — электронлардан ҳосил бўлган яхлит π — электронлари булути системасига эга бўлган ясси тузилишли циклик бирикмалар намоён қилади. Бу қондани немис физиги Э. Хюккел 1931 йилда квантомеханик ҳисоблашлар асосида яратган. Шу сабабли Хюккел қондаси дейилади. Формуладаги n натурал сон 1, 2, 3 ва ҳоказо қийматларга эга бўлиб молекуладаги халқалар сонини кўрсатади. Бу қондага биноан 6, 10, 14 ва ҳоказо электронлардан ҳосил бўлган яхлит π — электронлар булути системасига эга бўлган:



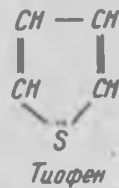
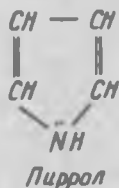
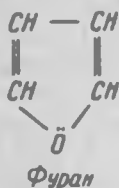
ва бошқалар ароматик углеводородларга киради.

Бензол ҳалқасини тутмаган, лекин Хюккел қондасига бўйсунадиган бирикмаларга циклопентадиенил анион, гетероциклик бирикмалар ва бошқалар киради.

Циклопентадиенил анионда қушбоғдаги углеводородлардан биттадан жами 4 та ва карбениондан 2 та электрон яхлит π электронлари булути системасини ҳосил қилади:



Беш аъзоли гетероциклик бирикмаларда ҳар бир углерод атомидан биттадан ва гетероатомдан иккита электрон катнашиб 6 π — яхлит электронлар булути системасини ҳосил қилади:

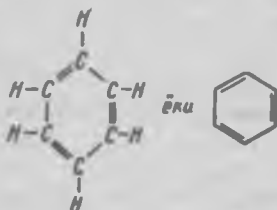


Шу сабабдан бундай бирикмалар ҳам ароматиклик хоссаларини намоён қилади.

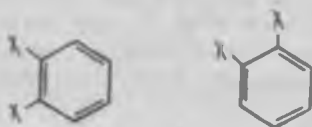
Ароматиклик хоссалари деганда эмпирик формуласи бўйича жуда тўйинмаган бирикма бўлишлигига қарамай оддий шароитда бирикиш реакцияларига қийин киришуви ва оксидланувчилар таъсирига турғунлик ҳамда тўйинган углеводородлар каби ўрин олиш реакцияларига киришуви тушунилади. Бирикиш реакцияларига осон киришмаслиги билан бир қаторда улар барқарор бирикмалардир.

Энг типик ароматик бирикмалар бензол ва унинг ҳосилаларидир.

2.2. Бензолнинг тузилиши. Бензолнинг химиявий формуласи 1865 йили немис олими А. Кекуле томонидан таклиф этилган:



Бу формулага биноан бензол тўйинмаган углеводородлар каби осонлик билан бирикиш, оксидланиш реакцияларига киришиб, ўрин олиш реакцияларига киришмаслиги ва орто икки алмашган бензол қуйидаги икки изомер шаклда мавжуд бўлиши керак эди. Бундай изомерлар йўқ. О — изомер битта:



Аслида бензол бирикиш реакцияларига, оксидланишга кийин киришиб, урин олиш реакцияларига осонрок киришади. Мана шу бензолнинг тўйинганлик хоссаларини Кекуле формуласи тушунтириб бера олмайди.

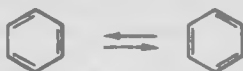
Ҳозирги вақтда атомларнинг электрон тузилиши ҳақидаги билимлар асосида бензолда углерод атомлари иккинчи валент (SP^2 — гибридланиш) ҳолатида эканлиги аниқланди. Ҳамма σ — боғларнинг ҳосил бўлишида SP^2 — гибридланган электрон булутлари катнашади. Бу боғлар орасидаги бурчак 120° га тенг бўлиб ҳаммаси бир текисликда ётади, ҳар бир углероддаги гибридланишда катнашмай қолган ва фаъзода гантел шаклига эга бўлган биттадан P — электрон булутлари шу боғлар ётган текисликнинг остки ва устки қисмидан қоплашиб яхлит π — электронлар булути системасини ҳосил қилади:



Бензол молекуласини рентгеноструктур текшириш унинг молекуласидаги углерод атомлари орасидаги боғларнинг узунлиги бир хил бўлиб $1,40 \text{ \AA}$ га тенг эканлигини кўрсатади. Бу бензол халқасида оддий боғ (узунлиги $1,54 \text{ \AA}$) ҳам қўш боғ (узунлиги $1,34 \text{ \AA}$) ҳам йўқлигини, ҳамма углерод атомлари орасида электрон зичлик бир хил тақсимланганлигини, яъни яхлит π электронлар булути системаси мавжудлигини тасдиқлайди. Демак бензолнинг тузилиши куйидаги формула билан ифодаланади:



Амалиётда бензол хоссаларини тушунтириш учун Кекуле резонанс формуласидан ҳам фойдаланилади. Кекуле формуласидаги қўш боғлар маълум углеродлар орасида қайд этилган бўлмасдан, доимо кўчиб юради, яъни яхлит электронлар булутини ҳосил қилади деб фараз қилинади:

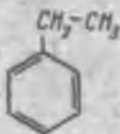


Агарда бензол ҳалқасини учта оддий $C - C$ боғи, учта $C = C$ қўшбоғи ва олтита $C - H$ боғларидан иборат деб қаралса, унинг ҳосил бўлиш энергияси $3.81 + 3.147 + 6.99 = 1278$ ккал/моль га тенг бўлиши керак эди. Лекин унинг ҳосил бўлиш энергияси 1314 ккаль/моль га тенгдир. Бу ортиқча $1314 - 1278 = 36$ ккал/моль энергия электронларнинг делокалланиш энергиясидир. Бу энергия бензол ҳалқасининг резонанс энергияси ҳам дейилади. Электрон булутларининг делокалланиши система барқарорлигини оширади. Шу сабабли ҳам бензол бирикиш реакцияларига қийин киришади ва оксидловчилар таъсирига барқарордир.

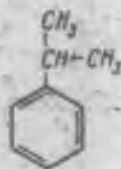
2.3. Бензол қатори углеводородларининг номенклатураси ва изомерияси. Бензол қатори углеводородларнинг бош вакилларининг тривиал номлари ишлатилади. ИЮПАК номенклатураси бўйича эса аввал бензол ҳалқасидаги радикалларнинг номи айтилиб, сунг бензол сузи қўшилади. Бир алмашган бензолда урин олувчи урни кўрсатилмайди:



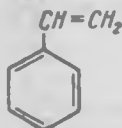
Метил бензол,
толуол



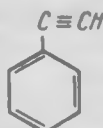
Этил бензол



Изопропил бензол

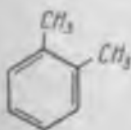


Стирол

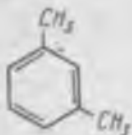


Этинил бензол

Икки алмашган бензолда урин олувчилар 1,2— ҳолатларда жойлашган бўлса, орто-изомер дейилади ва O — ҳарфи билан белгиланади. Агарда 1,3— ҳолатларда жойлашган бўлса мета — изомер (M — ҳарфи билан) ва 1,4— ҳолатларда жойлашган бўлса пара-изомер (p — ҳарфи билан) дейилади:



1,2-диметилбензол
О-ксилол

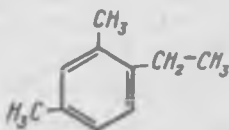


1,3-диметил
бензол М-ксилол



1,4-диметилбензол
П-ксилол

Ўрин олувчиларнинг сони кўп бўлса, уларнинг ўрни рақам билан кўрсатилади:



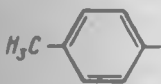
1,5-диметил-2-этил
бензол

Ароматик углеводородларнинг бир валентли радикал-лари асосан тривиал номга эга:

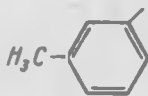


ёки C_6H_5-

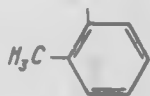
Фенил



п-толил



М-толил



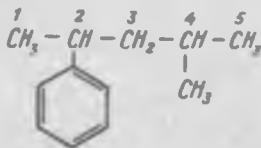
О-толил



ёки $C_6H_5-CH_2-$

Бензил

Агарда бензол тутадиган радикалнинг ҳажми катта ва мураккаб бўлса, у ҳолда бензол қолдиги ўрин олувчи сифатида айтилади:



2-фенил 4-метил пентан

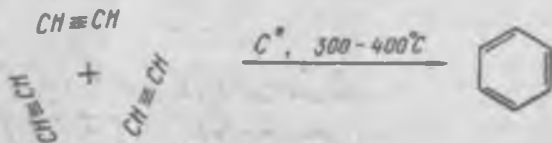
Бир алмашган бензол гомологлари ва ҳосилалари фақат бир изомер шаклда мавжуд. Икки, уч ва тўрт алмашган бензоллар эса уч изомер (ҳолат изомерияси) шаклда мавжуд бўлади.

2.4. Табиатда учраши ва олиниши. Табиий манбалари.

Аренлар асосан тошқумир ва нефтни қайта ишлаш йўли билан олинади. Таркибида аренлар кўп бўлган нефть манбалари мавжуд. Нефтнинг баъзи фракцияларини пиролиз қилиш ҳамда тошқумирни юқори ҳароратда қурук ҳайдаш вақтида кокс ва аммиакли сув билан бир қаторда ҳосил бўладиган тошқумир смоласини қайта фракциялаб ҳайдаш йўли билан бензол, толуол, ксилол, нафталин ва бошқа аренлар олинади. Кокс металлургия саноатида юқори ҳарорат ҳосил қилиш учун аммиакли сув қишлоқ хўжалигида ишлатилади.

Аренлар синтези.

1. Бензол Н. Д. Зелинский реакцияси бўйича ацетиленни активланган қумир катализаторлигида қиздириб олинади:

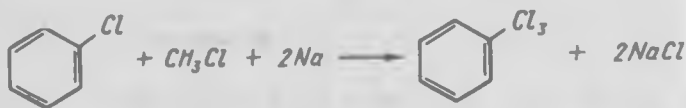


2. Бензол гомологлари бензолни Фридел-Крафтс реакцияси бўйича алюминий хлорид катализаторлигида алкиллаб олинади:

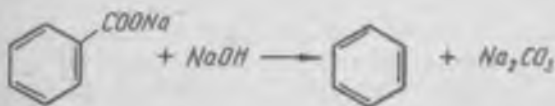


Бу реакция электрофил урин олиш механизмига эгадир.

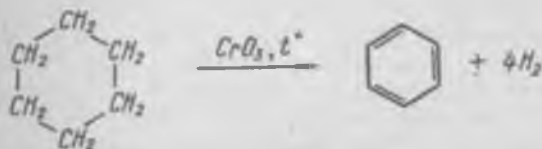
3. Вюрц-Фиттиг реакцияси бўйича бензолнинг галогенли ҳосиласи ва галоидалкилларга натрий метали таъсир эттириб олинади:



4. Ароматик кислота тузларини натронли оҳак иштирокида қиздириб аренлар олиш мумкин:

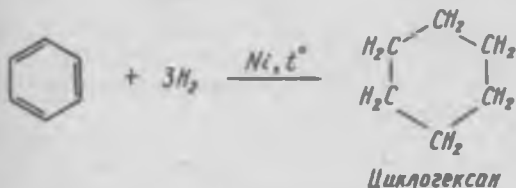


5. Аренларни алканларни дегидроциклизациялаш йўли билан олиш усули ҳам таклиф этилган. Бунда хром (VI) — оксиди, ванадий (5) — оксиди катализатор сифатида ишлатилади. Уларни циклогексанни дегидрогенлаб ҳам олиш мумкин:

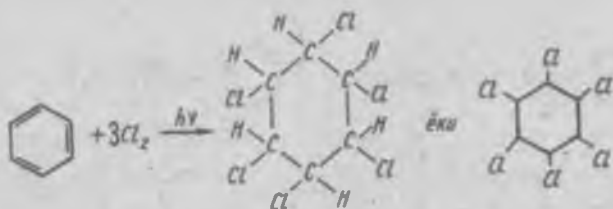


2.5. Аренларнинг химиявий хоссалари. Бирикиш реакциялари. Бензол катори углеводородлари тўйинмаган характерли бўлишига карамай этилен углеводородлари каби бирикиш реакцияларига осонлик билан киришмайди. Улар оддий шароитда бромли сувни ва калий перманганат эритмасини, ҳатто қайнатилганда ҳам рангсизлантirmайди, яъни бромни бириктириб олмайди ва оксидланмайди. Бирикиш реакцияларига ароматик углеводородлар жуда қийинчилик билан киришадилар. Улар махсус шароитда катализаторлар иштирокида гидрогенланиш, қуёш нури ёки ультрабинафша нурлар остида галоген бирикиш реакциясига киришади.

1. Гидрогенланганда циклоалканлар ҳосил бўлади:



2. Қуёш нури ёки УБ — нурлар таъсирида галогенланганда алициклик галоген бирикмалари ҳосил қилади:

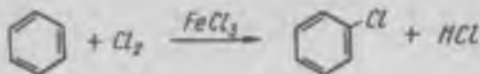


Галоген бирикиш реакцияси радикал механизмига эга.

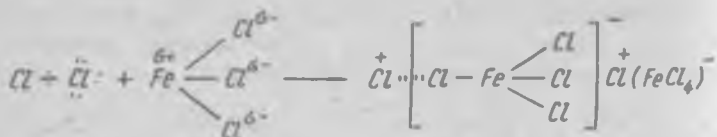
Бензолга хлор бирикишидан ҳосил бўлган гексахлорциклогексанининг фазовий изомерларидан бири, гексохлоран номи билан кишлоқ хўжалик экинлари зараркундаларини йўқ қилишда контактли инсектицид сифатида кенг қўлланилади.

Электрофил ўрин олиш реакциялари. Юқорида айтилганидек π — электрон булутларининг делокалланиши система барқарорлигини оширади, шу сабабли бензол электрофил ўрин олиш реакцияларига анча осон киришади.

1. Люис кислоталари катализаторлигида (оғир металлларнинг тузлари — AlCl_3 , FeCl_3 ва бошқалар) галогенлар бензолдаги водород атомларининг ўрнини олади:



Бунда катализатор таъсирида галоген молекуласи кутбланади, яъни деярли галоген катионини ҳосил қилади:



Биринчи босқичда электрофил заррача, яъни галоген диполининг мусбат зарядланган кутби ароматик бирикманинг яхлит π — электрон булутлари ҳисобига тортилади, манфий зарядланган кутби эса катализатор билан комплекс таркибига киради.

Иккинчи босқичда, электрофил заррача углерод атоми билан ковалент боғ ҳосил қилиш учун ароматик молекуладаги яхлит олтита π — электрон булутлари системасидан иккитаси узилади ва система ароматик хоссасини йўқотади. Системада кучланиш юзага келади. Бу бекарор система бўлиб, ўзидан протон чиқариб ташлаб стабиллашади:



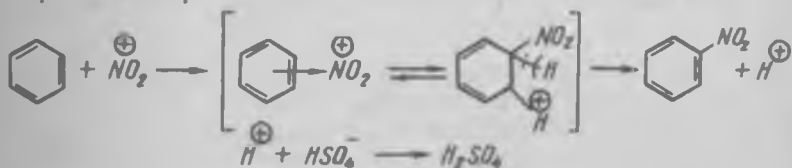
2. Нитроланиш реакцияси нитроловчи аралашма таъсирида амалга ошади:



Нитроловчи аралашма бир қисм концентрланган нитрат ва икки қисм концентрланган сульфат кислотасидан иборат бўлиб, сульфат кислота таъсирида нитрат кислотасидан нитроний катиони ҳосил бўлади:



Нитроний катиони эса ароматик ҳалқага ҳужум қилиб аввал π — комплекс, кейин σ — комплекс ҳосил қилади ва протон чиқариб ташлаб стабиллашади.



3. Сулфоланиш реакцияси концентранган сульфат кислотаси таъсирида бориб бензол сульфо кислоталар ҳосил қилади:

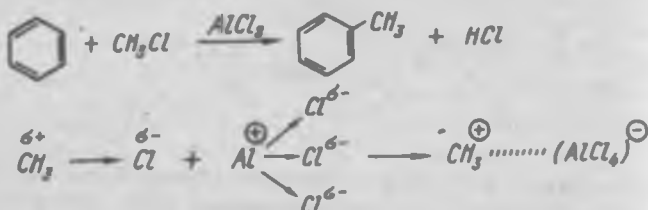


Бунда электрофил заррача сифатида доимо кон-
центрланган сульфат кислотада бўладиган SO_3 ёки

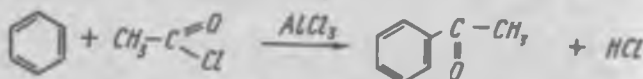
сулфокатион бўлиши мумкин:



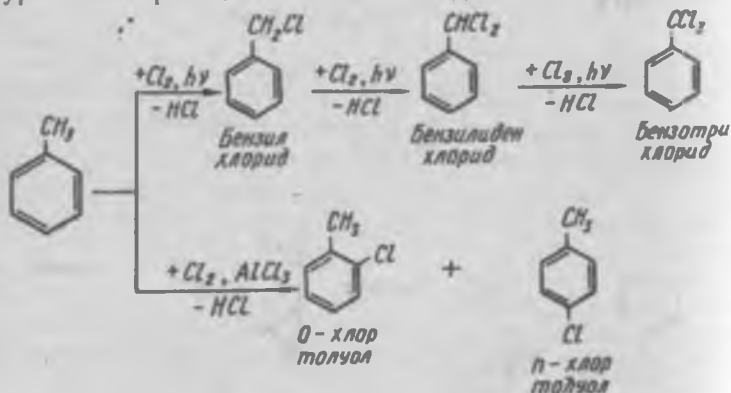
4. Алкилланиш реакцияси Фридел-Крафтс реакцияси ҳам дейилади ва механизмини Густавсон ўрганган. Бу реакция бензол гомологлари олишда кенг қўлланилади:



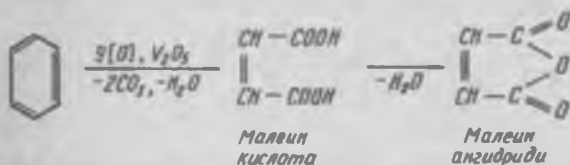
5. Ацилланиш реакцияси ҳам алкилланиш каби боради ва кетонлар (чумоли кислота галогенангидриди қўлланилганда альдегид) ҳосил бўлишига олиб келади:



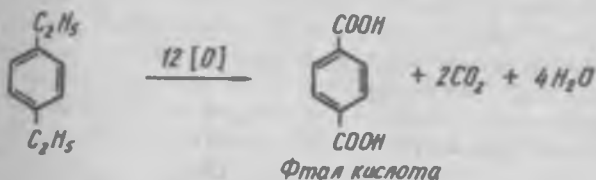
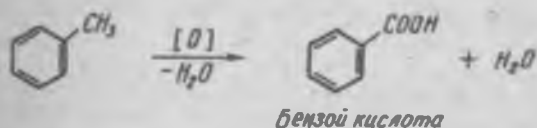
Ён занжир ҳисобига борадиган реакциялар. Бензол гомологлари ёруғлик нури остида ёки қиздирилганда галоген таъсирида ён занжиридаги водородлар ҳисобига тўйинган углеводородлардаги каби радикал ўрин олиш реакциясига киришади. Агарда реакция апротон катализаторлар иштирокида олиб борилса ароматик ҳалка водородлари ҳисобига электрофил ўрин олиш реакцияси амалга ошади:



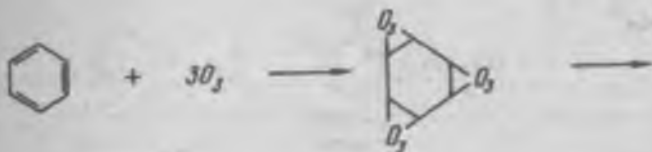
Оксидланиш реакцияси. 1. Ароматик ҳалқа ҳисобиға оксидланиш реакцияси жуда кийин амалға ошади. Бензол кучли оксидловчилар ва ванадий V — оксиди катализаторлиғида қиздирилганда оксидланади. Бунда малеин кислотаси ҳосил бўлади. У эса реакция шароитида малеин ангидридиға айланади:

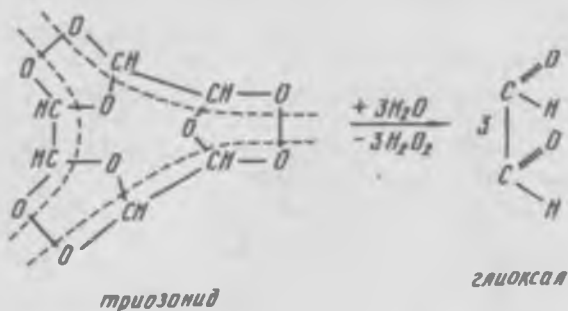


2. Бензол гомолоғлари тўйинган углеводородлар каби оксидланади. Улардағи ён занжирлар осон оксидланиб охирида ароматик кислоталар ҳосил бўлади. Ён занжирдағи углеродлар сонидан катъи назар ҳар бир радикалдан биттадан карбоксил группаси ҳосил бўлади:



3. Бензолға озон таъсир эттирилганда триозонид ҳосил бўлади. У эса сув таъсирида осон парчаланиб уч молекула глиоксал ҳосил қилади:

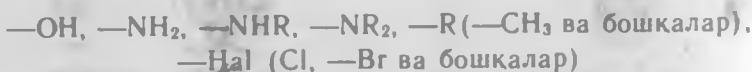




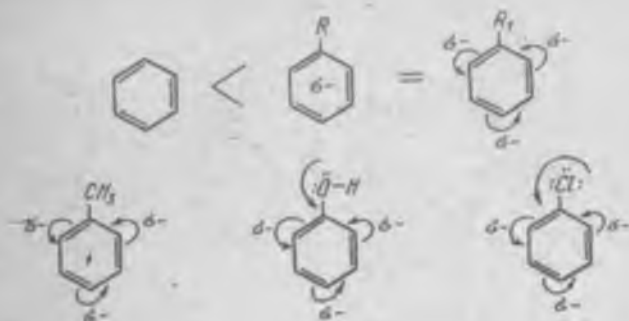
2.6. Бензол ҳалқасида ориентация қондаси. Бензол ҳалқасидаги ҳамма углерод атомлари орасида π электронлар булути текис тақсимлангани учун биринчи кираётган ўрин олувчи олтига углероддан хоҳлаган бирига йўналиши мумкин. Бир алмашган бензолда ўрин олувчининг таъсирида ҳалқанинг π — электрон булути қайта тақсимланади, шу сабабли иккинчи ўрин олувчи маълум углерод атомларига, яъни маълум ҳолатларга йўналади.

Иккинчи ўрин олувчининг қайси ҳолатга йўналиши бензол ҳалқасидаги биринчи ўринбосарнинг характериға боғлиқ. Ўринбосарлар йўналтирувчанлигига қараб икки гурпуға бўлинади:

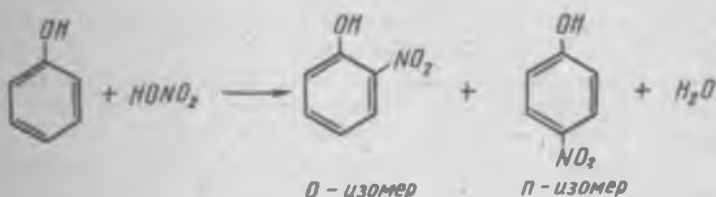
1. Биринчи гурпуға ўринбосарларига ўзидан электрон булутини бензол ҳалқасига силжитадиган куйидаги атом ва атомлар гурпуғалари киради:



Биринчи тур ўринбосарлари электродонор гурпуғалар бўлиб, баъзилар $+$ ИЭффе́кти (мусбат индуктив эффе́кти), баъзилари жуфт электронлари ҳисобиға бензол ҳалқасининг π — электронлар булути билан таъсирланиши ($+$ М эффе́кти — мезомер эффе́кти) ҳисобиға ҳалқанинг умумий электрон зичлигини оширади. Электрон булутининг ортиши асосан орто (o —) пара (p —) ҳолатларда содир бўлади. Шу сабабли биринчи тур ўринбосарлари электрофил ўрин олиш реакцияларини осонлаштиради ва кираётган ўрин олувчини o — ва p — ҳолатларға йўналтиради.



Масалан, нитроланиш реакциясига бензол каттик шароитда (нитроловчи аралашма) киришса, фенол суюлтирилган нитрат кислотаси таъсирида оддий шароитда киришади:

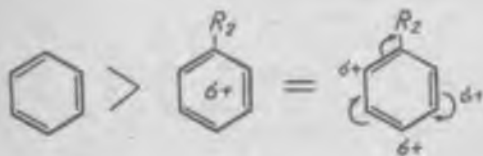


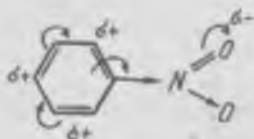
Иккинчи тур ўринбосарлари ўзларига бензол халқасидан электрон булутини тортадиган (электронакцептор) қуйидаги атомлар ва атомлар группаси киради:



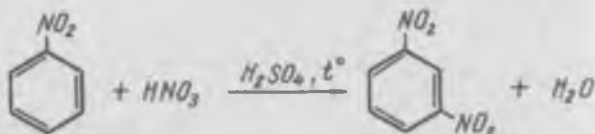
ва бошқалар.

Иккинчи тур ўринбосарлари электроакцептор группалар бўлиб — J эффекти (манфий индуктив эффекти) ҳисобига бензол ҳалқасининг умумий электрон зичлигини ўзига тортиб камайтиради. Электрон булутининг камайиши асосан орто (о—) ва пара (п—) ҳолатларда рўй беради. Шу сабабли электрофил ўрин олиш реакциялари бензолга нисбатан кийин амалга ошади ва кираётган ўрин олувчи мета (м—) ҳолатларга йўналади:

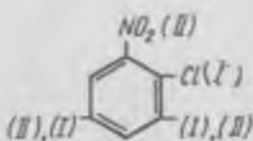




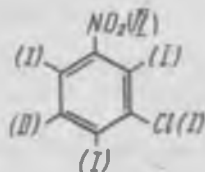
Масалан, нитробензолни нитролаш бензолни нитролашга караганда бирмунча кийин, анча каттик шароитларда амалга ошади (киздириш) ва иккинчи нитрогруппа м — ҳолатга йўналади:



Агарда ҳалқада иккита ўринбосар бўлса, учинчи ўрин олувчининг қайси ҳолатга бориши ўринбосарлар характериға боғлиқ бўлади. Иккала ўрин олувчи битта ҳолатга йўналтирса, келишилган ва ҳар хил ҳолатларга йўналтирса келишилмаган йўналтириш дейилади:



Келишилган

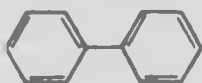


Келишилмаган

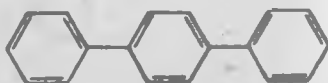
3. Кўп ядроли ароматик бирикмалар

Молекуласида икки ва ундан ортиқ бензол ҳалқаси тутган ароматик бирикмалар кўп ядроли дейилади. Улар ядролар орасидаги боғланиш туриға қараб бир неча гурппага бўлинади:

1. Бензол ҳалқалари ўзаро σ — боғлар орқали боғланган кўп ядроли ароматик бирикмаларига дифенил , группаси ва ҳоказолар киради:



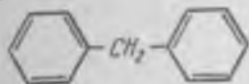
Дифенил



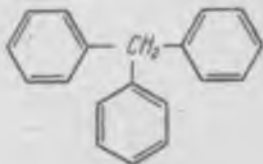
Трифенил

Бу группа бирикмалари бензол каби хоссаларга эгадир. Дифенил ҳосиласи п, п' — диаминодифенилбензидин бўёкларини синтезлашда ишлатилади.

2. Бензол ҳалкалари ўзаро бир ёки бир неча углерод атомлари оркали боғланган кўп ядроли ароматик бирикмаларига дифенилметан, трифенилметан ва ҳоказолар киради:

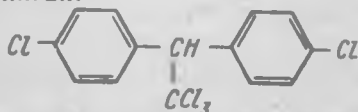


Дифенилметан



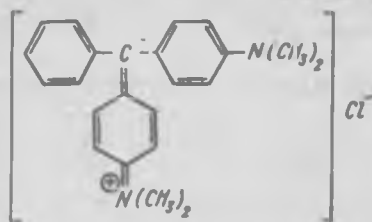
Трифенилметан

Дифенилметан асосан бўёклар синтезида қўлланилади. Дифенилметаннинг ҳосиласи п, п' — дихлордифенилтрихлорметилметан контактли инсектицит сифатида кенг қўлланилиб келинган:

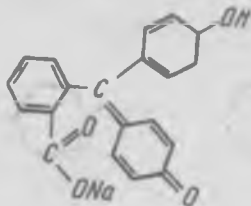


Трифенилметан бўёклари текстил саноатида, полиграфияда сиёҳлар, каламлар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

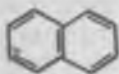
Масалан, малахит зангориси:



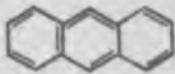
индикатор сифатида кенг қўлланиладиган фенолфталеин ва бошқалар:



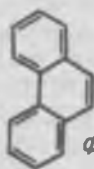
3. Туташ-конденсирланган бензол ядроли ароматик бирикмаларга икки ва ундан ортик углерод атомлари умумий бўлган бирикмалар киради:



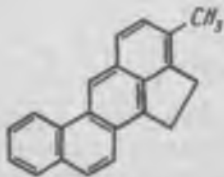
Нафталин



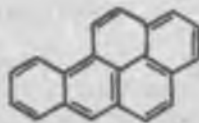
Антрацен



Фенантрен



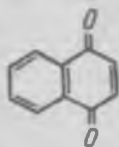
Метилхлантрен



Бензпирен

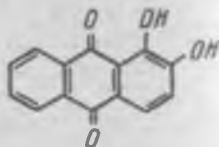
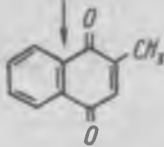
Нафталин куяга қарши қўлланилади ва бўёқлар, доривор ва портловчи моддалар, инсектицидлар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Нафталиннинг оксидланишидан ҳосил бўлган нафтахинон витамин К лар (филлохинонлар) ядросини ташкил этади. Витамин К даги узун ён занжир ўрнига метил группаси киритилиши унинг активлигига катта таъсир кўрсатмайди. Масалан, 2- метил — 1, 4 — нафтахинон витамин К каби таъсирга эга.

Антрацен ва фенантренлар изомер моддалардир. Антраценнинг ҳосиласи антрахинон, антрахинон қатори бўёқларнинг асосини ташкил этади. Улар ўсимликлар таркибида ҳам бўлади ва уларга ранг беради. Ализарин жуда қадимдан ишлатилиб келаётган табиий бўёқдир:



Нафтахинон - 1, 4

2-метил-наф-
тахинон-1,4



Ализарин

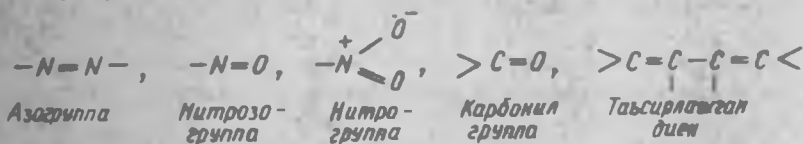
Фенантренинг гидрогенланган скелети кўпгина физиологик актив моддалар асосини ташкил қилади. У морфин, коденн каби алкалоидлар, жинсий гормонлар, баъзи витаминлар, стерин ва стеридлар молекулаларининг ядросига киради.

Юкори конденсирланган ароматик бирикмаларнинг жуда кўпчилиги канцероген хусусиятига эга бўлиб, рак касаллигини чакириши аниқланган. Буларга мисол қилиб тамаки тутунида аниқланган бензопирен ва холестериндан ҳосил бўлиши мумкин бўлган метилхолантрениларни мисол қилиш мумкин.

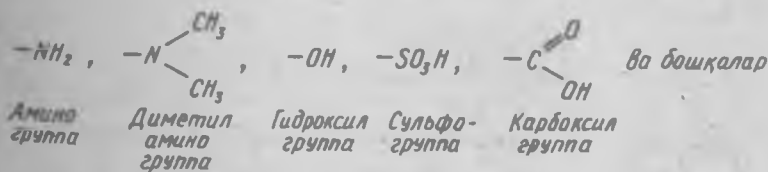
4. Бўёқлар ҳақида тушунча

Моддалар бўёқ бўлиши учун биринчидан уларнинг молекуласи копланар тузилишга эга бўлиши керак, яъни молекуладаги углерод атомлари бир текисликда ётиши керак. Иккинчидан молекулада хромофор ва ауксохром группалари бўлиши керак.

Хромофор группалари молекулага ранг беради. Хромофор грекча хромос — ранг ва форео — ташувчи деган сўзлардан олингандир. Куйидагилар хромофор группалардир:



Ауксохром группалари хромофор группалари берган рангни кучайтиради ва тусини узгартиради. Ауксохром грекча ауксо — кучайтирувчи ва хром — ранг деган сўзлардан олинган:



Учинчидан, ауксохром группалар асосли ёки кислотали хусусиятли бўлганлиги учун бўёқ туз шаклида бўёқ бўлади. Бўёқларнинг турига қараб бўёқ усуллари ҳам ҳар хил бўлади.

1- тажриба. Бензой кислотасидан бензол олиниш ва унинг нитроланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Газ чиқариш найи.

Реактивлар: 1. Бензой кислотаси. 2. Натронли оҳак.
3. Нитрат кислота, концентрланган.
4. Сульфат кислота, концентрланган.

Иш йўли: Ҳавончада яхшилаб майдаланган ва аралаштирилган 1 оғирлик қисм бензой кислотаси ва 2 оғирлик қисм натронли оҳакни реакция пробиркага солиб оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан беркитиб штативга қия ҳолда ўрнатамиз. Газ чиқариш найининг иккинчи учини 1 оғирлик қисм концентрланган нитрат кислота ва 2 оғирлик қисм концентрланган сульфат кислота солинган пробиркага туширамиз. Реакция пробиркани аввал аста, кейин реакция аралашма қорайгунча қаттиқ қиздирамиз. Ажралаётган бензол буғлари газ чиқариш найи орқали йиғич пробиркадаги нитроловчи аралашмадан ўтади ва реакцияга киришиб аччиқ бодом ҳидли оғир мойсимон сарғиш нитробензол томчиларини ҳосил қилади.

Тажриба химизми:

1. Карбон кислоталарининг ишқорлар билан қушиб қиздирилганда декарбоксилланиши натижасида углеводородлар ҳосил бўлиши углеводородларни олишнинг умумий реакцияларидан бири бўлиб анча осон амалга ошади.

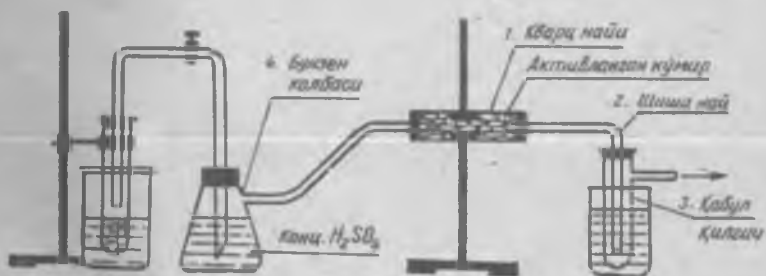
2. Бензол ҳосил бўлганлиги аниқлашнинг усулларида бири уни нитролашдир. Бунда аччиқ бодом ҳидли сарғиш мойсимон сув билан яхши аралашмайдиган нитробензол ҳосил бўлади.

2- тажриба. Ацетилендан бензолни ҳосил қилиш

Керакли асбоблар: 1. Кварц ёки чинни найча, узунлиги, 15—20 см, диаметри 2—3 см.
2. Газ чиқариш найи. 3. Қисқич.
4. Енаки чиқариш найи пробирка.
5. Бунзен қолбаси, 250—300 мл ли.
6. Тикинч ва шиша найчалар.

Керакли реактивлар: 1. Кальций карбид. 2. Формалин.
3. Сульфат кислота, концентранган. 4. Активланган кўмир.

Иш йўли: 16- расмда кўрсатилгандек асбоб тузамиз. Реакцион колбага кальций карбид бўлакчаларидан солиб оғзини газ чикариш найи ўрнатилган тикинч билан беркитамиз. Газ чикариш найининг иккинчи учини концентранган сульфат кислотаси қуйилган Бунзен колбаси (4) оғзига тикилган тикинч орқали колба тубига туширилган шиша найчага улаймиз. Ажралаётган ацетилен кислота орқали ўтганда бошқа қўшимчалардан тозаланади. Майдаланган активланган кўмир солинган ва икки учи шиша найча ўрнатилган тикинч (2) билан бекитилган ҳамда штативга ётиқ ўрнатилган кварц ёки чинни найчани (1) бир томондан Бунзен колбаси ёнаки найи, иккинчи томондан Коберт реактиви (эслатма 1) қуйилган ва совутилаётган пробирка (3) билан улаймиз. Коберт реактиви қуйилган пробирка ёнаки найи бўлса реакцияга киришмаган газларни мўрили шкаф остига ўтказиб юбориш имконияти туғилади.



16- расм. Ацетилендан бензол ҳосил қилиш асбоби

Асбоб тайёр бўлгач кальций карбид солинган таги тешик пробиркани стакандаги ош тузининг тўйинган эритмасига туширамиз. Ажралаётган ацетилен газини 2 минут давомида активланган кўмир орқали ўтказамиз. Бунда газ ўтиш тезлиги Бунзен колбасидаги кислотадан ўтаётганда ажралаётган пуфакчаларни санайдиган даражада қисқич ёки жўмрак орқали бошқарилади. Кейин кўмир солинган найчани аланганда қиздирамиз. Коберт реактиви солинган пробиркада ҳосил бўлаётган бензол таъсирида қизил ранг пайдо бўлади.

Эслатма 1. Коберт реактивини тайёрлаш учун 3 мл концентрланган сульфат кислотасига 3 томчи формалин томизилади.

3- та ж р и б а. Ароматик углеводородларнинг бромланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Сув ҳаммоми.

Реактивлар: 1. Бензол. 2. Тoluол. 3. Бромли сув. 4. Бромнинг углерод IV—хлориддаги эритмаси.

И ш й ў л и: а) Иккита пробирка олиб бирига 1 мл бензол, иккинчисига 1 мл толуол қуямиз ва иккаласига 1 мл дан бромли сув қўшиб чайкатамиз. Иккала пробиркада ҳам пастки катлам рангсизланади. Бу бромнинг сувга қараганда бензол ва толуолда яхши эришини кўрсатади. Аралашма яна бир оз чайкатилиб, унинг рангини ўзгариши кузатилади. Бензол қатламининг ранги ҳеч қандай ўзгармайди. Тoluол қатлами эса секинлик билан рангсизланади, яъни бу шароитда толуол аста-секин бромланади.

б) Тўртта қуруқ пробирка олиб, биринчи ва иккинчисига 1 мл дан бензол, иккинчи ва учинчисига 1 мл дан толуол қуйиб ҳар қайси пробиркага бромнинг углерод — IV хлориддаги эритмасидан 1 мл дан қўшиб чайкатамиз. Биринчи ва учинчи пробиркаларни штативга қуямиз. Иккинчи ва тўртинчи пробиркаларни эса сув ҳаммомида қайнагунча қиздирамиз.

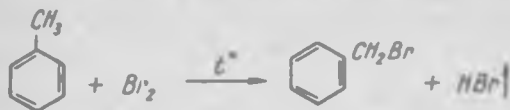
Биринчи ва иккинчи пробиркалардаги аралашманинг ранги ўзгармайди, демак бензол ҳона ҳароратида ҳам, қиздирилганда ҳам бром билан реакцияга киришмайди.

Учинчи пробиркада бромнинг ранги аста-секин, тўртинчи пробиркада эса жуда тез йўқолади. Бу толуолнинг ҳона ҳароратида секин қиздирилганда тезда бромланишини кўрсатади.

Тажриба химизми:

Бензол оддий шароитда бирикиш ва ўрин олиш реакцияларига киришмайди. Уни ҳона ҳароратида, қиздирилганда бром билан таъсирлашмаслиги буни кўрсатади.

Тoluолда эса қиздирилганда метил группа (умуман ён занжирдаги) водородлари ҳисобиға радикал ўрин олиш реакцияси амалға ошади, яъни ён занжири бромланиб бензил бромид ва ҳавода тутайдиган водород бромид ҳосил бўлади.



4-тажриба. Ароматик углеводородларнинг бромланишига катализаторлар таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Сув ҳаммоми.

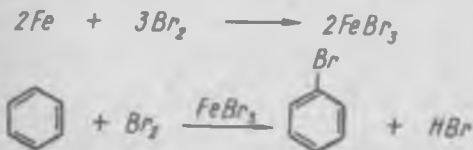
Реактивлар: 1. Бензол. 2. Толуол. 3. Темир кукуни (кириндиси).

Иш йўли: Биринчи ва иккинчи пробиркаларга 1 мл дан бензол, учинчи ва тўртинчи пробиркаларга 1 мл дан толуол куйиб ҳар қайси пробиркаларнинг устига 0,5—1 мл бромнинг углерод — IV хлориддаги эритмасидан кўшиб, ҳар бирига озрокдан темир кириндиси (ёки михча булаклари) соламыз.

Биринчи ва учинчи пробиркаларни яхшилаб чайқатиб штативга қўямиз. Иккинчи ва тўртинчи пробиркаларни сув ҳаммомида қиздирамыз.

Тажриба химизми:

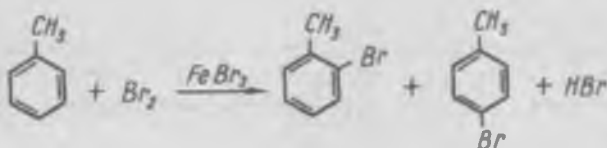
Биринчи пробиркада ҳеч қандай ўзгариш содир бўлмайди. Демак, бензол хона ҳароратида катализатор иштирокида ҳам бром билан реакцияга киришмайди. Иккинчи пробиркада эса бромнинг ранги йўқолади, яъни бензол қиздирилганда бром билан реакцияга киришиб монобромбензол ва дибромбензол ҳосил бўлади ва водород бромид ажралиб чиқади.



Толуол эса хона ҳароратида ҳам (учинчи пробирка), қиздирилганда ҳам (тўртинчи пробирка) бром билан реакцияга киришиб о— ва п— бром толуоллар (ва ҳоказо дибромтолуоллар) ҳосил қилади.

Толуолда метил радикали биринчи тур йўналтирувчи бўлиб мусбат индуктив эффекти (+I — эффект) ҳисобига халка электрон булутини асосан орто — ва пара — ҳолат-

ларда кўпайтиради. Электрофил алмашилиш реакциялари бензолга караганда осон амалга ошади. Шу сабабли бром таъсирида толуол электрофил ўрин олиш реакциясига киришиб о— ва п— бромтолуоллар ҳосил қилади:



5-тажриба. Ароматик углеводородларнинг нур таъсирида бромланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Ультрабинафша нур манбаи.

Реактивлар: 1. Бензол. 2. Толуол. 3. Бромнинг углерод — IV хлориддаги эритмаси.

Иш йўли: Иккита курук пробирка олиб бирига 3 мл бензол, иккинчисига 5 мл толуол куйиб, иккаласига ҳам 1 мл дан бромнинг углерод — IV хлориддаги эритмасидан қўшамиз ва иккала пробирканинг оғзини беркитиб қора қоғоз билан эритманинг устки 1/2 қисмини нур ўтмайдиган қилиб ўраймиз. Пробиркаларни штативга ўрнатиб ультрабинафша нур манбаи қаршисига ўрнатамиз ва очик қисмининг рангсизланишини кузатамиз. Толуол солинган пробиркада тезроқ, бензол солинган пробиркада эса секин рангсизланади. Рангсизлангач қора қоғоз билан ёпилган қисми тезда очилади ва рангсизланмаганлиги кузатилади. Иккинчи пробирканинг оғзи очилганда ҳавода тутайдиган газ ажралиб чиқади.

Иккала пробиркадаги аралашма рангсизланиб бўлгач реакция маҳсулотлари хидини аниқлаш учун фильтр қоғози қийқимини пробиркадаги аралашмага ботириб олиб электр қиздиргич ёки қиздирилган асбест тўр устида аста қуритамиз. Водород бромид ва эритувчидан кейин бензол ва толуол бугланиб кетгач фильтр қоғозда реакция маҳсулотлари хиди сезилади.

Тажриба химизми:

Толуол алканлар каби нур таъсирида радикал механизми бўйича галогенланади ва ён занжирдаги водородлар галогенга алмашилиб арилкил галогенидлар ҳосил бўлади:



Бензол эса нурлантирилганда радикал бирикиш реакциясига киришади ва гексахлорциклогексан — гексахлоран ҳосил қилади. Бу реакция анча кийин амалга ошади.

6-тажриба. Ароматик углеводородларга оксидловчилар таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Сув ҳаммоми.

Реактивлар: 1. Бензол. 2. Толуол. 3. Калий перманганат, 1% ли эритмаси. 4. Сульфат кислота, 2н эритмаси.

Иш йўли: Иккита пробирка олиб, бирига 1 мл бензол, 0,5 мл калий перманганатнинг 1% ли эритмасидан ва 2—3 томчи сульфат кислотасининг 2н эритмасидан, иккинчи пробиркага эса 3 мл толуол, 2 мл калий перманганатнинг 1% ли эритмасидан ва 3—4 томчи сульфат кислотанинг 2н эритмасидан соламиниз. Аралашмалар каттик чайкатилганда ўзгариш кузатилмайди. Уларни қайнаб турган сув ҳаммомида вақти-вақти билан чайқатиб туриб қиздирамиз.

Бензол солинган пробиркада калий перманганатнинг пушти ранги хона ҳароратида чайқатилганда ҳам, қиздирилганда ҳам ўзгармайди.

Толуол солинган пробиркада қиздирилганда пушти ранг йўқолади. Ён занжирнинг оксидланиши ҳисобига бензой кислотаси ҳосил бўлади. Аралашма музли сувда совутилса бензой кислотаси чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

Бензол ҳалқасини оксидлаш учун кучли оксидловчилар керак. Калий перманганат билан ҳеч қандай муҳитда ва шароитда оксидланмайди. Бензол гомологлари бензолга нисбатан анча осон оксидланади. Бунда ён занжирдаги α углерод атомларидаги $\text{C} - \text{H}$ боғлар оксидланади. Шу сабабли ён занжир узунлигидан катъи назар, бензой кислотаси ҳосил бўлади.

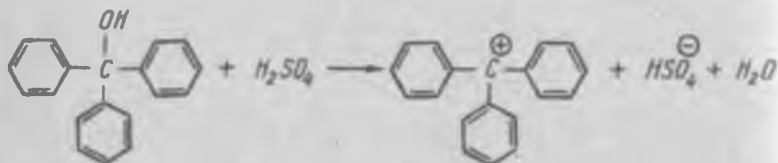
7-тажриба. Трифенилметан тузининг олиннши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Шиша таёкча. 3. 100 мл ли стакан.

Реактивлар: 1. Трифенил карбинол.
2. Сульфат кислота, концентрланган.

Иш йўли: Пробиркага 0,5 мл концентрланган сульфат кислотасидан куйиб устига 0,05 г трифенилкарбинол қушамиз ва шиша таёкча билан аралаштирамиз. Бунда олтин рангли эритма ҳосил бўлади. Уни стакандаги 10—15 мл сув устига куйсак, ранг йўқолади.

Тажриба химизми: Сульфат кислота таъсирида диссоцияланадиган туз ҳосил бўлади:



Уни стакандаги сувга қушсак туз гидролизланиб яна рангсиз трифенил карбинол ҳосил бўлади ва чўкмага тушади.

8-тажриба. Аурин бўёғини ҳосил қилиш

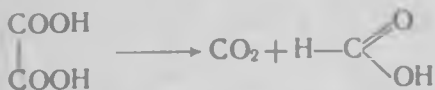
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Томизгич воронка.

Реактивлар: 1. Фенол. 2. Откулок кислота. 3. Сульфат кислота, концентрланган. 4. Ўювчи калий, 50 % ли эритма.

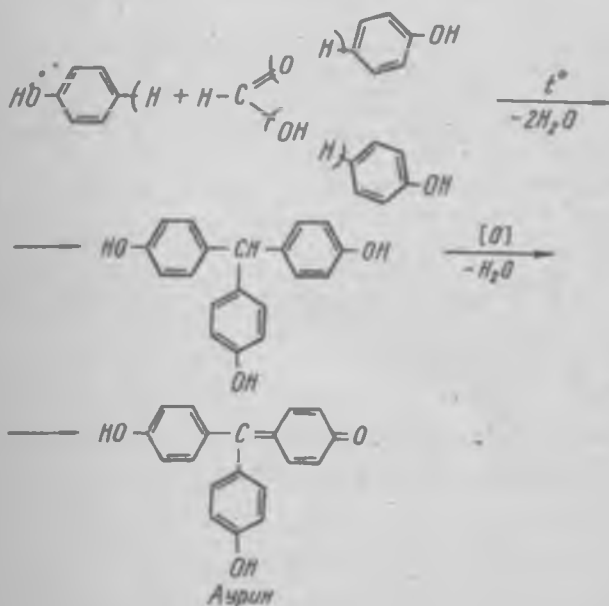
Иш йўли: Пробиркага 0,3 г фенол, 0,1 г откулок кислотаси ва 0,75 мл концентрланган сульфат кислотаси солиб аралашмани аста-секин қиздирамиз. Ҳосил бўлган қизил рангли аралашмани стакандаги 25 мл сув устига қуямиз. Сарик рангли аралашма пайдо бўлади, унга 50% ли ўювчи ишқор эритмасидан томчилатиб қушсак аурининг қизил рангли калийли тузи ҳосил бўлади.

Тажриба химизми:

Қиздирилганда аввал откулок кислотаси парчаланиб чумоли кислотаси ҳосил бўлади:



Иккинчи боскичда чумоли кислотаси фенол билан конденсатланиб кизил рангли бўёк аурин ҳосил қилади:



9-тажриба. Фенолфталейн ҳосил қилиш

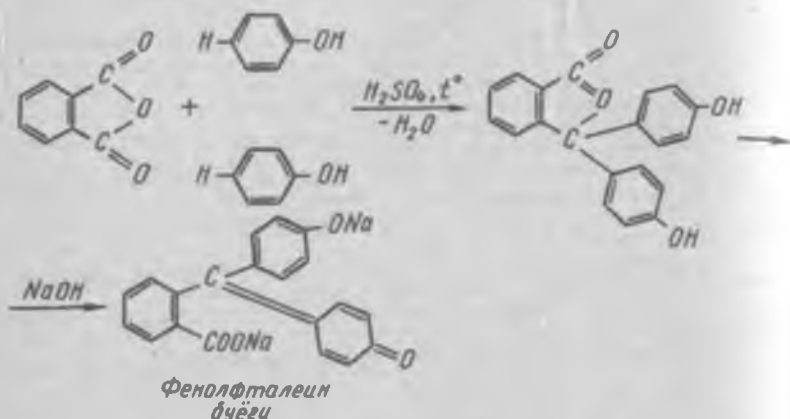
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Фенол. 2. Фтал ангидриди. 3. Этил спирти. 4. Сульфат кислота, концентранган. 5. Ўувчи натр эритмаси.

Иш йули: Пробиркага 0,25 г фенол, 0,1 г фтал ангидриди ва 0,25 мл концентранган сульфат кислота қушиб аста-секин қиздирамиз. Пробиркадаги аралашмани совутиб устига 1 мл этил спирти қуямиз. Спиртдаги эритманинг бир неча томчисини ишқор эритмаси солинган пробиркага қуямиз. Қирмизи ранг пайдо бўлади. Кислота қушилганда ранг йуқолади.

Тажриба химизми:

Фтал ангидриди икки молекула фенол билан конденсатланиб трифенил метан катори буёғи фенолфталеиннинг лейкоасосини ҳосил қилади. Ишқор таъсирида туз формасига ўтади ва бунда хиноид структура кучаяди:



10- та ж р и б а. Нафталиннинг нитроланиши

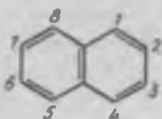
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Нафталин. 2. Нитрат кислота, концентрланган.

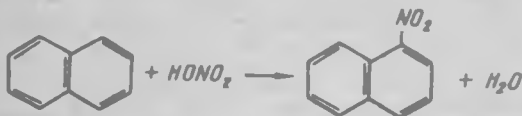
Иш йўли: Пробиркага 0,5 г нафталин ва 2 мл концентрланган нитрат кислотасидан солиб аста киздирамиз ва ҳосил бўлган реакция маҳсулотни 10 мл сув солинган стаканга қуямиз. Бунда α нитронафталиннинг зарғалдоқ рангли кристаллари чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

Нафталин бензолга караганда анча осон нитроланади. Шу сабабли нитроловчи аралашма таъсирида ди- ва три-нитробирикмалар ҳосил бўлади. Нафталинда α ҳолатларда β ҳолатларга нисбатан электрон зичлиги анча кўп бўлиб электрофил заррачалар шу ҳолатларга йўналади ва реакция осон амалга ошади:

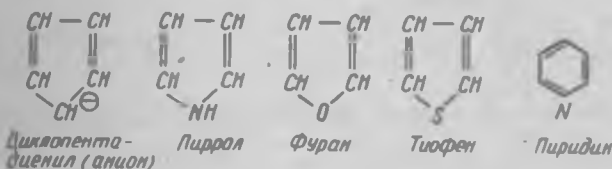


1, 4, 5, 8 $\longrightarrow$ α -ҳолатлар
2, 3, 6, 7 $\longrightarrow$ β -ҳолатлар

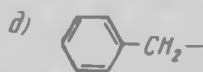
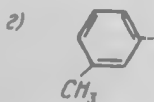
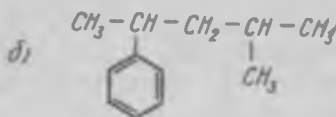
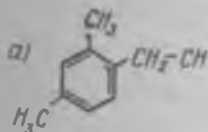


Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Циклопарафинлар, таснифи ва номенклатураси. Асосий вакиллари (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан, бицикло (3, 2, 1) октан ва спиро (3, 4) октан) формулаларини келтиринг.
2. Циклопарафинларнинг табиатда учраши ва аҳамияти.
3. Циклопарафинларнинг баркарорлиги хақида тушунча беринг. Баер кучланишлар назариясининг моҳиятини тушунтиринг.
4. Катта циклларнинг баркарорлигини тушунтиринг. Циклогексаннинг конформацион ҳолатларини курсатинг.
5. Кичик циклларда бирикиш ва катта циклларда ўрин олиш реакцияларига мисоллар келтиринг.
6. Ароматиклик қондасини тарғифланг. Қандай бирикмалар ароматик бирикмалар қаторига киритилади?
7. Бензол ва ҳосилаларининг ароматиклигини тушунтиринг. Ароматиклик хоссалари нима?
8. Қуйидаги бирикмалар ароматиклик хоссаларини намоён қилади-ми?



9. Бензолнинг тузилиши асосида ароматиклик хоссаларини тушунтиринг.
10. Ароматик углеводородларнинг номенклатураси. Қуйидаги моддаларнинг формулаларини ёзинг: а) Толуол. б) Этил бензол. в) Этинил бензол, г) Винил бензол.
11. Ароматик углеводородларнинг номенклатураси. Қуйидаги углеводородлар ва радикаллари номланг:



12. Ароматик углеводородларнинг изомерияси. Икки ва уч алмашинган бензоллар неча изомер шаклда учрайди? $C_{10}H_8$ таркибли углеводородларнинг ҳамма изомерларини ёзинг ва номланг.

13. Бензол ҳалкасида ориентация қондасини таърифланг. Биринчи тур йуналтирувчилари. Уларнинг таъсирини метил бензол, оксibenзоллар мисолида кўрсатинг.

14. Бензол ҳалкасида ориентация қондаси. Иккинчи тур йуналтирувчилар. Уларнинг таъсирини нитробензол мисолида тушунтиринг.

15. Бензол тошқумир смоласини куруқ ҳайдаб олинади, лекин химия саноатида кенг ишлатиладиганлиги сабабли қуйидаги усуллар билан синтезланади: а) Бензол кислотасидан ишқорлар таъсирида;

б) Ацетилендан Н. Д. Зелинский реакцияси (усули) билан;

в) Гексанни дегидроциклизациялаш йули билан;

г) Циклогексани ароматизациялаб (дегидрогенлаб).

Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

16. Бензол гомологлари қуйидаги усуллар билан олинади:

а) Бензолни алкиллаб (Фридел — Крафтс реакцияси);

б) Арил ва алкилгалогенидларга натрий таъсир эттириб (Вюрц — Фиттиг реакцияси);

в) Ацетилен гомологларини циклотермерлаб.

Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

17. Бензолдан олинadиган хлорли бирикмалар гексахлорциклогексан контактли инсектицид сифатида, хлорбензол Д. Д. Т. (п — дихлор дифенилтрихлорметилметан) инсектициди ва доривор моддаларни синтезлашда, толуолдан олинadиган бензил нодит лактриматор — куздан ёш оқизувчи газ сифатида ишлатилади. Гексахлоран, хлорбензол ва бензил нодит ҳосил қилиш реакцияларининг тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

18. Бўёқлар ва портловчи моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган ароматик аминлар нитроаренлардан олинади. Нитролашиш реакциясини ёзинг, шароитини кўрсатинг ҳамда электрофил алмашиниш реакциясини тушунтиринг.

19. Бензол тўйинмаганлик характерини намён қилса ҳам калий перманганат каби оксидловчилар таъсирида оксидланмайди, фақат қаттик шаронгта оксидланади. Бензолнинг гомологлари эса ён занжир ҳисобиға осон оксидланиб, ён занжир узунлигидан қатъи назар, бензой кислотаси ҳосил қилади. Бензол ва толуолнинг оксидланиш реакциялари тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

20. Алкилбензолсулфонатлар юза актив моддалар бўлиб юувчи восита сифатида ишлатилади. Масалан, додецилбензол сулфокислотанинг натрийли тузи эффектив юувчи восита бўлиб ҳисобланади. Аренларнинг сулфоланишини бензол мисолида ёритинг. Реакция тенгламасини ёзинг, шароитини ва механизмини кўрсатинг.

21. Қандай бирикмаларға куп ядроли бирикмалар дейилади? Дифенил группасининг таърифи ва аҳамияти.

22. Дифенилметан ва трифенилметан группаси тавсифи, уларнинг аҳамияти.

23. Трифенилметан бўёқлари ҳақида тушунча беринг. Трифенилметан бўёқларига мисоллар, аурин, фенолфталин. Уларнинг тузилиши ва аҳамияти.

24. Нафталин ҳосилалари табиатға кенг тарқалган бўлиб физиологик активликка эгадир. Масалан, севин юкори эффектли контактли ва ичакларға таъсир этувчи инсектицид сифатида, крисид кемирувчиларға қарши (зооцид) ишлатилади. 1,4-нафтахинон структураси К — витаминлари ядросини ташкил этади ва 2,3-дихлорнафтехинон ҳосиласи

шоли ва олча кучатлари касалликларига қарши ишлатилади. Нафталин, нафтахинон, 2,3-дихлорнафтахинон формулаларини ёзинг.

25. Атрацен, нафтацен ва фенантренларнинг ҳосилалари физиологик актив моддалар бўлиб табиатда кенг тарқалган. Гидрогенланган фенантрен структураси стероидлар, морфин қатори алкалоидлари, гормонлар, нафталин структураси эса тетрациклин антибиотиклари асосида ётади. Ализарен ўсимлик бўғигидир Антрацен, нафтацен, фенантрен ва ализаринларнинг формулаларини ёзинг.

26. Баъзи бир конденсирланган кўп ядроли ароматик углеводородлар канцероген таъсирга эга бўлиб, охириги вақтларда интенсив ўрганилмоқда. Хусусан тамаки тутунда аниқланган бензпирен ва организмда холестериндан ҳосил бўлиши тахмин қилинаётган метил холантрен шундай ҳоссага эга. Уларнинг формулаларини ёзинг.

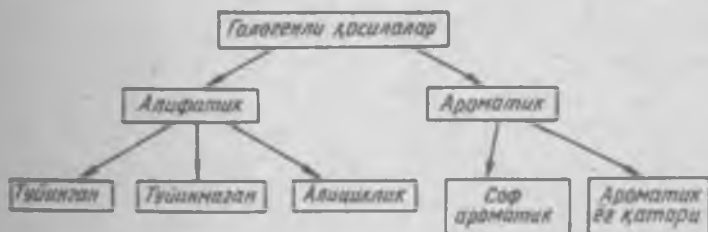
27. Бўёқ моддаларнинг тузилиши ҳақида тушунча беринг. Хромофор ва ауксохром гуруҳлари. Раиннинг интенсивлиги нимага боғлиқ?

VI боб. УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлар таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларини галоген атомларига алмашинуvidан ҳосил бўлган бирикмалар галогенли ҳосилалар дейилади.

Таснифи. Галоген атоми туташган углеводород радикалининг характериға (тавсифига) қараб уларнинг галогенли ҳосилалари қуйидаги гуруҳларга бўлинади:

1. Тўйинган галогенли ҳосилалар.
2. Тўйинмаган галогенли ҳосилалар.
3. Алициклик галогенли ҳосилалар.
4. Ароматик галогенли ҳосилалар.



Галогенли ҳосилалар таркибидаги галоген атомлари сонига қараб:

1. Моногалогенли — битта галоген атоми тутган.
2. Дигалогенли — иккита галоген атоми тутган.
3. Тригалогенли — учта галоген атоми тутган ва хоказо.
4. Полигалогенли — кўп галоген атоми тутган бирикмаларга бўлинади.

Бундан ташқари галоген атоми туташган углерод

атомининг характериға (тавсифига) қараб улар бирламчи, иккиламчи ва учламчи галогенли ҳосилаларға бўлинади. Бирламчи галогенли ҳосилаларда галоген атоми бирламчи углерод атоми билан, иккиламчи галогенли ҳосилаларда иккиламчи ва учламчиларида учламчи углерод атоми билан туташган бўлади.

1. Тўйинган моногалогенли ҳосилалар

Тўйинган углеводород таркибидаги битта водород атомини галоген атомига алмашинуvidан тўйинган моногалогенли бирикмалар ҳосил бўлади. Уларнинг умумий формуласи: $C_nH_{2n+1}Hal$

Бу ерда: $Hal = -Cl; -Br; -J; -F$.

Улар галоидалкиллар ҳам дейилади.

Изомерияси ва номенклатураси. Рационал номенклатура (Р.Н.) бўйича галоген алканлар радикал номи охирига галоген номи қўшиб номланади.

ИЮПАК номенклатураси (И.Н.) бўйича эса алкан номи олдида галоген атомининг занжирдаги ўрни рақам билан кўрсатилиб номи айтилади:



Р.Н.— метил хлорид.



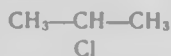
И.Н.— хлор метан.

Р.Н.— этил хлорид.



И.Н.— хлор этан.

Р.Н.— бирламчи пропил хлорид



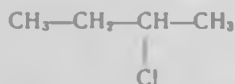
И.Н.— 1 — хлор пропан.

Р.Н.— икк. пропил хлорид



И.Н.— 2 — хлор пропан.

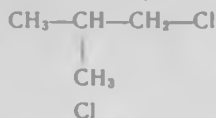
Р.Н.— бирл. бутил хлорид



И.Н.— 1 — хлор бутан

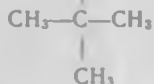
Р.Н.— икки. бутил хлорид

И.Н.— 2 — хлорбутан



Р.Н.— изобутил хлорид

И.Н.— 1 — хлор 2- метил пропан



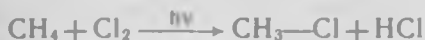
Р.Н.— учл. бутил хлорид.

И.Н.— 2- хлор 2- метил пропан.

Юқоридаги формулалардан кўриниб турибдики, галогенли ҳосилалар қаторида изомерия ходисаси занжирнинг тузилишига ва галоген атомининг занжирда эгаллаган ўрнига боғлиқдир. Изомериянинг бу турлари биз авваллари кўрганимиздек тузилиш ва ҳолат изомерияси дейилади.

1.1. Галогенли ҳосилаларнинг табиатда учраши ва олиниши. Галогенли ҳосилалар анча катта реакция қобилиятга эга бўлганлиги учун табиатда эркин ҳолда кам учрайди. Уларни ҳар хил усулда синтез қилиш мумкин.

1. Углеводородларга тўғридан-тўғри галоген таъсир этиб олиш:



2. Тўйинмаган углеводородларга галогенводородлар таъсир этиб олиш:



Метил ва этил хлоридлар наркотик хусусиятга эга.

Этил хлорид кучли буғланиш хусусиятига эга. Тананинг бирор қисмига сурқалганда буғланиб музлатганлиги сабабли хирургик операцияларда ишлатилади.

3. Спирт ва альдегид кетонларга фосфор галогенидлари таъсир этиб олиш:



1.2. Физик-химиявий хоссалари. Галоген ҳосилаларнинг гомологик қаторида уларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан қайнаш, суюқланиш ҳароратлари ва нисбий зичлиги ортиб боради. Галоген атоми массаси ортиши ҳам шундай таъсир кўрсатади.

Галогенли ҳосилаларда углерод атомига қараганда галоген атоми анча кучли электроманфий атом бўлиб, углерод — галоген боғининг умумий электрон жуфти зичлигини ўзига тортади. Натижада боғнинг электрон зичлиги галогенга қараб силжиб унда қисман манфий заряд, углерод атомида эса қисман мусбат заряд ҳосил бўлади, яъни боғ қутбланади:



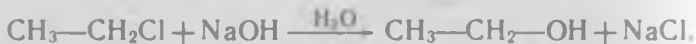
Галогеннинг манфий индуктив эффекти (—I — эффект) фторда бошқа элементлардан анча кучлидир. Шу сабабли углерод фтор боғининг дипол моменти ва узунлиги

катта булиши ҳамда нуклеофил урин олиш реакцияларига осон киришуви керак эди. Аслида аксинча фторли ҳосилалар энг кийин, йодли ҳосилалар эса осон урин олиш реакцияларига киришади, яъни галоген ҳосилаларнинг бу реакциялардаги реакцияон қобилияти фтор — хлор — бром — йод каторида ортиб боради. Чунки электронга мойилликдан ташқари галоген атомининг ковалент радиуси, эркин электрон жуфтлари мавжудлиги ҳам боғнинг узунлиги ва кутбланувчанлиги таъсир кўрсатади.

Галоген ҳосилаларнинг урин олиш реакцияларига осон киришувидан фойдаланиб улардан бошқа органик бирикмалар синфларини синтезлашда кенг фойдаланилади. Улар асосан нуклеофил урин олиш (SN) ва ажралиш (E) реакцияларига киришади.

2. Нуклеофил урин олиш реакциялари

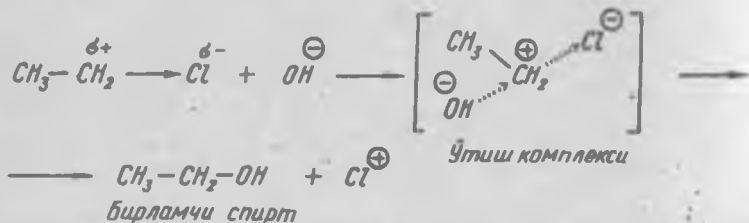
Нуклеофил урин олиш реакцияларига бирламчи, иккиламчи ва учламчи галоид бирикмалар ҳар хил тезликда киришади. Биз буни галоген алкилларнинг гидролизланиш мисолида куриб чиқамиз:



Бирламчи галоид алкилларда углерод-галоген боғи кутбланган бўлади, лекин диссоциацияга учрамайди, яъни:



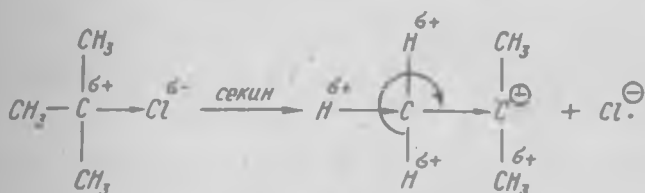
Қисман мусбат зарядланган углерод атомига нуклеофил заррача (манфий зарядланган) галоген атомига қарама-қарши томондан яқинлашиб боғлана бориши билан галоген атоми анион ҳолида ажралиб кетади:



Бундай реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган иккала молекуланинг концентрациясига боғлиқ, чунки

утиш комплексида иккала модда молекуласи катнашади. Битта модда концентрациясини купайтириш утиш комплекси ҳосил бўлишини купайтирмайди, демак, реакция тезлигини ҳам оширмайди. Бундай реакциялар бимолекуляр, яъни иккинчи тартибли нуклеофил ўрин олиш реакцияси дейилади ва латинча қисқартирилган ҳолда SN_2 деб белгиланади.

Бирламчи галоидалкилларда галоген атоми боғнинг электрон зичлигини тортиб углерод атомида қисман мусбат заряд ҳосил қилади ва бу заряд галогенни электронни олиб чикиб кетишга йўл қўймайди. Учламчи галоидалкилларда углерод атомида ҳосил бўлаётган зарядни қушни α -углерод — водород боғларининг электрон зичлиги силжиб камайтиради, яъни кучсизлантиради. Натижада галоген боғнинг электронларини тортиб олиб анион ҳолида ажралади. Демак, учламчи галоид алкиллар секин бўлса ҳам диссоцияланади:



Иккинчи босқичда ҳосил бўлган учламчи карбкатионга (карбоний катионга) нуклеофил заррача тез бирикади:



Учламчи бутил спирти

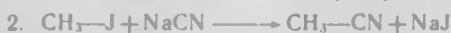
Бу реакциянинг тезлиги секин борадиган босқич тезлигига боғлиқ бўлади ва буни тезлатиш учун галоидалкил концентрациясини ошириш қифоя. Демак, бундай реакция тезлиги реакцияга киришувчи моддалардан биттасини концентрациясига боғлиқ. Бундай реакциялар мономолекуляр, яъни биринчи тартибли нуклеофил ўрин олиш реакцияси дейилади ва латинча қисқартирилган ҳолда SN_1 деб белгиланади.

Иккиламчи галоидалкиллар SN_1 ва SN_2 механизми бўйича реакцияга киришади.

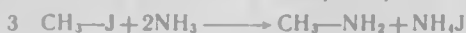
Шундай қилиб, нуклеофил урин олиш реакциялари буйича галондалкиллардан юкорндаги реакция буйича спиртлардан ташқари қуйидаги моддаларни ҳам синтезлаш мумкин:



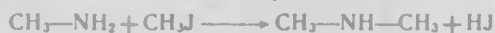
Нитробиркима



Нитриллар



Бирламчи амин



Иккиламчи амин



|
CH₃
Учламчи амин



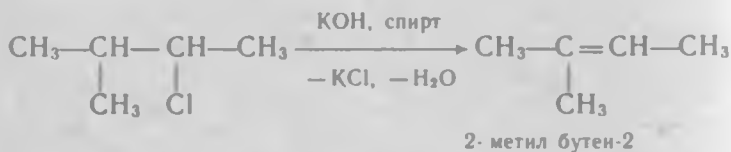
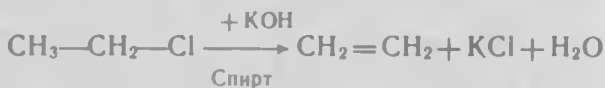
Мураккаб эфир



Меркаптан

3. Элиминланиш реакциялари

Галоген алкилларга ишқорларнинг спиртдаги эритмалари таъсирида галогенводородлар ажралиб чиқиб алкенлар ҳосил бўлади. Бу реакция Зайцев А. М. қондасига биноан боради, яъни водород галоген тутган углерод атомига қўшни водороди кам углероддан ажралади:

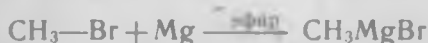


4. Металлорганик бирикмалар ҳосил бўлиши

Галондалкилларга натрий метали таъсирида алкан ҳосил бўлади. Бу Вюрц реакциясидир. Сизларга маъ-

думки, бу реакцияда аввал натрий органик бирикма ҳосил бўлади.

Бромли ҳосилаларга магний метали таъсирида ҳосил бўладиган магний органик бирикмалари органик синтезда кенг қўлланилади:



Тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Галоген атоми ва қўшбоғлар бир-биридан узоқда жойлашган бўлса, яъни қўшбоғдаги углерод ва галоген туташган углеродлар бир-биридан изолирланган бўлса, уларнинг бир-бирига таъсири деярли сезилмайди ва алоҳида реакцияларга киришади. Шу сабабли бизлар тўйинмаган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан қуйидаги икки хил типини кўриб чиқамиз.

1. Винил типдаги галогенли ҳосилалари: $\text{CH}_2=\text{CH—Cl}$ —винил хлорид—хлор этен.

Бу типдаги галогенли ҳосилалар нуклеофил урин олиш реакцияларга қийин киришади. Бизлар юқорида қўрган тўйинган галогенли ҳосилаларга хос реакциялар фақат махсус шароитларда амалга ошади. Бунга сабаб галоген атомининг ташки электрон қаватидаги эркин электрон жуфтлари қўшбоғнинг π —электрон булути билан таъсирлашиб қўшимча қоплашади. Натижада хлор—углерод боғи қисқаради, улар орасида қўшимча боғ ҳосил бўлади:

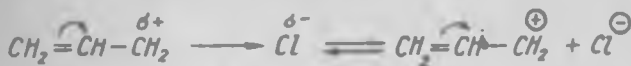


Бу таъсирланиш эффекти (мезомер эффекти) дейилади ва реакция вақтида галогеннинг манфий индуктив эффектидан катта бўлади:



Шу сабабли галоген қийин алмашинади.

2. Аллил типдаги галогенли ҳосилалар. Бу типдаги галоидалкенлар SN_1 механизми бўйича нуклеофил урин олишга осон киришади, чунки:

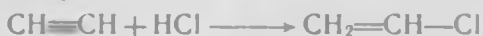


Винил хлориддан полимерлаш оркали олинган поливинил хлорид пластмасса тайёрлашда ишлатилади. У қўшимча хлорланганда эса хлорин толаси ҳосил бўлади.

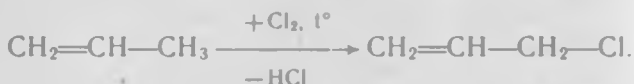
Аллил хлорид кўздан ёш келтирувчи (лакриматор)

хусусиятли бўлиб, глицерин, эпихлоргидрин ва аллил эфирлари синтезлашда ишлатилади.

Винил хлорид ацетилен билан водород хлорид бирикишидан ҳосил бўлади:



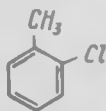
Аллил хлорид пропиленга ҳарорат ёки УВ — нурлар таъсирида хлор таъсиридан ҳосил бўлади:



Ароматик моногалогенли ҳосилалар. Ароматик галогенли бирикмалар икки гурпуага бўлинади: галоген атоми тўғридан-тўғри — ҳалқа углероди билан туташган соф ароматик галогенли бирикмаларига:



Хлор бензол

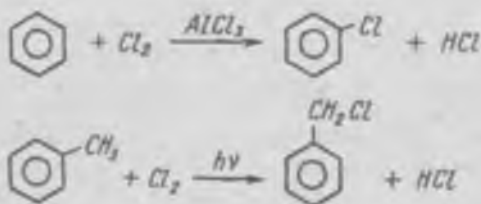


О-толуил хлорид

— галоген атоми ён занжирдаги углерод атоми билан туташган ароматик, яъни ароматик ёғ қатори галоген бирикмаларига:



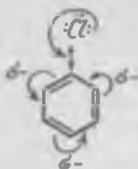
Ароматик галоген бирикмалар ҳам ароматик углеводородларга тўғридан-тўғри галоген таъсир эттириб олинади:



Соф ароматик галогенли бирикмалар ҳам винил типдаги тўйинмаган галогенли ҳосилаларга ўхшаб галоген ўрин олиш реакцияларига кийин, фақат махсус шaroитларда (катализатор, ҳарорат ва ҳоказо) киришади:



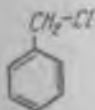
Хлор бензол



$Cs > -I$ эффект

Моногалоген аренлар ҳалқадаги орто- ва пара- ҳолатларда водород ҳисобига электрофил ўрин олиш реакцияларига бензолга нисбатан осон киришади.

Ароматик — ёғ катори галогенли ҳосилалари эса аллил типдаги галогенли ҳосилалар каби SN_1 механизми бўйича галоген ўрин олишувига осон киришади:



Бензил хлорид



Полигалогенли ҳосилалар. Дигалогенли ҳосилалар икки турли бўлади.

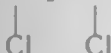
1. Геминал дигалогенли ҳосилалар — иккала галоген атоми битта углеродга туташган.

CH_2Cl_2 метилен хлорид; дихлорметан.

CH_3-CHCl_2 этилиден хлорид; 1,1— дихлорметан.

2. Вициниал дигалогенли ҳосилалар — галоген атомлари қўшни углерод атомларига туташган.

CH_2-CH_2 Этилен хлорид; 1,2— дихлорэтан.



Тригалогенли бирикмалар:

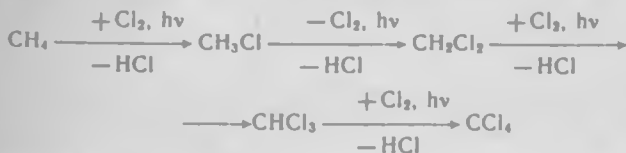
CHF_3 — фтороформ; трифторметан.

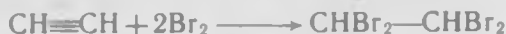
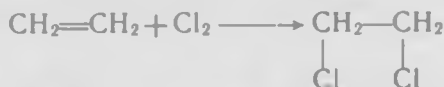
$CHCl_3$ — хлороформ; трихлорметан.

$CHBr_3$ — бромоформ; трибромметан.

CHI_3 — йодоформ; трийодметан.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, полигалогенли бирикмалар углеводородларга галоген таъсир эттириб олинади:

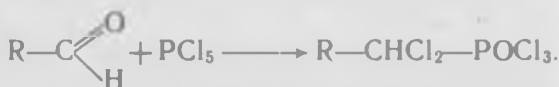




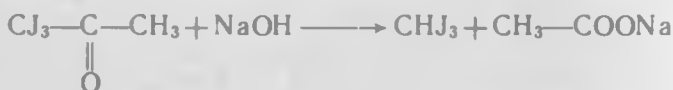
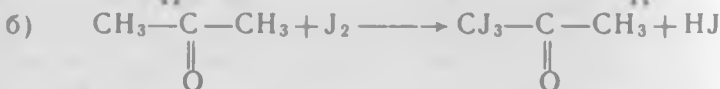
Тўйинмаган углеводородларга (алкинларга) водород галогенид бириктириб олинади:



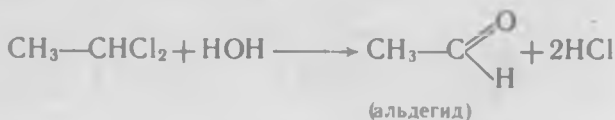
Альдегид — кетонларга фосфор галогенидлари таъсирида геминиал дигалогенли бирикмалар ҳосил бўлади:

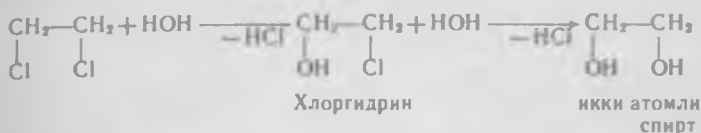


Метаннинг тригалогенли бирикмалари галоформлар дейилади ва галоформ реакцияси бўйича спирт, альдегид — кетонларга галоген ва ишқор таъсир этиб олинади:

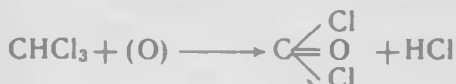


Полигалогенли бирикмалар ҳам моногалогенли бирикмалар каби нуклеофил ўрин олиш реакцияларига киришади. Реакция аввал битта галоген ҳисобига боради, кейин эса иккинчи галоген ва ҳоказо алмашади. Геминиал дигалогенли бирикмалар гидролизланганда альдегид — кетонлар, вициниаллардан эса аввал галоидгидринлар, кейин икки атомли спиртлар ҳосил бўлади:





Галоформлардан хлороформ ҳамда йодоформ медицина ва ветеринарияда кенг қўлланилади. Хлороформ ингаляцион наркозда кенг ишлатилар эди. Лекин сақланганда ҳаво кислороди билан оксидланиб кучли заҳарли модда фосген ва водород хлорид ҳосил қилиши аниқланди:

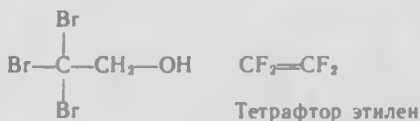


Бундай хлороформни ишлатиш хавфли. Фосген ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида хлороформга 1 % ли этил спирти қўшилади. Йодоформ яраларни даволашда антисептик модда сифатида қўлланилади.

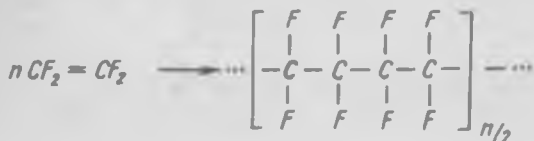
Аралаш полигалогенли ҳосилалардан дифтордихлорметан (фреон-12) музлатгич машиналарда кенг ишлатилади.

Фторотан (1,1,1- трифтор 2- хлор 2- бромэтан) $\text{CF}_3 - \text{CHClBr}$. Тез учувчан суюқлик. Наркотик модда. Хлороформга нисбатан анча заҳарсиз ва таъсири тез тарқалади. Шу сабабли наркоз учун кенг қўлланилади.

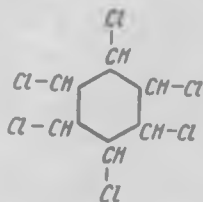
Нарколон ёки авертин деб аталувчи этил спиртдан синтезланадиган 1,1,1 — трибромэтанол — 2 наркотик таъсирга эга ва гинекологияда ҳамда хирургияда ишлатилади:



Тетрафтор этилен полимерланиб полиперфторэтан, яъни тефлон ҳосил қилади. У температура ва химиявий таъсирга чидамли бўлиб қимматли изоляцион материал ҳисобланади:

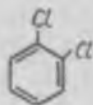


Алициклик полигалонд ҳосилалардан гексахлорцикло-гексанинг фазовий изомерларидан бири, гексахлоран номи билан, контактли инсектицид сифатида беда ва бош-қа донли экинлардаги зарарли ҳашаротларни ўлдиришда ишлатилади:



Полигалогенли ҳосилалар ҳам дигалогенли ҳосилалар каби реакцияларга киришади.

Ароматик полигалогенли ҳосилалар. О — ва п — ди-хлорбензоллар инсектицид таъсирига эга. Антимол номи билан куяга қарши препарат сифатида чиқарилади:



*О-дихлор
бензол*



*П-дихлор
бензол*

Дихлордифенил — трихлорметилметан — ДДТ ҳам кучли инсектицидлардан биридир. У пашша, суварак, кана, чивин, битларни, яъни юқумли касалликларни ташувчи ҳашаротларни йўқотишда, куя ва қишлоқ хўжалик экинлари зараркуналаларига қарши курашда ишлатилиб келинган.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Этил хлориднинг олиниши

Керакли асбоблар: 1. Реакцион пробирка. 2. Газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч.

Реактивлар: 1. Натрий хлор, кристаллик. 2. Этил спирти. 3. Сульфат кислота, концентранган.

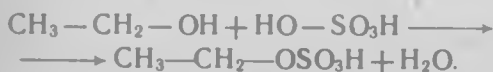
И ш й ў л и. 17- расмда кўрсатилгандек асбоб тузамиз. Пробиркага 1 г ош тузи кристалларидан солиб устига 2 мл этил спирти қўшамиз. Бунда туз этил спирти билан тула

копланиши керак. Аралашмага совутиб ва аралаштириб туриб 2 мл концентрланган сульфат кислота қўшамиз ва оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан беркитиб аста-секин киздирамиз. Каттик киздирилганда кўп миқдорда водород хлорид ажралиб чиқади. Вакти-вакти билан газ чиқариш найи учига алангани тутиб қўрамиз. Этил хлорид ажралаётган бўлса унинг ёнишидан яшил хошия ҳосил бўлади. Бир оз вақт киздирилгач киздиришни қучайтурсак аланга қучаяди ва яшил хошия яққол қўринади.

Тажриба химизми:

Бу тажрибада биринчи боскичда иккита параллел реакция боради:

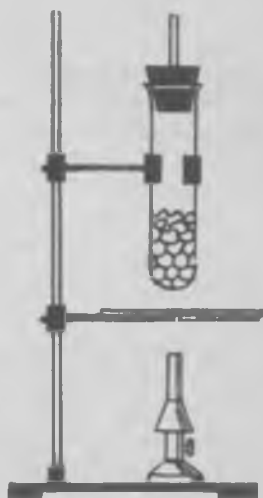
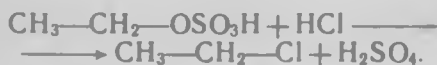
1. Этил спирти сульфат кислота билан реакцияга киришиб этил — сульфат — мураккаб эфир ҳосил қилади. Бу реакция анча секин боради:



2. Натрий хлорид сульфат кислота билан реакцияга киришиб водород хлорид ҳосил қилади. Бу реакция анча тез боради. Шунинг учун реакция бошида каттик киздирсак водород хлорид тез ва мўл ҳосил бўлиб ажралиб чиқиб кетади. Чунки у билан реакцияга киришиб этил хлорид ҳосил қиладиган этилсульфат (юқорида айтнлган) секин ҳосил бўлади ва етарли даражада бўлмайди:



Иккинчи боскичда ҳосил бўлган этил сульфат водород хлорид билан реакцияга киришиб этил хлорид ҳосил қилади ва сульфат кислотаси регенерацияланади:



17-расм. Этил хлоридини ҳосил қилиш асбоби

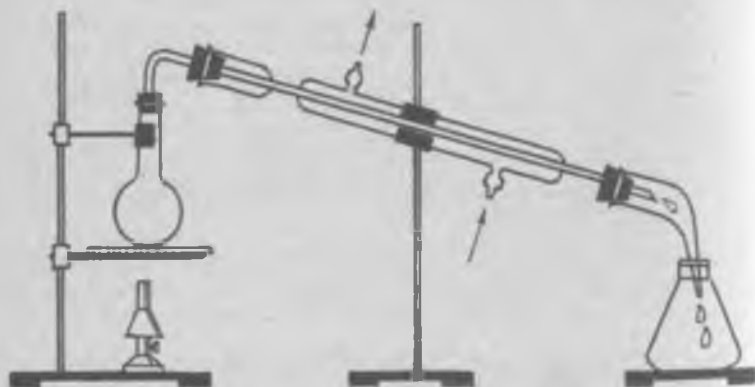
2- тажриба. Этил бромиднинг олиниши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Алонж. 3. Реакцион пробирка. 4. Либих совутгичи. 5. Газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч. 6. Конуссимон колба, йиғгич. 7. Вюрц колбаси, 100 мл ли.

Реактивлар: 1. Калий бромид, кристаллик. 2. Этил спирти. 3. Сульфат кислота, концентрланган.

Иш йўли. 1. Этил бромидни 18- расмда кўрсатилган асбоб ёрдамида олиш мумкин. Фақат бунда реактивлардан кўпроқ ишлатилади.

2. Реакцион пробиркага 2 мл этил спирти солиб, устига 1,5 мл концентрланган сульфат кислотани аралаштириб туриб қўшамиз ва совутамиз. Устига 2 мл сув қўшиб, кейин 2 г калий бромиддан соламиз ва пробирка оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тикинч билан берkitиб штативга қия ўрнатамиз. Газ чиқариш найининг иккинчи учини штатив ячейкасига ўрнатилган музли сув солинган йиғгич пробирка тубига туширамиз ва реакцион пробиркадаги аралашмани қайнагунча қиздирамиз. Реакция натижасида ҳосил бўлган этил бромид оғир мойсимон суюқлик ҳайдалиб йиғгич пробиркадаги музли сув остида йиғилади. Ҳосил бўлган этил бромидни ажратгич воронкаси ёрдамида ажратиб оламиз ва у билан Бейльштейн реакцияси ўтказамиз. Бунинг учун мнс симнинг учини аввал алангада қиздирамиз, кейин этил бромидга ботириб олиб яна алангага тутсак аланга яшил рангга бўялади.



18- расм. Этил бромиднинг ҳосил қилиш асбоби

Тажриба химизми:

Этил бромид ҳосил бўлиш реакциясининг химизми юкоридаги тажрибада келтирилган этил хлорид ҳосил бўлиш химизми каби амалга ошади.

3- тажриба. Йодоформнинг олиниши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Реакцион пробирка.

Реактивлар: 1. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.
2. Йоднинг калий йоддаги эритмаси.
3. Этил спирти.

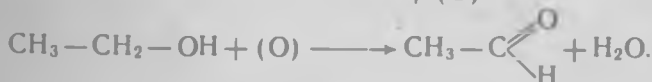
Иш йўли: Реакцион пробиркага 1 мл этил спирти солиб устига йоднинг калий йоддаги эритмасидан 4 мл ва уювчи натрийнинг 10 %ли эритмасидан 4 мл қушамиз ва аралашмани аста киздирамиз. Бунда аралашма қайна-маслиги керак. Реакцион аралашма лойкаланади ва совутилганда йодоформнинг сарик кристаллари чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

Йод ишкор билан таъсирлашиб гипойодит кислотасини ҳосил қилади. У эса ишкор таъсирида натрийли тузга айланади:



Натрий гипойодит осон парчаланиб натрий йодид ва кислород ҳосил қилади. Кислород эса спиртни оксидлаб альдегидга айлантиради:



Альдегиддаги альфа водородлар жуда осон галогенга алмашинади. Натрий гипойодид таъсирида трийод сирка альдегиди ҳосил бўлади:



Трийод сирка альдегиди эса ишкор таъсирида парчала-ниб йодоформ ва чумоли кислотанинг натрийли тузини ҳосил қилади:



Агарда реакцион аралашма каттикрок киздирилса ишқорий мухитда йодоформ парчаланади ва ҳосил бўлаётган лойқа эриб кетади. Бу вақтда илик эритмага 5—10 томчи йод эритмаси қўшиш керак.

4- тажриба. Бромформнинг олиниши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Ацетон. 2. Бром. 3. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

Иш йули: Пробиркага 1 мл ацетон ва 2 мл уювчи натрийнинг 10 % ли эритмасидан қуйиб устига 5—10 томчи бром қўшамиз. Аралаштирганимизда аралашма кизийди ва лойқаланиб рангсизланади. Бир оз вақтдан кейин суюқлик остида бромформнинг оғир томчилари йиғилади.

Тажриба химизми:

Бром ишқор билан реакцияга киришиб гипобромид кислота ва тузини ҳосил қилади:



У эса ацетонни бромлаб трибромацетон ҳосил қилади:



Трибромацетон ишқор таъсирида парчаланиб бромформ ва сирка кислотасининг натрийли тузини ҳосил қилади:



Бромформ хлороформга қараганда ишқорлар таъсирида анча осон парчаланади.

5- тажриба. Хлороформнинг тозалигини текшириш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Хлороформ. 2. Калий йод, 1 % ли эритмаси. 3. Кумуш нитрат, 1 % ли эритмаси.

Иш йўли: 1. Водород хлорид борлигини аниклаш.

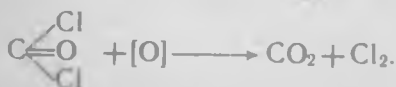
Пробиркага 3—4 томчи хлороформ куйиб устига 5—6 томчи дистилланган сув ва 2—3 томчи кумуш нитратнинг 1 % ли эритмасидан қўшсак оқ чўкма ҳосил бўлади ёки лойкалашади. Бу хлороформда водород хлорид борлигини кўрсатади.

2. Эркин хлор борлигини аниклаш.

Пробиркага 3—4 томчи хлороформ куйиб устига 5—6 томчи сув ва 1—2 томчи калий йоднинг 1 % ли эритмасидан қўшиб яхшилаб аралаштирсак хлороформ қавати пушти рангга бўялади. Бу эркин йод ҳосил бўлганлигини ва хлороформда эркин хлор борлигини кўрсатади. Агарда ранг кучсиз бўлиб иккиланиш туғилса аралашмага 1 томчи крахмал эритмаси қўшсак қўк ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми:

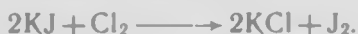
1. Хлороформ очик ҳолда сақланганда ёруғлик ва ҳаво кислороди таъсирида аста-секин оксидланиб водород хлорид ва фосген ҳосил қилади. Фосген эса яна оксидланиб — парчаланиб хлор ва углерод (IV) — оксиди ҳосил бўлади:



2. Ҳосил бўлган водород хлорид кумуш нитрат таъсирида сувда эримайдиган кумуш хлорид ҳосил қилади ва чўкмага тушади. Кам бўлганда эса лойкаланади:



3. Эркин хлор калий йод билан таъсирлашиб йодни сиқиб чиқаради. У эса хлороформда эриб уни пушти рангга бўяйди ёки крахмал эритмаси қўшилганда қўк ранг пайдо қилади:



Водород хлорид ва хлор борлиги хлороформнинг сифати бузилганлигини ва наркоз учун ишлатиб бўлмаслигини кўрсатади.

6- тажриба. Хлороформнинг гидролизланиши ва гидролиз маҳсулотларини аниклаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

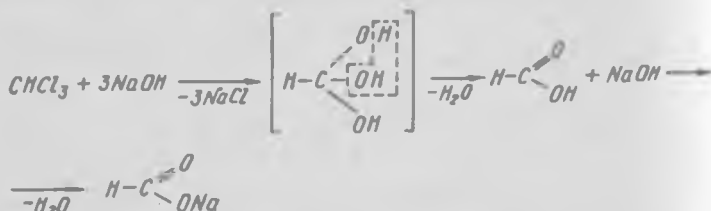
Реактивлар: 1. Хлороформ. 2. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси. 3. Кумуш оксиди, аммиакдаги эритмаси. 4. Калий перманганат, 1 % ли эритмаси.

И ш й ў л и : Пробиркага 1 мл хлороформ куйиб устига 1 мл ўювчи натрийнинг 10 % ли эритмасидан кўшамиз ва аралаштириб туриб қиздирамиз. Совутамиз ва иккита пробиркага бўламиз. Биринчи пробиркага кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасидан қўшиб бир оз қиздирамиз. Кумуш чўкмаси (кўзгуси) ҳосил бўлади. Иккинчи пробиркага калий перманганатнинг эритмасидан кўшамиз. Бунда эритма ёрқин кўк рангга бўялади.

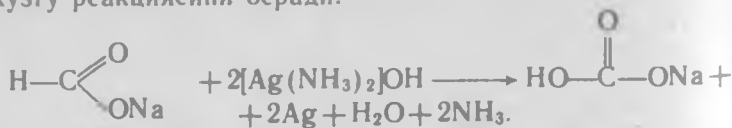
Бу тажрибани углерод (IV) — хлорид билан ҳам қилиб кўриш мумкин.

Тажриба химизми:

Хлороформ ишқорий муҳитда тез гидролизланади. Бунда чумоли кислотасининг тузи ҳосил бўлади:

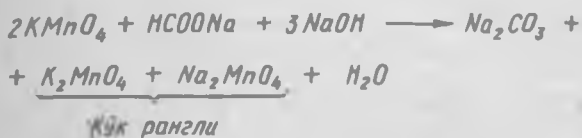


Ҳосил бўлган чумоли кислота тузи бир томондан альдегидга ўхшайди. Шу сабабли осон оксидланиб кумуш кўзгу реакциясини беради:



Кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасини тайёрлаш ацетилен мавзуси (105- бет)да келтирилган.

Иккинчи пробиркадаги гидролиз махсулотига калий перманганат эритмасидан қўшганимизда чумоли кислота тузи альдегиддек оксидланади ва манганат кислота тузини ҳосил қилади:



Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Галогенли ҳосилалар деб қандай бирикмаларга айтилади? Галогенли ҳосилаларнинг таснифийи тушунтиринг.

2. Тўйинган моногалогенли ҳосилаларнинг изомерияси ва номенклатураси. C_4H_9Cl таркибли модданинг ҳамма изомерларини ёзинг ва рационал ҳамда ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг.

3. Галогенли ҳосилаларнинг реакцион қобилияти. Углерод — галоген боғининг қутбланиши ва қутбланувчанлигини тушунтиринг.

4. Нуклеофил ўрин олиш реакциялари тезлигига радикал ва модда концентрациясининг таъсири. Бимолекуляр (иккинчи тартибли) нуклеофил ўрин олиш реакциялари (SN_2) механизмини тушунтиринг.

5. Нуклеофил ўрин олиш реакциялари тезлигига учламчи радикал ва модда концентрацияси таъсири. Мономолекуляр (биринчи тартибли) нуклеофил ўрин олиш реакциялари (SN_1) механизмини тушунтиринг.

6. Нуклеофил ўрин олиш реакцияси бўйича галогенли ҳосилалардан аминлар, нитробиркикмалар, нитриллар, оддий ва мураккаб эфирлар, меркаптанлар ҳосил бўлиши реакциялари тенгламаларини ёзинг.

7. Галогенли ҳосилаларнинг ажралиш (элиминланиш) реакциялари. А. М. Зайцев қондаси. 2 — хлор — 3 — метил бутаннинг ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсирида элиминланиш реакцияси тенгламасини ёзинг.

8. Галогенли ҳосилаларга металллар таъсири. Вюрц реакцияси. Этил хлоридга натрий метали таъсири. Метил бромидга магний таъсири. Реакция тенгламаларини ёзинг. Магний органик бирикмаларнинг аҳамияти.

9. Тананинг этил хлорид пуркалган жойи тез бугланиши натижасида музлайди. Шу сабабли у жаррохлик операцияларида маҳаллий наркоз учун ишлатилади. Этил хлориддан бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар ҳосил бўлиш реакциялари тенгламасини ёзинг.

10. Тўйинмаган моногалогенли ҳосилалар. Винил ва аллил типдаги галогенли ҳосилаларнинг реакцион қобилиятини солиштиринг. Уларнинг ишлатилиши ва аҳамиятини таърифланг.

11. Ароматик моногалогенли ҳосилалар. Соф ароматик ва ароматик ёғ катори галогенли ҳосилаларнинг реакцияон қобилятини солиштирини ва уларнинг аҳамиятини таърифланг.

12. Хлороформ ингаляцион наркозда, йодоформ антисептик, дифтор-дихлорметан фреон сифатида, фторотан ва нарколанлар кучли наркотик таъсирга эга бўлганлиги учун кенг қўлланилади. Уларнинг формулаларини ёзинг ва дигалогенли ҳосилаларнинг типлари ҳамда ҳоссаларини тушунтиринг.

13. Тўйинмаган полигалогенли ҳосилалардан тетрафторэтилен тефлон олишда, алициклик полигалогенли ҳосилалардан гексахлоран контактли инсектицид, ароматик полигалогенли ҳосилалардан эса п — дихлорбензол антимола перепарати сифатида, ДДТ — инсектициди, юкуми касалликларни ташувчи ҳашаротларга, кишлок ҳужалик экинлари зараркуналдаларига, қуяга қарши ишлатилади. Уларнинг формулаларини ва тетрафторэтиленнинг полимерланишини ёзинг.

14. Галоформ реакцияси бўйича этил спиртидан хлороформ, ацетондан йодоформ ҳосил бўлишини ва галонд ҳосилаларни углеродларга галогенлар таъсирида олиш усулларини ёзинг.

VII боб. ОКСИБИРИКМАЛАР

Оксибирикмалар деб углеводород таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларининг гидроксил группаларига алмашинуvidан ҳосил бўлган бирикмаларга айтилади. Улар гидроксил группа туташган углеводород радикали характерига қараб қуйидаги группаларга бўлинади:

1. Тўйинган оксибирикмалар.
2. Тўйинмаган оксибирикмалар.
3. Алициклик оксибирикмалар.
4. Ароматик оксибирикмалар.

Тўйинган, тўйинмаган, алициклик ва гидрооксил группаси ён занжирга туташган ароматик оксибирикмалар спиртлар дейилади. Гидроксил группаси ароматик ҳалқа углероди билан туташган ароматик оксибирикмалар эса феноллар дейилади.

Бундан ташқари оксибирикмалар таркибидаги гидроксил группаси сонига қараб бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо кўп гидроксил тутган, яъни кўп атомлиларга бўлинади.

1. Тўйинган бир атомли спиртлар.

Алканлар таркибидаги битта водород атомини гидроксил группага алмаштириш билан бир атомли спиртлар ҳосил бўлади. Масалан, метандаги битта водород атомини гидроксилга алмаштира сак метил спирти ҳосил бўлади ва ҳоказо:

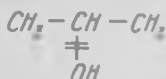


Гидроксил группаси туташган углерод атомининг характерига қараб спиртлар қуйидагиларга бўлинади.

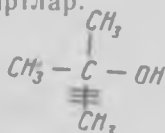
1. Гидроксил группаси бирламчи углерод атоми билан туташган — бирламчи спиртлар:



2. Гидроксил группаси иккиламчи углерод атоми билан туташган — иккиламчи спиртлар:

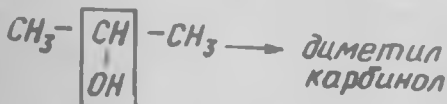


3. Гидроксил группаси учламчи углерод атоми билан туташган — учламчи спиртлар:



Номенклатураси ва изомерияси. Спиртларнинг баъзилари тривиал номга ҳам эга бўлган, лекин ҳозир бу ишлатилмайди.

Рационал номенклатураси бўйича метил спирти — карбинол асосида ҳам номланган, масалан:



Бу номлаш ҳозирда деярли қулланилмайди.

Ҳозирги вақтда рационал номенклатура бўйича радикал номи охирига спирт номи қўшиб номланади.

ИЮПАК номенклатураси бўйича эса мос келган углеводород номи охирига «—ол» қўшимчаси қўшилади ва охирида гидроксил группасининг ўрни кўрсатилади:



Р.Н.— метил спирти,

И.Н.— метанол



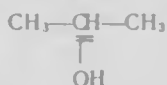
Р.Н.— этил спирти,

И.Н.— этанол



Р.Н. бирл. пропил спирти

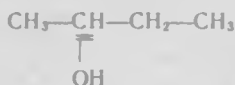
И.Н.— пропанол—1



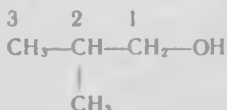
Р.Н.— икк.— пропил спирти
И.Н.— пропанол—2



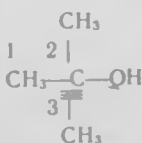
Р.Н.— бирл. бутил спирти
И.Н.— бутанол—1



Р.Н.— икк. бутил спирти
И.Н.— бутанол—2



Р.Н.— изобутил спирти
И.Н.— 2—метил пропанол—1



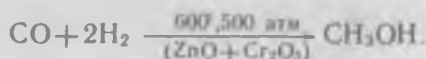
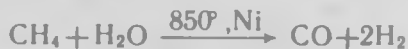
Р.Н.— учл. бутил спирти
И.Н.— 2—метил пропанол—2

Спиртларда занжирнинг тузилишига боғлиқ бўлган тузилиш ва гидроксил группасининг занжирдаги ҳолатига боғлиқ бўлган ҳолат структур изомерияси мавжуддир. Бу нарсa юқорида баён қилинган бутил спирти изомерларида яққол кўринади.

1.1. Табиатда учраши ва олиниши. Метил ва этил спирти оз микдорда ўсимлик мойлари таркибида учрайди. Этил спирти эса хайвон ва инсон организмида модда алмашинувида ҳосил бўлиб туради. Лекин уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари анча кенг тарқалган. Юқори бир атомли спиртлар мумлар таркибига киради. Масалан, қўй жуни муми— ланолин таркибида мирицил ва цетил спиртлари бўлади.

1. Метил спирти саноатда икки хил усулда: ёғочни курук хайдаб ва метандан синтез — газ орқали олинади.

Метан сув буғи ёки углерод (IV) — оксид билан никель катализаторлигида киздирилганда синтез газ ҳосил бўлади. У эса босим остида температура ва катализатор иштирокида метанолга айланади:



Этанол (этил спирти) саноатда бир неча усулда олинади:

1. Биохимиявий усул. Крахмал тутган моддалар (арпа, бугдой, картошка, жўхори) сув буги билан ишланиб амилаза ферменти таъсирида гидролизланиб мальтозага, у эса глюкозага айлантирилади. Глюкоза бижгиш ферментлари таъсирида спиртга айланади. Бу спирт медицина ва озик-овкат саноатида ишлатилади:

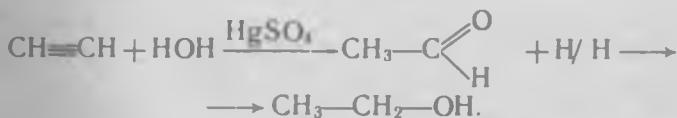


Кейинги вақтда озик-овкат махсулотлари урнига ёғоч саноати чиқиндиларидан олинмоқда. Бунинг учун целлюлоза босим остида сульфат кислота билан гидролизланиб глюкозага, бинобарин у юкоридагидек спиртга айлантирилади. Бу спирт гидролиз спирти дейилади ва техник мақсадларда ишлатилади.

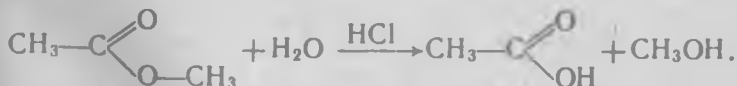
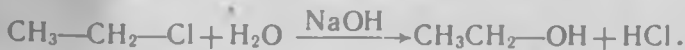
2. Спиртлар алкенларни гидратациялаб олинади. Этил спирти этиленга сув бириктириб олинади:



Этил спирти ацетилендан ҳам олинади. Унга сув бирикишидан сирка альдегиди ҳосил бўлади, уни қайтариб спирт олинади:

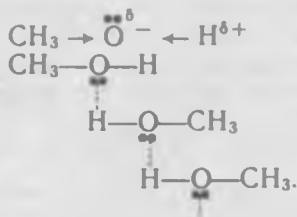


Бундан ташқари спиртлар галоген бирикмаларни ва мураккаб эфирларни гидролизлаб олинади:



1.2. Физик-химиявий хоссалари. Уларнинг физик хоссаларига спирт молекулаларининг ассоциацияланиши катта таъсир курсатади. Уларнинг таркибидаги гидроксил кислороди электроманфий элемент бўлиб, узига боғнинг электрон булутини тортади ва қисман манфий зарядланади. Натижада ташқи электрон каватидаги эркин электрон

жуфтлари ҳисобига протонлашган водородни тартиб боғ ҳосил қилади (водород боғи):



Бу боғлар оддий $\text{O} - \text{H}$ боғларига нисбатан анча кучсиз бўлиб 5—10 ккал энергияга эга бўлади. Шу сабабли ҳам спиртларнинг қайнаш, суюкланиш температуралари уларга мос келган галондалкилларникига қараганда анча юқори бўлади.

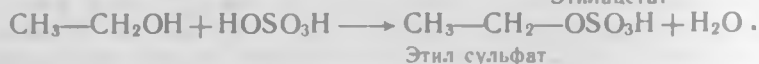
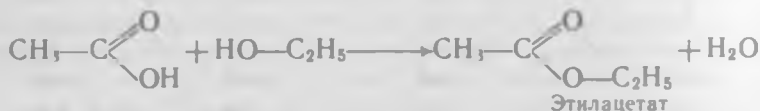
Спиртлар гидроксил водороди ҳисобига алмашиниш реакцияларига киради.

1. Ишқорий металллар таъсирида тузлар—алкоголятлар ҳосил қилади, яъни улар кучсиз кислоталик хоссаларини намоён қилади, лекин ишқорлар билан реакцияга кириша олмайди:



натрий метилат

2. Органик ва минерал кислоталар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



Этил сульфат

Улар гидроксил группаси ҳисобига ҳам алмашиниш реакцияларига киришади.

3. Гелогенводородлар ва фосфор галогенидлар таъсирида гидрооксил группаси галогенга алмашинади:

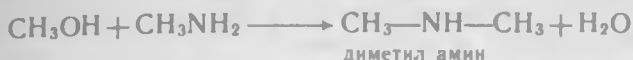


галонд алкил

4. Аммиак таъсирида амин группасига алмашиб аминлар ҳосил қилади:



метил амин



ва ҳоказо учламчи аминлар ва уларнинг асослари ҳосил бўлади.

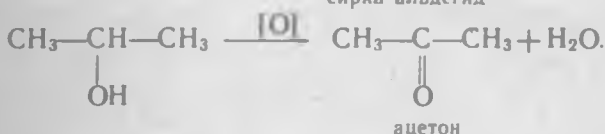
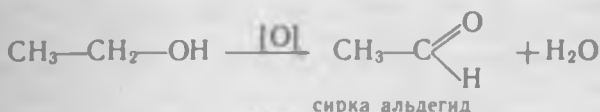
5. Сув тортиб олувчи агентлар иштирокида молекулалараро сув чиқариб ташлаб оддий эфирлар ҳосил қилади:



6. Сув тортиб олувчи агентлар иштирокида қиздирилганда ички молекуляр сув чиқариб ташлаб (дегидратацияланиб) алкенлар ҳосил қилади:



7. Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлардан эса кетонлар ҳосил бўлади:



Учламчи спиртлар анча кийин оксидланади. Бунда углерод—углерод боғлари узилиб аралашма ҳосил бўлади.

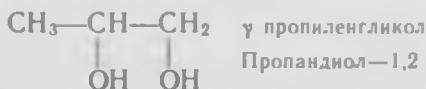
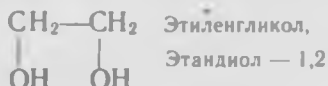
Метил спирти кучли заҳарли модда бўлиб, оз микдорда истеъмол қилинса ҳам кўр қилади, кўп микдордагиси эса нафас йўлларини бўғиб ўлимга олиб келади. Асосан заҳарловчи метил спиртининг ўзи эмас, балки унинг организмда оксидланишидан ҳосил бўладиган чумоли альдегид ҳисобланади. Метил спирти асосан эритувчи сифатида, чумоли альдегиди ва доривор моддалар олишда метиллашда ишлатилади.

Этил спирти медицина ва ветеринарияда дезинфекцияловчи восита сифатида, фармацияда ҳар хил дамлама тайёрлашда, наркоз сифатида ишлатиладиган диэтилэфир, этил хлорид ва хлороформ олишда химия саноатида каучук ва бошқалар синтезлашда қўлланилади.

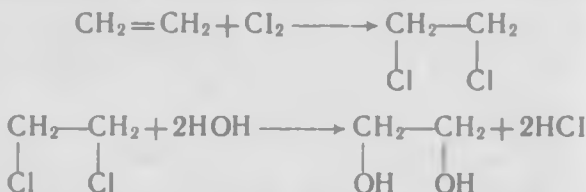
Озиқ-овқат саноатида арок, коньяк тайёрлашда қўлланилади, чунки оз микдордагиси кишини маст қилади, кўп микдордагиси наркотик таъсир этиб асаб системасини, юрак-кон томирларини ишдан чиқаради.

2. Икки атомли спиртлар (гликоллар)

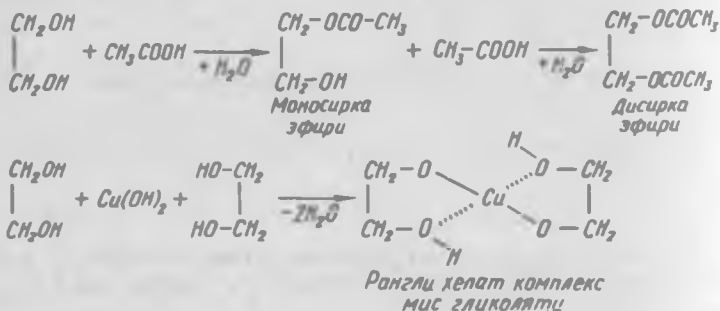
Икки атомли спиртлар гликоллар дейилади ва гидроксил группаларининг ўзаро жойлашувига қараб α —, β —, γ — ва ҳоказоларга бўлинади. Улар рационал номенклатураси бўйича тўйинмаган углеводород номига гликол сузи қўшиб, ИЮПАК бўйича эса мос келган алкан номи охирига «диол» қўшимчасини қўшиб гидроксил группаларининг ўрни рақам билан кўрсатилиб номланади:



Улардан энг аҳамиятлиси этиленгликол бўлиб, саноатда этилендан галоген бириктириш орқали олинади:



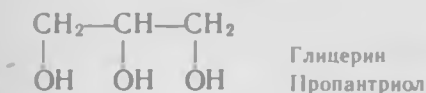
Кейинги вақтда Вангер реакцияси бўйича ҳам олинмоқда. Гликоллар ҳам худди бир атомли спиртлар каби реакцияга киришади, лекин уларга нисбатан бир оз кучлироқ кислотали хоссаларини намоён қилади. Ҳар бир гидроксил ҳисобига алоҳида-алоҳида реакцияга қиради. Масалан:



Этиленгликол техникада антифризлар тайёрлашда қўлланилади ва ички ёниш двигателларини совутишда кенг ишлатилади. Бундан ташқари у лавсан толаси ва турли хил пластмассалар олишда фойдаланилади.

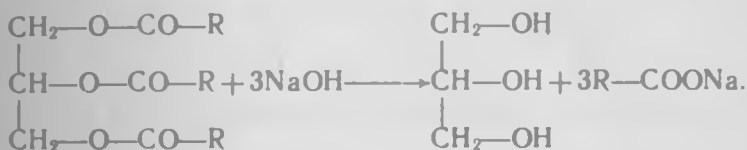
3. Уч атомли спиртлар

Уч атомли спиртларнинг табиатда энг қўп тарқалган вакили глицериндир. У пропантриол ҳам дейилади.

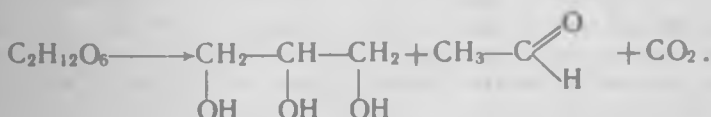


Табиатда у ўсимлик ва ҳайвон ёғлари таркибида юқори молекуляр ёғ кислоталари билан мураккаб эфирлар ҳолида бўлади.

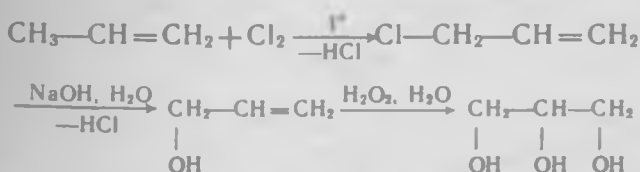
У саноатда ёғларни совунланишида ҳосил бўлади:



Яна шакарли моддаларни натрий гидросульфит иштирокида бижғитиб олинади:



Ҳозирги вақтда нефтни крекинглаш маҳсулоти пропилендан олинади:



Уч атомли спиртлар ҳам бир атомли спиртлар каби реакцияларга киришади. Лекин уч қатор ҳосилалар беради:































