

ОРГАНИК КИМИЁ

ОРГАНИК КИМИЁ

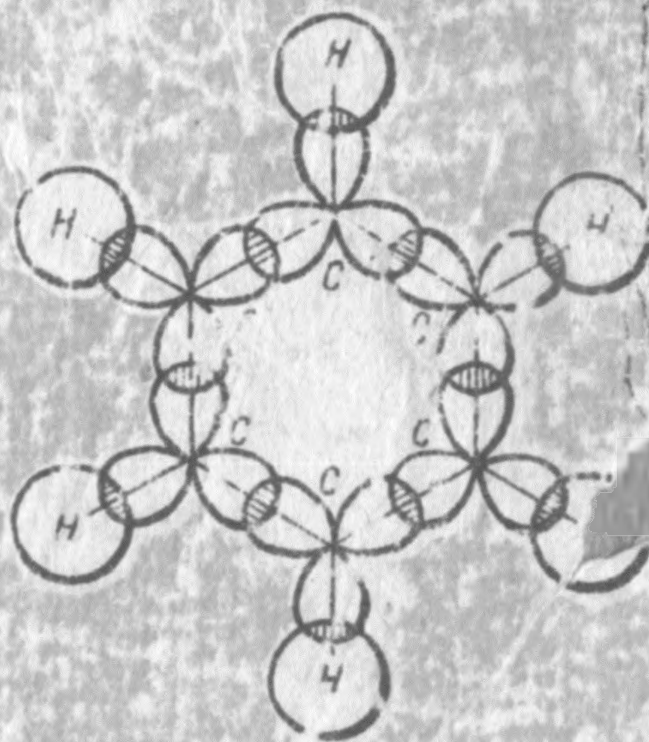
Р.Ю.Юнусов

547
10-56

Р.Ю.Юнусов

44

ОРГАНИК КИМИЁ



ОЛИЙ ЎҚУВ ҚОРТЛАРИ : ҚУН

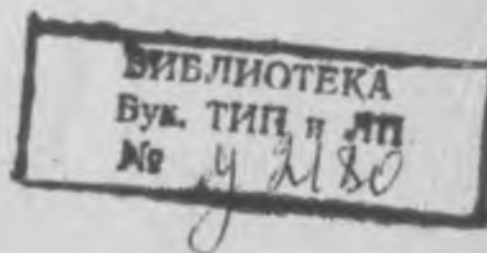
547
10-54

Р. Ю. ЮНУСОВ

ОРГАНИК КИМЁ

*Ўзбекистон Республикаси Олий
ва ўрта махсус таълим вазирлиги
олий ўқув юртларининг
мутахассислиги кимёгар бўлмаган
талабалари учун ўқув қўлланма
сифатида тавсия этган*

444a



ТОШКЕНТ — «ЎЗБЕКИСТОН» — 1995

ОРГАНИК КИМЁ ФАНИ ВА ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ ЎЗИГА ХОС ХУСУСИЯТЛАРИ

Органик кимёнинг мушакил фан сифатида вужудга келишига ва ўрганилишига бир неча сабаблар бор.

Биринчидан, органик моддалар анорганик моддаларга қараганда кўп. Ҳозирга қадар анорганик моддаларнинг сони 650 мингга яқин бўлса, органик моддаларнинг сони 5 миллиондан ортиқдир. Ҳар йили урта ҳисобда 2000 дан ортиқ янги кимёвий бирикмалар синтез қилинмоқда.

Иккинчидан, органик кимё фанида ўрганиладиган моддалар усимлик ва ҳайвон организмда содир бўладиган ҳаётини жараёнининг асосини ташкил қилади.

Учинчидан, органик моддаларнинг реакцияга киришиш хусусиятлари анорганик моддаларнинг реакцияга киришиш хусусиятидан фарқ қилади.

Туртинчидан, органик моддаларнинг таркиби анорганик моддаларнинг таркибига қараганда анча мураккабдир.

1. Органик моддалар таркибидаги углероднинг ҳоссаи унинг Д. И. Менделеев даврий жадвалидаги тутган ўрнига боғлиқ бўлиб, бу ковалент боғларнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Углерод атомлари ўзаро ковалент боғлар орқали бирикиб ҳар хил қўрилишдаги (чизикли, тармоқланган ва ёпиқ ҳалқали) углерод занжирларини ҳосил қилиш хусусиятига эга. Бундай хусусият бошқа баъзи элементларда ҳам бор, лекин улар ўзаро бирикканда узун занжир ҳосил қила олмайдилар. Масалан, уч атом кўслород, тўрт атом азот ва олти атом кремний ўзаро бирикиб кўсқа занжирли бирикмаларни ҳосил қилиши мумкин. Ҳозирги вақтда углерод атомларидан шундай юқори молекуляр моддалар олиганки, уларда минглаб углерод атомлари ўзаро бириккандир.

2. Органик моддалар ёнади (баъзи органик моддаларгина, масалан, тетрахлоруглерод ва шу қабилар бундан мустасно), кўпчилик анорганик моддалар эса ёнмайди.

3. Кўпчилик органик моддалар ташқи таъсир, масалан, киздириш ёки минерал кўслоталар таъсири натижасида ўзгаради ва парчаланати. Органик моддаларнинг кўпчилиги 500°C гача ҳароратда суюқланади, анорганик моддалар эса жуда юқори ҳароратда суюқланади.

4. Органик бирикмалар кўпчилик анорганик бирикмалардан ионларга диссоциланмаслиги билан фарқланади, чунки уларни ташкил этган атомлар ўзаро ковалент боғланган бўлади.

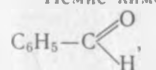
5. Органик бирикмаларнинг атомлари ўзаро ковалент боғланганлиги туфайли реакция секин боради ва олиниши керак бўлган модда оз миқдорда ҳосил бўлади. Анорганик бирикмаларда, одатда реакция тез боради ва қўтилган моддалар тўлиқ ҳосил бўлади.

6. Органик бирикмаларда изомерия ҳодисаси мавжуд. Таркиби ва молекуляр оғирлиги бир хил бўлиб, физик ва кимёвий хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқ қиладиган моддалар *изомер моддалар*, яъни «изомерлар» дейилади (изомерия ҳодисаси XIX асрнинг биринчи чорагидан бери маълум). Бу ҳодисанинг сабабларини дастлаб улуғ рус олими А. М. Бутлеров аниқлаган.

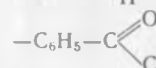
А. М. БУТЛЕРОВНИНГ КИМЁВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

XIX асрнинг бошлари минглаб органик моддаларнинг кашф этилиши ва синтез қилиниши даври бўлди. Аммо моддалардаги кимёвий ўзгаришларни ва қонуниятларни асослаб берувчи назариянинг йўқлиги органик кимёнинг янада ривожланишига тўсқинлик қилди.

Немис кимёгари Ю. Либих бодом мағзидан бензой альдегид —



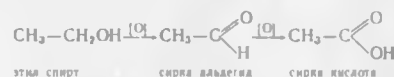
бензой кўслота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ дан бензоил хлорид



олишга муваффақ бўлди ва уларнинг таркибида

ўзгармайдиган $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}$ группанинг борлигини аниқлади.

Кўпчилик кимёгарлар органик моддалар реакцияга киришиш жараёнида бошқа моддаларга айланишида, уларнинг молекулаларидаги маълум бир атомлар группаларининг ўзгармаслигини кузатдилар. Масалан,



реакцияда « CH_3 » группа ўзгармай қолади. Бундай атомлар группаси «радикаллар» дейилиб, органик моддалар радикаллардан ташкил топган деган фикр пайдо бўлди. Шу туфайли, ўз қўзатишларига асосланган ҳолда 1815 йилда Л. Гей-Люссак, 1823 йилда Ф. Вёлер ва 1832 йилда Ю. Либих органик моддаларни бир системага қўлиш мақсадида «радикаллар назариясини» илгари сурдилар. Бу назарияга қўра радикаллар органик моддаларда атом вазифасини бажариб, ҳеч қандай кимёвий ўзгаришларга учрамайди. Ўша вақтда органик бирикмаларнинг радикалларга қараб группаларга ажрати-лиши кимёнинг бир оз бўлсада ривожланишига йўл очиб берди.

Аммо радикаллар назарияси узоққа бормади, чунки унинг тараф-

дорлари радикаллари молекуларнинг тузилишидаги тутган ўрнини исботлай олмадилар, кейинчалик радикаллардаги водород атомларининг реакцияга киришиши мумкинлиги исботлангандан сунг, бу назария ўз кучини йўқотди.

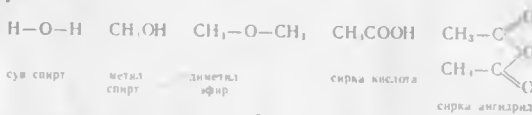
Органик кимёнинг ривожланиши билан 1840—1854 йилларда радикаллар назариясининг ўрнига типлар назарияси вужудга келди. Бу назариянинг тарафдорлари Ж. Дюма, Ш. Жерар, А. Кекуле ва бошқалар органик моддаларнинг тузилишини тажриба йўли билан аниқлаб бўлмади, уларни фақат молекулаларнинг реакция натижа-сида ўзгарадиган қисмига қараб типларга бўлиш мумкин, — деган фикрни илгари сурдилар. Типлар назариясига кўра органик моддаларнинг тузилиши ва хоссалари аноганик бирикмаларникига ўхшаш бўлиб, улардаги фақат бир ёки бир неча водород атомининг ўрнига радикалларнинг алмашилиши натижасида янги органик моддалар ҳосил бўлади.

Шунга кўра, органик бирикмалар қуйидаги бешта типга: водород, сув, водород хлорид, аммиак ва метан типига бўлинади:

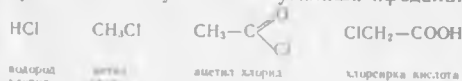
1) водород тип — бунда водород молекуласидаги бир ёки икки водород атомининг ўрнига радикаллар алмашган бўлади:



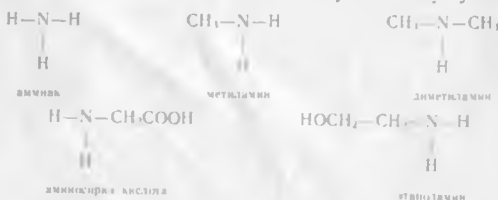
2) сув тип — сув молекуласидаги битта ёки иккала водород атоми ўрнига ҳар хил радикалларнинг алмашилиши туфайли спирт, эфир, кислота, кислота ангидриди ва бошқа кислотадорли бирикмалар ҳосил бўлади:



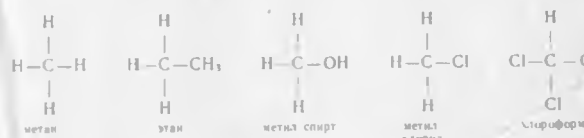
3) водород хлорид тип — бу тип оркали галогенли органик бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ва тузилиши ифодаланади:



4) аммиак тип — бу тип оркали (—) аминлар, аминокислоталар ва бошқа бирикмалар системага солинган, тузилиши тушунтирилган:



5) метан тип — бу типни 1858 йили немис кимёгари Кекуле таклиф қилган бўлиб, у метаннинг водород атомлари ўрнига атомлар группасининг алмашилишидан углеводородлар, спиртлар, галогенли ва бошқа бирикмаларнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:



Типлар назарияси органик кимёнинг ривожланишига анча ҳисса қўшди. Аммо молекуласида ҳар хил атомлар группаси бор юқори молекуляр органик бирикмаларнинг тузилишини типлар назарияси асосида тушунтириш ўша даврда анча қийин бўлиб қолди.

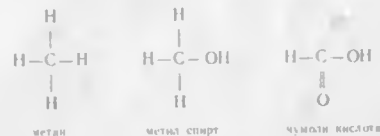
XIX асрнинг 60-йилларига келиб молекуляр оғирликни аниқлашда атом оғирлигининг ишлатилиши, атомларнинг молекулада ўзаро боғланган ҳолда бўлишининг аниқланиши айниса, шотланд кимёгари А. Купер ва немис кимёгари А. Кекуленинг органик бирикмаларда углерод элементининг доимо тўрт валентли бўлишини кашф этганликлари янги назариянинг яратилишига замин тайёрлади.

Органик кимёда тўпланган маълумотларга ва ўзининг бо тажрибасига асосланган ҳолда рус кимёгари А. М. Бутлеро 1861 йилда органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиши назариясини яратди. Бу назария атом ва молекулалар моддаларнинг аниқ мавжуд бўлган қисмидир, атомлар молекулада маълум тартибда бириккан в уларнинг бирикиши тартибини кимёвий усуллар ёрдамида исботлаш мумкин, — деган хулосага асосланади.

Назариянинг асосий ғояси қуйидагилардан иборат: «Муракка моддаларнинг кимёвий табиати шу модда таркибига кирувчи одди қисмларнинг табиати ва кимёвий тузилиши билан белгиланади».

А. М. Бутлеров моддаларнинг хусусиятларини ўрганиш билан уларнинг тузилишини аниқлаш ва айниса, модданинг тузилишига қараб хоссаларини айтиб бериш мумкинлигини исботлади.

1823 йилда немис кимёгари Ю. Либих томонидан аниқланган органик моддаларда изомерия ҳолисасининг сабабларини Бутлеровнинг назарияси тўғри тушунтириб берди. А. М. Бутлеро молекуларнинг кимёвий хоссалари молекуладаги атомларнинг жойла-шишига боғлиқ эканлигини исботлади. Масалан:



Метан ва метил спиртида тўрттадан водород бор, аммо метил спиртидаги гидроксил группанинг водороди қолган водородларга нисбатан реакцияга тез киришади. Метил спиртидаги гидроксил группанинг водороди ҳумоли кислотдаги гидроксил группа водородидан фарқ қилади. Масалан, бу иккала моддага ишқор таъсир эттирилса, фақат ҳумоли кислотанинг гидроксил группаси водороди реакцияга киришади. Бунга сабаб шуки, ҳумоли кислотада гидроксил группа карбонил группа $\text{C}=\text{O}$ билан боғланган ва у молекулага кислота хоссаларини беради.

Юқорида айтилганларга асосланиб, А. М. Бутлеровнинг кимёвий тузилиш назариясининг асосий қоидаларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

1) Органик модданинг молекулалари ҳақиқий мавжуд материянинг заррачаси бўлиб, аниқ кимёвий тузилишга эга, яъни молекулаларни ташкил қилувчи атомлар бир-бири билан маълум изчилликда боғланиб, доимо бир-бирига таъсир қилиб туради.

2) Моддаларнинг физик ва кимёвий хоссалари молекулаларнинг таркиби ҳамда уларнинг тузилишига боғлиқ. Молекуласининг таркиби, молекуляр оғирлиги бир хил бўлиб, аммо кимёвий тузилиши ва хоссалари ҳар хил бўлган моддалар «изомерлар» дейилади.

3) Кимёвий тузилиш — молекуладаги атомларнинг бириктиш тартибидир. Ҳар бир молекула ўзига хос ягона кимёвий тузилишга эга.

4) Органик моддаларнинг кимёвий тузилиши уларнинг хоссаларини ўрганиш ва классик кимёвий реакциялар орқали аниқ тузилишга эга бўлган моддаларни ҳосил қилиш орқали аниқланади. Молекуласининг тузилиши шу молекулаи синтез қилиш йўли билан исботланади.

5) Органик моддаларда углерод элементи доимо тўрт валентли бўлиб, бошқа элементлар билан бириктишдан ташқари, ўзаро ҳам бириктиб тўғри, тармоқланган ва ҳалқасимон занжирлар ҳосил қила олади.

А. М. Бутлеровнинг моддаларнинг кимёвий тузилиши назарияси органик кимё фанининг ривожланишига катта ҳисса қўшди.

А. М. Бутлеров жуда кўп янги моддаларни синтез қилиб олишга муяссар бўлди. А. М. Бутлеров назариясининг ривожланишида ва бойишида Бутлеровнинг шогирдлари ва издошларидан В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Арбузов ва бошқалар ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшдилар.

Машҳур рус олими Н. Н. Зинин нитробензолдан анилинни синтез қилиб олди. Академик А. Е. Фаворский ацетилен ва аллен углеводородларни изомеризацияга учратиб, шу типдаги бошқа углеводородларни олиш мумкин эканлигини кўрсатди.

Академик Н. Д. Зелинский каталитик органик синтезнинг асосчиси бўлди.

Академик А. Н. Несмеянов органик кимёда элемент-органик бирикмаларнинг синтезини, уларнинг кимёвий хоссалари ҳамда кимёвий тузилишини ўрганди.

Академик Н. Н. Семёнов шогирдлари билан тўйинган углеводородларга галогенларни таъсир эттириш билан реакция механизм радикал-занжирли ҳолатда давом этишини, бу жараён орқали эс оксидланиш, полимерланиш ва бошқа реакцияларнинг механизмини тушунтиришга муваффақ бўлди.

Рус ва ўзбек олимлари тирик табиатда учрайдиган органик бирикмаларни — аминокислоталар (В. М. Родионов, В. В. Феофилагов), пептид ва оксиллар (Е. Д. Коверзёва, М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников), нуклеин кислоталар (А. Н. Белозерский, И. К. Кок, А. А. Баев, Д. Г. Кнорре), углеводлар (П. П. Шаригин, Н. И. Никитин, М. И. Ушаков, А. Е. Фаворский, З. А. Роговин, В. А. Каргин, Н. К. Кочетков, Х. У. Усмонов, О. С. Содикова, К. С. Аҳмедов), стероидлар ва бошқаларни ўрганиш билан жаҳон фани хазинасига ўзларининг салмоқли ҳиссаларини қўшдилар.

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ ТАРКИБИНИ АНИҚЛАШ

Органик моддалар асосан углерод, водород, кислород ва азотдан ташкил топган бўлади.

Булардан ташқари уларда олтингугурт, фосфор ва галогенлар ҳам учраши мумкин. Бу элементларни аниқлаш учун мавжуд органик моддалар сувда эрувчан ҳолатга ўтказилади, сўнгра уларга х бўлган сифат ва микдорий анализ реакциялари олиб борилади.

Сифат анализда тоза органик моддаларнинг таркибидаги элементлар (C, H, O, N, S, Cl) ва бошқалар) аорганик бирикмалар ўтказилади ва уларнинг мавжудлиги аналитик кимё усуллари ёрдамида аниқланади.

Сифат анализ орқали топилган органик бирикмалар таркибида элементларнинг грамм ёки фоиз микдорини аниқлаш «микдор анализ» деб аталади. Элементларни аниқлашда икки хил анализ усулидан фойдаланилади: макроанализ — бунда анализ учун 0,1–0,5 г модда ва микроанализ — анализ учун 0,001–0,005 г модда сарфланади. Элементларнинг микдорий анализда сифат анализига каби реакциялардан фойдаланилади.

Углерод ва водородни аниқлаш. Бу элементларни микдорини аниқлаш усулини биринчи бўлиб немис кимёгари Ю. Л. Бих таклиф қилган. Тарозида тортиб олинган номаълум бирикма (II)-оксид билан аралаштирилиб, махсус шиша найчада қиздилади. Ажралиб чиқадиган сув ва карбонат ангидрид оғирлиги маълум ютгичлар — кальций хлорид ва уювчи кальцийнинг концентратланган эритмаларидан ўтказилади. Сўнгра кальций хлорид ва уювчи кальций қайтадан тарозида тортилади ва кейинги оғирлигидан олди оғирлиги айрилади. Айрима сув ва карбонат ангидридининг оғирлиги ташкил этади. Шундан сўнг углерод ва водороднинг фоиз микдорини аниқланади. Масалан, 4,3 мг модда ёндирилганда, 10,2 CO_2 ва 1,5 мг H_2O ҳосил бўлади дейлик:

1. Хосил бўлган CO_2 таркибидаги «С» нинг мг ва фоиз миқдорини аниқлаймиз. CO_2 молекуляр оғирлиги 44 га тенг бўлса «С» ники 12 га тенг бўлади.

а) «С» нинг мг миқдорини қуйидаги муносабат оркали аниқлаймиз:

$$\frac{44 - 12}{10,2 - X} \quad X = \frac{10,2 \cdot 12}{44} = 2,8 \text{ мг «С»}$$

б) «С» нинг фоиз миқдорини аниқлаш учун берилган номаълум модданинг миқдорини (4,3 мг) 100 % деб олсак, «С» нинг аниқланган 2,8 мг нинг % миқдорини қуйидаги муносабатдан топамиз:

$$\frac{4,3 - 100\%}{2,8 - Y\%} \quad Y\% = \frac{2,8 \cdot 100}{4,3} = 65\% \text{ «С» бор.}$$

2. 4,3 мг модданинг ёнишидан 1,5 мг H_2O хосил бўлган. Шу 1,5 мг H_2O таркибидаги «Н» нинг мг ва фоиз миқдорини аниқлаш керак.

а) H_2O таркибидаги «Н» нинг мг миқдорини аниқлаш:

$$\frac{18 - 1}{1,5 - 1} \quad X = \frac{1,5 \cdot 18}{18} = 0,08 \text{ мг}$$

б) H_2O таркибидаги «Н» нинг фоиз миқдорини аниқлаш:

$$\frac{4,3 - 100}{0,08 - X} \quad X = \frac{100 \cdot 0,08}{4,3} = \frac{0,8}{4,3} = 0,85\% \text{ «Н» ни}$$

ташқил қилади.

Азотни аниқлаш. Азот миқдорини микроаналитик аниқлашда Дюма-Кьелдаль усулидан фойдаланилади. Дюма усулида органик бирикмалар карбонат ангидрид тулдирилган найда мис (II)-оксиди билан аралаштириб туриб қиздирилади. Хосил бўлган CO_2 , H_2O ва N_2 ишқор эритмаси оркали ўтказилиб, махсус асбоб даражаланган азотометрга юборилади. Азотометрдаги ишқор ўзига CO_2 ни ютади. Эркин ҳолдаги азот эса ишқор устига, азотометрнинг даражаланган қисмига йиғилади ва ундаги йиғилган азотнинг ҳажми аниқланади. Бу ҳажм нормал шароитдаги ҳажмга айлантирилгандан кейин моддадаги азотнинг фоиз миқдори ҳисоблаб топилади.

Кьелдаль усулида органик бирикма концентранган сульфат кислота таъсирида ва катализатор иштирокида парчаланadi. Бирикма парчаланиши туфайли ундаги азот аммоний сульфатга айланади. Хосил бўлган аммоний сульфатга ишқор таъсир эттирилса эркин ҳолда аммиак ажралиб чиқади. Соф ҳолда ажралаётган аммиак концентрацияси маълум бўлган (HCl ёки H_2SO_4) кислота билан титрланади ва у оркали азотнинг фоиз миқдори аниқланади.

Кислородни аниқлаш. Органик бирикма С, Н ва О элементларидан ташқил топган бўлса, анализда топилган углерод билан водороднинг мг фоизлари йиғиндиси 100 фоиздан айрилади ва кислороднинг фоиз миқдори аниқланади. Масалан: углерод 69,5 % ва водород 7,5 % бўлса, у ҳолда моддада $69,5\% + 7,5\% = 77\%$ (С ва Н) $100\% - 77\% = 23\%$ кислород бўлади.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТАСНИФИ

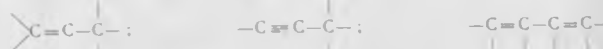
Органик бирикмалар жуда кўп ва хилма-хилдир. Бу эса уларни тузилишларига қараб синфларга бўлиб ўрганишни талаб этади. Шунинг учун органик бирикмалар углерод атомларининг молекулада жойлашишига ёки уларнинг хосил қилган скелетларига қараб учта асосий синфга бўлинади.

1. **АЦИКЛИК БИРИКМАЛАР.** Алифатик ёки ёғ катори бирикмалари. Бу синфга углерод атомларидан ташқил топган тўғри (чизикли) ёки тармоқланган занжирли бирикмалар қиради:



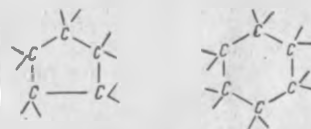
Ациклик бирикмалар туйинган ва туйинмаган бирикмаларга бўлинади.

Туйинмаган бирикмаларда углерод атомлари ўзаро қуш ва уч боғлар оркали бириккан бўлади:

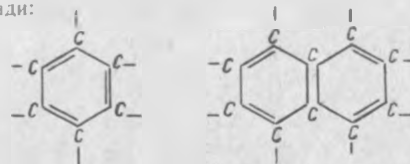


2. **КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР.** Бу синфга углерод атомларидан ташқил топган халқа шаклидаги занжирли бирикмалар қиради. Улар иккига бўлинади.

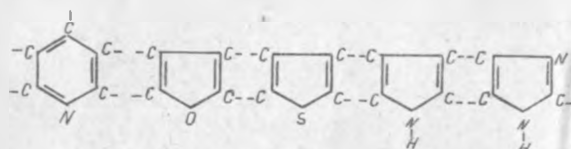
а. **Алициклик бирикмалар:**



б. **Ароматик бирикмалар.** Таркибида C_6H_6 группа — бензол халқаси бўлади:



в. Гетероциклик бирикмалар. Бу синфга циклида углеводдан бошқа элемент (кислород, азот, олтингурут ва бошқалар) атомлари ҳам бўладиган ҳалқасимон (циклик) бирикмалар киради:



Органик бирикмаларнинг кимёвий хусусиятлари уларнинг таркибига кирувчи атомлардан ташкил топган группаларнинг хусусиятларига ҳам боғлиқ. Молекулардаги бу группалар «функционал группалар» деб аталади.

Юқоридаги учта асосий синф бирикмаларининг битта ёки бир нечта водород атомининг тегишли функционал группага алмашилиши натижасида, бу бирикмаларнинг ҳосилалари — янги синф бирикмалари олинади. Масалан, галондлар (F, Cl, Br, J) га ўрин алмашилишидан галонд бирикмалар, гидроксил ($-\text{OH}$) группага алмашиганида спиртлар, карбонил ($>\text{C}=\text{O}$) га алмашиганида альдегид ва кетонлар, карбоксил ($-\text{COOH}$) га кислоталар, амина ($-\text{NH}_2$) группада аминлар, нитро ($-\text{NO}_2$) группада нитро бирикмалар, молекулада ҳам гидроксил, ҳам карбоксил группалар бўлса аминокислоталар, амина ва карбоксил группалар бўлса аминокислоталар, молекуласидаги иккита углеводород радикали кислород орқали бириккан моддалар оддий эфирлар, олтингурутли органик бирикмалар тиоспиртлар (меркаптанлар), металл атомлари тўғридан-тўғри углевод атоми билан боғланган бирикмалар элемент-органик моддалар бўлади.

Шундай қилиб, органик моддаларнинг келиб чиқишини аниқлашда уларнинг классификациясини ўрганиш катта аҳамиятга эга.

1 Б О Б

КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ НАЗАРИЯСИ

Кимёвий боғланишнинг табиати ва унинг ҳосил бўлиш механизми атом тузилиши ва квант механикаси билан узвий боғлиқдир.

1900 йилда Макс Планк квантлар назариясини яратди. 1924 йилда француз олими Лу-Де-Бройль электрон тўлқин хусусиятига эга, деган фикрни айтди, у заррачанинг массасини унинг тўлқин хоссалари билан боғлайдиган тенгламани топди. Электроннинг тўлқин хоссаи тажрибада исботланди.

1927 йилда В. Гейзенберг аниқсизлик муносабатини яратди. Аниқсизлик муносабатларига қўра, электроннинг тезлигини ва фазодаги координаталарини бир вақтнинг ўзида аниқлаб бўлмайди, балки унинг атомнинг у ёки бу ерида бўлиш эҳтимоллиги тўғрисида фикр юритиш мумкин.

1926 йилда Э. Шредингер электроннинг тўлқин ва заррача хусусиятини ўзаро боғловчи тенгламани тавсия қилди. Бу тенглама Э. Шредингернинг тўлқин тенгламаси дейилади, чунки худди шундай тенглама ёруғлик ва товуш тўлқинлари учун ҳам явжуддир. Э. Шредингер тенгламасига қўра электроннинг атомдаги ҳолати вақт t / ва координаталар x, y, z / функцияси бўлган Ψ /пси/ функция билан аниқланади, яъни $\Psi /x, y, z, t/$.

Шредингер тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \frac{m v^2}{\hbar^2} (E - v) \Psi = 0. \quad (1)$$

Бунда: $\hbar$ — планк доимийси, m — электроннинг массаси,

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — тўлқин функцияси (Ψ) нинг координаталар (x, y, z) бўйича олинган иккиламчи ҳосилаларининг йиғиндиси, E —

электроннинг тўла энергияси, $v = \frac{e^2}{r}$ — электроннинг потенциал энергияси.

Тўлқин тенглама (1) нинг ечимлари Ψ тўлқин функциялардир. Э. Шредингернинг тўлқин тенгламасининг ечимлари электроннинг тўлқин энергияси E га боғлиқ. (1) тенгламанинг ечимлари бўлган $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ функцияларга энергиянинг $E_1, E_2, E_3, \dots$ қийматлари мувофиқ келади.

Тенглама E нинг исталган қийматларида ечимга эга бўла олмайди. Бошқача айтганда, тўлқин тенглама энергиянинг фақат муайян қийматларидагина ечимга эга.

Тўлқин тенгламанинг ечимлари Ψ тўлқин функциялар маълум бўлса, электрон бўлиши мумкин бўлган соҳанинг шаклини график тарзда ифодалаш мумкин. Бунинг учун Шредингер тенгламасидан фойдаланиб, координаталар (x, y, z) нинг турли қийматлари учун эҳтимоллик (Ψ^2) нинг турли қийматлари ҳисоблаб топилади ва шунга асосланиб, электрон кўп бўладиган соҳа (контур)нинг шакли аниқланади.

Ана шундай йўл билан баъзи электронларнинг бўлиш эҳтимоллиги бўлган соҳанинг шар шаклида эканлиги аниқланади. Бундай электронлар s — электронлар деб аталади. Бошқа электронлар учун эса бу соҳа гантелсимон (саккиз рақамга ўхшаш) эканлиги топилади ва бу электронлар p — электронлар деб аталади. Учинчи хил электронлар бўладиган соҳа бир-бирига перпендикуляр ҳолатда жойлашган гантелга ўхшайди. Булар d — электронлар дейилади. Яна шу нарса аниқландики, s — электронлар бўладиган соҳада эҳтимоллик (соҳа марказида ядро бор деб ҳисоблаш зарур) ядродан ҳамма йуналишда бир хилда камайиб боради, бошқача айтганда, бу соҳа сферик симметрияга эга. s, p, d — электронларнинг бўлиши мумкин бўлган соҳа s, p, d — электронлар булутининг шакли деб аталади (1-расм).

Хар қайси Ψ функцияга шакли турлича бўлган (шарсимон, гантелсимон ва ҳоказо) заряд булути тўғри келади. Бу баъзан «чегара сирти» деб ата-

лади. (Биз «заряд булути» ва «чегара сирти»ни юқорида «электрон бўлиши мумкин бўлган соҳанинг шакли» деб тушунтирдик).

Чегара сирт ичида заряднинг 90—95 % и жойлашган. (Эҳтимоллик билан айтганда, электрон жами вақтнинг 90—95 % и мобайнида чегара сиртнинг ичида бўлади, вақтнинг қолган 5 % ида эса у атомнинг исталган жойида бўлиши мумкин.)

Чегара сирт, заряд булути ва электроннинг бўлиши мумкин бўлган соҳанинг шакли тушунчалари бир хил маънога эга. Баъзан улар «орбитал» деб аталади. s — электронлар заряди, булути ва s — орбитал сузлари бир-бирига эквивалентдир.

«Электрон булут» тушунчаси кимёвий боғланиш, унинг келиб чиқиш сабаблари ва ҳосил бўлиш механизмини изоҳлаб беришда катта аҳамиятга эга. Масалан, кўп атомли молекулаларда атомларнинг фазода жойлашиши (стереокимёси), асосан электрон булутларнинг шаклига боғлиқ.

КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШЛАР ВА УЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

Кимёвий боғланиш назарияси кимёнинг энг муҳим қисмларидан биридир. Кимёвий боғланиш назарияси атомларнинг бир-бири билан бириктирилиши: уларнинг ҳар қандай нисбатларда бирикавермаслигини (масалан, водород молекуласи H_2 ёки H_4 тузилишга эга эмас, балки фақат H_2 кўринишда мавжудлигини), барча атомларнинг бир-бири билан бирикавермаслик сабабларини батафсил тушунтириб беради.

Айтайлик, иккита водород атоми бирикиб, молекула ҳосил қилади, лекин иккита гелий атомидан молекула ҳосил бўлмайди.

Кимёвий боғланиш тўғрисидаги дастлабки илмий назарияни ўтган асрнинг бошларида Я. Берцелиус яратган. Я. Берцелиус яратган назарияга кўра, баъзи атомларда ортиқча мусбат, баъзиларида эса манфий зарядлар бўлади. Ана шу қарама-карши зарядларнинг электростатик тортишувидан молекула ҳосил бўлади. Кислота, туз ва асос эритмаларининг электр токини ўтказиши, уларнинг эритмаларида қарама-карши ионларнинг мавжудлиги ҳақидаги фикрлар уша пайтда электролиз ҳодисаси туфайли маълум эди.

Лекин кислород, азот ва водород газларининг кашф этилиши, ҳамда уларнинг молекулалари икки атомдан (O_2, N_2, H_2) ташкил топганлиги аниқлангандан кейин Берцелиус назариясидаги камчиликлар сезилиб қолди. Ҳақиқатдан ҳам бу назарияга биноан, масалан, кислород молекуласининг ҳосил бўлишида кислороднинг бир атоми мусбат, иккинчи атоми эса манфий зарядланган бўлиши лозим. Аслида бундай бўлиши мумкин эмас.

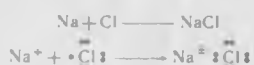
Атомларнинг мураккаб тузилганлиги аниқлангандан кейингина кимёвий боғланиш тўғриси мукаммал назариялар яратиш мумкин бўлди. Бундай назарияни Коссель ва Льюис (1916 йил) деярли бир вақтда яратдилар. Уларнинг фикрича атомлар кимёвий боғланиш ҳосил қилишда сиртки электрон каватларини барқарор дублет ёки

октет ҳолатига келтиришга интилади. Буни қандай амалга ошишини тушунтиришга келганда, Коссель ва Льюис назарияларидаги фарк кўринади.

Коссель назариясига кўра, элементлар барқарор октет ҳосил қилиш учун электрон қабул қилади ёки электрон чиқаради, натижада, зарядли заррачалар — *ионлар* ҳосил бўлади.

Электрон чиқарган атом мусбат, қабул қилгани эса манфий *ионга* айланади. Карама-қарши зарядлар — *ионларнинг* электростатик тортишиши туфайли молекула вужудга келади.

Масалан:

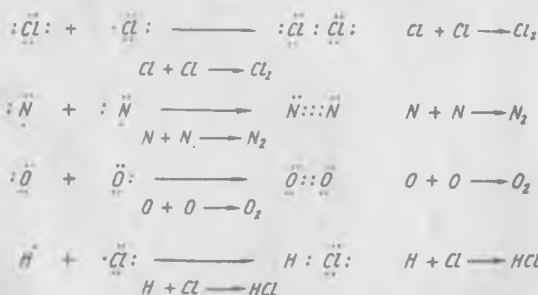


Атомлар ўртасидаги бундай боғланиш «*ион*» ёки «*электровалент*» боғланиш, баъзан «*гетерополяр*» боғланиш деб аталади. Нима сабабдан бир хил атомлар ўртасида боғланиш юзага келади, деган саволга Коссель назарияси жавоб бера олмайди. Масалан: Cl_2 , H_2 , O_2 , F_2 .

Льюис назариясига кўра, валент электронларнинг умумлашуви натижасида барқарор электрон қават ҳосил бўлади. Масалан, водород атомларидан водород молекуласининг ҳосил бўлишида ҳар бир атом битта электронини «ўртага» қўяди:



Ҳосил бўлган электрон жуфт ҳар иккала атом учун умумийдир. Бошқача айтганда, ҳар иккала атомнинг электрон қаватида иккитадан электрон мавжуд, яъни гелий атоминики сингари барқарор дублет ёки октет қават ҳосил бўлади. Мисоллар:



Бу тип боғланишлар *атом* ёки *ковалент*, гоҳо *гомеополяр* боғланиш дейилади. Демак, Льюис назариясига кўра боғланишнинг ҳосил бўлиши учун электронлар жуфти зарур экан. Бунда иккита электрон умумий орбиталда бўлади. Паули принципига мувофиқ уларнинг спинлари қарама-қарши бўлиши керак.

КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ

Ковалент боғланиш энергияси, узунлиги, кутбилиги, кутбланувчанлиги ва фазодаги йўналиши каби катор тушунчалар ковалент боғланишнинг тавсифлашда жуда муҳимдир.

Боғ энергияси унинг мустаҳкамлигини билдиради. Кимёвий боғланиш ҳосил бўлганида энергия ажралиб чиқади, яъни энергия қамаяди. Кимёвий боғланиш ҳосил бўлаётганда қанча энергия ажралса, шу боғни ўзиш учун шунча энергия сарфлаш керак бўлади.

Боғланиш энергияси деганда шу боғни ўзиш учун зарур бўлган энергия тушунилади. Бу энергия одатда *ккал/моль* ёки *кЖ/моль* билан ўлчанади. Масалан: водород молекуласининг диссоцилланиш энергияси 436 кЖ/моль , бу энергия $\text{H}-\text{H}$ боғининг энергиясидир. Бундай энергия фтор учун 153 кЖ/моль га тенг.

Демак, $\text{H}-\text{H}$ ва $\text{F}-\text{F}$ боғларни ўзиш учун керакли энергия $436 + 153 = 589 \text{ кЖ/моль}$. $\text{H}-\text{F}$ боғини ҳосил қилишда 563 кЖ/моль энергия ажралади, яъни $\text{H}-\text{F}$ боғини ўзиш учун шунча энергия сарфланади. $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{H}-\text{F}$ ва асосан, боғ энергияси $2 \cdot 563 = 1126 \text{ кЖ/моль}$ га тенг.

Маълумки, H_2 ва F_2 ўзаро боғ ҳосил қилишлари учун, аввало $\text{H}-\text{H}$ ва $\text{F}-\text{F}$ боғлар ўзилиши лозим. Бунинг учун 589 кЖ/моль ($436 + 153$) энергия сарфланишини юқорида кўрдик.

Шундай қилиб, 2HF молекуласининг ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган 1126 кЖ/моль энергиянинг 589 кЖ/моль и $\text{H}-\text{H} = 2\text{H}$ ва $\text{F}-\text{F} = 2\text{F}$ реакциялар учун сарфланади, қолгани эса ажралиб чиқади. Қўриб турибдики, $\text{H}-\text{F}$ молекуласи (ҳосил бўлиш энергияси 563 кЖ/моль) $\text{H}-\text{H}$ га (436 кЖ/моль) ва $\text{F}-\text{F}$ га (153 кЖ/моль) нисбатан барқарордир.

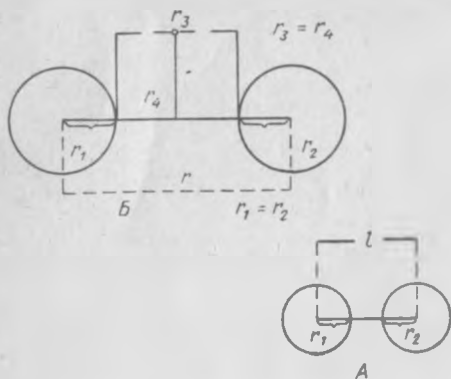
Агар молекулада бир хил боғлардан бир нечта бўлса, боғ энергиясини топиш учун молекуланинг ҳосил бўлиш (ёки диссоцилланиш) энергиясини боғлар сонига бўлинади. Масалан, H_2O учун диссоцилланиш энергияси 928 кЖ/моль га тенг. У ҳолда

$$E_{\text{OH}} = \frac{928}{2} = 464 \text{ кЖ/моль}$$

Метан молекуласини ҳосил бўлиши учун 1660 кЖ/моль энергия сарфланса, ундаги битта $\text{C}-\text{H}$ оддий боғининг энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин. ($D = 1660 \text{ кЖ/моль}$, $4\text{C}-\text{H}$) $1660:4 = 415$; демак, $\text{C}-\text{H}$ оддий боғининг энергияси 415 кЖ/моль га тенг экан.

Молекуланинг ҳосил бўлишида электроманфийлик бир-бирдан қанчалик фарк қилса, боғ энергияси шунчалик кўп бўлади. Бундан ташқари боғ энергияси бошқа факторлар, масалан, боғ ҳосил қиладиган атомлар билан боғланган ўринбосарларнинг табиатига ҳам боғлиқ. Қўшбоғ (қаррали боғ) энергияси оддий боғ энергиясидан катта, лекин иккита оддий боғ энергиясининг йитиндисидан кичикдир.

Уч боғ энергияси қўшбоғ энергиясидан катта бўлади. Лекин $\text{C}-\text{C}$ атомлари орасидаги қаррали боғлар энергияси $\text{C}-\text{N}$ ва $\text{C}-\text{O}$ атомларидаги шундай боғлар энергиясидан кичикдир.



2-рasm. Атом ковалент радиусининг бог узунлигининг ярмига тенглиги.

Молекулаи хосил килувчи атомларнинг ядролари орасидаги масофа *бог узунлиги* дейилади ва у ангстрем ($\text{\AA}$) ларда ифодаланади (ангстрем — сантиметрнинг юз миллиондан бир улиши $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ см}$ ёки 10 нм). Масалан, иккита бир хил атом молекула хосил килса, боғнинг узунлиги шу атомлар ковалент радиусларининг йиғиндисига тенг булади. Бу радиус атомнинг *ковалент радиуси* дейилади: r — атомнинг ковалент радиуси, l — ядролар орасидаги масофа. Лекин атомлардан молекула хосил булганида атомлар бир-бирига (A^0) дагидек яқинлаша олмайди. Чунки ядролар бир-биридан қочади. Қочиш кучи электрон — ядро тортилиш кучига мувозанатлашганда, ядролар уртасидаги масофа узгармайди.

Демак, ковалент радиус r_1 га эмас, балки $r_1 + r_2$ га тенг, бошқача айтганда, кимёвий боғланиш орқали боғланган атомларнинг ковалент радиуси бог узунлигининг ярмига тенг (2-рasm).

Баъзи молекулаларнинг шакли билан валент бурчаклар уртасидаги муносабат 1-жадвалда акс эттирилган.

Валент бурчаклар спектроскопия усуллари билан аниқланади. Маълумки, ковалент боғланиш иккита (A, B) атом уртасида умумий

1-жадвал

Баъзи молекулаларнинг шакли ва валент бурчаклари орасидаги муносабат

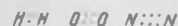
Структура боғлараро бурчак	Чизик- симон 180°	Бурчак- ли $60^\circ - 180^\circ$	Ясси уч- бурчакли 120°	Тетраэдр- рик $109^\circ 28'$	Ясси квадрат 90°	Октаэдр- рик 90°
Мисоллар	$d \xrightarrow{180^\circ} Cl$	$O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} S$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$	$H \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} H$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$

электрон жуфтининг хосил булишидан юзага келади. Хар иккала электрон булут — МО (молекуляр орбитал) га тортилади.

Агар молекула хосил килаётган атомларнинг электроманфийлиги бир-биридан купрок фарк килса, умумий электрон булут ядролар уртасида бир текис таксимланмайди: у электроманфийлиги катта булган атомга томон силжийди.

Натижада молекуланинг бир кисми манфий, иккинчи кисми эса мусбат зарядланади. Бундай боғланиш *кутбли ковалент боғланиш* дейилади (3-рasm).

Структура боғлараро бурчак	Чизик-симон 180°	Бурчакли $60^\circ - 180^\circ$	Ясси учбурчакли 120°	Тетраэдррик $109^\circ 28'$	Ясси квадрат 90°	Октаэдррик 90°
Мисоллар	$d \xrightarrow{180^\circ} Cl$	$O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} S$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$	$H \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} H$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$	$F \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} F$



кутубсиз ковалент боғланиш

кутубли ковалент боғланиш

3-рasm. Кутбли ва кутбсиз ковалент боғланиш.

Атомлари кутбли боғланиш орқали бириккан молекула *кутбланган молекула* дейилади. Молекуланинг кутбланганлик даражасини аниқлаш учун диполь моментидан фойдаланилади. Микдори бир-бирига тенг иккита карама-карши заряддан хосил булган система *диполь система* дейилади. Кутбли молекуладаги ортикча манфий ва мусбат зарядлар микдори тенг булади.

Зарядлар орасидаги масофа l га тенг, дейлик. Зарядлар микдори (a) нинг l га купайтмаси *диполь момент* дейилади. CCl_4 ва CO_2 каби молекулаларнинг диполь моментлари нолга тенг булса ҳам, бу молекулалар кутбланган дейилади.

Гап шундаки, бу молекулалардаги мусбат ва манфий зарядлар симметрик жойлашганлиги учун, улар бир-бирини компенсациялайди.

Ковалент боғланиш учун кутбланувчанлик хосдир. Кутбланувчанлик деганда, молекуладаги мусбат ва манфий зарядларнинг муайян йуналиши буйлаб силжиши тушунилади.

Кутбсиз ковалент боғланган молекула электр майдонига киритилганида, у кутбланиши мумкин. Чунки кутбсиз молекуладаги электронлар электр майдонининг мусбат кутбига, протон (ядро)лар эса манфий кутбига томон харакатланади. Натижада диполь momenti хосил булади.

Ковалент бог кучли кутбланувчан булса, у ион богга айланиши мумкин. Кутбли ковалент боғланишли бирикмаларда молекуланинг атомларга диссоциланиши икки хил йуналишда боради:

$A \vdash B \vdash \dots \vdash A \vdash B \vdash \dots \vdash B$
 гомолиттик парчаланниш гетеролиттик парчаланниш

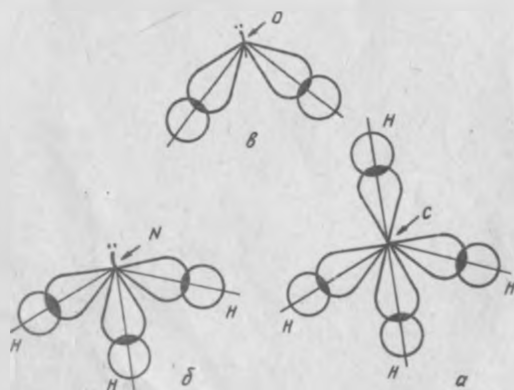
Молекула канча кучли кутбланган бўлса, атомларга шунча гетеролиттик парчаланади.

Молекулаларнинг муайян шаклга эга бўлиши ундаги атомларнинг фазода катъий бир тартибда жойлашганлигини курсатади.

Ковалент боғланишнинг бу хусусияти шу боғланишни вужудга келтирадиган электронлар булути АО (атом орбитал) нинг фазодаги йуналганлигидан келиб чиқади.

Электрон булутлар АОларнинг фазовий йуналишга эга бўлишига ва ковалент боғланишнинг йуналувчанлигига валент боғлар назарияси аниқ жавоб беради. Электрон булутлар АОларнинг фазода муайян жойлашишига шу АОлар ўртасидаги итарилиш кучлари сабабчидир. Сиртки каватдаги валент электронлар ковалент боғланиш ҳосил қилган жуфт ҳамда умумлашмаган электрон жуфтлар бир-бирига нисбатан шундай ҳолатда жойлашишга ҳаракат қиладики, бунда улар ўртасидаги итарилиш кучи жуда кичик бўлади.

Иккинчи даража элементлари (C, N, O) да валент электронлар сони мувофиқ равишда 4, 5, 6 дир. Шундан азот атомида иккита электрон жуфтлашган, лекин умумлашмаган. Кислородда эса иккита умумлашмаган электрон жуфти бор. Бу элементлар ковалент боғланиш ҳосил қилганда 8 электрон (4 жуфт) ли октет (умумлашмаган жуфт билан бирга қўшиб ҳисоблаганда) юзага келади. Тўртта жуфти тетраэдр кўринишида жойлашсагина, улар бир-бири билан кучсиз таъсирлашади. Масалан, метанда C—H боғлар тетраэдр учларига томон йуналган бўлса, NH₃ да учта N—H боғ тетраэдрнинг учига, умумлашмаган жуфт тўртинчи учига йуналади (4-расм).



4-расм. Метан (а), аммиак (б) ва сув (в) молекулаларида туртала электрон жуфтининг фазода узаро жойлашиши (Р — электрон булутларининг ярмиси, яъни гантелининг бир томони) курсатилган.

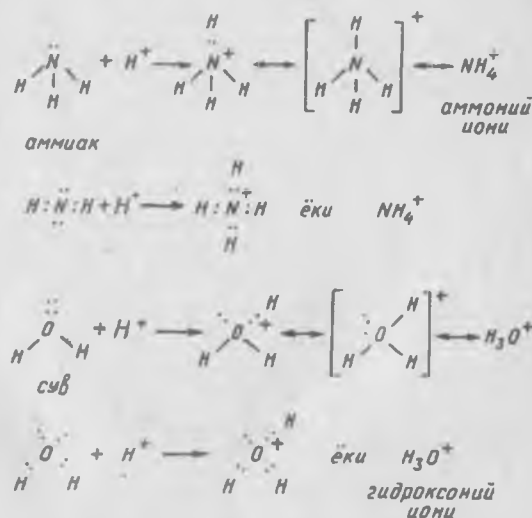
Демак, CH₄, NH₃ ва H₂O молекулаларидаги C—H, N—H, O—H боғлар ўртасидаги валент бурчаклар бир-бирига тенг (109°28') бўлиши лозим, чунки тетраэдрнинг марказида жойлашган атом C, N, O дан унинг учларига томон ўтказилган тўғри чизиклар орасидаги бурчаклар 109°28' ни ташкил этади.

ДОНОР-АКЦЕПТОР БОҒЛАНИШ

Баъзи элемент атомлари (масалан, азот, кислород бирикмаларида) ковалент боғ ҳосил қилувчи умумий жуфт электронлардан ташқари, умумлашмаган электрон жуфтига ҳам эга бўлади. Масалан, NH₃ молекуласидаги азот атомида битта, H₂O молекуласидаги кислород атомида иккита умумлашмаган электрон жуфти бор.

Водород иони (H⁺) электронини йўқотган дейиш мумкин. Агар H⁺ сув ёки аммиак молекуласи билан тўқнашса, улар ўртасида боғланиш ҳосил бўлади, азот ёки кислород умумлашмаган электрон жуфтини H⁺ га беради. Натижада бу жуфт ҳар иккала атом (H ва N) учун тегишли бўлиб қолади.

Боғланишнинг вужудга келиши учун ўзининг умумлашмаган жуфт электронини берадиган атом ёки ион донор (NH₃ молекуласида N), у электрон жуфтни қабул қиладиган атом ёки ион эса акцептор



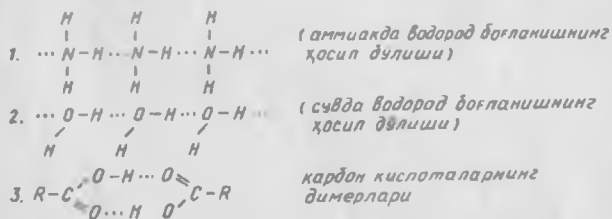
5-расм. Донор-акцептор ёки координацион боғланишда катионнинг ҳосил бўлиши

(H^+ иони) дейилади. Шунинг учун бундай боғланишни *донор-акцептор ёки координацион боғланиш* дейилади.

Азот — донор, яъни электрон жуфтини беради, водород иони акцептор, яъни электрон жуфтини қабул қилади (5-расм). Координацион боғланиш комплекс бирикмаларда кўпроқ учрайди. Донор-акцептор боғланиш кўпинча *семиполяри* боғ деб ҳам аталади. Органик бирикмалар таркибида ўзида умумлашмаган электрон жуфтини тутадиган элементлар N ва O бўлгани учун семиполяри боғни органик бирикмада ҳам кўп учратиш мумкин. Аминлар, аминокислоталар, альдегидлар ва кетонлар шулар жумласидандир.

ВОДОРОД БОҒЛАНИШ

Водород атомининг улчами бошқа атомларникига қараганда анча кичик. Бундан ташқари, у электроманфийлиги юқори бўлган атом (N, O, F) лар билан боғланганда ион ҳолатида бўлиши мумкин. Бу ион бошқа молекула билан учрашганда молекула таркибидаги атомларнинг электрон қаватларига жуда яқинлашиши мумкин, бунга ион улчамининг кичиклиги ёрдам беради. Шундай қилиб, водород катиони H^+ нинг молекуладаги атомларнинг электрон қаватларига тортилиш натижасида улар ўртасида ўзига ҳос боғ вужудга келади (иккита молекула ўртасида). Бундай боғланиш водород боғланиш дейилади. Водород боғланиш нукталар билан кўрсатилади. Агар водород боғланиш иккита бир хил ёки иккита хар хил молекулалар ўртасида вужудга келса, бундай боғланиш молекулалараро *водород боғланиш* дейилади (6-расм).

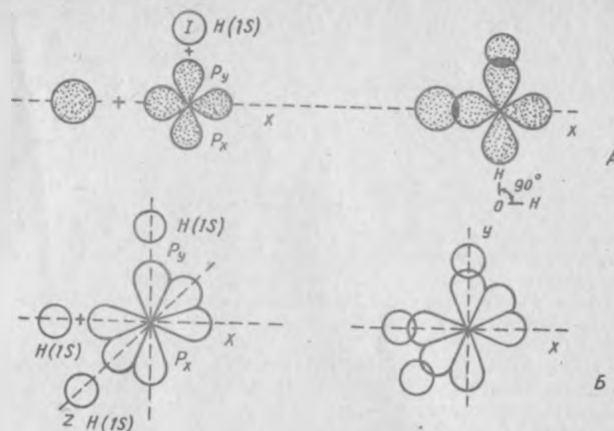


6-расм. Аммиак, сув ва карбон кислоталарда водород боғланишнинг ҳосил бўлиши.

Водород боғланишнинг бу тури оксилларда кўп учрайди. Водород боғланишнинг энергияси ~ 5 ккал/моль га тенг.

ЙУНАЛГАН ВАЛЕНТЛИКЛАР НАЗАРИЯСИ

Маълумки, ковалент боғланиш фазода йуналувчанлик хусусиятига эга. Бу хусусият молекуланинг муайян шаклга эга бўлишига сабабчи эканлигини, боғнинг йуналувчанлиги эса атом орбитал (АО)



7-расм. Сув (А) ва аммиак (В) молекуляр орбиталларининг ҳосил бўлиши.

ларнинг фақат муайян йуналишларидагина жойлана олиши ва бир-бирини қоплай олиши мумкинлигидан келиб чиқади.

Масалан, водород ва кислород АО (атом орбитал) ларидан сув ва азотнинг, водород (АО) ларидан эса аммиак (МО) молекуляр орбиталларнинг ҳосил бўлишини 7-расмда кўрсатилган сув ва аммиак молекуласидаги O—H, N—H боғлар ўртасидаги бурчаклар 90° га тенгдир (7-расм).

ГИБРИДЛАНИШ

Метақ молекуласининг ҳосил бўлишида битта s ва учта p — электронларнинг орбиталлари гибридланади ва тўртта бир хил гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади. Бундай гибридланиш sp^3 гибридланиш дейилади.

Бирикаётган атомларнинг марказларини бирлаштирувчи қизик бўйлаб булутларнинг (орбиталларнинг) бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлган кимёвий боғланиш σ — *боғланиш* дейилади. Маълумки, метан молекуласида тўртта σ — боғланиш бор.

Бирикаётган атомлар узаро биттадан ортик σ — боғланиш ҳосил қила олмайди. Шу сабабли углерод атомлари орасидаги оддий боғланиш σ — боғланиш бўлади.

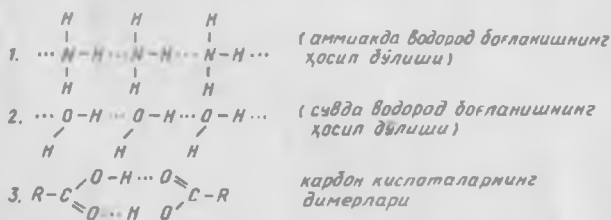
Туйинган углеводородлар молекулаларида σ — боғланишларнинг ҳосил бўлишида доимо гибридланган sp^3 — орбиталлар иштирок этади. Масалан, этан молекуласида еттита σ — боғланиш — битта

(H^+ иони) дейилади. Шунинг учун бундай боғланишни *донор-акцептор ёки координацион боғланиш* дейилади.

Азот — донор, яъни электрон жуфтini беради, водород иони акцептор, яъни электрон жуфтini қабул қилади (5-расм). Координацион боғланиш комплекс бирикмаларда кўпроқ учрайди. Донор-акцептор боғланиш кўпинча *семиполяри* боғ деб ҳам аталади. Органик бирикмалар таркибида ўзида умумлашмаган электрон жуфтini тутадиган элементлар N ва O бўлгани учун семиполяри боғни органик бирикмада ҳам кўп учратиш мумкин. Аминлар, аминокислоталар, альдегидлар ва кетонлар шулар жумласидандир.

ВОДОРОД БОҒЛАНИШ

Водород атомининг улчами бошқа атомларникига қараганда анча кичик. Бундан ташқари, у электроманфийлиги юқори бўлган атом (N, O, F) лар билан боғланганда ион ҳолатида бўлиши мумкин. Бу ион бошқа молекула билан учрашганда молекула таркибидаги атомларнинг электрон қаватларига жуда яқинлашиши мумкин, бунга ион улчамининг кичиклиги ёрдам беради. Шундай қилиб, водород катиони H^+ нинг молекуладаги атомларнинг электрон қаватларига тортилиш натижасида улар ўртасида ўзига ҳос боғ вужудга келади (иккита молекула ўртасида). Бундай боғланиш водород боғланиш дейилади. Водород боғланиш нукталар билан кўрсатилади. Агар водород боғланиш иккита бир хил ёки иккита ҳар хил молекулалар ўртасида вужудга келса, бундай боғланиш молекулалараро *водород боғланиш* дейилади (6-расм).

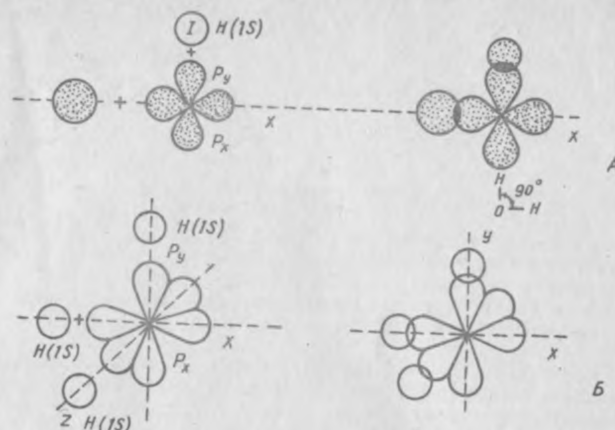


6-расм. Аммиак, сув ва карбон кислоталарда водород боғланишнинг ҳосил бўлиши.

Водород боғланишнинг бу тури оксилларда кўп учрайди. Водород боғланишнинг энергияси ~ 5 ккал/моль га тенг.

ЙУНАЛГАН ВАЛЕНТИКЛАР НАЗАРИЯСИ

Маълумки, ковалент боғланиш фазода йуналувчанлик хусусиятига эга. Бу хусусият молекуланинг муайян шаклга эга бўлишига сабабчи эканлигини, боғнинг йуналувчанлиги эса атом орбитал (АО)



7-расм. Сув (А) ва аммиак (В) молекулларнинг ҳосил бўлиши.

ларнинг фақат муайян йуналишларидагина жойлана олиши ва бир-бирини қоплай олиши мумкинлигидан келиб чиқади.

Масалан, водород ва кислород АО (атом орбитал) ларидан сув ва азотнинг, водород (АО) ларидан эса аммиак (МО) молекулларнинг ҳосил бўлиши 7-расмда кўрсатилган сув ва аммиак молекуласидаги $O-H$, $N-H$ боғлар ўртасидаги бурчаклар 90° га тенгдир (7-расм).

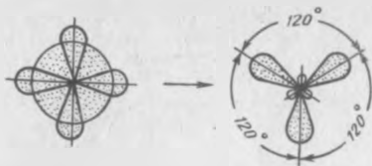
ГИБРИДЛАНИШ

Метан молекуласининг ҳосил бўлишида битта s ва учта p — электронларнинг орбиталлари гибридланади ва тўртта бир хил гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади. Бундай гибридланиш sp^3 гибридланиш дейилади.

Бирикаётган атомларнинг марказларини бирлаштирувчи қизик бўйлаб булувларнинг (орбиталларнинг) бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлган кимёвий боғланиш σ — боғланиш дейилади. Маълумки, метан молекуласида тўртта σ — боғланиш бор.

Бирикаётган атомлар ўзаро биттадан ортиқ σ — боғланиш ҳосил қила олмайди. Шу сабабли углерод атомлари орасидаги оддий боғланиш σ — боғланиш бўлади.

Туйинган углеводородлар молекулаларида σ — боғланишларнинг ҳосил бўлишида доимо гибридланган sp^3 — орбиталлар иштирок этади. Масалан, этан молекуласида еттита σ — боғланиш — битта



8-расм. sp^2 — гибрид орбиталларнинг ҳосил бўлиши.

sp^3-sp^1 (C—C) ва олтига sp^3-s (C—H) боғланиш бор. Этан молекуласида қопланган гибрид орбиталлар уқлари билан бошқа гибрид орбиталлар уқлари орасидаги бурчакларнинг ҳам $109^\circ 28'$ га тенглигини билиш мумкин. Пропан ва ундан кейин келадиган тўйинган углеводородларда ҳам C—H боғлар ўртасидаги бурчак $109^\circ 28'$ га тенг.

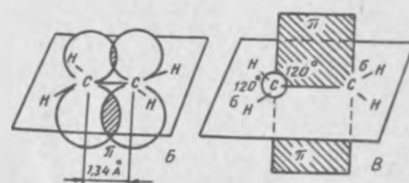
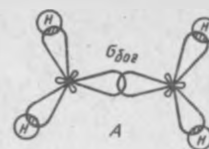
ТРИГОНАЛЬ sp^2 — ГИБРИДЛАНИШ. Углерод атомининг «қўзғалган» ҳолати $1s^2 2s^1 2p^1$ каби ифодаланиши маълум. Тетроздрик гибридланишда углероднинг битта $2s$ ва учта $2p$ атом орбиталларидан тўртта бир хил гибрид орбитал ҳосил бўлади. S — орбиталнинг шакли сферик бўлгани учун ҳосил бўладиган гибрид орбиталнинг шаклига унча таъсир қилмайди. Гибрид орбиталнинг шаклини кўпроқ p — орбиталлар белгилайди дейиш мумкин.

sp^3 гибридлашда 3 та орбитал иштирок этган бўлса, гибридланишда иккита p ва 1 та s — орбитал иштирок этади, битта p — орбитал эса ўзгармасдан қолади. Натижада учта бир хил гибрид орбитал ҳосил бўлади. Бу гибрид орбиталлар бир-биридан 120° бурчак остида жойлашсагина, улар бир-биридан жуда кам итарилади. Табиийки бу орбиталлар фазовий эмас, балки текисликда жойлашади. Бундай гибридланиш sp^2 — гибридланиш, шу ҳолатдаги углерод атоми эса «иккинчи валентлик ҳолатида» дейилади (8-расм).

sp^2 — гибридланган иккита углерод атоми бир-бири билан боғланганда, гибрид орбиталлар бир-бирини қоплайди — σ -боғ ҳосил бўлади (9-расм, А).

Хар қайси углерод атомида қолган биттадан p — орбиталлар этилен жойлашган текисликка перпендикуляр йўналишда бир-бирини қоплайди (9-расм, Б) ва π — боғланиш юзага келади. Этилен молекуласидаги σ ва π — боғларнинг жойлашиши 9-расм, В да кўрсатилган. Демак, этилен молекуласида C—C боғнинг биттаси σ , иккинчиси π — боғлар, этиленда жами бешта σ ва битта π — боғ мавжуд. Этилендаги орбиталларнинг бундай қопланиши σ , π — қопланиш дейилади. σ , π — қопланишнинг моделини Хюккель ва Пенни тавсия этган.

Хюккель-Пенни модели молекуласида қўшбоғ ва оддий боғлар навбатлашиб келадиган бирикмалардаги оралатма боғланиш эффекти (сопряжение) ни яхши тушунтиради. Оралатма боғланиш эффекти фақат қўшбоғ тутган очик занжирли бирикмалар учунгина эмас, балки ароматик системалар учун ҳам ҳосил. Бу модель қўшбоғни оддий боғга нисбатан бекарорлик сабабини ҳам изоҳлаб беради.

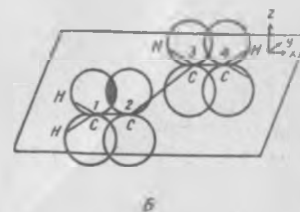
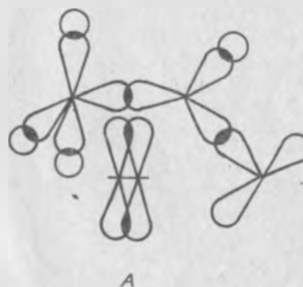


9-расм. Этилен молекуласининг ҳосил бўлиши.

Этилендаги π ва σ — боғларнинг барқарорлиги бир-биридан фарқ қилади. σ — боғнинг электрон булути молекуланинг «ичида», π — боғларнинг «панасида» жойлашган, π — боғнинг электрон булути эса юза жойлашади. Ана шу сабабга кўра ҳар қандай ташқи эффект, аввало, π — боғга таъсир қилади: узилганда ҳам аввало, π — боғ узилади: реакциянинг боришида ҳам π — боғ иштирок этади (10-расм).

Пропиледа 1 та углерод атоми sp^3 , 2—3- углерод атомлари эса sp^2 — гибридланиш ҳолатида. Демак, 2—3- атомлари ҳосил қилувчи

C—C—H ҳамда $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ боғлар орасидаги бурчак этилендагига ўхшаб 120° га, биринчи углерод атомидаги $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ боғлар ўртасидаги бурчак эса $109^\circ 28'$ га тенг (10-расм, А).



10-расм. Пропилен ва бутаден молекуласининг электрон тузилиши

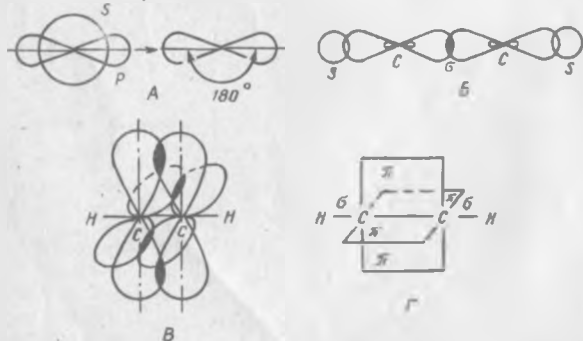
Бутадиен молекуласидаги тўртала углерод атоми ҳам sp^2 -гибридланиш ҳолатида (10-расм, Б). Демак барча $C-C-H$ ва $C-H$ боғлар ўртасидаги бурчаклар 120° га тенг бўлиши зарур. Бутадиенда қушбоғ ва оддий боғлар навбатлашиб келади. Бундай бирикмалар *оралатма боғланишли бирикмалар* дейилади. Бу типдаги бирикмалар (бутадиен, бензол ва бошқалар) да қушбоғ бўлса ҳам, улар кўп хусусияти жиҳатидан этилен катори углеводородларидан фарк килади. Бутадиен молекуласидаги π — боғларнинг электрон булути 1—2 ва 3—4 углерод атомлари ўртасида локалланган (10-расм, Б). Демак, бутадиен молекуласида иккита π — боғ бўлиб, улар бир-биридан σ — боғ билан ажралган. Маълумки, бу боғлар турлича узунликка эга бўлиши керак.

ДИГОНАЛЬ ЕКИ sp — ГИБРИДЛАНИШ

Агар гибридланиш битта s ва битта p — орбиталлар ҳисобига содир бўлса, бундай гибридланиш диагональ ёки sp — гибридланиш дейилади. Ҳосил буладиган иккита бир хил гибрид орбитал бир-бири билан 180° бурчак остида жойлашсагина, улар ўртасидаги ўзаро таъсири минимал бўлади (11-расм). sp — гибридланиш ҳолатидаги углерод атоми «учинчи валентлик ҳолатда» деб аталади.

Диагональ гибридланишда углерод атомида иккита «фойдаланилмаган» соф орбитал ортиб қатади. Иккита sp — углерод атомларидан ацетилен молекуласининг ҳосил бўлишида гибрид орбиталар σ — боғ ҳосил қилиб боғланади (11-расм, А, В). Ҳар қайси углерод атомида ортиб қолган иккитадан p — орбиталлар эса бир-бирини ўзаро перпендикуляр текисликда қоплайди (11-расм, В, Г).

Демак, ацетилен молекуласидаги углерод атомлари иккита π — ва битта σ — боғ орқали боғланган.



11-расм. sp — гибридланиш ва ацетилен молекуласининг электрон тўзлиши.

Гибрид орбиталнинг атом маркази (ядро)дан чузилгандиги кам деган суз, шу гибрид орбитал ҳосил қиладиган боғнинг узунлиги кичик, демакдир. sp^1 — гибридланишда гибрид орбиталда s — орбиталнинг ҳиссаси 25 % га тенг (жами 4 та орбитал бўлиб, шундан биттаси s). Бу ҳисса sp^2 да 33 %, sp да эса 50 % ни ташкил этади. Демак, $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ гибридланишларда $C-C$ боғнинг узунлиги камайиб боради. Табиийки, боғнинг узунлиги канча кам бўлса, унинг мустаҳкамлиги шунча ортқ бўлади. Шунинг учун ҳам этан, этилен, ацетилен каторида $C-C$ боғ энергияси ортиб боради.

Индукцион эффект. Ковалент боғланишли кўп бирикмаларда боғ қутбли бўлади ва бундай молекулалар қутбланган молекулалар дейилади. Боғнинг қутбланишига сабаб шу боғни ҳосил қилувчи атомларнинг электроманфийлигидаги фарқдир.

Электроманфийлиги бирдек бўлган $H-H$, $N \equiv N$, $Cl-Cl$ каби молекулалар, шунингдек электрон жуфтлар ҳар иккала атом ўртасида симметрик тақсимланган CH_4-CH_4 каби молекулалар ҳам қутбланмаган. Агар молекулада электроманфийлиги юқори бўлган атом ёки группалар бўлса, σ — боғнинг электрон жуфти шу атом ёки группа томон силжийди ёки аксинча, электрон жуфтлар атом ёки группадан углерод атоми томон силжиган бўлиши ҳам мумкин. Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири натижасида вужудга келадиган электрон зичлигининг бундай қайта тақсимланиш ҳодисаси индукцион эффект (I) дейилади. Электрон жуфтлар одатда σ — боғлар бўйлаб силжийди. Электрон жуфтлар (булутларнинг) фақат σ — боғлар бўйлаб силжиши натижасидагина индукцион эффект вужудга келади. Бу билан индукцион эффект бошқа эффектлардан фарк килади.

Атом ёки группа σ — боғлар электрон булутини ўзига тортса, бу атом ва группаларда электрон зарядининг бир қисмигагина тенг манфий заряд йиғилади. Углерод атомида эса шунча микдорда мусбат заряд ҳосил бўлади.

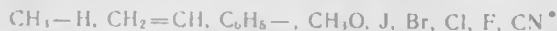
Индукцион эффект мусбат ($+I$) ва манфий ($-I$) бўлади. Атом ва группалар электрон булутларини ўздан углерод атоми томон силжитса, индукцион эффект мусбат бўлади. Аксинча, атом ва группалар электрон жуфтларини ўзига тортса, индукцион эффект манфий бўлади.

σ — боғ электрон зичлигининг силжиши тўғри, π — боғлар электрон булутининг силжиши эса эгик стрелкалар билан белгиланади.

Бир неча углерод атоми ўзаро боғланган занжирда электроманфий атом ёки группа тутган углерод атомидан узоқлашган сари индукцион эффект камайиб боради:



Диссоциация константаси канча катта бўлса, атом ёки группа шунча кучли индукцион таъсирга эга бўлади. Кўп атом ва группаларнинг индукцион таъсир кучи шу усул билан аниқланган:



Индукцион таъсир чапдан унга томон ортиб боради. Табиийки, бу таъсир — I эффектдир.

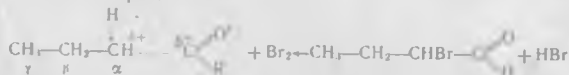
Занжирда углеводород радикали канча катта бўлса, молекула-нинг диполь моменти (яъни электронларнинг силжиш даражаси диполь моменти дейилади) шунча катта бўлади. Бу эса углеводород радикали канча тармоқланган бўлса, унинг $+I$ эффекти шунча катта бўлади.

Алканлардаги метил группа кучсиз электроманфийдир, шунинг учун уларнинг юқори гомологларига утилган сайин алкан молекула-сининг четларида электрон булутлар йиғилиб боради. Агар молекула-нинг бирор четига электроманфийлиги юқори булган бирор атом киритилса, метил группа электрон булутини шу атом томон йиғитади.

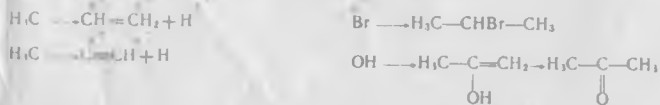
Кушбоғ тутган углерод атоми билан боғланган атом (ёки группаларнинг) электроманфийлиги канча юқори бўлса, кушбоғ тутган группанинг индукцион эффекти ҳам шунча катта бўлади. Масалан: $-I_{\text{C}=\text{O}} > -I_{\text{C}=\text{N}} > -I_{\text{C}=\text{CH}_2}$ уч боғ тутадиган группанинг эффекти кушбоғнинг индукцион эффектидан юқори: $-I_{\text{C}=\text{N}} > -I_{\text{C}=\text{CH}_2}$

Индукцион эффект органик бирикмаларда жуда кўп учрайди.

1. Молекуласида карбонил группа бор органик бирикмаларда индукцион эффект туфайли карбонилга нисбатан α — ҳолатда жойлашган углерод атомида мусбат заряд йиғилади. Бу уз навбатида α — углерод атомидаги $\text{C}-\text{H}$ боғнинг кутблелигини, водород атомларининг ҳаракатчанлигини ва демак, реакцияга киришиш қобилиятини оширади:



2. Монорадикалли алмашинган этилен ва ацетилен углеводородларда радикалнинг $+I$ эффекти туфайли π — боғнинг электрон булути алмашинмаган углерод атоми томон силжийди. Ана шу углерод атоми манфий, иккинчиси эса мусбат зарядланади. Электрон булутларнинг бундай силжиши углеводородларга водород галогенид ва сувнинг бирикиш механизмини белгилайди:



Водород радикаларида водороднинг кўп бўлиши бирикиш реакциялари тенгламаларидан кўриниб турибди. Бу реакциялар ҳам Марковников қоида-си бўйича боради.

УГЛЕВОДОРОДЛАР

Углеводородлар. Факат углерод ва водород атомларидан таркиб топган энг оддий органик бирикмалар *углеводородлар* дейилади. Молекула-ларидаги углерод атомларининг водород атомла-рига нисбат ва углерод-углерод боғининг табиатига қараб углеводо-родлар бир неча группага бўлинади. Бу группалардан бири очик занжирли туйинган углеводородлардир.

ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКАНЛАР ЕКИ ПАРАФИНЛАР)

Молекула-ларидаги углерод атомлари узаро оддий δ — боғлар билан боғланган ва қолган валентликларни водород атоми билан туйинган бирикмалар *туйинган углеводородлар* ёки *алканлар* (*парафинлар*) деб аталади.

Туйинган углеводородларнинг парафинлар деб аталишига сабаб шуки, улар одатдаги шароитда бошқа моддалар билан (хатто кучли кислота ва ишқорлар билан ҳам) кимёвий реакцияга киришмайди.

ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГОМОЛОГИК КАТОРИ. Буларни энг оддий вакили метан CH_4 бўлиб, унинг C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$,

этан пропан бутан пентан гексан гептан октан нонан декан

гомологларига шунингдек, яна ҳам мураккаброклари, масалан, $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ (гексаконтан), $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ (гептаконтан) лар киради. Бу каторнинг ҳар бир аъзоси ўздан олдинги ва кейинги аъзосидан CH_2 группа билан фарк қилиб, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ умумий формулага эга. Тузилиши ва кимёвий хоссалари ухшаш бўлиб, таркиби бир ёки бир неча CH_2 группа билан фарк қилувчи моддалар катори *гомологик қатор* дейилади. Гомологик қатордаги моддалар эса *гомологлар* деб аталади.

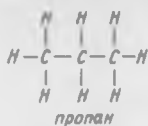
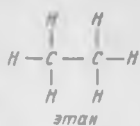
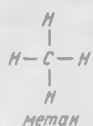
Гомологик қатор аъзоларининг физик-кимёвий хоссалари бири-дан иккинчисига ўтганда аста-секин ўзгариб боради.

Изомерия. Органик моддаларнинг аноорганик моддалардан фарқи улар орасидаги изомерия ҳодисасининг жуда кенг учрашидир.

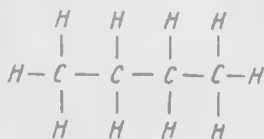
Факат углерод элементи асосида топилган органик бирикмалар сонининг 5 миллиондан ошиб кетиши изомерия ҳодисаси билан тушунтирилади.

Изомерия (грекча *isos* — тенг ва *meros* — қисм) термини фанга швед атоми Я. Берцелиус томонидан киритилган. Таркиблари (молекула формуласи) бир хил, бироқ тузилиш формуласи ва физик-кимёвий хоссалари турлича булган моддалар *изомер моддалар* ёки *изомерлар* дейилади.

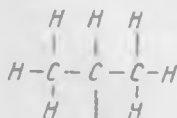
Изомерлар молекула-ларидаги атомларнинг узаро боғланиш тартиби турлича бўлгани учун ҳам улар бошқа-бошқа моддалар ҳисобланади ва турли хоссаларни намоён қилади. Органик кимёда изомерларнинг турли хиллари учрайди. Метан, этан ва пропаннинг изомери йўқ.



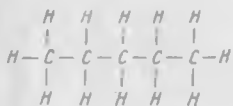
Лекин бутанда углерод атомлари узаро икки хил, пентанда уч хил тартибда бириктириш мумкин. Демак, бутан икки, пентан эса уч изомерга эга:



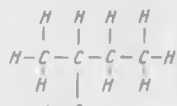
н-бутан



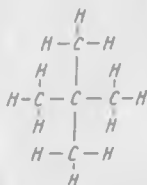
изобутан



н-пентан



изопентан



неопентан

Бутан ва пентандаги углерод атомлари узаро бириктириб, туғри занжир ҳосил қилади. Бундай тузилишга эга бўлган бирикмаларни *нормал бирикмалар* дейилади ва *н* — ҳарфи билан белгиланади. Изобутан, изопентан ва неопентандаги углерод занжири эса тармоқланган. Бундай бирикмалар *изобирикмалар* дейилади. Юқорида келтирилган бутан ҳамда пентаннинг изомерлари бир-бирларидан углерод занжирининг турлича тузилганлиги билан фарқ қилади. Бундай изомерия *структура изомерия* ёки *углерод скелетининг изомерияси* дейилади. Углеводород молекуласидаги углерод атомларининг сони ошиб бориши билан изомерларнинг сони ҳам тез ортиб боради (2-жадвал).

Алканлар қаторининг изомерлар сони

Углеводород молекуласидаги углерод атомлари сони	Изомерлар сони
4C ₄ H ₁₀ бутан	2
5C ₅ H ₁₂ пентан	3
6C ₆ H ₁₄ гексан	5
7C ₇ H ₁₆ гептан	9
8C ₈ H ₁₈ октан	18
9C ₉ H ₂₀ нонан	35
10C ₁₀ H ₂₂ декан	75
15C ₁₅ H ₃₂ пентадекан	4347

УГЛЕВОДОРОД РАДИКАЛЛАРИ. Углеводород радикалларида углеводородларга нисбатан водород атомлари сони биттага кам бўлади ва C_nH_{2n+1} умумий формуласи билан ифодаланади. Улар соф ҳолда жуда қисқа вақт мавжуд бўладиган бекарор, реакцияга актив киришадиган бир валентли заррачалардир. Уларнинг номи тегишли туйинган углеводородлар номидаги *ан* қўшимчасини *ил* қўшимчасига алмаштириш билан ҳосил қилинади.

Туйинган углеводородлар радикаллариининг номланиши 3-жадвалда келтирилган.

Туйинган углеводородлар радикаллариининг номланиши

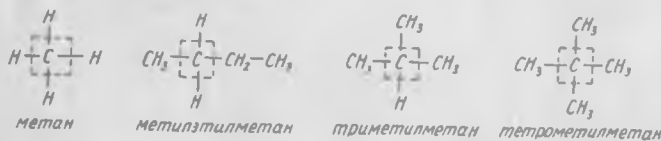
Радикалнинг формуласи	Номи		
	рационал номенклатура	Женева номенклатураси	ИЮПАК номенклатураси
CH ₃ —	метил	метил	метил
CH ₃ — CH ₂ —	этил	этил	этил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	этилен	этилен	этилен
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	пропил	пропил	пропил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	изопропил	метоэтил	изопропил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	бутил	бутил	бутил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	иккиламчи бутил	1-метопропил	иккиламчи бутил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	изобутил	2-метопропил	изобутил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	учламчи бутил	диметоэтил	учламчи бутил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	изоамил	3-метобутил	изопентил
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ —	—	2,2-диметопропил	неопентил

НОМЕНКЛАТУРАСИ. Органик бирикмаларнинг тузилиш формулаларига қараб номлаш ва аксинча, номига қараб тузилиш формулаларини тузиш имкониятини бера оладиган номенклатура илмий жиҳатдан тўғри деб ҳисобланади.

Тўйинган углеводородлар гомологик каторининг тўртта аъзосига — метан, этан, пропан ва бутанга тривиал (тасодифий) номлар берилган. Гомологик каторнинг кейинги аъзоларининг (C_5H_{12} дан бошлаб) номи эса углеводород молекуласини ташкил қилувчи углерод атомлари сонининг грекча ёки латинча номига — «ан» қўшимчаси қўшиб аталади.

Масалан, молекуласида бешта углерод атоми бор углеводород пентан («пента» грекча беш демакдир), етти та углерод атоми бор углеводород — гептан («гепта» грекча етти) дейилади ва ҳоказо. XIX асрнинг биринчи ярмидан бошлаб рационал (лотинча *ratio* ақл, идрок, фикр сузидан олинган) номенклатура қўлланила бошланди. Бу номенклатурага асосан барча тўйинган углеводородлар метаннинг ҳосилалари, яъни метан молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларининг углеводород радикалларига алмашилишидан ҳосил бўлган моддалар деб қаралади. Углеводород молекуласидаги энг кам водород атомлари билан (ёки энг кўп углерод атомлари билан) боғланган углерод атоми метаннинг қолдиғи ҳисобланади ва марказий атом деб аталади. Углеводородни номлаш учун шу марказий атом билан бевосита боғланган барча углеводород радикаллариининг номи (оддийдан мураккабга қараб), охирига «метан» сузи қўшиб айтилади.

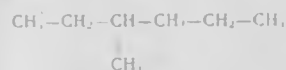
Агар углеводород радикаллариининг бир нечаси бир хил бўлса, уларнинг номлари олдига грек сонлари: ди (икки), три (уч), тетра (тўрт) ёзилади. Масалан:



Органик бирикмаларнинг рационал номенклатураси модда молекулаларининг тузилишини ақс эттиради ва нисбатан оддийлиги учун жуда қулайдир. Лекин мураккаб бирикмаларни, жумладан, жуда тармоқланган структурага эга бўлган моддаларни бу номенклатурага асосан номлаб бўлмайди, чунки мураккаб радикаллариининг умумий қабул қилинган номи мавжуд эмас. Шунинг учун ҳам 1892 йилда Женевада халқаро кимёгарлар конгрессида янги номенклатура қабул қилинди. Женева номенклатурасига асосан барча тўйинган углеводородларнинг номлари охирида «ан» қўшимчаси билан тўғалланади. Гомологик каторнинг биринчи тўрт вақити (метан, этан, пропан ва бутан) тривиал номга эга бўлиб, пентандан бошлаб углеводород номи молекулалари таркибидаги углерод атомлари сонининг грекча номига

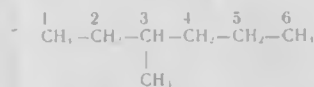
«ан» қўшимчасини қўшиб ҳосил қилинади. Бунда тўйинган углеводородлар занжирини ҳосил қилувчи энг узун углерод занжири асосий занжир деб қабул қилинади ва бу занжирнинг номерланиши ён занжир яқин турган томондан бошланади. Агар турли углеводород радикаллари занжирнинг икки учидан барабар узокликда турган бўлса, номерлаш углерод атоми сони кам бўлган радикал томонидан бошланади.

Агар занжирнинг охиридан тенг узокликда бир хил радикаллар жойлашган бўлса, номерлаш тармоқланишининг сони кўп бўлган томонидан бошланади. Масалан: изогептан



гепсаниннинг (энг узун занжир) битта водородини метил гурпулага алмашилишидан ҳосил бўлган деб қаралади.

Углеводороднинг номини топиш учун энг узун занжирдаги углерод атомларига номер қўйиб чиқилади:



Шундай қилиб изогептан Женева номенклатураси бўйича 3-метил гексан деб аталади.

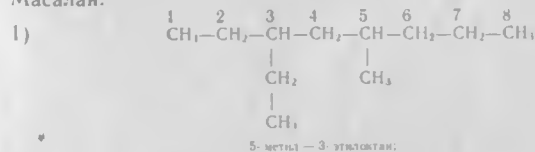
Тетраметилметан пропаннинг иккиламчи «С» атомидаги водородларнинг CH_3 — метил гурпулага алмашилишидан ҳосил бўлганлиги учун, Женева номенклатураси бўйича 2,2-диметилпропан дейилади.



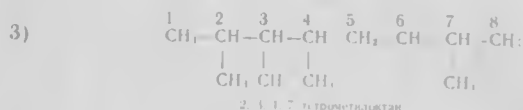
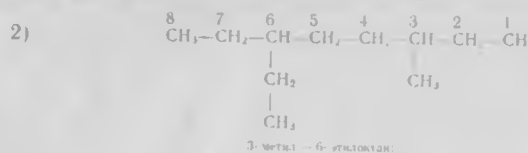
Бу 2,2-диметилпропан молекуласидаги иккита метил гурпула ён занжирлар бўлиб ҳисобланади.

Агар углеводород таркибида бир неча хил радикал бўлса, уларнинг миқдори радикаллар номининг олдига ёзилади, радикаллариининг бириктиш жойлари эса рақам билан кўрсатилади.

Масалан:



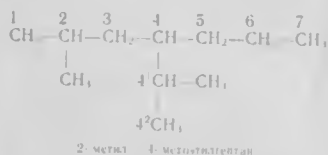
5-метил — 3-этилгептан;



Агар ён занжир ҳам тармокланган бўлса, унинг углерод атомлари асосий занжирдан бошлаб номерланади. Асосий занжирдаги қайси углерод атоидан тармокланиш бошланган бўлса, уша атомнинг номери кўйилиб, атомнинг ён занжиридаги ҳолати шу номерга даража қилиб кўрсатилади.

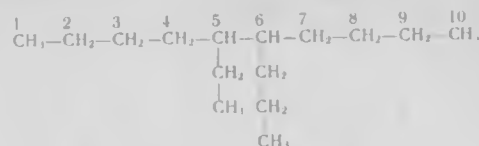
Изопропил радикални алмашинган этил деб қараб, метил радикали *мето* —, этил радикали *это* — изопропил *метоэтил* деб номланади.

Масалан:

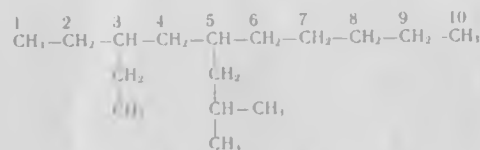


1960 йилда органик моддаларнинг ИЮПАК (Соф ва амалий кимё халқаро иттифоқи) комиссияси томонидан ишлаб чиқилган янги номенклатура эътон қилинди. Бу номенклатурада Женева номенклатураси такомиллаштирилган, яъни у тартибга солинган ва унга айрим тузатиш ҳамда қўшимчалар киритилган. Хозирги органик кимё дарсликларида бу номенклатурадан кенг фойдаланилади. Шунинг учун ҳам ИЮПАК коидаларини ўрганиш заруряти туғилди. Бу номенклатура систематик номенклатура номини олди.

Систематик номенклатурага асосан туйинган углеводородларнинг асосий занжирى Женева номенклатурасидагидек аникланиб номерланади. Икки ёки undan ortiq ён занжир асосий занжир учларидан teng узoqlikda булса, номерланиш алфавит буйича биринчи айтыладиган ёки номсбатан оддийроқ ён занжир томонидан бошланади. Масалан:



Агар тармокланган узун занжир ундан чапга 5-пропил
6-этилдекан ёки чапдан унгга караб номерланса, 5-этил —
6-пропилдекан деб номланади.



3-этил — 5 (2-метопропил)-декан (Женева номенклатурасига
биноан), 3-этил — 5-изобутилдекан (ИЮПАК номенклатурасига
биноан).

Дарсликда асосан систематик (ИЮПАК) номенклатура ишлатилди.

ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ ВА ОЛИНИШИ

Туйинган углеводородлар табиатда жуда кўп тарқалган бўлиб, уларнинг кўп вакиллари ер қобиғидан чиқадиган табиий газларнинг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Каттик қолдиги туйинган углеводородлар битум, асфальт, азокерит (тоғ муми) ларнинг асосий таркибий қисмидир. Юпитер, Сатурн, Уран ва Нептун планеталарининг атмосферасида ҳам метан бор. Нефть ҳам туйинган углеводородлар аралашмасининг асосий табиий манбаи ҳисобланади. Туйинган углеводородларни баъзи вакиллари усмликлардан ҳам ажратиб олинган. Синтез йули билан эса куйидагича олинади.

Масалан:

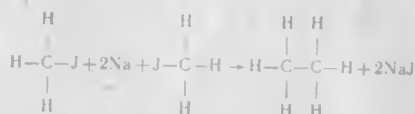
1) туйинмаган углеводородлар катализаторлар (Ni, Pt, Pd) иштирокида водород билан гидрогенлаб олинади:



2) галогенли ҳосилалар катализаторлар иштирокида атомлар ёки молекуляр водород билан (қайтарувчилар сифатида $Zn + HCl$, $Na + спирт$, Ni ишлатилади) қайтариб олинади:



3) тўйинган углеводородларни лабораторияда синтез қилиб олиш усулини француз олими А. Вюрц (1855 й.) аниқлади, бунда алканларнинг бир хил галогенли ҳосилалари натрий метали билан қиздирилади. Масалан: метил йодидга натрий метали таъсир эттириб, этан C_2H_6 олиш мумкин:

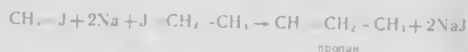


Бу усулда олинган углеводородларни миқдори жуда оз бўлади. Шунинг учун $R-R$ типдаги симметрик углеводородларни синтез қилишдагина А. Вюрц реакциясидан фойдаланилади $R-R'$ типдаги носимметрик алканларни синтез қилишда эса бу усул деярли қўлланилмайди. А. Вюрц реакциясининг механизмини 1907 йилда П. П. Шоригин аниқлади.

А. Вюрц реакциясида олдин натрий атоми галонд алкилдаг галоидни сиқиб чиқаради ва ҳосил бўлган натрий — органик бирикма иккинчи галонд алкил молекуласи билан реакцияга киришиб, углеводород ҳосил қилади:

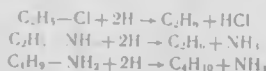


Бу усул билан пропан C_3H_8 олиш учун этил йодид ва метил йодид аралашмасига натрий таъсир эттириш керак:

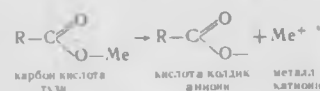


4) углерод билан водородни бевосита бириктириб ҳам тўйинган углеводородлар олинади.

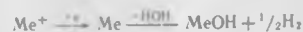
Электр ёни алангасида қумир электрод воситасида углерод билан водороддан ацетилен ҳамда оз миқдорда метан ҳам ҳосил бўлади (1868 йил, Бертелло), бундан ташқари галогенли углеводородларни водород билан қайтариб тўйинган углеводородларни ҳосил қилади:



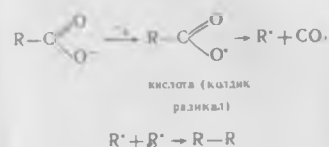
5) 1849 йили немис олими Кольбе органик кислота тузла эритмасини электролиз қилиб (парчалаб) углеводородларини олади:



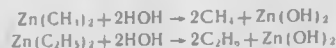
Электролиз вақтида металл катиони катодга бориб ўзига электрон бириктиради ва нейтрал атомга айланади. Бу атом сув бўш реакцияга киришиб, ишқор ҳосил қилади ва водород ажралиб чиқади:



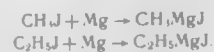
Кислота қолдиғи аниони анодга бориб ўзидан электрон беради радикалга айланади. Бу радикал бекарор бўлгани учун тезда CO_2 бошқа углеводород радикалига парчланади. Бу радикал реакцияга киришиб, углеводород молекуласини ҳосил қилади:



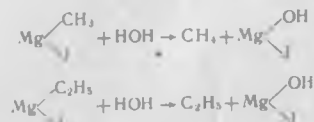
6) металл-органик бирикмаларини сув таъсирида парчалаб усули билан ҳам тўйинган углеводородлар олиш мумкин:

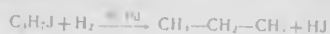


В. Гриньяр реакцияси орқали тўйинган углеводородларни галогенли бирикмалари магний метали билан осон реакцияга киришади:

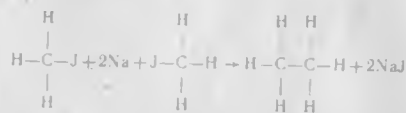


Бу бирикмаларга сув таъсирида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:



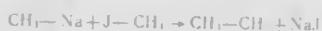
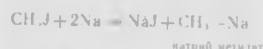


3) тўйинган углеводородларни лабораторияда синтез қилиб олиш усулини француз олими А. Вюрц (1855 й.) аниқлади, бунда алканларнинг бир хил галогенли ҳосилалари натрий метали билан қиздирилади. Масалан: метил йодидга натрий метали таъсир эттириб, этан C_2H_6 олиш мумкин:

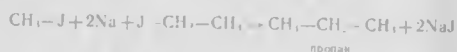


Бу усулда олинган углеводородларни миқдори жуда оз бўлади. Шунинг учун $R-R$ типдаги симметрик углеводородларни синтез қилишдагина А. Вюрц реакциясидан фойдаланилади. $R-R'$ типдаги носимметрик алканларни синтез қилишда эса бу усул деярли қўлланилмайди. А. Вюрц реакциясининг механизмини 1907 йилда П. П. Шоригин аниқлади.

А. Вюрц реакциясида олдин натрий атоми галонд алкилдаги галондни сиқиб чиқаради ва ҳосил бўлган натрий — органик бирикма иккинчи галонд алкил молекуласи билан реакцияга киришиб, углеводород ҳосил қилади:

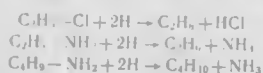


Бу усул билан пропан C_3H_8 олиш учун этил йодид ва метил йодид аралашмасига натрий таъсир эттириш керак:

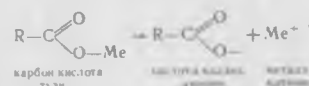


4) углерод билан водородни бевосита бириктириб ҳам тўйинган углеводородлар олинади.

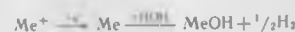
Электр ёни алангасида кўмир электрод воситасида углерод билан водороддан ацетилен ҳамда оз миқдорда метан ҳам ҳосил бўлади (1868 йил, Бертло), бундан ташқари галогенли углеводородларни водород билан қайтариб тўйинган углеводородларни ҳосил қилади:



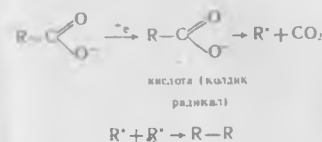
5) 1849 йили немис олими Кольбе органик кислота тузлари эритмасини электролиз қилиб (парчалаб) углеводородларини олади:



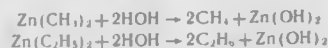
Электролиз вақтида металл катиони катодга бориб ўзига электрон бириктиради ва нейтрал атомга айланади. Бу атом сув билан реакцияга киришиб, ишқор ҳосил қилади ва водород ажралиб чиқади:



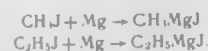
Кислота қолдиги аниони анодга бориб ўзидан электрон беради ва радикалга айланади. Бу радикал бекарор бўлгани учун тезда CO_2 ва бошқа углеводород радикалига парчланади. Бу радикалнинг иккитаси ўзаро бирикиб, углеводород молекуласини ҳосил қилади:



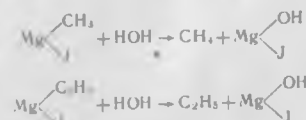
6) металл-органик бирикмаларини сув таъсирида парчалаш усули билан ҳам тўйинган углеводородлар олиш мумкин:



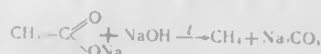
В. Гриньяр реакцияси оркали тўйинган углеводородларнинг галогенли бирикмалари магний метали билан осон реакцияга киришади:



Бу бирикмаларга сув таъсирида тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:



7) Бир асосли туйинган карбон кислоталарнинг тузларига уювчи ишкор кушиб киздириб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Органик бирикмаларнинг ҳар бир синфи узига хос физик хоссалари билан тавсифланади. Бу хоссалар молекулаларнинг таркиби ва тузилишига боғлиқ бўлиб, гомологик каторда маълум бир қонуният асосида ўзгаради, яъни гомологик каторда углерод атомларининг сони ортиши билан алканларнинг суюқланиш ва қайнаш ҳарорати ҳамда солиштирма оғирлиги ошиб боради. Нормал алканларнинг дастлабки тўрттаси одатдаги шароитда газ, кейинги 13 таси суюқлик C_{17} дан бошлаб эса қаттиқ моддалардир.

Гомологик каторда углерод атомларининг сони биттага ортиши билан қайнаш ҳарорати тахминан 25°C гача ошади. Тармоқланган занжирли изомерларнинг қайнаш ҳароратлари нормал занжирли изомерларникидан пастроқ бўлади. Масалан: нормал пентан 36°C да қайнайди, изопентан 28°C да, иккита тармоқланишга эга бўлган неопентан эса 95°C да қайнайди.

Алканларнинг солиштирма оғирлиги ва зичлиги гомологик катордаги углеводородларнинг молекуляр оғирлиги ошиши билан ортиб боради (12 см^3).

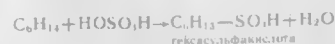
4-жадвал

Нормал алканларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Қайнаш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Зичлиги 2 см^3 (суюқ ҳолатда)
метан	CH_4	-184	-162	—
этан	C_2H_6	-172	-188	—
пропан	C_3H_8	-190	-42	—
бутан	C_4H_{10}	-135	-0,5	—
изо-бутан	C_4H_{10}	-140	-10	—
пентан	C_5H_{12}	-132	36	0,6261
изопентан	C_5H_{12}	-161	28	0,6197
неопентан	C_5H_{12}	-20	10	—
гексан	C_6H_{14}	-94	69	0,6603
гептан	C_7H_{16}	-90	98	0,6838
октан	C_8H_{18}	-30	174	0,7301
пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10	271	0,7689
эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	37	348	—

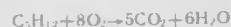
Кимёвий хоссалари. Алканлар кимёвий жиҳатдан инерт моддалардир. Алканлардаги углерод углерод ($\text{C}-\text{C}$) билан ва углерод водород ($\text{C}-\text{H}$) билан сигма (σ) боғ орқа боғланган бўлиб, улар жуда мустаҳкам ва жуда кучсиз қутбланган бўлиб, уларнинг энергияси юқоридир (376 кЖ/моль). Туйинган углеводородлар (парафинлар)да углерод атомининг ҳаммаси туйинган (σ) боғ билан боғланган бўлиб, улар бирикиш реакцияси киришмайдилар. Туйинган углеводородларга одатдаги шароитда сульфат кислота кучли оксидловчилар KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ хил таъсир этмайди.

Сульфоланиш реакциялари. Тувовчи сульфат кислота билан олеум иштирокида юқори ҳароратда бироз киздирилган туйинган углеводородлар билан реакция анча осон боради тегишли сульфоланларни ҳосил қилади:



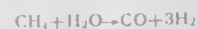
Оксидланиш реакциялари. Молекуласида учламчи углерод атоми бор углеводородлар осонроқ оксидланади.

Туйинган углеводородлар 300°C да осон алангланади, сунглиб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади:



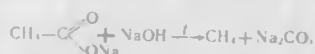
Алканларда 200°C да ҳаводаги кислород билан марганцовка катализаторлар иштирокида куйи молекулали углеводородлар кислородли углеводородларни ҳосил қилади. Шу билан фай оксидланиш реакциясигина эмас, балки парчаланиш реакцияла ҳам ҳосил бўлади.

Масалан: техникада метанга сув аралаштириб юқори ҳарорат киздирилса, парчаланиш жараёни боради:



Нитролаш реакцияси. Органик модда молекуласи нитро группа ($-\text{NO}_2$) ни кириши билан $\text{C}-\text{N}$ боғни ҳосил қили жараёнига нитролаш дейилади. Концентрланган нитрат кислота одатдаги ҳароратда туйинган углеводородлар билан реакция киришмайди, юқори ҳароратда эса $\text{C}-\text{C}$ боғларини узиб, улар оксидлайди. Оксидлашнинг оралик маҳсулотлари сифатида спирт, альдегид ва кетонлар, нитрат ҳамда нитрит кислота эфирлари, карбон кислоталар ҳосил бўлади. Агар реакция юқори ҳароратда ва босим суюлтирилган нитрат кислота иштирокида олиб борилса, алканлар нитроланиб тегишли нитробирикмалар ҳосил бўлади: Бу реакция 1989 йили М. И. Коновалов ва унинг уқувчиси В. В. Марковни томонидан очилган ва шунинг учун ҳам Коновалов реакцияси

7) Бир асосли туйинган карбон кислоталарнинг тузларига уювчи ишкор кўшиб киздириб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Органик бирикмаларнинг ҳар бир синфи узига хос физик хоссалари билан тавсифланади. Бу хоссалар молекулаларнинг таркиби ва тузилишига боғлиқ бўлиб, гомологик каторда маълум бир қонунят асосида ўзгаради, яъни гомологик каторда углерод атомларининг сони ортиши билан алканларнинг суюқлиниш ва қайнаш ҳарорати ҳамда солиштира оғирлиги ошиб боради. Нормал алканларнинг дастлабки тўрттаси одатдаги шароитда газ, кейинги 13 таси суюқлик C_{17} дан бошлаб эса қаттиқ моддалардир.

Гомологик каторда углерод атомларининг сони биттага ортиши билан қайнаш ҳарорати тахминан 25°C гача ошади. Тармоқланган занжирли изомерларнинг қайнаш ҳароратлари нормал занжирли изомерларникидан пастроқ бўлади. Масалан: нормал пентан 36°C да қайнайди, изопентан 28°C да, иккита тармоқлинишга эга бўлган неопентан эса 95°C да қайнайди.

Алканларнинг солиштира оғирлиги ва зичлиги гомологик катордаги углеводородларнинг молекуляр оғирлиги ошиши билан ортиб боради (12 см^3).

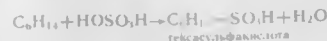
4-жадвал

Нормал алканларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Қайнаш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Зичлиги 2 см^3 (суюқ ҳолатда)
метан	CH_4	-184	-162	—
этан	C_2H_6	-172	-188	—
пропан	C_3H_8	-190	-42	—
бутан	C_4H_{10}	-135	-0,5	—
изо-зобутан	C_4H_{10}	-140	-10	—
пентан	C_5H_{12}	-132	36	0,6261
изопентан	C_5H_{12}	-161	28	0,6197
неопентан	C_5H_{12}	-20	10	—
гексан	C_6H_{14}	-94	69	0,6603
гептан	C_7H_{16}	-90	98	0,6838
декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30	174	0,7301
пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	10	271	0,7689
эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	37	348	—

Кимёвий хоссалари. Алканлар кимёвий жihatдан нисбатан инерт моддалардир. Алканлардаги углерод углерод ($\text{C}-\text{C}$) билан ва углерод водород ($\text{C}-\text{H}$) билан сигма (σ) боғ оркали боғланган бўлиб, улар жуда мустаҳкам ва жуда кучсиз қутбланган бўлиб, уларнинг энергияси юқоридир (376 кЖ/моль). Туйинган углеводородлар (парафинлар)да углерод атомининг ҳаммаси туйинган (σ) боғ билан боғланган бўлиб, улар бириктиш реакциясига киришмайдилар. Туйинган углеводородларга одатдаги шароитда сульфат кислота кучли оксидловчилар KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ҳам таъсир этмайди.

Сульфоланиш реакциялари. Тувовчи сульфат кислота билан олеум иштирокида юқори ҳароратда бироз киздирилганда туйинган углеводородлар билан реакция анча осон боради ва тегишли сульфоалканларни ҳосил қилади:



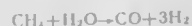
Оксидланиш реакциялари. Молекуласида учламчи углерод атоми бор углеводородлар осонроқ оксидланади.

Туйинган углеводородлар 300°C да осон алангаланаяди, сунгра ёниб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади:



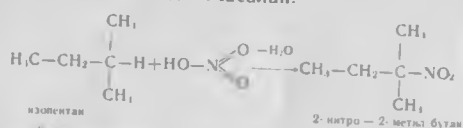
Алканларда 200°C да ҳаводаги кислород билан марганцовкали катализаторлар иштирокида куйи молекулали углеводородлар кислородли углеводородларни ҳосил қилади. Шу билан факат оксидланиш реакциясигина эмас, балки парчаланиш реакциялари ҳам ҳосил бўлади.

Масалан: техникада метанга сув аралаштириб юқори ҳароратда киздирилса, парчаланиш жараёни боради:

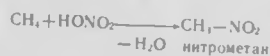


Нитролаш реакцияси. Органик модда молекуласи нитро-группа ($-\text{NO}_2$) ни киритиш билан $\text{C}-\text{N}$ боғни ҳосил қилиш жараёнига *нитролаш* дейилади. Концентранган нитрат кислота одатдаги ҳароратда туйинган углеводородлар билан реакцияга киришмайди, юқори ҳароратда эса $\text{C}-\text{C}$ боғларини ўзиб, уларни оксидлайди. Оксидлашнинг оралик маҳсулотлари сифатида спирт, альдегид ва кетонлар, нитрат ҳамда нитрит кислота эфирлари, карбон кислоталар ҳосил бўлади. Агар реакция юқори ҳароратда ва босимда суюлтирилган нитрат кислота иштирокида олиб борилса, алканлар нитроланиб тегишли нитробирикмалар ҳосил бўлади: Бу реакция 1989 йили М. И. Коновалов ва унинг уқувчиси В. В. Марковников томонидан очилган ва шунинг учун ҳам *Коновалов реакцияси*

дейилади. Бу реакцияда туйинган углеводородлардаги учламчи углеводороддаги водородлар нитрогруппага энг осон, иккиламчи углеводороддагилари кийинрок ва бирламчи углеводороддаги водородлар эса жуда кийин алмашинади. Масалан:



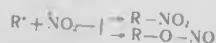
Саноатда туйинган углеводородлар нитрат кислотанинг буғи билан нитроланади. 2 моль углеводород ва 1 моль нитрат кислота буғлари аралашмаси 420°C да реактордан ўтказилса, этан, пропан ва н-бутан реакцияга тез киришади. Метан бу ҳароратда жуда секин реакцияга киришади. Лекин 475°C да яхши реакцияга киришиб, нитрометани ҳосил қилади:



Алканларни суюлтирилган нитрат кислота ёки азот оксидлари билан нитролаш реакцияси занжирли радикал реакциядир:



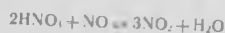
R[•] радикал NO₂ билан реакцияга киришиб, нитробирикма ва нитрит кислота эфирларини ҳосил қилади:



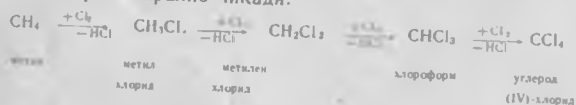
ёки радикал нитрит кислотанинг парчаланishiдан (2HNO₂ → NO₂ + NO + H₂O) ҳосил булган азот (II)-оксид билан реакцияга киришиб, нитрозобирикмани ҳосил қилади:



Бу қуйидаги мувозанат билан белгиланади:



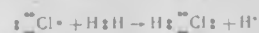
Галогенланиш реакцияси. Галогенлар ёруғлик нури таъсирида туйинган углеводородлар билан реакцияга киришади. Масалан, метанга хлор таъсир эттирилганда метанинг водород атомлари бирин-кетин хлор атомларига ўрин алмашинади ва бунда водород хлорид ажралиб чиқади:



Метанга хлор таъсир эттириш реакциясида 23 ккал/моль иссиқлик чиқади, бу эса энергияси 98,8 ккал/моль булган C—H боғини ўзиш учун камлик қилади. Шунинг учун бу боғни ўзиш учун ташқаридан энергия берилади — ёруғлик таъсир эттирилади. Оддий шаронда хлор молекуласи нейтрал ҳолатда бўлади. Аммо ташқаридан иссиқлик ёки ёруғлик энергияси таъсир эттирилганда нейтрал хлор молекуласи эркин атомларга ёки радикалларга парчланади:



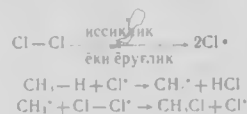
Хлор радикали бир атом водород билан водород хлорид молекуласини ҳосил қилади ва эркин водород атомини ажратиб чиқаради:



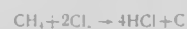
Водород атоми, ўз навбатида, хлорнинг бошқа молекуласига таъсир этиб водород хлорид ҳосил қилади ҳамда хлор атомини ажратиб чиқаради ва ҳоказо:



Бу усулда борадиган реакцияни занжир реакция дейилади:



Метан куёш нури (иссиқлик) таъсирида хлорланса, реакция портлаш билан бориб, водород хлорид ва кумир ҳосил бўлади:



Туйинган углеводородлар, жумладан, метан ва фторнинг ўзаро реакцияси купинча портлаш билан содир бўлади, чунки реакция натижасида 104 ккал/моль иссиқлик чиқади. Метан ва фтор орасидаги реакция эритувчи иштирокида олиб борилади:

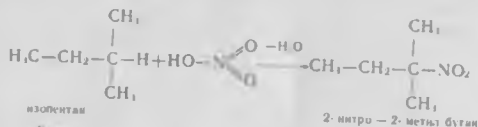


Метан йод билан реакцияга қийин киришади. Чунки реакция охиригача бормайди, ҳосил булган модда билан бошланғич моддалар орасида кимёвий мувозанат вужудга келади:

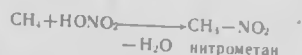


Сульфохлорлаш. Туйинган (парафин) углеводородлар уй ҳароратида ультрабинафша нурлар ёки инициаторлар таъсирида сульфид ангидрид ва хлор аралашмаси билан реакцияга киришиб, алкан сульфокислоталарнинг хлорангидридларини (алкансульфохло-

дейилади. Бу реакцияда туйинган углеводородлардаги учламчи углеводороддаги водородлар нитрогруппага энг осон, иккиламчи углеводороддагилари кийинрок ва бирламчи углеводородлар эса жуда кийин алмашинади. Масалан:



Саноатда туйинган углеводородлар нитрат кислотанинг буғи билан нитроланади. 2 моль углеводород ва 1 моль нитрат кислота буғлари аралашмаси 420°C да реактордан ўтказилса, этан, пропан ва н-бутан реакцияга тез киришади. Метан бу ҳароратда жуда секин реакцияга киришади. Лекин 475°C да яхши реакцияга киришиб, нитрометани ҳосил қилади:



Алканларни суьлтирилган нитрат кислота ёки азот оксидлари билан нитролаш реакцияси занжирли радикал реакциядир:



R* радикал NO₂ билан реакцияга киришиб, нитробирикма ва нитрит кислота эфирларини ҳосил қилади:



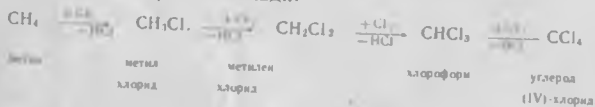
ёки радикал нитрит кислотанинг парчаланишидан (2HNO₂ → NO₂ + NO + H₂O) ҳосил булган азот (II)-оксид билан реакцияга киришиб, нитрозобирикмани ҳосил қилади:



Бу қуйидаги мувозанат билан белгиланади:



Галогенланиш реакцияси. Галогенлар ёруғлик нури таъсирида туйинган углеводородлар билан реакцияга киришади. Масалан, метанга хлор таъсир эттирилганда метанинг водород атомлари бирин-кетин хлор атомларига ўрин алмашинади ва бунда водород хлорид ажралиб чиқади:



Метанга хлор таъсир эттириш реакциясида 23 ккал/моль иссиқлик чиқади, бу эса энергияси 98,8 ккал/моль булган C—H боғини ўзиш учун камлик қилади. Шунинг учун бу боғни ўзиш учун ташқаридан энергия берилади — ёруғлик таъсир эттирилади. Оддий шаронда хлор молекуласи нейтрал ҳолатда бўлади. Аммо ташқаридан иссиқлик ёки ёруғлик энергияси таъсир эттирилганда нейтрал хлор молекуласи эркин атомларга ёки радикалларга парчаланади:



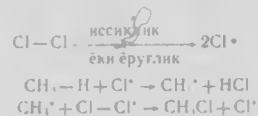
Хлор радикали бир атом водород билан водород хлорид молекуласини ҳосил қилади ва эркин водород атомини ажратиб чиқаради:



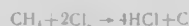
Водород атоми, ўз навбатида, хлорнинг бошқа молекуласига таъсир этиб водород хлорид ҳосил қилади ҳамда хлор атомини ажратиб чиқаради ва ҳоказо:



Бу усулда борадиган реакцияни занжир реакция дейилади:



Метан қуёш нури (иссиқлик) таъсирида хлорланса, реакция портлаш билан бориб, водород хлорид ва кумир ҳосил бўлади:



Туйинган углеводородлар, жумладан, метан ва фторнинг узаро реакцияси купинча портлаш билан содир бўлади, чунки реакция натижасида 104 ккал/моль иссиқлик чиқади. Метан ва фтор орасидаги реакция эритувчи иштирокида олиб борилади:



Метан йод билан реакцияга кийин киришади. Чунки реакция охиригача бормайди, ҳосил булган модда билан бошланғич моддалар орасида кимёвий мувозанат вужудга келади:

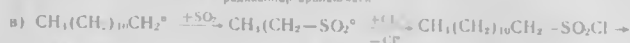
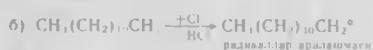


Сульфохлорлаш. Туйинган (парафин) углеводородлар уй ҳароратида ультрабинафша нурлар ёки инициаторлар таъсирида сульфид ангидрид ва хлор аралашмаси билан реакцияга киришиб, алкан сульфокислоталарнинг хлорангидридларини (алкансульфохло-

ридларни) ҳосил қилади. Водородни сульфохлорид группасига урин ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) алмашинишига *сульфохлорлаш реакцияси* дейилади:



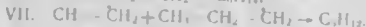
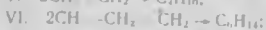
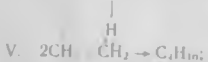
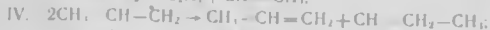
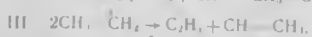
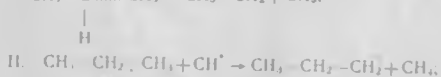
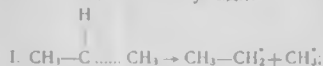
Алканларнинг барчаси осон сульфохлорланади, бу реакцияда биланчи углероддаги водородлар бироз кийинрок, иккиламчиси осон сульфохлорга урин алмаштиради, учламчи углероддаги водород атоми сульфогруппага алмашмайди. Сульфохлорланиш реакцияси занжирли механизмда боради:



Алканларни $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ дан $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ гача олинган сульфохлоридлари ишқор таъсирида совунланади, натижада сунъий ювиш воситалари ҳосил бўлади.

АЛКАНЛАРНИНГ ПИРОЛИЗИ. Қиздирилганда бирикмаларнинг парчаланиши жараёнига *пиролиз* дейилади. Метан 1400°C ҳароратда парчаланаяди. Туйинган углеводородларнинг молекуляр массаси канчалик катта бўлса, уларнинг термик парчаланиши шунчалик осон бўлади. Углеводородлар пиролизга учраганда углерод занжирининг узилиши, дегидрогенланиши, изомерланиши, циклизация ва синтез жараёнлари содир бўлади.

Пиролизда эркин радикаллар ҳосил бўлади. Масалан, пропан пиролизга учраганда метил ва этил радикаллари ҳосил бўлади. (I) метил радикали пропан молекуласидан водородни тартиб олиб, янги пропил радикали ва метанни ҳосил қилади (II). Этил ва пропил радикалларининг диспропорцияланишидан этилен, этан, пропилен ҳамда пропан (III, IV), иккита этил радикалидан (V) ва иккита пропил радикалидан гексан (VI), этил ва пропил радикалларидан эса пентан (VII) ҳосил бўлади:

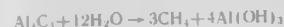


ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ МУАЙЯН ВАКИЛЛАРИ

Метан (CH_4) боткоқликларда, тошқумир конларида кўп учрайди, шунинг учун метанни *ботқоқлик газ*и дейилади. Ундан ташқари усимлик қолдиқлари (асосан целлюлоза) нинг микроорганизмлар таъсирида чириши ҳамда ер остида кумирнинг аста-секин парчаланишидан ҳосил бўлади.

Метан табиий газнинг асосий таркибий қисмидир (90—98%). Кўп миқдорда нефтнинг йулдош газлари ва крекинг газларида, ёғоч, горф, тошқумирни қурук хайлашда ҳосил бўладиган газлар таркибида учрайди.

Олиниши. 1) Алюминий карбидга ва кальций карбидга сув таъсир эттириш билан:



2) М. Бертло (1856 й.) усулида углерод сульфид ва водород сульфид аралашмасини қиздирилган мис устидан утказиш билан:



3) Натрий ацетатни ўювчи натрий ёки натрон оҳак билан қиздириш орқали:



4) Углерод ва водороднинг 500°C да никель катализатори иштирокидаги узаро реакцияси орқали:



Саноатда метан табиий газдан олинади. У рангсиз ва ҳидсиз газ бўлиб, сувда ёмон эрийди, рангсиз аланга бериб ёнади.

Метандан саноатда ацетилен, цианид кислота, метил спирти, чумоли альдегиди, хлорли бирикмалар, пластмассалар, нитрон, сунъий каучук, минерал уғитлар олинади.

Этан (C_2H_6). Этан табиатда нефть таркибида ва нефть билан бирга чиқадиған газлар таркибида, шунингдек, тошқумирни қурук хайдаганда ажраладиган газ таркибида ҳам бўлади.

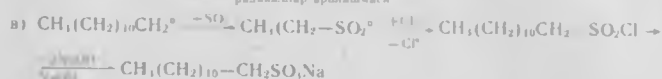
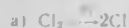
Лабораторияда этан этил йодиднинг спиртдаги эритмасини водород билан қайтариб олинади:



ридларни) ҳосил қилади. Водородни сульфохлорид группасига ўрин ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) алмашинишига *сульфохлорлаш реакцияси* дейилади:



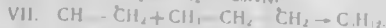
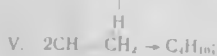
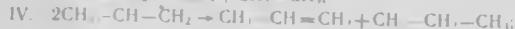
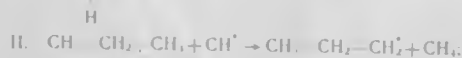
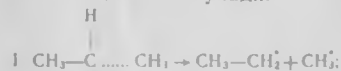
Алканларнинг барчаси осон сульфохлорланади, бу реакцияда биланчи углеводдаги водородлар бироз қийинроқ, иккиламчиси осон сульфохлорга ўрин алмаштиради, учламчи углеводдаги водород атоми сульфогруппага алмашмайди. Сульфохлорланиш реакцияси занжирли механизмда боради:



Алканларни $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ дан $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ гача олинган сульфохлоридлари ишқор таъсирида совунланади, натижада сунъий ювиш воситалари ҳосил бўлади.

АЛКАНЛАРНИНГ ПИРОЛИЗИ. Киздирилганда бирикмаларнинг парчаланиши жараёнига *пирилиз* дейилади. Метан 1400°C ҳароратда парчланади. Туйинган углеводдорларнинг молекуляр массаси қанчалик катта бўлса, уларнинг термик парчаланиши шунчалик осон бўлади. Углеводдорлар пирилизга учраганда углевод занжирининг узилиши, дегидрогенланиши, изомерланиши, циклизация ва синтез жараёнлари содир бўлади.

Пирилизда эркин радикаллар ҳосил бўлади. Масалан, пропан пирилизга учраганда метил ва этил радикаллари ҳосил бўлади. (I) метил радикали пропан молекуласидан водородни тортиб олиб, янги пропи́л радикали ва метанни ҳосил қилади (II). Эти́л ва пропи́л радикалларининг диспропорцияланишидан эти́лен, этан, пропи́лен ҳамда пропан (III, IV), иккита эти́л радикалидан (V) ва иккита пропи́л радикалидан гексан (VI), эти́л ва пропи́л радикалларидан э́сан пентан (VII) ҳосил бўлади:

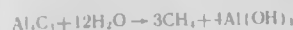


ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ МУАЙЯН ВАКИЛЛАРИ

Метан (CH_4) ботқокликларда, тошқумир конларида қуп учрайди, шунинг учун метанни *ботқоқлик гази* дейилади. Ундан ташқари усимлик қолдиқлари (асосан целлюлоза) нинг микроорга- низмлар таъсирида чириши ҳамда ер остида қумирнинг аста-секин парчаланишидан ҳосил бўлади.

Метан табиий газнинг асосий таркибий қисмидир (90—98 %). Қуп микдорда нефтнинг йўлдош газлари ва крекинг газларида, ёғоч, горф, тошқумирни қуруқ хайлашда ҳосил бўладиган газлар таркибида учрайди.

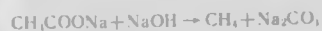
Олиниши. 1) Алюминий карбидга ва кальций карбидга сув таъсир эттириш билан:



2) М. Берто (1856 й.) усулида углевод сульфид ва водород сульфид аралашмасини киздирилган мис устидан утқишиш билан:



3) Натрий ацетатни уювчи натрий ёки натрон оҳак билан киздириш орқали:



4) Углерод ва водороднинг 500°C да никель катализатори иштирокидаги узаро реакцияси орқали:

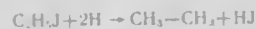


Саноатда метан табиий газдан олинади. У рангсиз ва ҳидсиз газ бўлиб, сувда ёмон эрийди, рангсиз аланга бериб ёнади.

Метандан саноатда ацетилен, цианид кислота, метил спирти, чумоли альдегиди, хлорли бирикмалар, пластмассалар, нитрон, сунъий каучук, минерал уғитлар олинади.

Этан (C_2H_6). Этан табиатда нефть таркибида ва нефть билан бирга чиқадиган газлар таркибида, шунингдек, тошқумирни қуруқ хайдаганда ажраладиган газ таркибида ҳам бўлади.

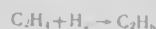
Лабораторияда этан эти́л йодиднинг спиртдаги эритмасини водород билан қайтариб олинади:



Сирка кислотасининг натрийли тузини электролиз килиб ҳам олиш мумкин:



Саноатда этан этиленни никель катализатори иштирокида гидрогенлаш усули билан олинади:



Этан сувда эримади, рангсиз, ҳидсиз газ. Этан дан хлорли ҳосилалар, этилен, полиэтилен, этилен оксид, этиленгликоль, акрилонитрил ва этил бензол олишда ҳам ашё сифатида фойдаланилади.

Пропан ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Пропан табиий газ таркибида учрайди. Нефть крекинг қилинганда ҳам пропан ҳосил бўлади. Лабораторияда эса пропилен йодидни рух ва мис катализаторлигида водород билан қайтариб олинади.

Пропанни этан қандай усуллар билан олинган бўлса, шу усуллар билан олиш мумкин.

Пропан сувда эримадиган, рангсиз, ҳидсиз газдир. Пропандан пропилен, изопропилбензол, ацетон, фенол, глицерин, полипропилен, изопропил спирт каби моддалар синтез қилинади.

Бутан (C_4H_{10}). Бутанни ҳам юқорида кўрсатилган туйинган углеводородларнинг умумий олиниш усуллари билан бири буйича синтез қилиш мумкин.

Асосан углеводородлар нефтдан ажратиб олинади.

Нефть. Нефть туйинган, туйинмаган ва циктик углеводородларнинг йиғиндисидан иборат табиий моддадир. Нефть — тўқ жигарранг, ёқимсиз ҳидли, мойсимон суюқлик. У сувдан енгил (зичлиги 0,73 дан 0,95 г/см³ гача) бўлиб, сувда эримади, органик эритувчиларда эрийди.

Нефтни пайдо бўлиши. Нефтни пайдо бўлиши ҳақида бир қанча фикрлар мавжуд. Д. И. Менделеев карбидларнинг ер остидаги сув билан қўшилиб, узок вақт туриши натижасида нефть пайдо бўлган деб таърифлайди. Ҳақиқатда, металл карбидлари сув ёки суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, метан ва ацетилен ҳосил қилади.

Н. Д. Зелинский эса нефть, денгиз ўсимликлари ва ҳайвонларининг ўлиши, чириши, уларнинг бир жойга йиғилиши натижасида нефть пайдо бўлган деб тахмин қилади.

Шундай бўлсада, ҳозирга қадар нефтнинг падо бўлиши ҳақида аниқ бир фикр йўқ.

Нефтни қайта ишлаш. Нефть қимё саноати учун қимматли ҳам ашё бўлиб, ундан ҳозирги вақтда 3 мингдан ортиқ ҳар хил маҳсулотлар олинади. Нефтни олдин газ, сув, сульфидли бирикмалар, кислоталар ва ҳар хил аралашмалардан тозалаб, сунгра одатдаги босимда ҳайдаб учта фракцияга ажратилади:

Газ фракцияси. Нефтни 40°C гача ҳайдалганда, C_3 гача бўлган туйинган углеводородлардан, асосан пропан ва бутан ажратиб чиқади.

Бензин фракцияси. 40—180°C гача ҳайдалганда C_6 — C_{10} гача бўлган (туйинган, туйинмаган ва ароматик) углеводородлар, бунда биринчи фракция ҳам бензин (газалин) дейилади. Газалин қайта ҳайдалиб, авиация ва автомобиль бензинлари олинади. Бензин таркибида юздан ортиқ моддалар борлиги аниқланган, улар асосан C_5 — C_{11} таркибли углеводородлардир.

Газалиннинг энг енгил (30—80°C) қайнайдиغان қисми петролей эфир дейилади. У асосан пентан ва гександан иборат. 180°C дан 300°C гача қайнайдиغان иккинчи фракция (C_{13} — C_{18} углеводородлар) керосин деб аталади. Унинг 200—330°C да ҳайдаладиغان қисмидан самолёт двигателлари ва дизель-мотор ёқилғилари 340—400°C да ҳайдаладиغان (C_{18} — C_{25} углеводородлар) қисмидан ҳар хил саяр мойлари ва 320—500°C да ҳайдаладиغان қисмидан (C_{26} — C_{38}) вазелин олинади. Ҳайдашдан кейин қолган қолдиқ асфальт ёки гудрон дейилади.

Нефтни крекинглаш. Крекинг инглизча суз бўлиб, парчалаш деган маънони билдиради. Крекинг жараёнида юқори ҳароратда қайнайдиغان оғир молекулалар паст ҳароратда қайнайдиغان кичик углеводородларга парчаланadi, яъни бензинга айланади. Масалан додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ углеводороди гексан C_6H_{14} ва гексенга C_6H_{12} парчаланadi.



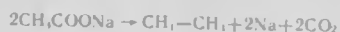
қайнаш т.° қ. қайнаш темп. қайнаш температураси 216°C ратурси 69°C раси 64°C

Бундан ташқари, крекинглаш жараёнида куп микдор этилен, пропилен, бутилен ва амилен ҳосил бўлади.

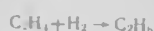
Техникада термик крекинглаш ва каталитик крекинглаш жараёнлари маълум. Термик крекинглашда углеводород молекулалар юқори ҳароратда (450°C ва ундан юқори) ва юқори босимда олиб борилади. Бунда газ фазада крекинглаш жараёни 550—600°C да пас босим (3—5 атм) да олиб борилади. Суюқ фазада крекинглаш жараёни юқори босим (20—70 атм) ва пастроқ ҳарорат (450—500°C) да боради.

Каталитик крекинглашда углеводородларнинг парчаланаш жараёни катализаторлар (алюмосиликатлар) иштирокида (450—500°C да) ва босим остида (760 мм симоб устуни) боради. Бу жараён фақат газ фазада олиб борилади.

Сирка кислотасининг натрийли тузини электролиз килиб ҳам олиш мумкин:



Саноатда этан этиленни никель катализатори иштирокида гидрогенлаш усули билан олинади:



Этан сувда эримайди, рангсиз, хидсиз газ. Этандин хлорли ҳосилалар, этилен, полиэтилен, этилен оксид, этиленгликоль, акрилонитрил ва этил бензол олишда ҳам ашё сифатида фойдаланилади.

Пропан ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Пропан табиий газ таркибида учрайди. Нефть крекинг қилинганда ҳам пропан ҳосил бўлади. Лабораторияда эса пропилен йодидни рух ва мис катализаторлигида водород билан қайтариб олинади.

Пропанни этан қандай усуллар билан олинган бўлса, шу усуллар билан олиш мумкин.

Пропан сувда эримайдиган, рангсиз, хидсиз газдир. Пропандан пропилен, изопропилбензол, ацетон, фенол, глицерин, полипропилен, изопропил спирт каби моддалар синтез қилинади.

Бутан (C_4H_{10}). Бутанни ҳам юқорида кўрсатилган тўйинган углеводородларнинг умумий олиниш усуллари билан бири буйича синтез қилиш мумкин.

Асосан углеводородлар нефтдан ажратиб олинади.

Нефть. Нефть тўйинган, тўйинмаган ва циклик углеводородларнинг йиғиндисидан иборат табиий моддadir. Нефть — тўқ жигарранг, ёқимсиз хидли, мойсимон суюқлик. У сувдан энгил (зичлиги 0,73 дан 0,95 г/см³ гача) бўлиб, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди.

Нефтни пайдо бўлиши. Нефтни пайдо бўлиши ҳақида бир канча фикрлар мавжуд. Д. И. Менделеев карбидларнинг ер остидаги сув билан қўшилиб, узок вақт туриши натижасида нефть пайдо бўлган деб таърифлайди. Ҳақиқатда, металл карбидлари сув ёки суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, метан ва ацетилен ҳосил қилади.

Н. Д. Зелинский эса нефть, денгиз усимликлари ва ҳайвонларининг олиши, чириши, уларнинг бир жойга йиғилиши натижасида нефть пайдо бўлган деб тахмин қилади.

Шундай бўлсада, ҳозирга қадар нефтнинг падо бўлиши ҳақида аниқ бир фикр йўқ.

Нефтни қайта ишлаш. Нефть кимё саноати учун қимматли ҳам ашё бўлиб, ундан ҳозирги вақтда 3 мингдан ортиқ ҳар хил маҳсулотлар олинади. Нефтни олдин газ, сув, сульфидли бирикмалар, кислоталар ва ҳар хил аралашмалардан тозалаб, сунгра одатдаги босимда ҳайдаб учта фракцияга ажратилади:

Газ фракцияси. Нефтни 40°C гача ҳайдалганда, C_5 гача бўлган тўйинган углеводородлардан, асосан пропан ва бутан ажралиб чиқади.

Бензин фракцияси. 40—180°C гача ҳайдалганда C_6 — C_{10} гача бўлган (тўйинган, тўйинмаган ва ароматик) углеводородлар, бунда биринчи фракция ҳам бензин (газалин) дейилади. Газалин қайта ҳайдалиб, авиация ва автомобиль бензинлари олинади. Бензин таркибида юздан ортиқ моддалар борлиги аниқланган, улар асосан C_5 — C_{11} таркибли углеводородлардир.

Газалиннинг энг энгил (30—80°C) қайнайдиغان қисми петролей эфир дейилади. У асосан пентан ва гександан иборат. 180°C дан 300°C гача қайнайдиغان иккинчи фракция (C_{13} — C_{18} углеводородлар) керосин деб аталади. Унинг 200—330°C да ҳайдаладиغان қисмидан самолёт двигателлари ва дизель-мотор ёқилғилари, 340—400°C да ҳайдаладиغان (C_{18} — C_{25} углеводородлар) қисмидан ҳар хил саляр мойлари ва 320—500°C да ҳайдаладиغان қисмидан (C_{26} — C_{36}) вазелин олинади. Ҳайдашдан кейин қолган қолдиқ асфальт ёки гудрон дейилади.

Нефтни крекинглаш. Крекинг инглизча сўз бўлиб, парчалаш деган маънони билдиради. Крекинг жараёнида юқори ҳароратда қайнайдиغان оғир молекулалар паст ҳароратда қайнайдиغان кичик углеводородларга парчаланади, яъни бензинга айланади. Масалан, додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ углеводороди гексан C_6H_{14} ва гексенга C_6H_{12} парчалади.



қайнаш $t_{\text{к}}$ 216°C қайнаш темп-ра 69°C қайнаш температураси 64°C

Бундан ташқари, крекинглаш жараёнида куп миқдор этилен, пропилен, бутилен ва амилен ҳосил бўлади.

Техникада термик крекинглаш ва каталитик крекинглаш жараёнлари маълум. Термик крекинглашда углеводород молекулалари юқори ҳароратда (450°C ва ундан юқори) ва юқори босимда олиб борилади. Бунда газ фазада крекинглаш жараёни 550—600°C да паст босим (3—5 атм) да олиб борилади. Суюқ фазада крекинглаш жараёни юқори босим (20—70 атм) ва пастроқ ҳарорат (450—500°C) да боради.

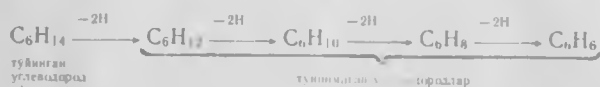
Каталитик крекинглашда углеводородларнинг парчаланиш жараёни катализаторлар (алюмосиликатлар) иштирокида (450—500°C да) ва босим остида (760 мм симоб устун) боради. Бу жараён факат газ фазада олиб борилади.

ТУЙИНМАГАН УГЛЕВОДРОДЛАР

(Алкенлар ёки олефинлар)

Молекулаларида туйинган углеводородлардаги σ — боғлардан ташқари π — боғлар (қўш ёки учбоғ) ҳосил қиладиган углеводородлар *туйинмаган углеводородлар* дейилади.

Туйинмаган углеводородлар таркибидаги водород атомининг сонига қараб (масалан, этилен ва ацетилен) каторларга бўлинади:



Углеводородларда водородлар сони $(2n)l$ га (n — молекуладаги π — боғлари сони) фарқ қиладиган углеводородлар катори изомерик катор дейилади. Молекулаларида битта қўш боғ булган углеводородлар *этилен қатори углеводородлар* дейилади. Бу углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n} га эга. Улар бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 гурппага фарқ қиладиган гомологик каторни ҳосил қиладди. Этилен хлор билан бирикиб суюқ ёғсимон модда — этилен хлорид $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (лотинчада *olefinat* ёғсимон газ демакдир) ҳосил қиладди. Шунинг учун этилен катори углеводородларини олефинлар ёки алкенлар деб ҳам юритилади.

НОМЕНКЛАТУРАСИ. Олефинларнинг гомологик катори этилендан бошланади. Этилендаги битта водород атоми метил радикалига ўрин алмаштиришидан этиленнинг биринчи гомологи — пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, пропилендаги водород метил билан ўрин алмашганида — бутилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (симметрик диметил этилен) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ва носимметрик диметил этилен $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ ҳосил бўлади.



Олефинлар тасодифий ёки тарихий номенклатурага қўра туйинган углеводородлар номидаги «ан» қўшимчани «илен» қўшимчага алмаштириш йули билан ҳосил қилинади. Факат C_5H_{10} амилен (аслида пентилен) бундан мустаснодир.

Масалан:

CH_2 метилен
 C_2H_4 метан
 C_3H_6 этан
 C_4H_8 пропан
 C_5H_{10} бутан
 C_6H_{12} пентан

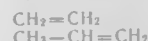
CH_2 метилен
 C_2H_4 этилен
 C_3H_6 пропилен
 C_4H_8 бутилен
 C_5H_{10} амилен

Рационал номенклатурада алефинларнинг номи радикаллар номига этилен сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, метил этилен, диметил этилен, метил этил, этилен ва ҳоказо.

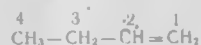
[Женева (систематик) номенклатурасига қўра олефинлар *алкенлар* дейилади ва уларнинг номи тегишли туйинган углеводородлар номидаги «ан» қўшимчасини «ен» қўшимчага алмаштириш билан ҳосил қилинади] Қўшбоғ саклаган энг узун занжир *асосий занжир* деб олинади ва номерлаш қўшбоғ яқин турган томондан бошланади. Занжир тармоқланган бўлса, у ҳолда углерод атомларининг энг узун занжири номерланади.

Бунда номерлаш занжирнинг тармоқланган учига яқин қисмидан ёки қўшбоғга қайси бир уринбосар яқин турган бўлса, ана шу учидан бошланади.

Олефинларнинг тарихий, рационал ва систематик номенклатурага мувофиқ аталишлари қуйида кўрсатилган:



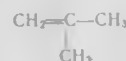
этен, этилен
 (Т) пропилен
 (Р) метил этилен
 (С) пропен



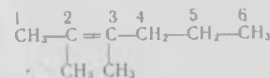
(Т) бутилен
 (Р) этил этилен
 (С) бутен-1



(Т) бутилен
 (Р) диметил этилен (симметрик)
 (С) бутен-2



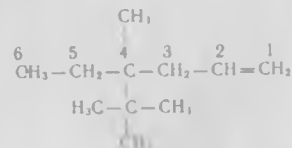
(Т) изобутилен
 (Р) диметил этилен (носимметрик)
 (С) 2-метил пропен



(Р) триметил — *n*-пропил этилен
 (С) 2,3-диметил гексен-2

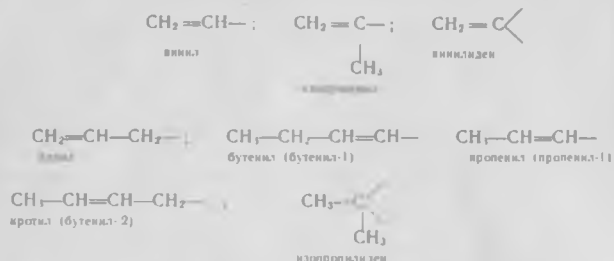
Агар олефинларни рационал номенклатурага қўра номлаш қийин бўлса, марказий атом сифатида энг кўп уринбосарлар билан боғланган бошқа углерод атоми олинади. Туйинмаган радикаллар шунча углерод атоми бор булган туйинган радикаллардан сунг айтилади.

Масалан:

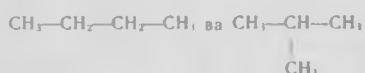


(Р) метил этил изобутил аллилметан
 (С) 4-метил — 4 изобутил гексен-1

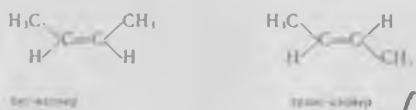
Тўйинмаган углеводородларнинг радикаллари қуйидагича номланади:



Изомерияси. Тўйинмаган углеводородларнинг изомерияси занжирнинг тармоқланганлигига ёки тармоқланмаганлигига, занжирдаги қўшбоғнинг ҳолатига стереоизомериясига боғлиқдир. Тўйинган углеводородларда, масалан, бутанда C_4H_{10} иккита изомер бор:



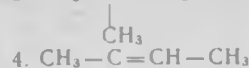
Бутилен эса учта изомер ҳосил қилади. Бу юқорида кўрсатилган. Тўйинмаган углеводородларнинг стереоизомерияси икки хил: *цис* ва *транс* — изомерия бўлади. Тўйинмаган углеводородларнинг *цис* — изомерларида атомлар ёки атом группалари молекуладаги қўшбоғнинг бир томонидан, *транс* — изомерларда эса икки томонда жойлашган бўлади:



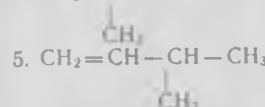
Масалан, амилен C_5H_{10} да углерод скелети ва қўшбоғ ҳолатининг изомерияси қуйидагичадир:

1. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Т) амилен
(Р) пропилэтилен
(С) пентен-1
2. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Т) амилен
(Р) метилэтилэтилен
(С) пентен-2

3. $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



4. $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$



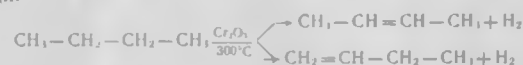
5. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$



- (Т) γ-амилен
(Р) носимметрик метил этилен
(С) 2-метил бутен-1
(Т) β-изоамилен
(Р) триметилэтилен
(С) 2-метил бутен-2
(Т) изоамилен
(Р) изопропилэтилен
(С) 3-метил бутен-1

Олиғиш усуллари. 1. Олефинлар нефтни қайта ишлаш вақтида ажраладиган газ таркибида бўлади, шунингдек, органик бирикмаларни курук хайдаш билан ҳосил қилинади.

2. Олефинлар техникада тўйинган углеводородларни юқори ҳарорат (500—600°C) да катализатор иштирокида дегидрогенлаб олинади:



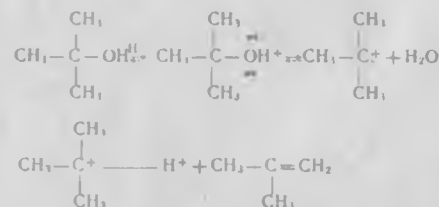
3. Саноатда ва лабораторияда олефинларни тўйинган спиртларни юқори ҳарорат (160—180°C) да дегидратлаш усули билан ҳам синтез қилинади:



Спиртлардан тўйинмаган углеводородларни олиш спиртларнинг табиатиға боғлиқдир. Спиртлардан сувнинг ажралиши, асосан Зайцев қондасига бўйсунди:



Кислота иштирокида спиртлардан сувнинг ажралишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Кислота протони спирт билан оксоний бирикма ҳосил қилади, бу бирикма эса дарҳол сув ажратиб чиқариб протонини йўқотади, натижада тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади:

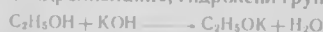


4. Туйинмаган углеводородлар туйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан водород ва галогенларни тартиб олиш йули билан ҳам ҳосил қилинади.

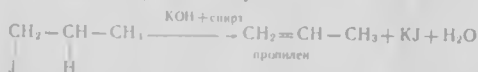
Масалан:



Бу ерда ишқорнинг сувли эритмасини ишлатиш мумкин эмас, чунки бунда галоид гидролизланиб, гидроксил гурпуага алмашинади:



Шу сабабли уювчи ишқор қуқунини ишлатиш қулайдир. Лекин бу реакцияда ишқорнинг спиртдаги эритмасидан фойдаланилса, ишқор ғолоид бирикмадаги ғолоид водородини тартиб олади ва натижада туйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади:



б) дигалогенли углеводородларга рух қуқуни ёки рух қириндиси иштирокида спиртнинг сувли аралашмаси таъсир эттирилганида, соф ҳолдаги олефинлар олинади:



5. Ацетилен қатори углеводородларини катализатор иштирокида гидрогенлаб туйинмаган углеводородлар олинади. Масалан: ацетилен палладий катализаторлигида 180—200°C да гидрогенланганида этилен ҳосил бўлади:



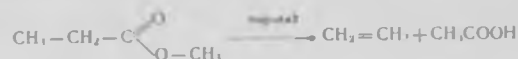
3-жадвал

Баъзи олефинларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C	Солиштирма оғирлиги, d ₄ ²⁰
Этилен	CH ₂ = CH ₂	-169,4	-102,4	0,5660 (-102°C да)
Бутилен-1	CH ₃ - CH ₂ - CH = CH ₂	-185,0	-6,5	0,6090 (-47°C)
Бутен-2	CH ₃ - CH = CH - CH ₃	-130	-5	0,6696 (-5°C)
Цис-бутен-2	CH ₃ - CH = CH - CH ₃	-139	+4	0,6352 (0°C)
Транс-бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-105	+1	0,6361 (0°C)
Изобутилен	CH ₂ = C(CH ₃) - CH ₃	-140	-7	0,594 (0°C)

CH

6. Лаборатория шаронтида сирка кислота эфирларини (400—500°C да) пролиз қилиб олинади:



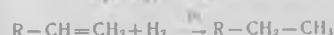
ФИЗИК ХОССАЛАРИ. Туйинмаган углеводородлар сувда эримайди, аммо органик эритувчиларда (метил спиртидан ташқари) яхши эрийди, уларнинг зичликлари сувдан кичикдир.

КИМЕВИЙ ХОССАЛАРИ. Туйинмаган углеводородларнинг углерод-углерод билан бириккан қушбоғи унчалик мустаҳкам бўлмаган π — боғнинг узилиб, унинг урнига иккита σ — боғнинг ҳосил бўлиши ҳамда унинг ҳисобига бошқа молекулаларни бириктириб олиши реакциялари характерлидир.

Ундан ташқари туйинмаган углеводородлар бирикиш, алмашиниш ва бошқа реакцияларга ҳам киришиши мумкин.

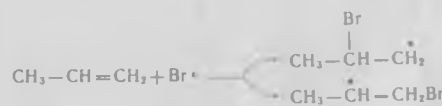
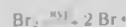
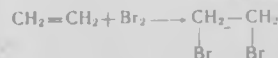
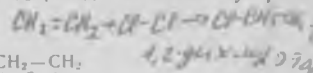
1. Бирикиш реакциялари. Туйинмаган углеводородлар:

а) водородни бириктириб туйинган углеводородларни ҳосил қилади. Реакция уй ҳароратида *Pa*, *Pt* катализаторлари иштирокида боради:



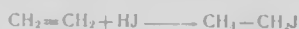
б) Туйинмаган углеводородлар галогенларни осон бириктиради.

Реакция тезлиги галогенга ва туйинмаган углеводородларнинг тузилишига боғлиқ: фтор билан жуда тез, йод билан эса сустроқ реакцияга киришади:

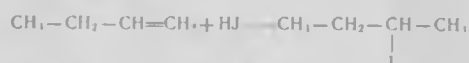


Туйинмаган углеводородларга галогеннинг бирикиши радикал ёки ионли механизмга биноан боради.

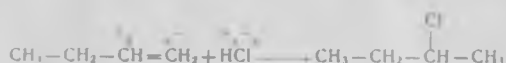
Галогенли кислоталарни бириктириши. Туйинмаган углеводородлар галогенид кислоталарни бириктириб, туйинган углеводородларнинг галогенли хосилаларини хосил килади:



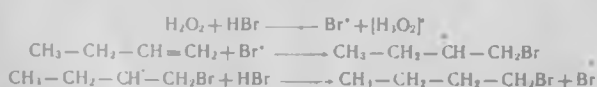
Симметрик бўлмаган олефинларга галогенводородларнинг бириктириши В. В. Марковников қондасига бўйсунди. Бу қондага кўра, галогенид кислота (умуман водородли моддалар) туйинмаган бирикмалар билан реакцияга киришганда водород энг кўп гидрогениланган (кўп водород атомлари билан боғланган) углерод атомига бирикади. Масалан, бутиленга йодид кислота таъсир эттирилганда кислотадаги водород бутилендаги четки углерод атомига, йод эса ўртадаги атомга бирикади:



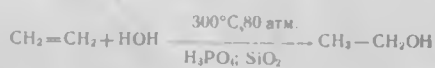
Бунга сабаб қушбоғли углеродга бириккан радикаллар электрон булутларни ўзидан қушбоғ томонга итаради. Натижада электронлар қушбоғдан углерод атоми томон (эгри стрелка) силжийди ва атом манфий зарядланади. Сўнгра манфий зарядланган углерод мусбат зарядланган водородни бириктиради:



Бу ерда бириктиш реакцияси ионли механизмда боради. Агар реакция радикал механизм бўйича бирикса, у ҳолда бириктиш жараёни Марковников қондасига бўйсунмайди. Бундай ҳолатни олефинларга пероксидлар иштирокида галогенводородлар таъсир эттирилганда кузатиш мумкин. Бу ҳодиса Харш томонидан ўрганилган. Масалан, бутиленга водород пероксид иштирокида водород бромид бириктирилганда реакция радикал механизмда боради:

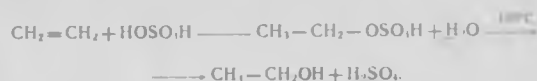


Туйинмаган углеводородлар катализаторлар (рух хлорид, сульфат кислота ва Ҳокзоз) иштирокида сув бириктириб спирт ҳосил килади:

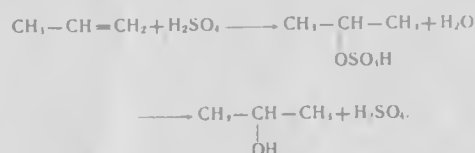


54

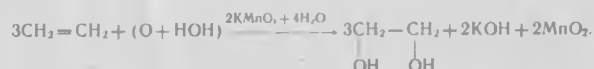
Агар реакцияни 184°C да сульфат кислота иштирокида олиб бориlsa, алкилсульфат кислота ҳосил бўлади. Масалан:



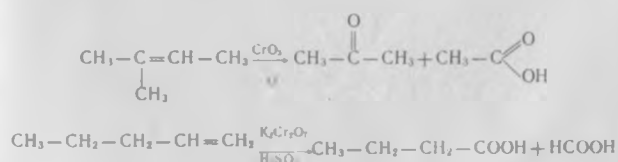
Алкилсульфатни гидролизга учратиш билан спирт олинади:



Оксидланиш реакциялари. 1. Туйинмаган углеводородлар осон оксидланади. Булар асосан туйинмаган (қушбоғ) ҳисобига боради, реакция йўналиши оксидловчиларга боғлиқ. Е. Е. Вагнер реакциясидан фойдаланиб олефинларга калий перманганат таъсир эттирилганда, калий перманганат аввал рангсизланади. Сўнгра эритма қўнғир рангга бўялади, яъни MnO_2 чуқмага тушади. Натижада икки атомли спирт (гликолар) ҳосил бўлади. Бу реакциядан туйинмаган углеводородларни сифат анализ қилишда фойдаланилади:

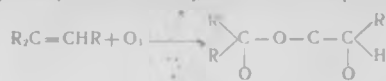


2. Туйинмаган углеводородлар шиддатли оксидланганда, яъни қучли оксидловчилар (калий бихромат, хромат ва нитрат кислоталар) таъсирида оксидланиб, кетон ва кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:

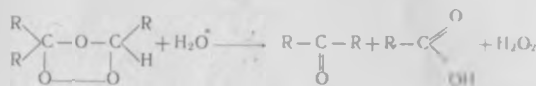


55

4. Олефинлар озон таъсирида озонидларни ҳосил қилади:

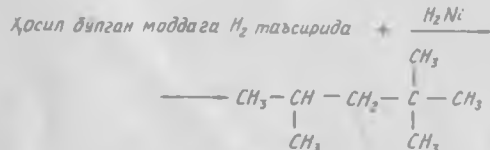
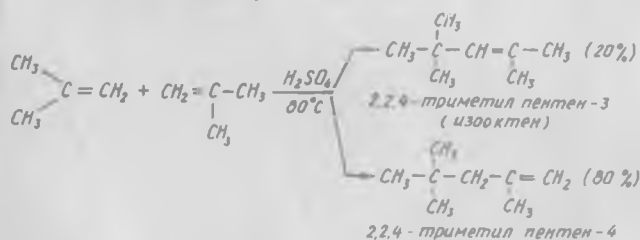


Озонидлар кучли портлаш хоссасига эга. Улар сув таъсирида водород пероксид ажратиб чиқариб, альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



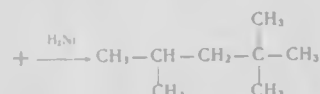
Полимерланиш реакциялари. Туйинмаган углеводородлар полимерланиш жараёнида узаро бирикиб, юқори полимер моддаларни ҳосил қилиши мумкин. Полимерланиш реакцияси ёруғлик, пероксидлар, рентген, ультрабинафша нурлар, азo ва диазобирикмалар таъсирида боради. Буларда икки хил реакция: босқичли ва занжирсимон полимерланиш реакцияси боради.

Агар босқичли полимерланиш реакциясида иккита бир хил туйинмаган углеводород молекуласи олинган бўлса, улардан факат биттасининг кушбоғи реакцияда иштирок этади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетромер каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Масалан: диизобутилен ($t_{\text{қай}} = 101-102^\circ\text{C}$) икки хил изомернинг аралашмаси бўлиб, уларнинг бири 2, 4, 4-триметил пентен-1, иккинчиси эса 2, 4, 4-триметил-пентан-2 дир:



изооктан ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган моддага H_2 таъсирида



изооктан ҳосил бўлади.

ТУЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ҚўЛЛАНИЛИШИ. Туйинмаган углеводородлар турли органик моддаларни синтез қилишда асосий хом ашё бўлиб ҳисобланади. Масалан: этилен, полиэтилен, этил спирти этиленгликол ва ута кучли заҳарловчи модда — нпритни синтез қилишда фойдаланилади, саноатда эса турли усуллар билан полиэтиленга айлантирилади. Полиэтилен радио ва электротехника, кишлоқ хўжалигида ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Пропилен полипропилен ва изопропил спиртини олишда ишлатилади.

IV Б О Б

АЦЕТИЛЕН ҚАТОРИ УГЛЕВОДОРОДЛАРИ (АЛКИНЛАРИ)

Молекуласида углерод атомлари узаро учбоғ тутган бирикмалар **ацетилен углеводородлар** дейилади. Ацетилен углеводородлари бир-бирдан CH_2 гурппага фарк қиладиган углеводородларнинг гомологик қаторини ҳосил қилади. Масалан: унинг биринчи гомологи — $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, иккинчи гомологи — $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ва ҳоказо.

ИЗОМЕРИЯСИ ВА НОМЕНКЛАТУРАСИ. Баъзи ацетилен углеводородлари тарихий номга эга, масалан $\text{HC}\equiv\text{CH}$ — ацетилен, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ — аллилен, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ — кротилеи.

Ацетилен қатори углеводородлари уч боғнинг жойлашган урни ва занжирнинг тармоқланишига қараб изомерлар ҳосил қилади. Буни пропилацетилен изомерлари мисолида кўриш мумкин.

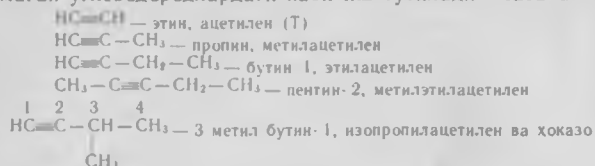
Рационал номенклатурага қўра ацетилен ва унинг гомологларини аташда ацетилен молекуласидаги водород атомларининг ўрнига алмашинган радикаллар номига ацетилен сўзи қўшиб айтилади:

ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$, метил ацетилен — $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$,

метил этил ацетилен — $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

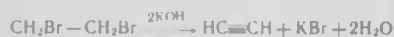
Женева (ИЮПАК) номенклатурасига қўра номланган туйинган углеводородлардаги «ан» қушимчаси ўрнига «ин» ишлатилади, учламчи боғнинг урни рақам билан кўрсатилади. Узун занжирни

номерлашда ва занжирнинг тармокланган кисмини белгилашда туйинмаган углеводородлардаги каби иш тутилади. Масалан:

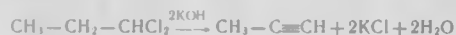


Олиниш усуллари. 1. Ацетилен катори углеводородларини олиш учун туйинган углеводородларнинг вицинал (яъни хар бир углерод атомида галоген тутган) дигалогенли хосилаларига ишкорнинг спиртли эритмаси таъсир эттирилади. Хар бир углерод атомида биттадан галоген тутган, яъни:

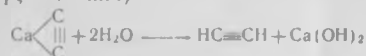
а) вицинал — шаклда



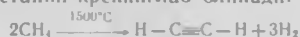
б) битта углерод атомида иккита галоген тутган, яъни геминал шаклда:



2. Ацетилен саноатда кальций карбидга сув таъсир эттириб олинади (Ф Велер, 1862 йил):



3. Метанни крекинглаб олинади:



Физик хоссалари. C_2H_2 дан C_{10}H_6 гача булган туйинмаган углеводородлар оддий шароитда газ, C_5H_8 дан $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ гача булганлари суюклик, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ дан юкорилари каттик моддалардир.

Баъзи бир учбог тушган туйинмаган углеводородларнинг физик хоссаларини 6-жадвалдан куриш мумкин.

6-жадвал

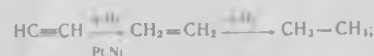
Алкинларнинг физик хоссаси

Формуласи	Номи	Суюқланиш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	Қайнаш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	d_4
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	ацетилен	-82	-81	0,6200 (-84,8)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	пропин	-101,5	(қайдалиш -23)	0,6785 (-27 $^\circ\text{C}$)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутин-1	-137	9	0,6696 (-108)
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	бутин-2	-33	27	0,6880 (-25 $^\circ\text{C}$)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3$	3-метилбутин-1	—	29	0,665 (-23 $^\circ\text{C}$)

Кимёвий хоссалари. Учбог тутган туйинмаган углеводородларда туйинмаган боғларнинг узилиши ҳисобига узига ради-каллар, галогенлар ва функционал группаларни бириктириб олади. Бу учбоғли углеводородларда 2 та л-боғ бор. Маълумки, л-боғланишлар жуда кучсиз булгани сабабли улар тез узилади ва шиддатли реакция беради. Бундан ташкари ацетилен ўзидаги водородлари ҳисобига алмашилиш, уч боғ ҳисобига полимерланиш ва хоказо реакцияларига ҳам киришади.

Бириктириб олиш реакциялари.

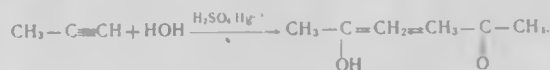
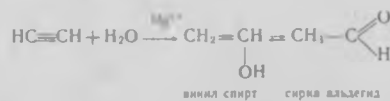
Ацетилен катори углеводородлари катализаторлар (Pt, Ni, Pd) иштирокида водород ва галогенни бириктириб олиши реакцияси икки боскичда боради: дастлаб алкенлар, сунгра алканлар ҳосил бўлади, масалан:



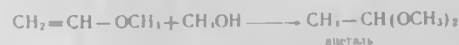
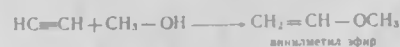
1. Галогенводородларнинг бирикиши. Марковников кондасига биноан боради:



2. Сувнинг бирикиши. Кучерев (1881 й.) реакциясидан фойдаланиб, ацетилен ва унинг гомологларига катализаторлар иштирокида сув таъсир эттириб, альдегид ва кетонлар олинади:

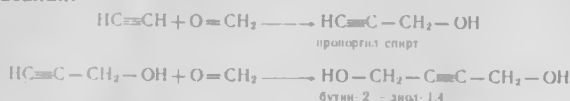


3. Спиртларнинг бирикиши. Ацетилен катори углеводородлари ишкорий шароитда (босим остида) спиртларни бириктириб, винил эфирлари ва ацеталларни ҳосил килади.

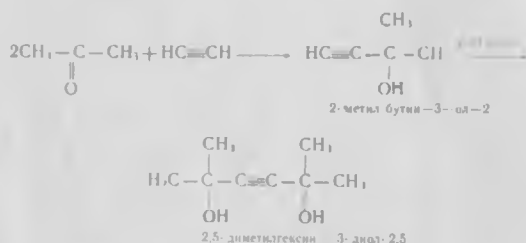


4. Альдегид ва кетонларнинг бирикиши. Ацетилен катори углеводородлари босим остида ва катализатор иштирокида альдегид ҳамда кетонларни бириктириб олади, натижада ацетилен каторининг спиртлари ҳосил бўлади.

Масалан:



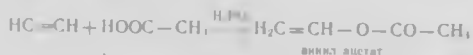
Ацетилен уювчи калий кукуни иштирокида кетонлар билан спиртларни ҳосил қилади:



Икки атомли тўйинмаган спиртлар А. Е. Фаворский (1900) ва В. Реппе (1945 й.) томонидан чуқур урганилган.

5. Ацетилен катори углеводородларига карбон ва цианид кислоталарининг таъсири.

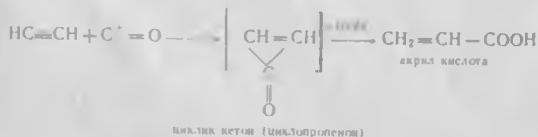
А этиленга H_3PO_4 иштирокида сирка кислота таъсирида винил-ацетат мономер олинади, ундан эса поливинилацетат синтез қилинади:



ацетиленга NH_3 катализаторлигида цианид кислота таъсирида мономер — акрилонитрил олинади:

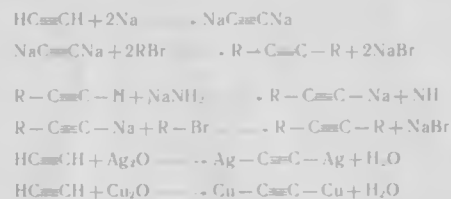


6. Углерод (II)-оксиднинг бирикиши натижасида тўйинмаган карбон кислота ҳосил бўлади:



Алмашиниш реакциялари. Ацетилен углеводородлари узидаги водород атоми ҳисобига (масалан, металл, магний-органик бирикмаларга) урин алмашиниши мумкин.

1. Ацетилен металллар билан урин алмашиниб, ацетиленидлар ҳосил қилади:



Кумуш ва мис ацетиленидлар портловчи моддалардир

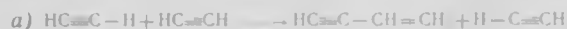
2. Ацетилен гомологларининг қўзғалувчан водород атоми Гриньяр реактиви билан реакцияга киришиб, ацетиленнинг металл-органик бирикмаси ҳосил бўлади:



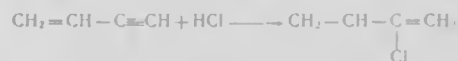
Ҳосил бўлган металл-органик бирикмалар органик моддаларни синтез қилишда катта аҳамиятга эга.

3. Оксидланиш. Ацетилен катори углеводородлари этилен катори углеводородлар каби оксидланади. Улар оксидланганда занжир учбоғ бор жойдан узилиб, кистородли органик бирикмалар ҳосил бўлади.

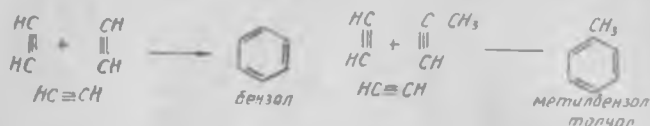
Полимерланиш реакциялари. Ацетилен катори углеводородлари полимеризация реакциясига учраб, турли хил юқори полимер моддаларни ҳосил қиладилар. Ацетилен кумуш тузи ёки Cu_2Cl_2 ва NH_4Cl нинг HCl кислотадаги эритмасидан ўтказилса (шаронгга қараб), у димерланиб винил ацетилен, тримерланиб дивинилацетилен ҳосил қилади:



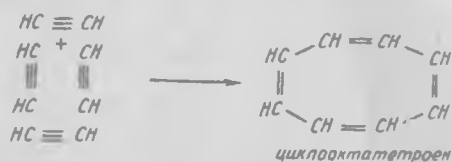
винилацетиленга HCl бириктирилганда, хлорбутадиен (хлорпрен)ни ҳосил қилади:



б) Б. А. Козанский ва Н. Д. Зелинский реакцияни буйича ацетилен ва унинг гомологлари $\sim 400^\circ\text{C}$ да активланган кумир устидан утказилганда, бензол ва унинг гомологлари олинади:



в) реакция Никель катализатори нитроксида олиб борилса, циклооктатетраен ҳосил бўлади:



г) ацетилен 250°C да мис катализатори устидан утказилса, полимер модда — купрен ҳосил бўлади:



Қупрен ҳеч нимада эримайдиган сарғиш рангли, енгил кукундир.

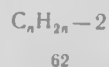
Ацетилен ва унинг ишлатилиши. Ацетилен рангсиз газ, сувда ёмон эрийди, ацетон ёки хлороформда яхши эрийди, босим остида суюлади. Унинг босим остида суюлиши хусусиятидан газни бир ердан иккинчи ерга ташишда фойдаланилади. Ацетилен кислородда ёнганда $2800 - 30\,000^{\circ}\text{C}$ иссиқлик ажратади. Шунинг учун у автоген пайвандлашда ва металлрни қирқишда ишлатилади. Ацетилендан техникада ва кимё саноатида синтез максдаларида ҳам фойдаланилади. Хар йили дунёда бир неча миллион тонна ацетилен ишлаб чиқарилади. Унинг 70 фоизига яқини кимё саноатида синтетик максдалар учун ишлатилади.

Ацетилен, этилен, винил хлорид, пропаргил спирт, дихлор этилен, бензол, сирка альдегиди, акрилонитрил, винилацетат, винилацетилен, нитрон тола ва каучук синтезида ишлатилади.

У Б О Б

ДИЕН ҚАТОРИ УГЛЕВОДОРОДЛАРИ (АЛКАДИЕНЛАР)

Молекуласида иккита қўшбоғ тутган тўйинмаган углеводородлар диен углеводородлар ёки алкадиенлар дейилади. Уларнинг умумий формуласи:



Диен углеводородларнинг гомологик катори худди ацетилен катори углеводородларникига ўхшашдир.

Диен углеводородлар қўшбоғнинг бир-бирига нисбатан жойла-
шишига қараб үч гурппага бўлинади:

1. Кумулятив кушбоғли ($=C=C=C=$) диен углеводородлар.
Буларга аллен — $CH_2=C=CH_2$ ва унинг гомологлари кирази.

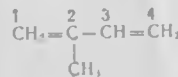
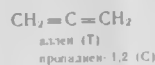
диен углеводородлар. Уларда иккита кушбоғ битта оддий боғ билан ажралган бўлади.

3. Ажралган кушбоғли ($=C=C-C-C-C=C=$) диен угле-

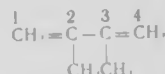
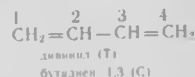
водородлар. Буларда, иккита кушбоғ бир-биридан икки ва ундан ортик оддий боғлар билан ажралган булади.

Номенклатураси. Полиенлар ҳам олефин ва диолефинлар каби рационал ҳамда Женева номенклатураларига кўра аталади.

Иккита кушбоғли углеводородлар, купинча, тарихий (травиваль) ном билан аталади. Масалан:



бутадиени 1-2 (С);



металлизирен (Т)
2,4-дихлор-бутидиен-1,3 (С)

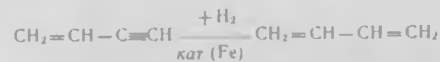
Бутадиен углеводородлари полимеризация реакциясига учраб, сунъий каучук хосил килади.

Олинии ҳусуллари. 1. Бутаднен-1,3. Саноатда бутанни 400—500°C да Al_2O_3 , Cr_2O_3 катализаторлигида дегидрогенлаш йўли билан олинади:

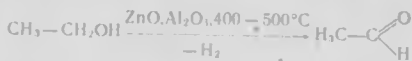


Бутадиен-1,3 (-3°C) қайнайдыган газсимон модда.

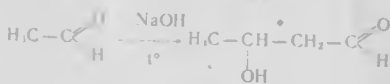
2. Винацетилени каталитатор (Fe) иштирокида гидрогенлаб бутадисен олинади:



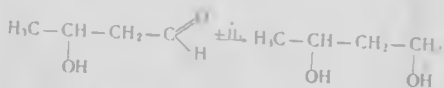
3. С. В. Лебедев усулида (1928 йил) этил спиртини дегидро-
генлашдан олдин ацетальдегид ҳосил бўлади:



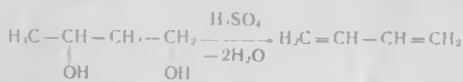
Ацетальдегид димеризацияланиб, альдо́ль конденса́ция реакцияси кетади ва альдогидоспирт ҳосил қилади:



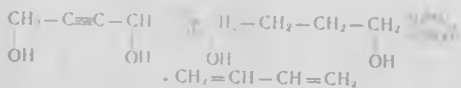
сўнгра бу водород билан қайтарилиб, бутандиол-1,3 ҳосил бўлади:



Бутадиол-1,3 ни дегидратлаб бутадиен олинади:

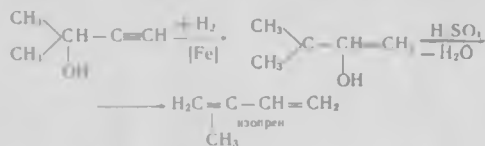


4. Бутиндиол-1,4 ни дегидратлаш йули билан бутадиен ҳосил қилинади:

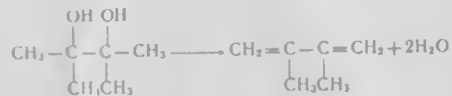


5. Нормал пентанни изомерланишидан оддин изопентан олинади, сунгра уни (C_5H_{12}) катализатори устидан утказиб, дегидрогенлаш йули билан 2-метил бутадиен-1,3 (изопрен) ҳосил қилинади:

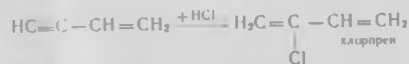
6. Изопрен 2-метилбутадиен-1,3 ацетилен ва ацетондан 2-метилбутин-3-ол-2 ҳосил қилинадн ва уни водород билан қайтариб, ҳосил бўлган моддани дегидратлаб изопрен олинади:



7. 2,3- диметил бутадиен-1,3 ни эса 2,3- диметил бутандиол-2, 3 ни 400°C да (Al_2O_3) катализатори иштирокида дегидратлаб олинади:

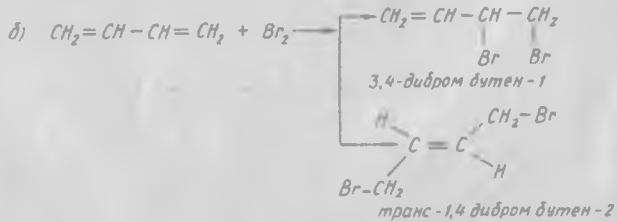
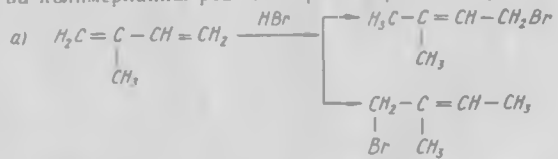


8. Хлорпрен 2-хлорбутадиен-1,3 ва винилацетиленга HCl таъсир эттириб олинади:

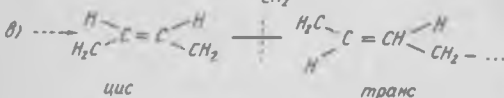
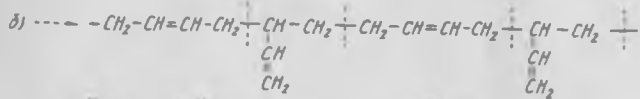
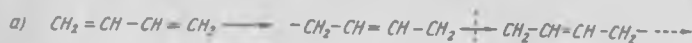


Физик хоссалари: 1,3-бутадиен одатдаги шароитда -4°C да қайнайдиغان газ. Изопрен $+37^{\circ}\text{C}$ да, метилизопрен $+70^{\circ}\text{C}$ да қайнайдиغان суюқлик.

Кимёвий хоссалари. Бириктириш реакциялари. Диск углеводородлари этилен катори углеводородларига ўхшаб бириктириш ва полимерланиш реакцияларига киришадилар:



Диен углеводородлари полимерланиш реакциясига осон киришиб, юкори молекуляр углеводородларни ҳосил қилади. Масалан, бутадие-
ен ҳар хил катализаторлар ёки ёруғлик, ультробинофша нурлар
таъсирида полимерланиб, полибутадиен — юкори молекуляр полимер
моддани ҳосил қилади:



цис

транс

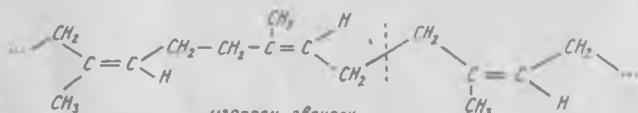
КАУЧУКЛАР

Табиий каучук. Бразилия, Индонезия ва Цейлонда ўсадиган ўсимлик ширасидан, ўрта Осиёда эса таусағиз, кўксағиз, қримсағиз ўсимликларининг илдизларидан олинадиган юкори молекуляр эластик модда. Дарахтдан йиғиб олинган сутсимон ширага оз микдорда сирка ёки чумоли кислота қўшиш йули билан коагуляцияга учратилади ва ҳосил бўлган каучук қуюқ масса ҳолида ажратиб олинади.

Каучук бензол, бензил, углерод сульфид ва хлороформда яхши эрийди. Каучук паст ҳароратда мўрт ва синувчан бўлади, юкори ҳароратда эса юмшоқ ва қовушқоқ бўлиб қолади.

Инглиз олими Вильямс 1860 йили каучукни курук хайдаб изопрен олади ва унинг таркиби $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ эканлигини аниқлайди. 1882 йилда инглиз олими Тильден изопреннинг структура формуласини ва табиий каучук билан изопрен ўртасида боғланиш борлигини аниқлади.

Табиий каучукнинг молекуляр массаси (50000 дан 3 миллионгача) полимер гомологлари аралашмасидан иборат. Рентген — структура анализ орқали табиий каучукнинг *цис*-1,4-полиизопрен тузилишига эга эканлиги аниқланган, шундай қилиб табиий каучук изопрен қолдикларидан (звенолардан) тузилган:

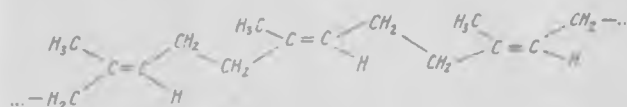


изопрен звеноси

табиий каучук *цис*-1,4-полиизопрен

Гуттоперча дарахт ширасидан ажратиб олинадиган, кўп жихатдан каучукка ўхшаш булган юкори молекуляр моддadir. Гуттоперча каучукдан фарк қилиб, оддий шаронгта каттик, иситилганда эса юмшайди.

Гуттоперча табиий каучукнинг фазовий изомери бўлиб, *транс*-1,4-полиизопрен тузилишига эга:



гуттоперча (*транс*-1,4-полиизопрен)

Каучук ўсимликлардан олинадиган бўлса, жуда қимматга тушади. Шунинг учун ҳам олимлар синтетик каучук олишнинг саноат усулини топишга узок йиллик изланишлардан сўнг муваффақ бўлдилар.

Маълумки, техникада резина буюмларига жуда катта талаблар қўйилади: кремний-органик бирикмалардан олинган каучук паст ва юкори ҳароратда эластиклик хоссасини йўқотмайди; фтор-органик бирикмалардан олинган каучук юкори ҳароратга ва қимёвий реагентлар таъсирига чидамли; дивинилни акрилонитрил билан сополимерланиб, ҳосил қилган каучук бензин ва бошқа нефть маҳсулотлари таъсирида узгармайди.

Шиналар (машина гилдираги, балонлари) тайёрлаш учун асосий хом ашё булгани учун кўплаб ишлаб чиқарилмоқда.

VI Б О Б

ГОЛОГЕНЛИ БИРИКМАЛАР

ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРИНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Тўйинган углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг галоген атомларига алмашилишидан ҳосил булган бирикмалар *тўйинган галогенли ҳосилалар* дейилади. Улар алма-
шинган галоген атомларининг сонига қараб бир, икки ва кўп галогенли бўладилар.

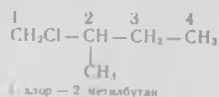
Тўйинган галогенли углеводородларнинг умумий формуласи



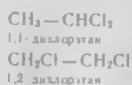
Масалан, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4
метилхлорид метилхлорид хлороформ тетрахлорметан ва ҳовало.

НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ. Углеводородларнинг моногалоген ҳосилалари *галогид алкиллар* деб аталади.

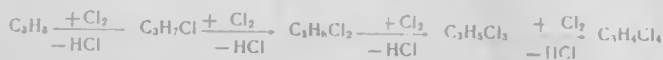
И Ю П А К номенклатурасига кура галогенли углеводородларни аташда, галоген қайси углерод атомида турган бўлса, шу углероднинг номери ва галоген номини олдин ёзиб, сўнгра унга углеводороднинг номи қўшиб айтилади. Масалан,



1-хлор-2-метилбутан



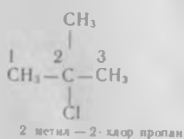
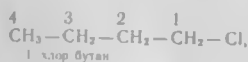
Олиниш усуллари. 1) Тўйинган углеводородларга ёруғлик ва юқори ҳарорат остида галоген таъсир эттириб олинади (металелесия реакцияси):



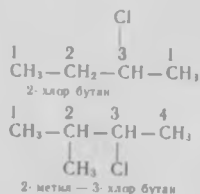
Фторлаш реакцияси жуда шиддатли ёки портлаш билан боради. Бунда углеводородлар молекуласи деструкцияга учрайди. Шунинг учун фторлаш реакцияси деярли қўлланилмайди. Йод ҳосилаларини бу усулда олиб бўлмайди, чунки ҳосил бўлган HI қучли қайтарувчи бўлгани сабабли, ҳосил бўлган йодли ҳосилалар қайтарилиб яна углеводородлар ҳосил бўлаверади.

Галогенли ҳосилаларни Женева номенклатурасига мувофиқ аташ учун углерод атомлари номерланади. Агар галогенли ҳосиланинг занжири тармоқланган бўлса, унда номерлаш занжирнинг тармоқланган учига яқин қисмидан бошланади. Занжир тармоқланмаган бўлса, у ҳолда номерлаш занжирнинг галоген бириккан учидан бошланади. Ҳосилани аташда галоген қайси углеродга бириккан бўлса, шу номер, сўнгра галогеннинг номи ва узун занжирнинг номи айтилади. Агар углеводород занжири тармоқланган бўлса, занжирдаги тармоқланган углерод номери, сўнгра тармоқланган радикал номи, ниҳоят галоген бириккан углерод номери ва галогеннинг номи қўшиб аталади.

Масалан:



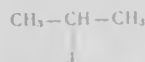
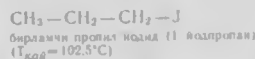
2-метил-2-хлорпропан



Метан ва этан молекуласидаги ҳамма водород атомлари бир хил қийматга эга. Шунинг учун метан ва этанга ҳоҳлаган галоген алмаштирилса, фақат битта галогени бор углеводород ҳосил бўлади. Масалан, CH_3Cl -метил хлорид, CH_3I -метил йодид, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{I}$ -этил йодид.

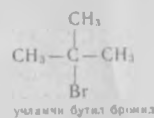
Пропан молекуласидаги водород атоми галогенга алмаштирилса бир-бирига ўхшамаган бирикмалар, яъни изомерлар ҳосил бўлади.

Пропаннинг изомери йук, унинг галогенли ҳосиласи эса икки хил изомерни ҳосил қилади. Масалан:

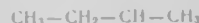


Иккинчи пропил йодид (2-йодпропан)
($T_{\text{қай}} = 89,5^\circ\text{C}$)

Бутаннинг иккита изомери бор. Бутаннинг иккита изомеридан тўртта моногалогенли ҳосила олиш мумкин, бу ҳосилалар тарихий номенклатура бўйича аталганда «бирламчи», «иккинчи», «учламчи галогенли алкиллар» деб номланади. Масалан:



учламчи бутил бромид



иккинчи бутил бромид



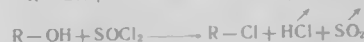
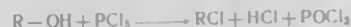
бирламчи изобутил хлорид

Йодли ҳосилаларни олиш учун турли оксидловчилар, масалан, HJO_3 қўшилади. Унда реакция натижасида ҳосил бўлаётган йодид кислота оксидловчи билан бириккади:



1) Спиртлардан олиниши.

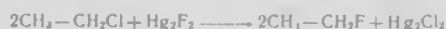
Бу энг қулай усуллардан биридир. Бунинг учун спиртга, фосфорнинг галогенли бирикмалари, водород хлорид, тионил хлоридлар таъсир эттирилади:



2) Галогенли углеводородларни тўйинмаган углеводородларга водород галогенидларни таъсир эттириб олиш:



Алкил фторидларнинг олиниши. Бу усулда одатдаги шаронда водород фторид этилен катори углеводородларига таъсир этмайди, балки этиленнинг полимерланишига сабабчи бўлади. Шунинг учун фторли углеводородларни олиш учун алкил фторид, хлорид, бромидга симоб аралаштириб, каболт ва бошка фторидлар таъсир эттирилади:



Алкил йодидларнинг олиниши: натрий йодиднинг ацетондаги эритмасига тегишли алкил хлоридлар таъсир эттирилади:



Физик хоссалари. Одатдаги шаронда метил, этил, пропил ва бутил фторидлар, метил бромид, метил ва этил хлоридлар газсимон моддалардир.

Тўйинган галогенли углеводородларнинг туртта вакиллари суюқликлар, юқорилари эса каттик моддалардир. Бу моддалардаги галоген атомининг массаси ортиб бориши билан уларнинг кайнаш ҳароратлари ва нисбий зичликлари ортиб боради.

7- жадвал

Бирламчи галонд алкилларнинг физик хоссалари

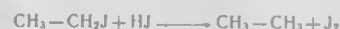
Галондал- киллар (X— гало- идлар)	Эриш ҳарорати, °C				Қайнаш ҳарорати, °C				Нисбий зичлиги d_4^{20}			
	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
CH_3X	-142	-98	-94	-66	-79	-24	4	42	—	0,991 (-25 °C)	1,732 (0 °C)	2,279
$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	-143	-139	-119	-108	-38	12	38	72	0,816 (-37 °C)	0,921 (0 °C)	1,431	1,994
$\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$	-159	-123	-110	-101	-3	47	71	102	—	0,891	1,353	1,747
CHX_3	-163	-64	7	119	-82	61	150	210	—	1,492	2,891	4,008
CX_4	-184	-23	-48	171	-128	77	189	95	—	1,595	3,421	4,322
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	—	-160	-139	—	—	-14	16	56	—	0,908	1,504	1,987
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$	—	-137	-120	-99	—	45	71	103	—	0,938	1,398	1,896

Алкил галогенлар сувда эримади, чунки улар водород боғла-нишларни ҳосил килаолмайди. Улар органик эритувчиларда эрийди. Уларнинг ўзида ҳам турли моддалар эрийди. Қуйи молекулали алкил галогенлар ўзига хос хидга эга.

Кимёвий хоссалари. 1) моногалогенли углеводородлар кимёвий жихатдан актив бирикмалардир. Галондалкиллар, асосан, галогенла-ри ҳисобига кимёвий реакцияга киришадилар. Нуклеофил алмаши-нишда галогеналкиллардаги галоген атоми билан боғланган углерод атоми қисман мусбат зарядга эга бўлганлиги учун у нуклеофил ўрин олиш реакциясига осон киришади:



2) Кайтарилиш реакцияси:



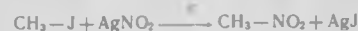
3) Гидролизланиши. Бунда галогенидлар гидроксил группа билан урин алмашилиб тўйинган углеводородларнинг спиртларини ҳосил килади (бу реакция ишқорий муҳитда боради):



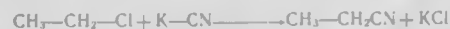
4) Галогенидларга аммиак таъсир эттирилса, углеводородлар-нинг аминлари ҳосил бўлади:



5). Қумуш нитритнинг таъсири. Бу реакция киздириш билан олиб борилади ва нитробирикма ҳосил бўлади:



6) Цианидларнинг таъсири. Алкил галогенидлар металл ци-анидлар таъсирида цианид алкиллар (нитриллар ёки изонитриллар) ни ҳосил килади:



7) Металларнинг таъсири. Бунда (Вюрц реакцияси) тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:

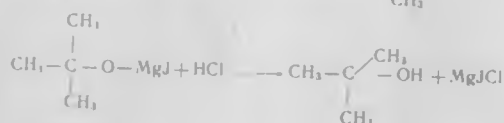
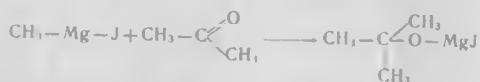
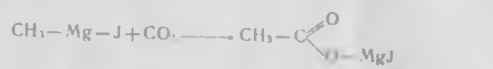


8) Магнийнинг таъсири. Бунда йод катализаторлигида магний органик бирикма ҳосил бўлади:



(Гриньяр реактиви)

Бу реакция ёрдамида турли хил органик бирикмаларни синтез қилиб олиш мумкин. Масалан:



9) Алкоголятларнинг таъсири. Бунда оддий эфирлар ҳосил бўлади:



10) Органик кислота тузларининг таъсири:



ТУЙИНГАН ГАЛОГЕНЛИ УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ АЙРИМ ВАКИЛЛАРИ

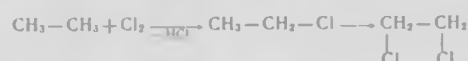
Метил хлорид $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ ўзига ҳос ҳидга эга бўлган рангсиз газ. Сувда эримайди, спиртларда эса эрийди. Саноатда метил хлорид метанни катализаторлар металл хлоридлари иштирокида хлорлаш ва метил спиртини хлорид кислота билан этерификациялаш йули билан олинади. Хлор билан метаннинг 1:12 нисбатдаги аралашмаси 400—450°C да катализатор (CuCl_2 , SbCl_3) устидан ўтказилади. Бунда 95 % гача метил хлорид олинади. Метил хлорид лабораторияда ва кимё саноатида метилловчи реагент сифатида ишлатилади.

Этил хлорид $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ рангсиз газ бўлиб, сувда ёмон эрийди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Совуқда суюқланувчи, ($t = 13,1^\circ\text{C}$) хушбўй хидли модда.

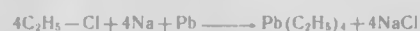
1) Саноатда юқори ҳароратда сувсиз алюминий ёки темир хлорид иштирокида этиленга водород хлорид газини таъсир эттириб олинади:



2) Этани ёруғлик таъсирида хлорлаб (125—150°C) олинади. Бунда оз бўлса-да, дихлорэтан ҳосил бўлади:



Этил хлорид асосан тетраэтил қўرғошинни олишда ишлатилади. Тетраэтил қўрғошиндан бензиннинг октан сонини оширишда фойдаланилади. У қуйидагича олинади:



Этилцеллюлоза тайёрлашда ҳам этил хлорид ишлатилади:



Этил бромид $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 38°C да қайнайдиган суюқлик, уни олиш учун этилсульфат кислотага калий ёки натрий бромид таъсир эттирилади:



Этил йодид $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ўзига ҳос ҳидга эга бўлган, 72°C да қайнайдиغان оғир суюқлик. Уни олиш учун этил спиртга йод ва фосфор таъсир эттирилади:



АЛКАНЛАРНИНГ ДИГАЛОИДЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

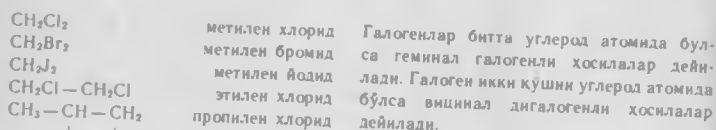
Туйинган углеводородлар молекуларидаги иккита водород атомининг галогенларга алмашилишидан ҳосил бўлган бирикма ларга *дигалогенли ҳосилалар* дейилади. Масалан: CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 . Бу моддаларнинг икки валентли $>\text{CH}_2$ радикали метилен деф аталади.

Туйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларининг гамоллик катори этандан бошланади. Этаниннинг дигалогенли бирикмаси да иккита изомер бор, яъни: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ ва $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$.

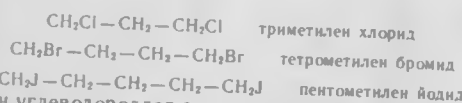
Пропаннинг дигалогенли ҳосиласида эса тўртта изомер бор:



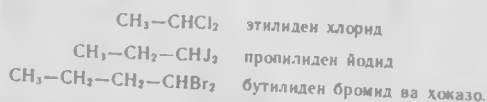
Номенклатураси. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари рационал номенклатурага мувофиқ номланади. Улар қайси тўйинган углеводород молекуласидан ҳосил бўлган бўлса, шу углеводородларнинг битта водород атоми чиқариб юборилгандаги радикал номига (масалан, метил, этил, пропил ва ҳоказо) — «ен» қўшимчасини, сўнгра унга бириккан галогенидларнинг номини қўшиб айтилади, масалан:



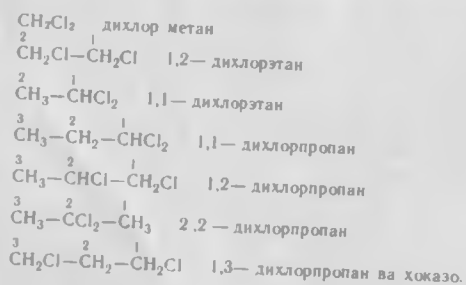
Агарда углеводородлар занжири бир неча метилен группаларидан ташкил топган бўлса, шунингдек галогенлар углеводород занжирининг икки учидан бўлса, занжирдаги метилен группаларининг сони латинча ифодаланиб, галогенлар номи қўшиб айтилади. Масалан:



Тўйинган углеводородлар занжирининг бир учидан иккита галоген алмашинган бўлса (метан бундан мустасно) ҳосил номига — «иден» қўшимчаси қўшиб айтилади. Масалан:

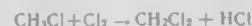
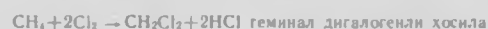


Булар Женева номенклатурасига мувофиқ моногалогенли бирикмалар каби аталади, масалан:



Дигалогенли ҳосилаларнинг олиниш усуллари. Булар қуйидагича олинади.

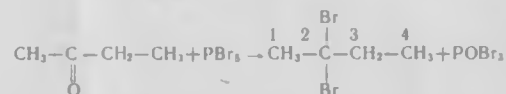
1. Тўйинган углеводородларни ёруғлик таъсирида галогенлаб олинади:



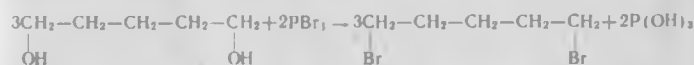
2. Тўйинмаган углеводородларга галоген таъсир эттириб олинади:



3. Альдегид ва кетонларга фосфор (V)-галогенидларни таъсир эттириб олинади:



4. Вицинал дигалогенли ҳосилаларни олиш учун гидроксил группаси узокда жойлашган икки атоми спиртларга фосфор галогенидларни таъсир эттирилади:



5. Ацетилен қатори углеводородларига водород галогенларни таъсир эттириб олиш мумкин:

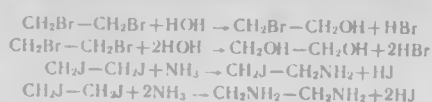


Физик хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг қўпчилик дигалогенли ҳосилалари мойсимон оғир суюқликдир, уларнинг баъзилари эса қаттиқ моддалардир. Улар сувда эримайдиган, моногалогенли ҳосилаларнинг ҳидига ўхшашдир.

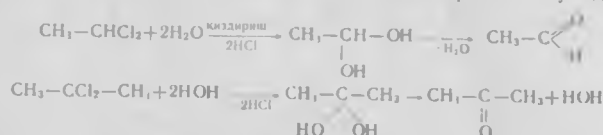
Кимёвий хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари икки хил кимёвий реакцияга киришади:

1. Вицинал дигалогенли ҳосилалар галоидли алканлар сингари сув, аммиак, қумуш нитрит, металл цианидлар билан нуклеофил урин олиш реакцияларига киришади. Бундай реакцияларда галонд атомларининг биттаси ёки бирданига иккитаси алмашилиши мумкин.

Масалан:



Геминал дигалогеналканлар реакцияга киришганда иккала галоген атоми бирданига алмашинади. Масалан, гидролизланиш реакцияси натижасида битта углевод атомида иккита гидроксил группа тутган бекарор икки атомли спирт ҳосил бўлиб, ундан сув чиқиб кетиши натижасида альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



Дигалондли углеводородларнинг айрим вакиллари. Метилен хлорид CH_2Cl_2 42°C да қайнайди, ёнмайди, рангсиз суюқлик бўлиб, саноатда эритувчи сифатида ишлатилади. Метилен хлорид саноатда метанни хлорлаб олинади.

Метилен йодид — CH_2I_2 180°C да қайнайди, ёнмайди, рангсиз суюқлик бўлиб, саноатда эритувчи сифатида ишлатилади. У тоғ-кон жинсларидан олинган минералларнинг солиштирма оғирликларини аниқлашда ишлатилади.

Дихлорэтан (этилен хлорид) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ рангсиз, ўзига ҳос хидли, учувчан суюқлик бўлиб, $83,8^\circ\text{C}$ да қайнайди, ёмон ёнади, захарли модда. Дихлорэтан эритувчи сифатида ишлатилади.

Дихлорэтан саноатда, айниқса, полимерларни (винил хлорид ва этилендиамин) олишда муҳим хом ашё ҳисобланади.

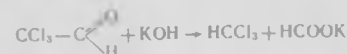
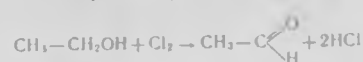
АЛКАНЛАРНИНГ ПОЛИГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Туйинган углеводородларнинг уч галондли ҳосилалари орасида хлороформ — CHCl_3 , бромформ CHBr_3 ва йодоформ CHI_3 ўзига ҳос хидли рангсиз суюқликлардир, улар сувда эримайдилар, спирт ва эфирда эса эрийдилар.

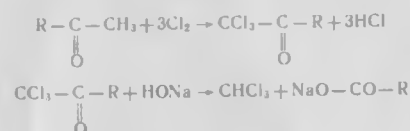
1. Хлороформ саноатда этил спиртига ёки ацетонга хлорли оҳак ёки натрий гипохлорид таъсир эттириб олинади:



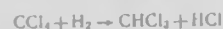
2. Этил спиртига хлор таъсир эттириб олинади:



3. Кетонларга галоген таъсир эттириб олинади:



Углевод (IV) -хлорид темир ва сульфат кислота иштирокида водород билан қайтарилиб олинади:

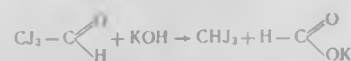
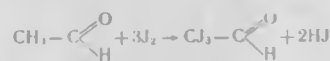
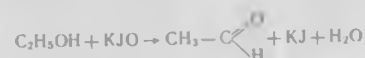


Хлороформ рангсиз, ёнмайди, оғир суюқлик бўлиб, ўзига ҳос хиди бор. У $61,2^\circ\text{C}$ да қайнайди, солиштирма оғирлиги 1,489.

Хлороформ эритувчи сифатида ишлатилади. Ҳозирги вақтда медицинада хушсизлантирувчи восита сифатида фойдаланилади.

Бромформ CHBr_3 — этил спиртига ёки ацетонга бромли моддаларни таъсир эттириб олинади. Бромформ рангсиз суюқлик бўлиб, ёнмайди, ўзига ҳос хиди бор. У сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди, $149,6^\circ\text{C}$ да қайнайди, солиштирма оғирлиги 2,865. Медицинада йўтал касалликларини даволашда ишлатилади.

Йодоформ CHI_3 — этил спирти ёки ацетонга уювчи ишқорлар иштирокида йод таъсир эттириб олинади. Йодоформ саноатда электролиз усулида олинади:



Хоссалари. Туйинган углеводородларнинг монофторли ҳосилаларидан метил фториддан *n*-бутан фторидгача булганлари барқарор моддалар, ундан юқорилари эса тезда парчланиб, водород фторид (газ) ва туйинмаган углеводородларни ҳосил қилади. Туйинган монофторли бирикмалар захарлидир. Икки ва ундан ортиқ фтор атоми бириккан углеводородлар эса захарсиз бўлиб, жуда барқарор бирикмалардир. Уларга CH_3-CHF_2 ; $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_3$ лар мисол бўла олади. Булар ёнмайди. Шунинг учун ҳам улардан ёнмайдиган, кимёвий моддалар таъсирига ва юқори ($400-500^\circ\text{C}$) ҳароратга чидамли полимер моддалар, масалан, полифторлар ёки тефлонлар олинади.

Фторуглеродлар кучли кислота ва ишқор билан реакцияга киришмайди.

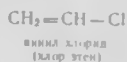
Туйинган углеводородларнинг молекуласида ҳам фтор, ҳам хлор атомлари бўладиган ҳосилалари техникада совитиш машиналарида ишлатилади. Булар «фреонлар» деб аталади, дифтордихлорметан CF_2Cl_2 ; дифторхлорметан CHF_2Cl ; (CF_2Cl_2) оддий шаронда рангсиз, ҳидсиз, мазасиз газ бўлиб, суюқ ҳолатида -30°C да қайнайди, -155°C да қотлади.

Дифтордихлорметан углерод (IV)-хлоридга (катализатор иштирокида) водород фторид таъсир эттириб олинади:



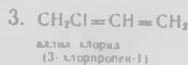
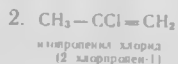
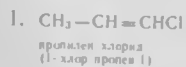
ТУЙИНМАГАН ГАЛОГЕНЛИ БИРИКМАЛАР

Туйинмаган галогенли бирикмаларнинг энг оддий вакили этиленнинг галондли ҳосилаларидир:



Буларни бир валентлик винил радикалининг $\text{CH}_2=\text{CH}-$ галондли ҳосилалари дейиш мумкин.

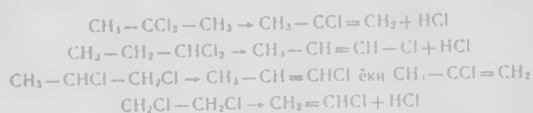
Туйинмаган углеводородларнинг иккинчи вакили — пропиленнинг бир галондли бирикмасида учта изомер бўлиши мумкин:



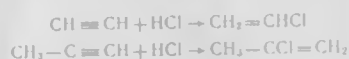
Бундай галогенли ҳосилалар галонд атомларининг реакцияга киришиш қобилиятига кура этилен углеводородларининг бир галондли ҳосилалари икки синфга бўлинади:

1. Галоген қушбоғ ёнидаги углерод атомига бириккан ҳосилалар.
2. Галоген оддий боғ ёнидаги углерод атомига бириккан ҳосилалар.

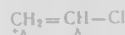
Олиниш усуллари: 1. Туйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларидан галогенни водород сиқиб чиқариши билан олинади. Бунда галоген атомларининг ҳаммаси битта углерод атомига ёки ёнма-ён жойлашган углерод атомларига бирикканлигини ахамияти йук. Масалан:



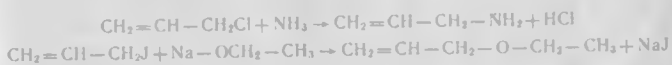
2. Ацетилен катори углеводородларига бир молекула водород хлорид кислотасини бириктириш билан олинади:



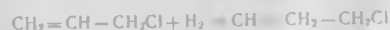
Биринчи синф ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) туйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари кимёвий хоссалари жиҳатидан туйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан фарқ қилади, яъни улардаги галоген атоми бошқа группа, масалан, гидроксил группа билан урин алмашмайди. Бу эса биринчи синф туйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларида галоген мустақкам боғланганлигини, яъни қўзғалувчан эмаслигини курсатади. Сабаби шуки, уларнинг молекуласидаги электронлар зичлиги қушбоғдан электронофил галоген (хлор) атоми томон силжийди:



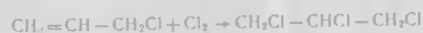
Натижада диполь момент вужудга келади, қушбоғли углеродлар ҳам манфий қутбланиб қолади. Шунинг учун улар осон полимерланиб, юқори молекуляр бирикма ҳосил қиладилар. Иккинчи синф туйинмаган галогенли ҳосилалар эса аксинча, булар алмашишиш реакциясига осон киришадилар, масалан:



Туйинмаган галогенли ҳосилалар бирикиш, оксидланиш реакцияларига ҳам киришадилар:



Галогенлар билан полигалогенли бирикмаларни ҳосил қилади:



Йодоформ 119°C да суюкланадиган уткир куланса хидли сарик кристалл модда. Йодоформ тиш огригини даволашда антисептик сифатида ишлатилади.

Углерод (IV)-хлорид ёки тетрахлорметан CCl_4 — 76,5°C да кайнайдиган, ёнмайдиган, рангсиз суюклик. Уни саноатда алтингугурт сульфидга 70—80°C да хлор таъсир эттириб олинади:

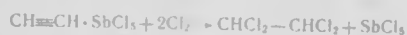


У каучук, смола, ацетицеллюлоза ва ёғларни эритади.

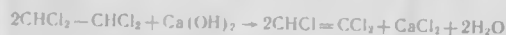
Тетрахлорметан ёнаётган моддаларнинг юзасини копланганда, аланга уцади. Шунинг учун ҳам ундан ут учирини максалларида фойдаланилади.

Ацетилен (IV)-хлорид ёки 1,1, 2,2—тетрахлорэтан CHCl_2 — CHCl_2 . Бу хлороформ хидини эслатадиган суюклик, 146,3°C да кайнайдиган, солиштирма огирлиги 1,6.

Тетрахлорэтан ацетиленга хлорни бириктириш реакцияси оркали олинади. Реакция сурьма (V)-хлорид иштирокида боради. Бунда аввало ацетилен сурьма (V)-хлорид билан комплекс туз ҳосил қилиб, сунгра хлор таъсирида парчаланади ва тетрахлорэтан ҳосил бўлади:



Тетрахлорэтан металлларни мойлардан тозалаш учун зарур эритувчи — трихлорэтилен ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$)ни олишда ҳам ашё сифатида ишлатилади:



ТУЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ФТОРЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

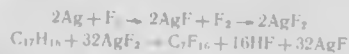
Углеводородларнинг фторли ҳосилалари олниниш усуллари ва айрим хоссалари билан бошқа галогенлардан фарк қилади. Фторнинг кимёвий активлиги жуда юкори бўлганлигидан унинг кўпчилиги органик моддалар билан реакцияси жуда шиддатли (портлаш билан) боради.

Олниниш усуллари

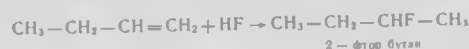
1. Туйинган углеводородларга металл фторидларини таъсир эттириб олинади:



Бу реакция олдин фтор қумуш билан реакцияга киришиб, AgF_2 ни ҳосил қилади. Сунгра HgF_2 гептанин фторлайди:



2. Туйинган фторли бирикмалар, туйинмаган углеводородларга водород фторидни таъсир эттириш билан олинади:



3. Электролиз усули билан олиш. Бу усулда органик кислота-ларнинг фторид кислотадаги эритмаси электролиз қилинади:



4. Спиртлардан олиш. Бунда олдин бирламчи ёки иккламчи спиртларнинг эфирлари ҳосил бўлади. Масалан, п — толуолсульфохлорид билан спирт ўзаро таъсир эттирилади:



Ҳосил бўлган эфирни калий фторид билан реакцияга киритилади:



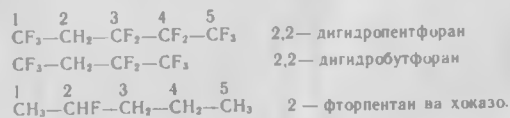
Номенклатураси. Фторуглеводородлар катта аҳамиятга эга бўлганлиги сабабли, уларни номлашда (бошқа галогенли ҳосилалардан фаркланадиган) номенклатура қўлланилади. Молекуласидаги водород атомлари фторга тулик алмашинган углеводородлар фторуглеводородлар ёки перфторуглеродлар деб аталади.

Перфторуглеродлар учун қабул қилинган янги номенклатурага асосан уларни номлашда тегишли углеводороддаги «ан» қушимча ўрнига — «форан» қушимчаси қўшиб айтилади. Масалан, тетрафторуглерод (CF_4) — метфоран, гексафторэтан (C_2F_6) — этфоран, октафторпропан (C_3F_8) эса «пропфоран» деб аталади. Радикаллар номини алкиллар сингари аташ қабул қилинган. Масалан,

CF_3 — метфорил, CF_3-CF_2 — $\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ — н-бутфорил,

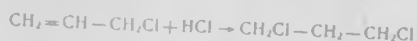
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ — метфоропенфорил) ва ҳоказо. Агар

фторуглеродлар молекуласида водород бўлса, у ҳолда улар қуйидагича номланади:



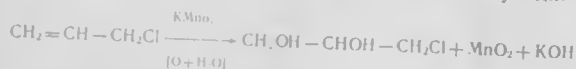
Биринчи синф галогенли ҳосилаларга (винил типдаги) водород хлорид Марковников қондасига мувофиқ бирикиб тўйинган дигалогенли бирикмалар ҳосил қилади: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}$

Иккинчи синф (амил типдаги) галоген водородларда реакция инициаторлар иштирокида бориб, галогенлари бошқа-бошқа углерод атомларида жойлашган дигалогенли бирикмалар ҳосил бўлади:



Биринчи синф галогенли ҳосилалар кийин, иккинчи синф галогенли ҳосилалар эса осон оксидланади.

Аллил типдаги галогенли ҳосилалар калий перманганат иштирокида оксидланганда икки атомли спиртлар ҳосил бўлади:



Айрим вакиллари Буларнинг энг муҳим вакиллари:

1. Винил хлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — рангсиз газ, — 13°C да суюқланади. Ундан юқори молекуляр моддалар, пластмассалар тайёрланади.
2. Аллил хлорид, бромид ва йодидлар $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ суюқлик бўлиб, улардан хантал хиди келади (қайнаш ҳарорати 45°C , 71°C ва 103°C) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).

VII Б О Б

СПИРТЛАР

Углеводородлар таркибидаги бир ёки бир нечта водород атомлари урнига гидроксил группанинг алмашилишидан ҳосил булган бирикмаларга «спиртлар» ёки «алкоголлар» дейилади.

Спиртлар молекуласидаги гидроксил группанинг сонига қараб, улар бир атомли, икки атомли ва уч атомли бўладилар.

БИР АТОМЛИ ТҶИНИНГАН СПИРТЛАР

Тўйинган углеводород молекуласидаги битта водород атомининг гидроксил группага урин алмашилишидан ҳосил булган бирикмаларга *тўйинган бир атомли спиртлар* дейилади.

Буларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$. Спиртларни сувнинг ҳосиласи деса ҳам бўлади. Чунки сув молекуласидаги битта водород атоми тўйинган углеводород радикалига алмаштириш натижасида спиртларнинг умумий формуласини ҳосил қилиш мумкин. Шу сабабли ҳам спиртларнинг баъзи хоссалари ва кимёвий реакциялари сувникига ухшаб кетади.

Булар гомологик қаторни ташкил қилади ва улар бир-биридан (CH_2) метилен группаси билан фарқ қилади. Бир атомли спиртлар-

нинг молекуласидаги гидроксил группанинг қайси углерод атомига бирикканлигига қараб, спиртлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўладилар:



бирламчи спирт



иккиламчи спирт



учламчи спирт

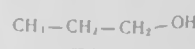
Номенклатураси. Буларни тарихий номенклатурага қўра номлаганда, аввал спиртларнинг гидроксил группасига бириккан радикалнинг номи айтилади. Масалан,



метил спирт



этил спирт



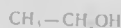
пропил спирт

Рационал номенклатурага қўра спиртларни аташда метил спиртини (CH_3OH) карбинол деб аталиб, метил спирти радикалидаги водород атомининг урнига қандай радикаллар алмашинган бўлса, шу радикаллар номи ва уларнинг нечталигини курсатиб охирига карбинол сўзи қўшиб ўқилади.

Женева номенклатурасига қўра аташда спиртларнинг номи тегишли тўйинган углеводородларнинг номига — «ол» қўшимчасини қўшиб орқали ҳосил қилинади ва гидроксил боғланган углерод атомининг номери курсатилади. Номерлаш гидроксил группа яқин турган томондан бошланади:



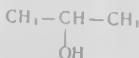
метил спирт (Т)
карбинол (Р)
метанол (С)



этил спирт (Т)
метил карбинол (Р)
этанол (С)



п-бирламчи пропил спирт (Т)
этил карбинол (Р)
пропанол-1 (С)



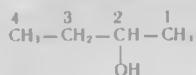
изопропил спирт (Т)
диметил карбинол (Р)
пропанол-2 (С)

Шунингдек, спиртлар эмпирик ном билан ҳам аталади. Масалан, метил спиртни ёғоч спирти, этил спиртини вино спирти деб ҳам айтилади.

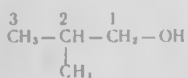
Изомерияси. Спиртларнинг изомерияси икки хилдир: углерод скелетининг изомерияси ва гидроксил группанинг туриш ҳолати изомерияси. Масалан, бутил спиртининг изомериясини курсак:



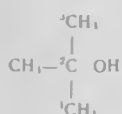
бирламчи бутил спирт (Т)
п-пропил карбинол (Р)
бутанол-1 (С)



иккиламчи бутыл спирт (Т)
метил этил карбинол (Р)
бутанол-2 (С)



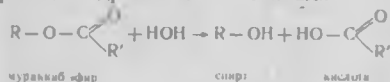
изобутыл спирт (Т)
изопропил карбинол (Р)
2-метил пропанол-1 (С)



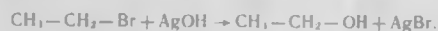
учламчи бутыл спирт (Т)
триметил карбинол (Р)
2-метил — пропанол-2 (С)

Олиниш усуллари. Бир атомли спиртларнинг баъзилари, метил ва этил спирти табиатда усимликларнинг эфир мойларида ва хайвонлар организмида учрайди. Спиртлар куйидаги усул буйича синтез қилинади:

1. Табиатда учрайдиган мураккаб эфирлар кислотали ёки ишқорий шароитда гидролиз қилиб олинади:

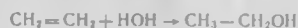


2. Моногалогенли бирикмаларга ишқорнинг сувли эритмасини таъсир эттириб олинади:

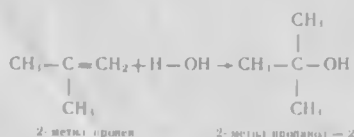
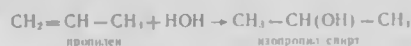


Бунда тоза спирт олиш учун қумуш гидроксиди ишлатилади.

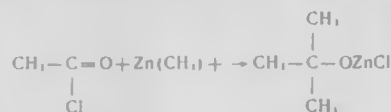
3. Туйинмаган углеводородларни (сульфат кислота, рух, хлорид кислота) гидратлаш билан спирт олинади:



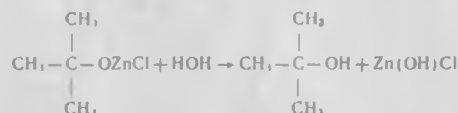
Этилен гомологлари эса иккиламчи ва учламчи спиртларни ҳосил қилади. Бу реакцияда сув молекуласининг бирикиши Марковников қондасига биноан боради:



4. Карбонил группасини тутган бирикмаларга металл-органик бирикмалар таъсир эттирилганида учламчи спиртлар ҳосил бўлади:



Бу реакцияни А. М. Бутлеров, А. М. Зайцов, Е. Е. Вагнерлар кашф этган.

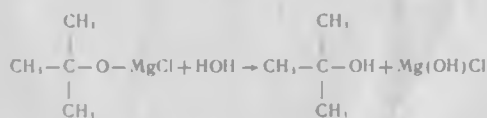
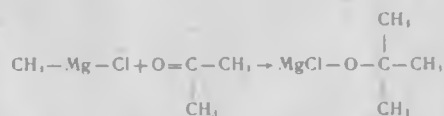


Спиртларнинг магний органик бирикмалар ёрдамида олиниши усулини Гриньяр топган.

Мураккаб эфир, альдегид ва кетонлардаги карбонил группа электронлар булути (зичлиги) кислород атомига томон силжиган бўлади, яъни $\text{C}=\text{O}$ углерод атомида мусбат зарядларнинг зичлиги ортади, кислородда эса манфий зарядларнинг зичлиги купаяди:

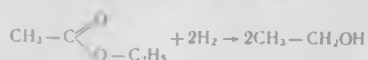


Металл — органик бирикмалар ($\text{R}-\text{MgCl}$) карбонил группали моддалар билан реакцияга киришганида радикал R нуклеофил заррача бўлиб хизмат қилади ва карбонил группадаги углерод атомига бирикади. MgCl_2 эса кислородга томон йуналиб, у билан бирикади:

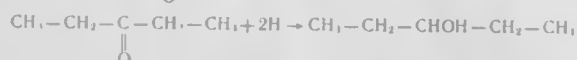
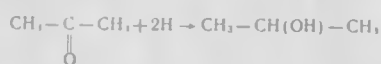


5. Саноатда спиртлар альдегид, кетон ва мураккаб эфирларни кислоталар (Ni, Co, Pt, Cu) катализаторлигида водород билан қайтариб олинади.

Альдегидлар водород билан кайтарилганда бирламчи спирт олинади:



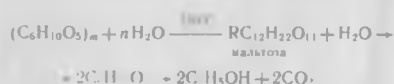
Кетонлар кайтарилганда эса иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:



6. Бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттириб олинади. Бу усулда аминларнинг радикалига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар олинади:



7. Биокимёвий усул билан спиртларни олиш. Бу усулда шакар моддаларни ферментлар таъсирида бижғитиб олинади:



Целлюлозани сульфат кислота иштирокида гидролизлаб глюкозага айлантирилади ва этил спирти олинади. Бу усулда олинган спирт таркибида оз бўлсада метил спирт, альдегид ва мураккаб эфирлар бўлади. Шунинг учун ҳам бу усулда олинган спиртни гидролиз спирти дейилади (бу техник мақсадларда ишлатилади).

Физик хоссалари. Тўғри занжирли бирламчи спиртларни C_{10} гача бўлганлари оддий шароитда суюқлик, C_{11} дан юқориси қаттиқ моддалардир. Баъзи бир тармоқланган занжирли спиртлар, масалан, учламчи бутил спирти оддий шароитда қаттиқ модда бўлиб, $+25,5^\circ\text{C}$ да эрийди. Спиртларнинг қайнаш ҳарорати молекула оғирликлари ортиши билан ошиб боради. Нормал тузилишдаги спиртлар тармоқланган тузилишдаги спиртларга нисбатан юқори ҳароратда қайнайди. Бирламчи спирт иккиламчисига нисбатан, иккиламчисига учламчисига нисбатан юқорирок ҳароратда қайнайди:

бирламчи > иккиламчи > учламчи

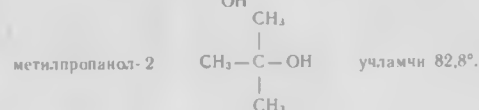
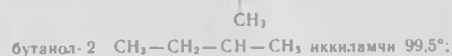
суюкланиш ҳарорати эса аксинча

бирламчи < иккиламчи < учламчи.

Масалан:



метил пропанол-1 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ бирламчи $108,1^\circ$;



Спиртларнинг солиштирма оғирлиги бирдан кичик бўлиб, метил, этил ва пропил спиртлари сувда яхши аралашади, бутил спиртидан бошлаб юқорилари эса сувда эримайди.

Спиртларнинг молекуляр оғирлиги галогенли углеводородларникидан кам бўлишига қарамай улар юқори ҳароратда қайнайди.

Кимёвий хоссалари. Спиртлар углеводород радикалидан ва гидроксил группасидан ташкил топган. Метил ва этил спиртлари кимёвий хоссалари жиҳатидан сувга яқиндирлар. Спиртларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан уларнинг қайнаш ва суюкланиш ҳароратлари ҳамда зичликлари аста-секин ошиб боради.

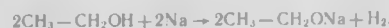
1. Спиртлар гидроксил группасидаги водород атоми ҳисобига Na, K, Al, Zn, Mg металлари билан реакцияга киришади.

2. Спиртлар гидроксил группаси ҳисобига реакцияга киришади.

3. Радикалдаги водород атоми ҳисобига реакция боради.

1. Спиртларнинг гидроксил группасидаги водород атоми ҳисобига борадиган реакциялар.

1. Алкоголятларни ҳосил қилиш:

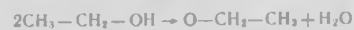


Алкоголятлар бекарор моддалардир, улар сув билан парчалашиб янгидан яна спирт ҳосил қиладилар:

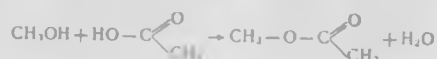
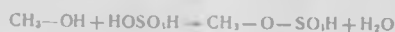


Бу реакция спиртни сувга ухшашлигини курсатади.

2. Оддий эфирларни ҳосил қилиш. Спиртга концентрланган сульфат кислота аралаштириб қиздирилса, оддий эфирлар ҳосил бўлади:



3. Мураккаб эфирларни ҳосил қилиш. Спиртлар минерал кислота ёки органик кислоталар билан ўздан бир молекула сув ажратиб эфирларни ҳосил қилади:



4. Магний-органик бирикмаларни ҳосил қилиш. Спиртларга магний галогеналкиллар таъсир эттирилса, тўйинган углеводородлар ажралиб чиқади. Масалан:



II. спирт гидроксилнинг реакциялари.

а) реакцияда гидроксил группа ўрин алмашиниши мумкин:



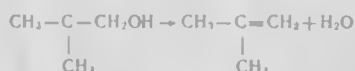
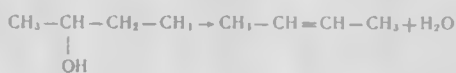
реакциянинг унғ томонга бориши учун, у сувни кутувчи моддалар: рух хлорид, сульфат кислота, кальций хлорид кабилар иштирокида олиб борилиши керак:



б) спиртларга фосфор галогенидларининг таъсири:



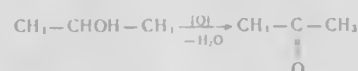
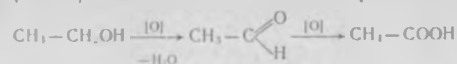
в) спиртлардан тўйинмаган углеводородларни олиш:



III. Спиртлар радикалидаги водороднинг реакцияси



IV. Спиртларнинг оксидланиши реакциялари

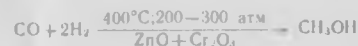


БИР АТОМЛИ СПИРТЛАРНИНГ АСОСИИ ВАКИЛЛАРИ

Метил спирти (метанол) CH_3OH —64,5°C да қайнайди. У ёғочни курук ҳайдаш усули билан олинади, шунинг учун ҳам уни *ёғоч спирти* дейилади.

Ёғоч курук ҳайдалганда таркиби, асосан CO_2 , CO , CH_4 ва H_2 дан иборат ёнувчи газ, кумир ва сувли қават ҳосил бўлади. Сувли қаватда сирка кислота, метил спирти ва ацетонда эриган ҳолда бўлади. Бу аралашманинڭ буглари $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дан утказилганида сирка кислота ютилади ва кальций тузига айланади. Метанол ва ацетон ректификация йули билан ажратиб олинади.

Синтез усулида эса углерод (II)-оксид ва водород аралашмасидан юкори ҳароратда босимда ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) катализаторлигида олинади:



Метил спиртидан формальдегид, метил хлорид, метиламин, диметиламин, бўёқлар, доривор препаратлар, хушбўй моддалар олишда, ундан ташқари эритувчи сифатида ҳам лак-бўёқ, нефтни қайта ишлаш саноатида, бензинни меркаптанлардан тозалашда ишлатилади. Метил спирти захарли, агар уни истеъмол қилинса киши кул бўлиши ёки улиши мумкин.

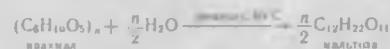
Этил спирт (этанол ёки вино спирти) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 78,3°C да қайнайдиган хидли рангсиз суюқлик.

У биокимёвий йул билан таркибида крахмал тутган озик-овқат маҳсулотларидан олинади.

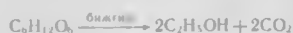
Бунинг учун майдаланган маҳсулот 140—150°C да қиздирилган сув буги билан крахмал клейстрига айланади. Олинган куюк масса 60°C гача совитилиб, унга солод қўшилади.

Солод аввал ундириб, кейин қуритилган ва майдаланган арпа донларида бўлади, унинг таркибида бир катор ферментлар бор.

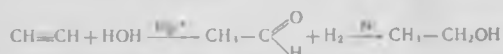
Ҳозирги вақтда могол замбуруғи ишлатилади. Крахмал шу солод ва могол замбуруғи таркибидаги ферменти таъсирида 60°C да гидролизланиб, мальтоза (солод қанд) га айланади:



Хосил бўлган канд эритма 33°C гача совитилиб, унга вино ачиткиси қушилади. Ачитки таркибидаги мальтоза ферменти таъсирида мальтоза сувини бириктириб олиб, икки молекула глюкозага ажралади. Глюкоза бижғиши натижасида спиртга айланади:



Хозирги вактда этил спирти Кучеров реакцияси бўйича ацетилендан синтез қилиб олинади:



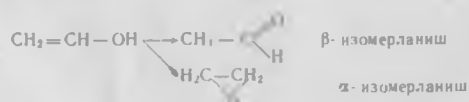
Бу усулда олинган спирт С. В. Лебедев усули билан 1,3-бутадиенни олишда, духи, лак, дори ва бўёқлар ишлаб чиқаришда эритувчи сифатида ишлатилади. Ундан ташқари этил спирти метил спирт ва қуланса ҳидли моддалар қушиб динатуратланади. Сунгра ундан сирка альдегид, сирка кислота, хлороформ, диэтил эфирларини олишда ҳам ашё сифатида фойдаланилади.

БИР АТОМЛИ ТҲЙИНМАГАН СПИРТЛАР

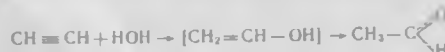
Тўйинмаган углеводородлардаги водород атомининг ўрнига гидроксил группанинг алмашилишидан ҳосил булган бирикмаларга «*тўйинмаган спиртлар*» дейилади. Буларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-1}OH$. Этилен катори тўйинмаган спиртлари учта группага бўлинади:

1. Гидроксил группа қушбоғ ёнидаги углерод атомига бириккан, масалан, $CH_2=CH-OH$ винил спирти.
2. Гидроксил группа қушбоғ ёнидаги углерод атомига ёндошган углеродга бириккан, масалан, $CH_2=CH-CH_2OH$ аллил спирти.
3. Гидроксил группа қушбоғдан узокда жойлашган углерод атомига бириккан, масалан, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$.

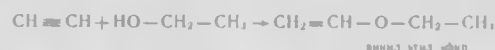
Биринчи группа спиртлари бекарор бирикмалар, улар эркин ҳолда учрамайди, уларни «*эноллар*» дейилади. Бу хил спиртлар дарҳол изомерланиб қолади:



Винил спирти ҳосилалари Кучеров реакцияси бўйича олинади:



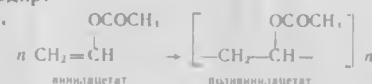
Агар сув ўрнида спирт олинса, винил эфери ҳосил бўлади (Фаворский реакцияси):



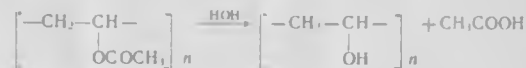
Саноатда винилацетатни худди шу усулда 100—120°C да ($ZnSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot (CH_3COO)_2Zn$) катализаторлигида олинади.

Винил спиртининг оддий ва мураккаб эфирлари озик-овкат саноатида, медицинада, пластмассалар ва синтетик толалар олишда муҳим ҳам ашё ҳисобланади.

Винилацетат 73°C да қайнайдиган суюқлик, поливинилацетат эса каттик полимердир:

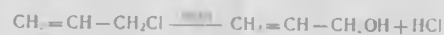


Бу ишқор ёки кислотада гидролизланганда поливинилспирт ҳосил бўлади:

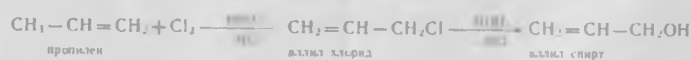


Поливинил спирт оддий шароитда каттик шишасимон полимер 90°C да юмшайди, сувда эрийди.

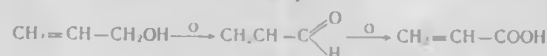
Аллил спирти табиатда соф ҳолда эфирлар таркибида учрайди ва ана шулардан ажратиб олинади. Лаборатория шароитида эса таркибида қушбоғ ва галогенли углеводородлардан ёки галоген ва гидроксил группали бирикмалардан олинади:



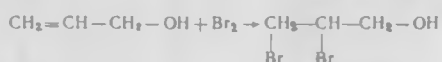
Саноатда эса пропилендан олинади:



Аллил спирти кимёвий жихатидан тўйинмаган углеводородларга ва спиртларга ўхшаб реакцияга киришади. Масалан, аллил спирт оксидланса, акрил кислота ҳосил бўлади:

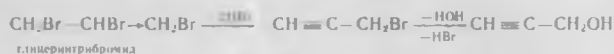


кайтарилганда эса пропил спирти ҳосил бўлади. Галогенлар билан қўшбоғнинг узилиши ҳисобига реакция кетиб диғалогенли пропил спирт олинади:

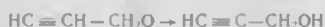


Аллил спиртдан техникада глицерин олинади.

Молекуласида учбоғ тутган ёки иккита қўшбоғи бор бўлган туйинмаган спиртлардан фақат пропаргил спирт $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ лабораторияда глицерин трибромиддан олинади:



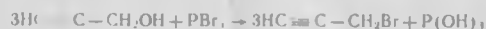
Саноатда эса ацетиленга катализатор (мис ацетиленид) иштирокида формальдегид таъсир эттириб олинади:



Пропаргил спирт 114°C да қайнайди, қўланса ҳидли, рангсиз суюқлик бўлиб, қимёвий хоссалари жиҳатидан ацетилен қатори углеводородларга ва бирламчи спиртларга ҳос ҳамма реакцияларга киришадди. Масалан, бу қумуш оксиди Ag_2O ва мис (I)-оксид Cu_2O билан аммиакли эритмаси билан бирикиб, ацетиленга ҳос бирикма — портловчи ацетиленидларни ҳосил қилади:



Ацетиленидлар фосфор галогенидлар билан реакцияга киришиб, гидроксил группаси галогенга алмашинади:



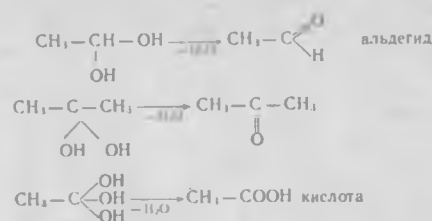
Пропаргил спирт аллил спирти, глицерин ва дивинилни олишда ишлатилади.

КУП АТОМЛИ СПИРТЛАР

Молекуласида икки ва ундан ортиқ гидроксил группалари бўлган бирикмалар *куп атомли спиртлар* дейилади.

Куп атомли спиртларнинг молекуласидаги гидроксил группалар турли углерод атомига боғланган бўлади. Агар бир углерод атомига бир нечта гидроксил группа бириккан бўлса (улар турғун эмас), у ҳолда ундан сув молекуласи ажралиб чиқиши натижасида альдегид, кетон ва кислоталар ҳосил бўлади.

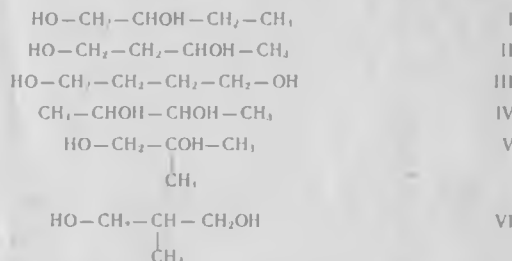
Масалан,



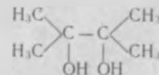
ИККИ АТОМЛИ СПИРТЛАР (ГЛИКОЛЬЛАР)

Булар ҳар бир углерод атомида биттадан гидроксил группа сақлаган бирикмалардир.

Изомерлари ва номенклатураси. Уларнинг биринчи вакили этандан ҳосил бўлиб, ундаги иккита гидроксил группа иккита углерод атоми билан бириккан. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ буларнинг учинчи гомологи пропилен — гликольдир, унинг иккита изомери бор. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ триметиленгликол. Бутандан олинган икки атомли спиртда эса олти изомер бор:



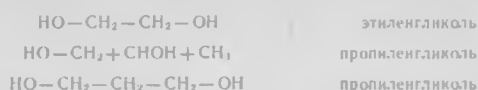
Гликолар гидроксил группаларининг жойлашишига қараб α , β , γ ҳолатларда бўладилар. Масалан, I, IV, V схемалар α -гликолар, II ва VI схемалар β -гликолар, III схема эса γ -гликолар дейилади. Гликоларнинг иккиламчи ва учламчи бирикмалари ҳам бўлиши мумкин. Бунда иккита гидроксил группа қўшни углерод атомида жойлашган бўлади:



Улар пинаконлар деб аталади.

Гликоларни рационал номенклатурага қўра аташ учун ала финларга *глицоль* сўзи қўшиб айтилади.

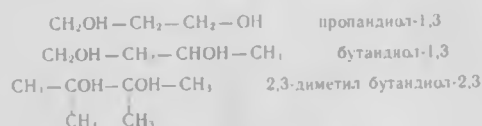
Масалан:



Баъзан уларга диокси ҳосилалар деб каралади ва қуйидагича аталади:

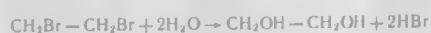


Буларни Женева номенклатурасига кўра аташда углеводородлар номига «диол» қўшимчаси қўшиб ва шу гидроксил группа қайси углевод атомида турганлигини курсатиб утилади. Масалан:

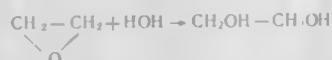


ва ҳоказо.

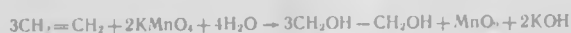
Олиниш н. 1. Углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларини гидролизлаб олинади:



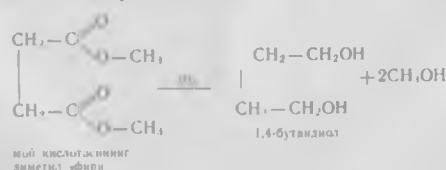
2. α -оксидларга сув бириктириб (гидратлаб) олинади:



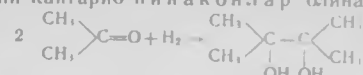
3. Тўйинмаган углеводородларга CrO_3 катализаторлигида оксидловчилар (водород пероксид, калий перманганат) таъсир эттириб олинади (Вагнер реакцияси):



4. Дикарбон кислоталарнинг мураккаб эфирларини катализаторлар иштирокида қайтариб олинади:



5. Кетонларни қайтариб пинаконлар олинади:



Физик хоссалари. Гликолар рангсиз, ҳидсиз моддалардир. Уларнинг паст молекулали ҳосилалари — суюқлик, юқори молекулалари эса кристалл моддалардир.

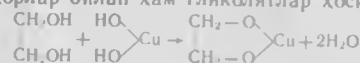
Икки атомли спиртлар (этилен гликоль) ширин мазага эга бўлиб, сувда яхши эрийди. Булар сувдан оғир бўлиб, бир атомли спиртларга нисбатан юқори ҳароратда қайнайди. Масалан, этиленгликоль $197,2^\circ\text{C}$ да, этил спирт эса $78,3^\circ\text{C}$ да қайнайди.

Кимёвий хоссалари. Икки атомли спиртларнинг кимёвий хоссалари бир атомли спиртларнинг кимёвий хоссаларига ўхшашидир.

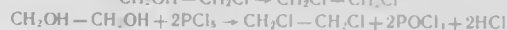
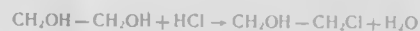
1. Гликолятлар ишқорий металллар билан тулик ва ярим гликолятларни ҳосил қилади:



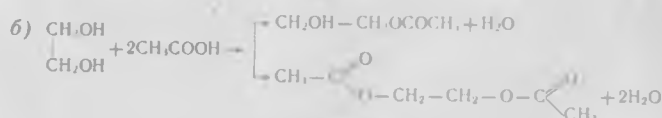
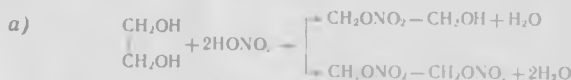
Шунингдек ишқорлар билан ҳам гликолятлар ҳосил қилади.



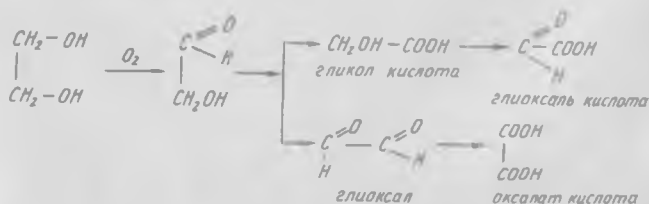
2. Галогенли бирикмаларни ҳосил қилади:



3. Кислоталар билан тулик ва ярим эфирларни ҳосил қилади:

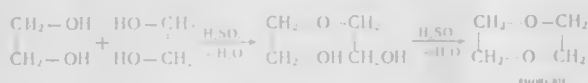
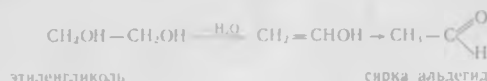


4. Оксидланиш реакциялари

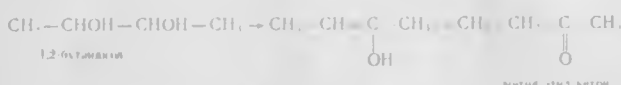


5. Дегидратланиши α -гликолар молекуласидан сув ажралиб чиқиши натижасида альдегидлар ҳосил бўлади.

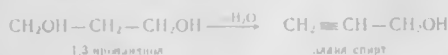
Масалан:



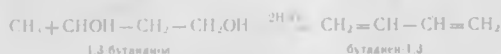
Бунда молекулада бир вақтнинг ўзида қўшбоғ ва гидроксил группа тутган бирикмалар тезда парчаланиб альдегид ва кетонларни ҳосил қилади:



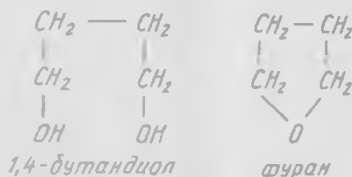
β -гликолардан сув молекуласи ажраб чиқиш билан туйинмаган спиртлар ҳосил бўлади:



Шароитга қараб икки қўшбоғ тутган углеводородларни ҳосил қилади:



γ -гликолар эса узидан сув чиқариб циклик бирикмаларни ҳосил қилади:



Икки атомли спиртларнинг айрим вакиллари

Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — рангсиз, қуюқ суюқлик, қайнаш ҳарорати $197,2^\circ\text{C}$. У сув ва спирт билан яхши аралашади, ширин мазага эга.

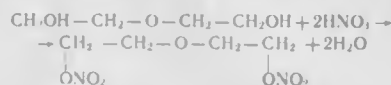
90

У сувнинг музлаб қолмаслиги учун «антифризлар», яъни паст ҳароратда қотадиган аралашмаларни тайёрлашда ишлатилади. Антифризлардан моторларни совитишда, этиленгликолнинг динитрати эса портловчи модда сифатида ишлатилади. Шунингдек, у полимер моддаларни олишда, лак-бўёқ тайёрлашда ва синтетик тола (Лавсан) олишда ишлатилади.

Диэтиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ рангсиз суюқлик, 245°C да қайнайди; $-10,1^\circ\text{C}$ да қотди.

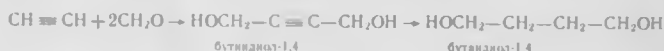
У нефть саноатида ароматик углеводородларни ажратиш олишда эритувчи сифатида ишлатилади.

Диэтиленгликоль нитрат кислотаси билан динитрат ҳосил қилади:

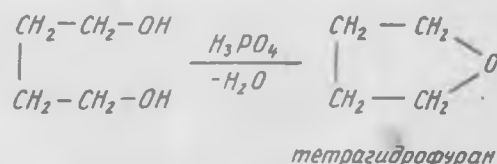


Диэтиленгликоль ҳам портловчи модда бўлиб, машиналарнинг гидравлик тормозларида ишлатилади. У юқори молекуляр (синтетик) бирикмаларни олишда ишлатилади.

Бутандиол-1,4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ саноатда, мис катализаторлигида ацетилен билан формальдегиддан конденсатлаш реакцияси орқали (В. Реппе усули) олинади:



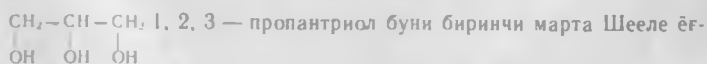
Бутандиол ок кристалл модда, $229,2^\circ\text{C}$ да қайнайди, 19°C да суюкланади. Ундан тетрагидрафуран олинади:



УЧ АТОМЛИ СПИРТЛАР (ГЛИЦЕРИНЛАР ЁКИ ТРИОЛЛАР)

Уч атомли спиртларда учта углерод атомига учта гидроксил группа бириккан бўлади.

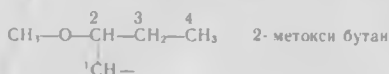
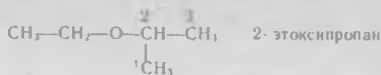
Улар Женева номенклатурасига қўра «триоллар» деб аталади, уларнинг биринчи вакили глицерин ёки пропантриол дейилади.



дан олган.

7-590

97



Оддий эфирларнинг, масалан, диметил эфирнинг $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ радикалидаги водород атоми метил радикали билан бирин-кетин алмаштирилганда эфирларнинг гомологик катори ҳосил бўлади:



Оддий эфирларда радикаллар изомериясидан ташқари «*метамер*» деб аталувчи изомерия ҳам бор.

Радикаллари ҳар хил, молекуляр оғирликлари эса бир хил бўлган бирикмалар *метамер бирикмалар* дейилади. Масалан, диэтил эфир $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ва метилпропил эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ва метил изопропил эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ узаро метамердир, чунки

иккаласининг эмпирик формуласи бир хил ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) дир, аммо радикаллар бир-биридан фарқ қилади.

Оддий эфирларни спиртларнинг изомерлари, — деса ҳам бўлади. Масалан, бутил спиртининг эмпирик формуласи $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ёки ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$); шунинг учун диметил эфир этил спиртининг изомеридир. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ формулани $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ёки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ деб ёзиш мумкин.

Оддий эфирларнинг олиниши

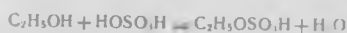
1. Алкоголятларга углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини таъсир эттириб олиш мумкин (лаборатория шароитида):



2. Галоидли бирикмаларга кумуш оксид таъсир эттириб олинади:



3. Техникада ва лабораторияда куйи молекулали эфирлари икки молекула спиртдан бир молекула сув тортиб олиш билан ҳосил қилинади. Бунда албатта реакция сув тортиб олувчи сульфат (H_2SO_4), фосфат (H_3PO_4), оксалат ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) моддалар ёрдамида олиб борилади:



этил сульфат кислота

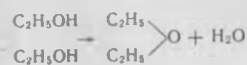


Ҳосил бўлган этил сульфатга бошқа спирт қўшилса, аралаш эфир ҳосил бўлади:



метил этил эфир

4. Саноатда этил эфирини олиш учун, этил спиртининг буғи 250°C да алюминий оксиди устидан ўтказилади:



Бу усулда факат кўпчилик бирламчи спиртларгина дегидротатланиб оддий эфир олинади. Аммо иккиламчи ва учламчи спиртлар эфирини бу усулда олиб бўлмайди.

Сфизик хоссалари. Диметил ва метилэтил эфир одатдаги шароитда газ. Диэтил эфир ва ундан юқорида жойлашганлари рангсиз суюқликлардир. Оддий эфирлар сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийдилар. Уларнинг солиштирма оғирлиги бирдан кичик. Оддий эфирлар эритувчилардир. Оддий эфирларнинг қайнаш ҳароратлари ва молекуляр оғирликлари, уларни ҳосил қилувчи спиртларникидан ҳам паст бўлади, масалан:

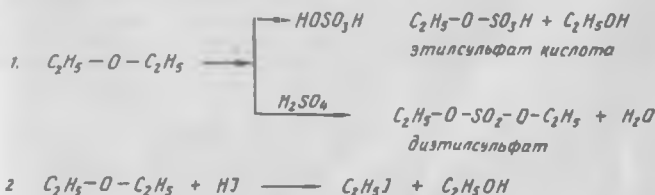
спиртлар қайнаш температураси	эфирларнинг қайнаш температураси
CH_3OH +65	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -23.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ +78.3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ +35.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +97	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ +90.7

Оддий эфирларни паст ҳароратда қайнашга сабаб, оддий эфирлар молекулалари ўзаро ассоциланмаганлиги, яъни улар водород боғлари билан боғланмаган. Чунки, эфирларда ассоциланган гидроксил группалари бўлмайди.

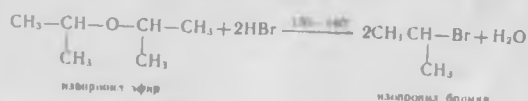
Кимёвий хоссалари. Оддий эфирлар кимёвий хоссалари жиҳатидан барқарор моддалар бўлиб, улар кийин гидролизланади. Шунинг учун улар эритувчи сифатида ишлатилади.

Оддий эфирлар факат концентранган сульфат ва йодид кислоталари таъсирида парчаланади.

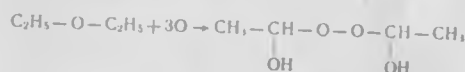
Оддий эфирлар сульфат кислота билан тула ва нордон эфирлар ҳамда спиртлар ҳосил қилади:



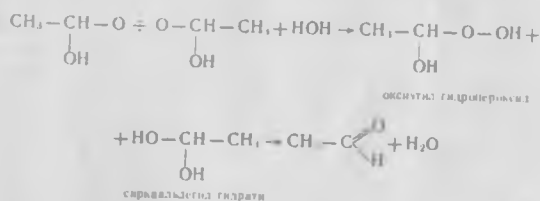
Агар оддий эфирларга юкори хароратда йодид кислота таъсир эттирилса, углеводородларнинг галогенли хосиласи хосил бўлади:



3. Оддий эфирлар ҳаводаги кислород билан узок вақт давомнда оксидланиб пероксидлар хосил қилади:



Оксиэтил пероксид захарли, у намлик таъсирида парчаланиб, гидропероксид ва сирка альдегид хосил қилади:



4. Оддий эфирларни сувдан тозалаш мақсадида натрий металидан фойдаланилади. Бунда натрий юкори хароратда оддий эфирларни парчалаб, алколят ва металорганик бирикмаларни хосил қилади:



Хосил бўлган металорганик бирикма ортикча оддий эфир билан углеводородлар хосил қилади:



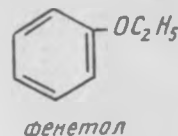
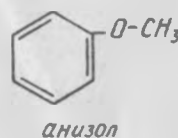
Айрим вакиллари. Диэтил эфир $+35,6^\circ\text{C}$ да қайнайди ва -117°C да музлайди, хушбўй ҳидли сувда ёмон эрийдиган учувчан модда бўлиб, у тез алангаланadi. Унда ёғ, смола ва алкалоидлар яхши эрийди. Ундан тутунсиз порох ва сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва, шунингдек, медицинада наркоз сифатида ишлатилади.

Диизопропил эфир $+67,5^\circ\text{C}$ да қайнайди, ундан автомобиль ёкилғисида антидетанатор модда сифатида фойдаланилади.

Дибутил эфир: $+142^\circ\text{C}$ да қайнайди, эритувчи сифатида ишлатилади.

1. Фенолларнинг оддий эфирларини олиш

Масалан:



1. Фенолятларга алкиловчи реагентлар таъсир эттирилса, фенолларнинг оддий эфирлари хосил бўлади:



2. Феноллар алкиль сульфатлар, сульфокислота эфирлари ва диазометан таъсирида (мис кукуни катализаторлигида) оддий эфирлар хосил қилиши мумкин:

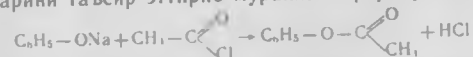


3. Моносирка кислота тузлари ҳам феноллар билан оддий эфирлар хосил қилади:

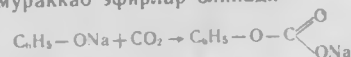


II. Фенолларнинг мураккаб эфирларини олиш

1. Фенолларга карбон кислоталарни ёки фенолятларга кислота ангидридларини таъсир эттириб мураккаб эфирлар олинад:

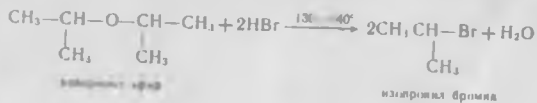


Шунингдек, сувсиз шаронда фенолятларга карбонат ангидрид таъсир эттириб мураккаб эфирлар олинад:

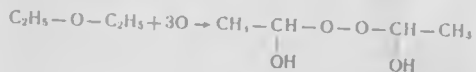


2. Фенол этилен оксид билан конденсатланиб, полиэтиленгликолининг фенил эфирини хосил қилади:

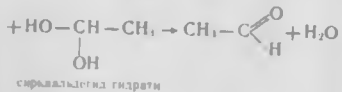
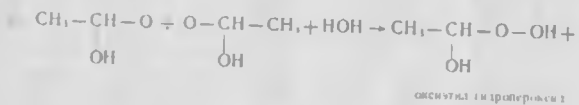
Мгар оддий эфирларга юкори хароратда йодид кислота таъсир эттирилса, углеводородларнинг галогенли ҳосиласи ҳосил булади:



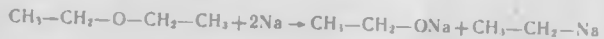
3. Оддий эфирлар ҳаводаги кислород билан узоқ вақт давомнда оксидланиб пероксидлар ҳосил қилади:



Оксиэтил пероксид захарли, у намлик таъсирида парчаланиб, гидропероксид ва сирка альдегид ҳосил қилади:



4. Оддий эфирларни сувдан тозалаш мақсадида натрий металидан фойдаланилади. Бунда натрий юқори ҳароратда оддий эфирларни парчалаб, алкоголят ва металорганик бирикмаларни ҳосил қилади:



Ҳосил булган металорганик бирикма ортикча оддий эфир билан углеводородлар ҳосил килади:



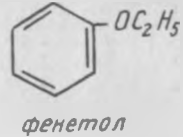
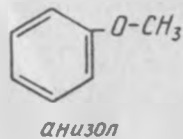
Айрим вакиллари. Диэтил эфир + 35,6°C да қайнайдиغان ва -117°C да музлайдиغان, хушбўй хилли сувда ёмон эрийдиган учувчан модда бўлиб, у тез алангланади. Унда ёғ, смола ва алкалоидлар яхши эрийди. Ундан тутунсиз порох ва сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва, шунингдек, медицинада наркоз сифатида ишлатилади.

Динизопропил эфир $+67.5^{\circ}\text{C}$ да қайнайди, ундан автомобиль ёқилғисида антидетанатор модда сифатида фойдаланилади.

Дибутил эфир: $+142^{\circ}\text{C}$ да кайнайди, эритувчи сифатида ишлатилади.

1. Фенолларнинг оддий эфирларини олиш

Масалан:



1. Фенолятларга алкилловчи реагентлар таъсир эттирилса, фенолларнинг оддий эфирлари ҳосил бўлади:



2. Феноллар алкиль сульфатлар, сульфокислота эфирлари ва диазаметан таъсирида (мис кукуни катализаторлигида) оддий эфирлар ҳосил қилиши мумкин:

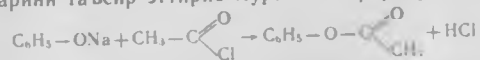


3. Моносірка кислота тузлари ҳам феноллар билан оддий
фирлар ҳосил қилади:

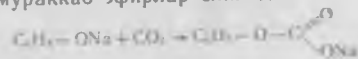


1. Фенолларнинг мураккаб эфирларини олиш

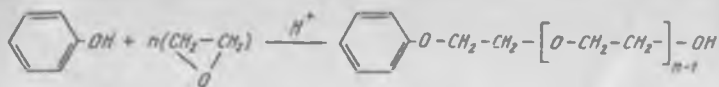
1. Фенолларга карбон кислоталарни ёки фенолятларга кислота ангидридларини таъсир эттириб мураккаб эфирлар олинади:



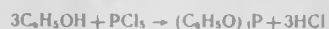
Шунингдек, сувсиз шароитда фенолятларга карбонат ангидрид таъсир эттириб мураккаб эфирлар олинади:



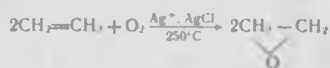
2. Фенол этилен оксид билан конденсатланиб, полиэтиленгликолнинг фенил эфирини ҳосил қилади:



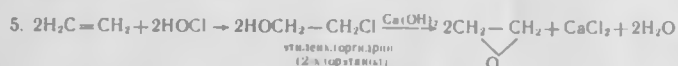
3. Фенолларга фосфор (III)-хлорид таъсир эттирилса, фосфат кислота эфирлари ҳосил бўлади:



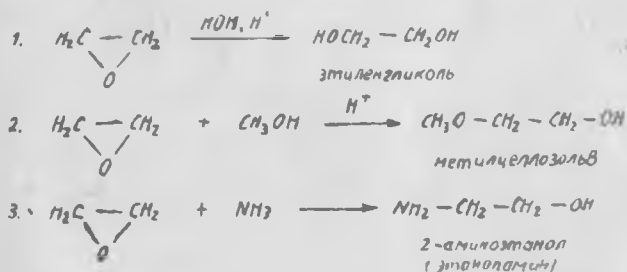
4. Олефинлар ҳаво кислороди билан (кумуш тузи катализаторлигида) оксидланиб оксидлар ҳосил қилади:



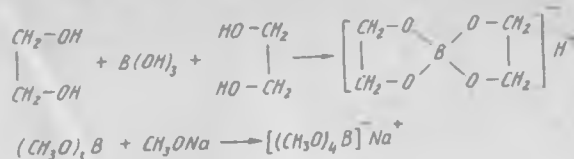
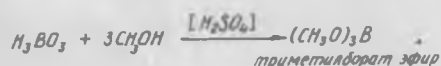
Ҳосил бўлган оксидини этилен худди этиленгликолни ички эфери деб қараш мумкин:



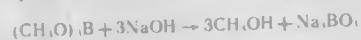
Этилен оксид (эпоксид) $+11^\circ\text{C}$ да қайнайди, ундан эфир хиди келади. У кимёвий актив модда, жуда тез реакцияга киришади. Этилен оксид кучли нуклеофиллар (аминлар, магний-органик бирикмалар) ва электрофиллар таъсирида жуда осон узилади. Шунинг учун ҳам этилен оксиди органик синтез саноатида, масалан, этиленгликоль, метилцеллозоль ва этаноламин олишда ҳам ашё сифатида ишлатилади:



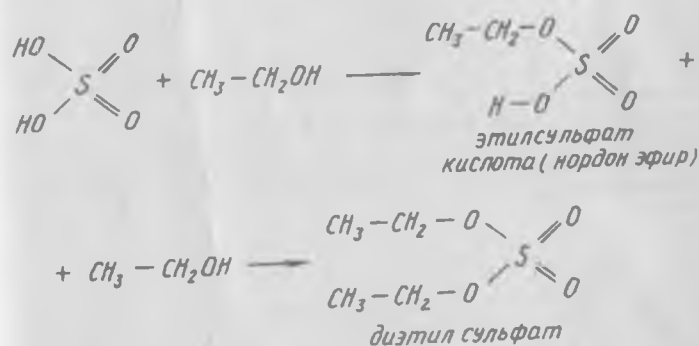
Борат кислота эфирлари. Триалкилборатлар деб аталувчи эфирлар борат кислотага юқори ҳароратда сульфат кислота иштирокида спиртларни аралаштириш билан олинади.



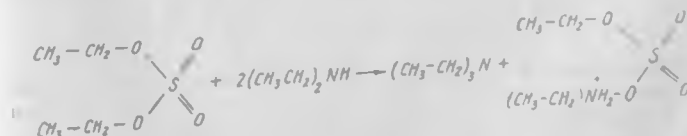
Бор кислота эфирлари ва бор комплекслари кислота хоссасига эга. Улар ишқорий шароитда гидролизга учрайди:



Сульфат кислота эфирлари. Спиртларга ҳарорат таъсирида концентранган сульфат кислота таъсир эттириш билан эфирларни ҳосил қилиш мумкин:



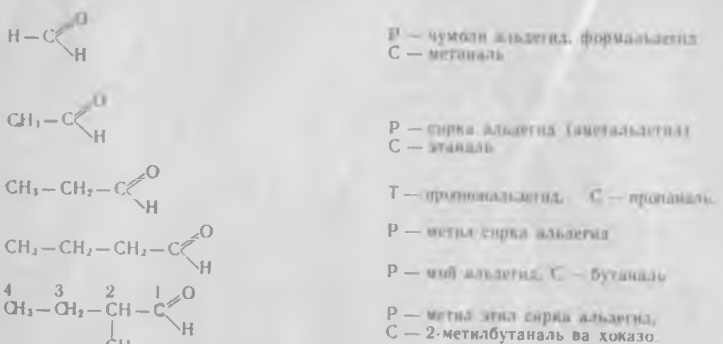
Диэтил сульфат нуклеофил бирикмалар билан жуда тез реакцияга киришади. Унинг бу хоссасидан этиллаш реакцияларида фойдаланилади:



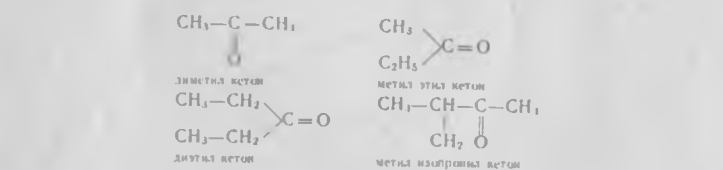
Нитрат ва нитрит кислота эфирлари. Спиртларга концентранган азот кислота ва сульфат кислота аралашмаси қушиб қиздирилса нитрат кислота эфирлари ҳосил бўлади:

да чумоли кислота хосил булади. Шунинг учун чумоли альдегид, яъни формальдегид, сирка альдегид оксидланганда сирка кислота хосил булади. Шунинг учун сирка альдегид, яъни ацетальдегид дейилади ва хоказо.

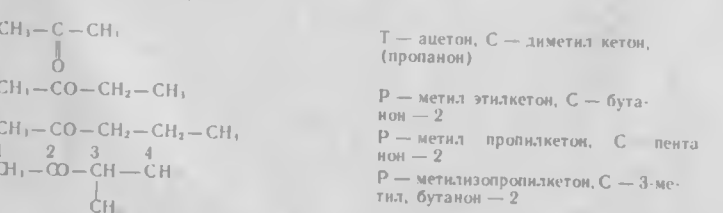
Альдегидларни Женева номенклатурасига кўра аташда тегишли углеводород номига «ал» қўшимчаси қўшиб айтилади:



Кетонларни рационал номенклатурага кўра номлаш учун карбонил гурппага бириккан радикаллар номига «кетон» сўзи қўшиб айтилади. Масалан:



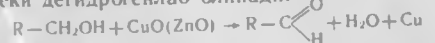
Кетонларни Женева номенклатурасига кўра номлашда тегишли углеводородлар номига «он» қўшимчаси қўшиб айтилади ва карбонил гурппанинг ҳолатини белгилаш учун углеводород атомлари занжири карбонил гурппа яқин турган учидан номерлаб кўрсатиб утилади.



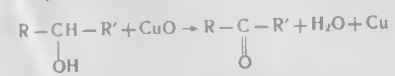
Кетонларнинг изомерияси углеводород радикалининг турлича тузилганлиги ва углерод занжирида карбонил гурппанинг турлича жойлашганлиги билан фарк килади. Метил изопропил ва диметилкетонлар бир-бирига метомердир. Бу тур метомерия дейилади.

Олиниш усуллари. Альдегидларни турли усуллар билан олиш мумкин, шулардан баъзиларини кўриб ўтамиз.

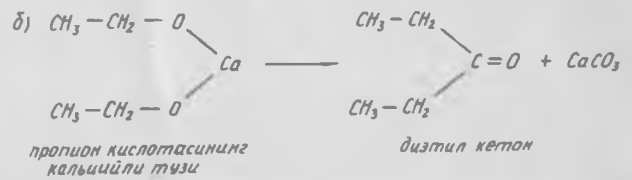
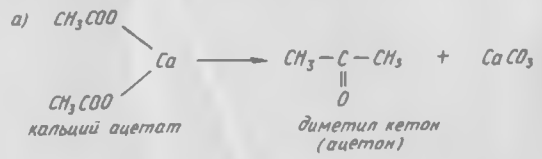
1. Бирламчи спиртларни Zn ва Cu катализаторлигида 300—400°C да оксидлаб ёки дегидрогенлаб олинади:



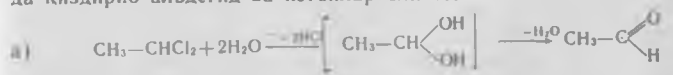
Иккиламчи спиртларни оксидлаб эса кетонлар олинади:



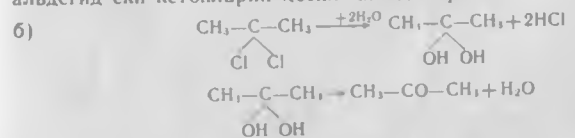
2. Карбон кислоталарнинг кальцийли ёки биронта бошка тузини курук хайдаб олинади:



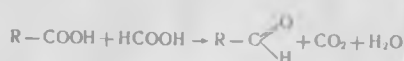
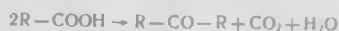
3. Углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларини сув иштирокида киздириб альдегид ва кетонлар олинади:



Бу реакцияда битта углерод атомига иккита гидроксил гурппа бириккан оралик модда ҳосил булади, буларни альдегидларнинг гидратлари деб караш мумкин. Аммо бундай моддалар Эрленмейер кондасига кўра бекарордир, улар ўзларидан сув ажратиб чиқариб альдегид ёки кетонларни ҳосил киладилар:

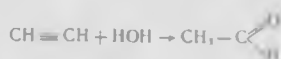


4. Карбон кислоталардан олинади. Карбон кислоталарни 400–500°C да буғлантириб, катализатор (MnO , CaO , ZnO) устидан ўтказилганда альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:

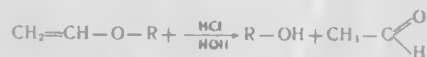


5. Тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг гомологларини гидратлаб олиш мумкин.

Бунга М. Г. Кучеров реакцияси дейилади:



6. Оддий винил эфирларини гидролизлаб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Альдегидларнинг энг биринчи вакили — чумоли альдегид (формальдегид) оддий шаронда газ, бўғувчи хидга эга, сувда эриб 40% ли эритма — формалин ҳосил қилади.

Кичик молекулали альдегид ва кетонлар суюқ бўлиб, сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Юқори молекулаликлари эса қаттиқ моддалардир.

Альдегидларнинг баъзилари, яъни таркибида (C_9 ва C_{10}) тутган альдегидлар атиргул хидини эслатади, кетонларидан эса ялпиз хиди келади.

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр оғирликлари ортиши билан қайнаш ҳароратлари ошиб боради. Масалан, мой альдегид 76°C да, изомой альдегид 62°C да қайнайди, диэтилкетон 102,8°C да, метил изопропил кетон 93,5°C да қайнайди.

Альдегид ва кетонлар тегишли спиртларига нисбатан паст ҳароратда қайнайдилар. Масалан, пропион альдегид 49,1°C да, ацетон 56,1°C да ва таркибида учта углерод атоми бўлган п — пропил спирт 97,8°C да қайнайди.

Кимёвий хоссалари. Алдегидлар кимёвий жихатидан актив бирикмалардир. Уларнинг актив бўлишларига сабаб, молекулаларида карбонил группанинг борлигидир.

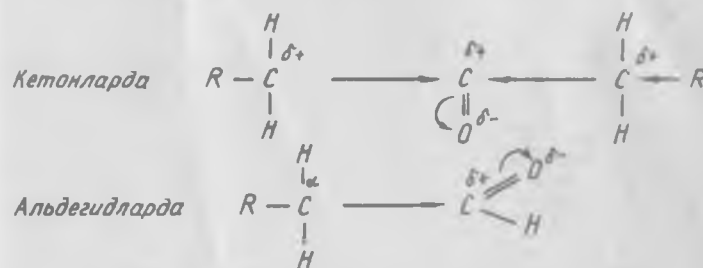
Карбонил группа углерод атомлари орасидаги қушбоғ ($C=O$) каби σ ҳамда π боғлардан ташкил топган бўлади. Аммо карбонил группадаги кислород атоми углерод атомига нисбатан электроманфийдир. Шунинг учун ҳам кислород атомида электронлар зичлиги ортади ва карбонил группа қутбланади. Натижада қутбланган тузилишига эга бўлган карбонил группада диполь момент вужудга

келади ва қутбланиш натижасида карбонил группанинг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, $\delta^+C=O^{\delta-}$ нуклеофил реагентлар билан бирика олади. Кислород атоми ҳам нуклеофил реагентдир. Шу сабабли карбонил группали бирикмалар (оксобирикмалар) бирикш реакциясига осон киришади.

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг қутбланганлиги молекуладаги қушни углерод-углерод ва углерод водород боғларига ҳам таъсир қилади.

Карбонил группа қушни углерод атомидаги водород атомлари (α — водород атомлари)нинг кимёвий активлигини оширади. Чунки қушни $C-H$ боғлар электрон булутларининг зичлиги карбонил группа томон силжиши натижасида карбонил углероди билан унга қушни углерод уртасидаги боғ қисқаради. Бунда $C-H$ боғлар заифлашади ва α — водородларнинг алмашилиши осонлашади.

Бу ҳолни қуйидагича тасвирлаш мумкин:

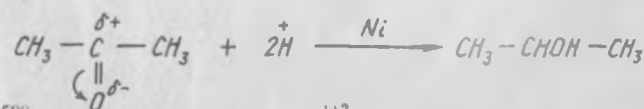
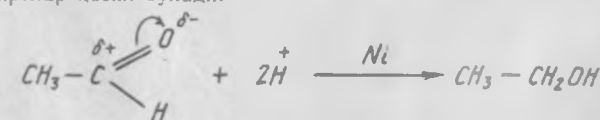


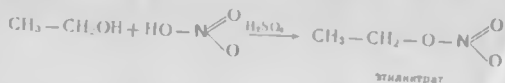
Альдегид ва кетонлар карбонил группасидан ташқари, карбонил группага бириккан радикаллар ва шу радикаллардаги водород атоми ҳисобига ҳам реакцияга киришадилар. Оксобирикмаларнинг реакцияга киришишини айрим-айрим мисолларда кўриб чиқамиз.

1. Карбонил группага хос реакция

Бирикш реакциялари карбонил группасидаги қушбоғнинг узилиши ҳисобига боради.

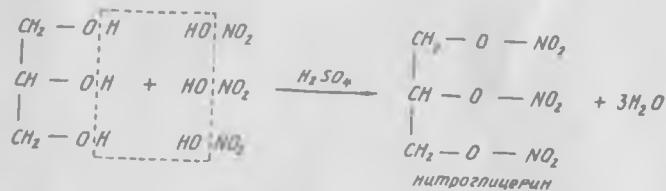
1. Қайтарилиш реакцияси. Альдегидлар водород билан қайтарилганида бирламчи, кетонлар қайтарилганида эса иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:



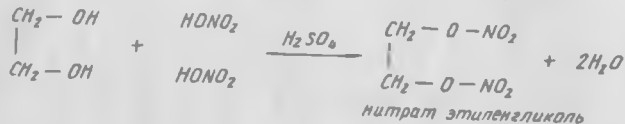


этинитрат

Азот кислота эфирлари кучли портловчи моддалардир, айниқса, унинг куп атоми спиртлар билан ҳосил қилган нитро эфири кучли портловчидир:



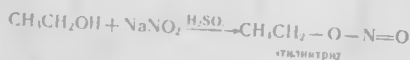
нитроглицерин



нитрат этиленгликоль

Тоза ҳолдаги нитроглицерин жуда ҳам тез портлайди, шунинг учун унга оддий SiO_2 аралаштириш билан динамитлар тайёрланади.

Нитрит кислота ва спиртлар узаро реакцияга киришиб эфирларни ҳосил қиладилар:



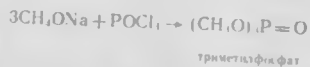
этинитрид

Фосфор кислота эфирлари. Фосфит кислота эфирлари — «*фосфитлар*» дейилиб, улар алкогольятларга PCl_3 ни таъсир эттириш билан олинади:



триэтилфосфит

Фосфат кислота эфирлари «*фосфатлар*» дейилиб, улар алкогольятларга кислотодли хлор-фосфор таъсир эттириш билан олинади:



триметилфосфат

IX Б О Б

ОКСОБИРИКМАЛАР-АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

Молекуласи таркибида карбонил группа ($=\text{C}=\text{O}$) бўладиган моддалар *оксабирикмалар* дейилади. Оксабирикмалар альдегид ва кетонларга бўлинади. Молекуладаги карбонил группанинг бир боғи

водород атоми билан, иккинчи боғи эса радикал билан бириккан моддалар *альдегидлар* дейилади (чумоли альдегиди бундан мустасно) ва улар қуйидаги формула орқали ифодаланади:



Бир валентли радикал $-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ альдегид группа дейилади. Иккита

углеводород радикали билан боғланган карбонил группани сакловчи моддаларга **кетонлар** дейилади ва улар қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



Икки валентли радикал $-\text{C}-$ юқорида айтганимиздек, карбо-

нил группа, кето группа ёки оксо группа дейилади. Альдегид ва кетонлар тўйинган ва тўйинмаган, очик занжирли ва халкали, битта карбонил группа ёки куп карбонил группа саклаган бўлиши мумкин.

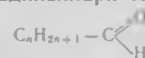
ТЎЙИНГАН АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Номенклатураси ва изомерияси. Бирламчи спиртларнинг изомери нечта бўлса, унга тегишли альдегидларнинг изомерлари ҳам шунча бўлади. Иккиламчи спиртларнинг изомери нечта бўлса, кетонлар изомерларининг сони ҳам шунча бўлади. Учламчи спиртлар углерод скелетлари парчаланмасидан туриб, карбонил бирикмаларга айлана олмайдилар.

Альдегидларнинг биринчи вакили чумоли альдегид (формальдегид) дир.



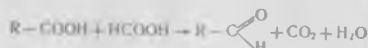
Альдегидларнинг кейинги вакилларида альдегид группага тўйинган углеводородларнинг радикаллари бириккан бўлади:



Демак, альдегидларни тўйинган углеводородларнинг водород атомини альдегид группага алмашинишидан ҳосил бўлган махсулот деб қараш мумкин. Шу сабабли альдегидларда ҳам радикалларнинг узгариши билан гомологик катор ҳосил бўлади ва уларда изомерия ҳодисаси рўй беради.

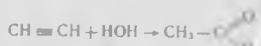
Альдегидлар оксидланиш жараёнида қандай кислотанинг ҳосил бўлишига қараб номланади. Масалан, чумоли альдегид оксидланган-

4. Карбон кислоталардан олинади. Карбон кислоталарни 400—500°C да буглантириб, катализатор (MnO_2 , CaO , ZnO) устидан утказилганда альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



5. Тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг гомологларини гидратлаб олиш мумкин.

Бунга М. Г. Кучеров реакцияси дейилади:



6. Оддий винил эфирларини гидролизлаб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Альдегидларнинг энг биринчи вакили — чумоли альдегид (формальдегид) оддий шаронда газ, бугувчи ҳидга эга, сувда эриб 40% ли эритма — формалин ҳосил қилади.

Кичик молекулали альдегид ва кетонлар суюқ бўлиб, сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Юқори молекулаликлари эса каттик моддалардир.

Альдегидларнинг баъзилари, яъни таркибида (C_9 ва C_{10}) тутган альдегидлар атиргул хидини эслатади, кетонларидан эса ялпиз ҳиди келади.

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр оғирликлари ортиши билан кайнаш ҳароратлари ошиб боради. Масалан, мой альдегид 76°C да, изомой альдегид 62°C да кайнайди, диэтилкетон 102,8°C да, метил изопропил кетон 93,5°C да кайнайди.

Альдегид ва кетонлар тегишли спиртларига нисбатан паст ҳароратда кайнайдилар. Масалан, пропион альдегид 49,1°C да, ацетон 56,1°C да ва таркибида учта углерод атоми бўлган п — пропиол спирт 97,8°C да кайнайди.

Кимёвий хоссалари. Алдегидлар кимёвий жиҳатидан актив бирикмалардир. Уларнинг актив бўлишларига сабаб, молекулаларида карбонил группанинг борлигидир.

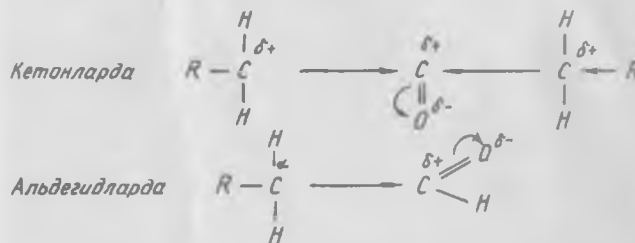
Карбонил группа углерод атомлари орасидаги қушбоғ ($C=O$) каби σ ҳамда π боғлардан ташкил топган бўлади. Аммо карбонил группадagi кслород атоми углерод атомига нисбатан электроманфийдир. Шунинг учун ҳам кслород атомида электронлар зичлиги ортади ва карбонил группа кутбланади. Натижада кутбланган тузилишига эга булган карбонил группадa диполь момент вужудга

келади ва кутбланиш натижасида карбонил группанинг углерод атоми электрофил хоссага эга бўлиб, $\delta^+C=O^{\delta-}$ нуклеофил реагентлар билан бирика олади. Кслород атоми ҳам нуклеофил реагентдир. Шу сабабли карбонил группали бирикмалар (оксобирикмалар) бирикиш реакциясига осон киришади.

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг кутбланганлиги молекуладаги қушни углерод-углерод ва углерод водород боғларига ҳам таъсир қилади.

Карбонил группа қушни углерод атомидаги водород атомлари (α — водород атомлари)нинг кимёвий активлигини оширади. Чунки қушни $C-H$ боғлар электрон булутларининг зичлиги карбонил группа томон силжиши натижасида карбонил углероди билан унга қушни углерод уртасидаги боғ қисқаради. Бунда $C-H$ боғлар заифлашади ва α — водородларнинг алмашилиши осонлашади.

Бу ҳолни қуйидагича тасвирлаш мумкин:

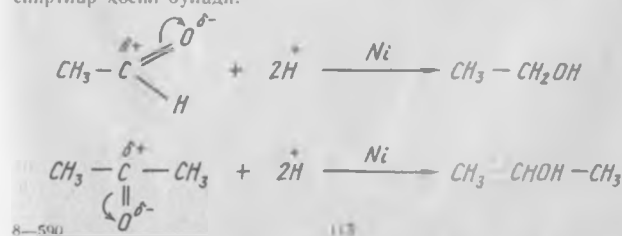


Альдегид ва кетонлар карбонил группасидан ташқари, карбонил группадa бириккан радикаллар ва шу радикаллардаги водород атоми ҳисобига ҳам реакцияга киришадилар. Оксобирикмаларнинг реакцияга киришишини айрим-айрим мисолларда қуриб чиқамиз.

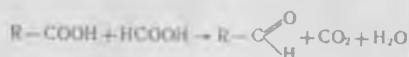
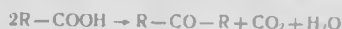
1. Карбонил группадa хос реакция

Бирикиш реакциялари карбонил группасидаги қушбоғнинг узилиши ҳисобига боради.

1. Қайтарилиш реакцияси. Альдегидлар водород билан қайтарилганида бирламчи, кетонлар қайтарилганида эса иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:

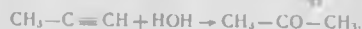
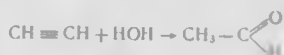


4. Карбон кислоталардан олинади. Карбон кислоталарни 400—500°C да буғлантириб, катализатор (MnO , CaO , ZnO) устидан ўтказилганда альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади:



5. Туйинмаган углеводородлар ва уларнинг гомологларини гидратлаб олиш мумкин.

Бунга М. Г. Кучеров реакцияси дейилади:



6. Оддий винил эфирларини гидролизлаб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Альдегидларнинг энг биринчи вакили — чумоли альдегид (формальдегид) оддий шаронгда газ, бўғувчи ҳидга эга, сувда эриб 40 % ли эритма — формалин ҳосил қилади.

Кичик молекулали альдегид ва кетонлар суюқ бўлиб, сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Юқори молекулаликлари эса қаттиқ моддалардир.

Альдегидларнинг баъзилари, яъни таркибида (C_9 ва C_{10}) тутган альдегидлар атиргул ҳидини эслатади, кетонларидан эса ялпиз ҳиди келади.

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр оғирликлари ортиши билан қайнаш ҳароратлари ошиб боради. Масалан, мой альдегид 76°C да, изомой альдегид 62°C да қайнайди, диэтилкетон 102,8°C да, метил изопропил кетон 93,5°C да қайнайди.

Альдегид ва кетонлар тегишли спиртларига нисбатан паст ҳароратда қайнайдилар. Масалан, пропион альдегид 49,1°C да, ацетон 56,1°C да ва таркибида учта углерод атоми бўлган п — пропил спирт 97,8°C да қайнайди.

Кимёвий хоссалари. Альдегидлар кимёвий жиҳатидан актив бирикмалардир. Уларнинг актив бўлишларига сабаб, молекулаларида карбонил группанинг борлигидир.

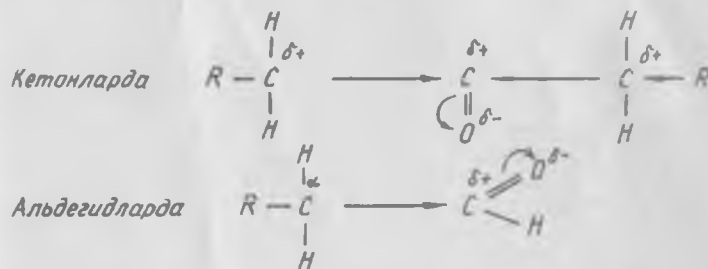
Карбонил группа углерод атомлари орасидаги қўшбоғ ($\text{C}=\text{C}$) каби σ ҳамда π боғлардан ташкил топган бўлади. Аммо карбонил группадagi кслород атоми углерод атомига нисбатан электроманфийдир. Шунинг учун ҳам кслород атомида электронлар зичлиги ортади ва карбонил группа кутбланади. Натижада кутбланган тузилишига эга бўлган карбонил группда диполь момент вужудга

келади ва кутбланиш натижасида карбонил группанинг углерод атоми электрофиль хоссага эга бўлиб, $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ нуклеофил реагентлар билан бирика олади. Кслород атоми ҳам нуклеофил реагентдир. Шу сабабли карбонил группали бирикмалар (оксобирикмалар) бирикш реакциясига осон киришади.

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг кутбланганлиги молекуладаги қўшни углерод-углерод ва углерод водород боғларига ҳам таъсир қилади.

Карбонил группа қўшни углерод атомидаги водород атомлари (α — водород атомлари)нинг кимёвий активлигини оширади. Чунки қўшни $\text{C}-\text{H}$ боғлар электрон булутларининг зичлиги карбонил группа томон силжиши натижасида карбонил углероди билан унга қўшни углерод ўртасидаги боғ қисқаради. Бунда $\text{C}-\text{H}$ боғлар заифлашади ва α — водородларнинг алмашилиши осонлашади.

Бу ҳолини қуйдагича тасвирлаш мумкин:

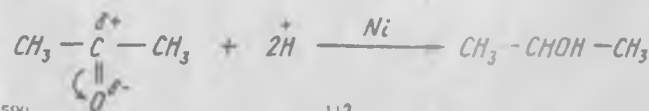
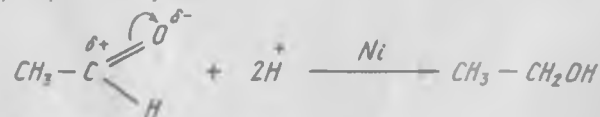


Альдегид ва кетонлар карбонил группасидан ташқари, карбонил группага бириккан радикаллар ва шу радикаллардаги водород атоми ҳисобига ҳам реакцияга киришадилар. Оксобирикмаларнинг реакцияга киришишини айрим-айрим мисолларда қўриб чиқамиз.

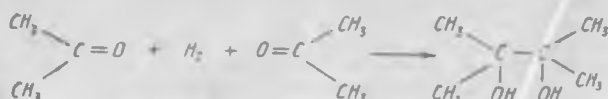
1. Карбонил группага ҳос реакция

Бирикш реакциялари карбонил группасидаги қўшбоғнинг узилиши ҳисобига боради.

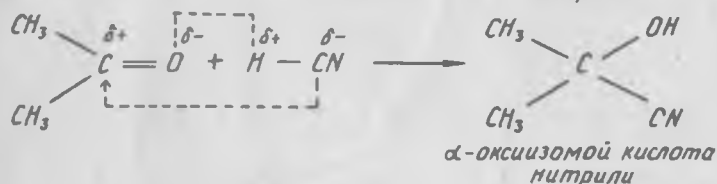
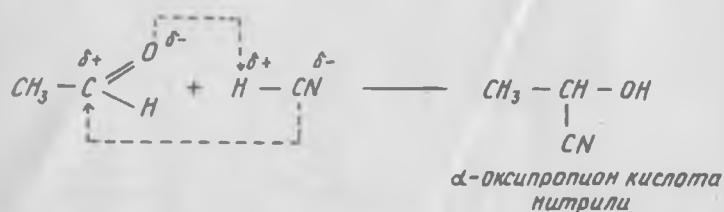
1. Қайтарилиш реакцияси. Альдегидлар водород билан қайтарилганида бирламчи, кетонлар қайтарилганида эса иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:



Кетонлар кайтарилганда пинаконлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин:

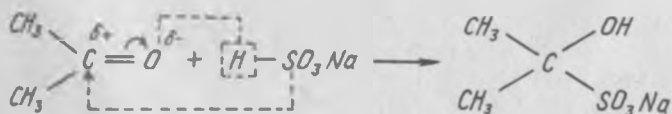
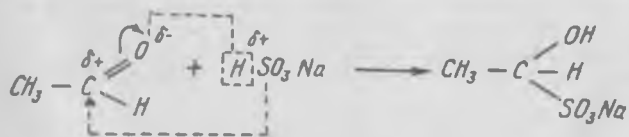


2. Цианид кислотанинг бирикиши катализатор иштирокида боради, натижада оксинитриллар (циангидринлар) ҳосил бўлади:



3. Натрий бисульфитнинг бирикиши. Альдегид ва кетонлар натрий бисульфит билан бирикиб, кристалл моддалар — олтингурут-углерод бирикмаларини ҳосил қилади.

Масалан:



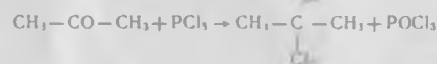
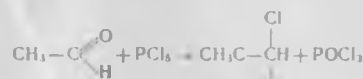
Кристалл модда

Бу реакцияда ҳосил бўлган моддалар суюлтирилган кислотада ёки сода эритмасида қиздирилганда парчаланиб, яна альдегид ва кетонларни ҳосил қилади.

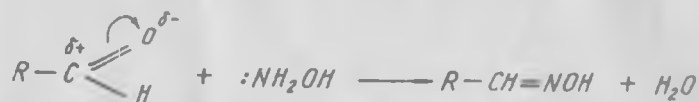
Альдегид ва кетонларни аралашмаларидан ажратиш ва тозалашда бисульфитли ҳосилалар ишлатилади.

II. Алмашиниш реакцияларида карбонил гурпулдаги кислород урнига радикаллар ёки атомлар бирикади.

1) Галогенлар билан ўрин алмашиниши. Альдегид ва кетонлар фосфор (У)-хлорид билан кислород ҳисобига ўрин алмаштириб, тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосиласини ҳосил қилади.



2) Гидроксиламиннинг қолдиғи билан ўрин алмашиниши. Бу реакцияда (NH₂OH) таъсирида альдоксимлар ва кетоксимлар ҳосил бўлади:

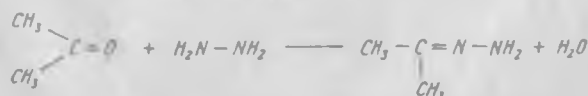


Одатда =N—OH гурпула — оксимид гурпула дейилади.

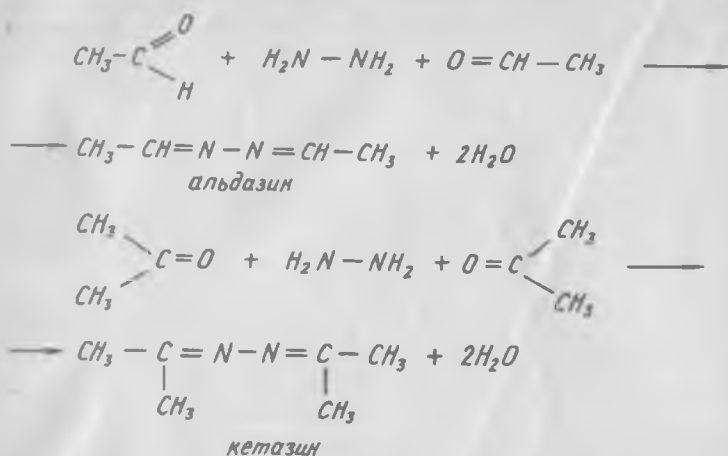
Бу реакциядан альдегид ва кетонларни аниқлашда фойдаланилади.

3). Кислороднинг гидрозин (H₂N—NH₂) ва унинг ҳосилалари билан ўрин алмашиниш реакциялари:

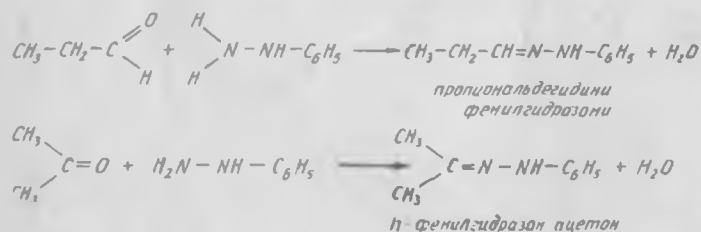
а) альдегид ва кетонлар бир молекула гидразин билан гидрозонларни ҳосил қилади:



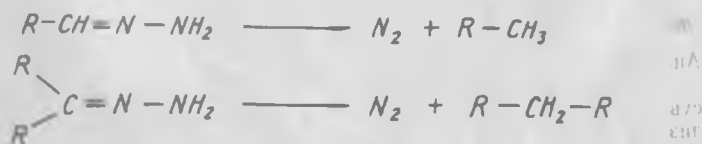
б) бир молекула альдегид ва кетонга гидрозин таъсир эттириш билан азинлар олинади:



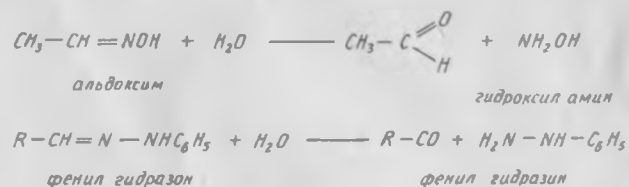
в) альдегид ва кетонларга фенилгидразин ҳамда семикарбазидларни таъсир эттириш билан фенилгидразонлар ва семикарбазонлар олинади:



Альдегид ва кетонларнинг гидразонлари ишқор таъсирида киздирилганда азот ажралиб чиқади ва тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:

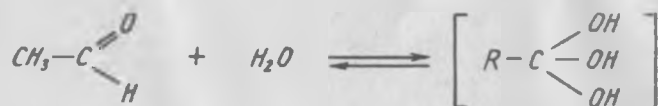


Кислота таъсирида эса реакция учун олинган дастлабки бирикмалар ажралиб чиқади. Масалан:

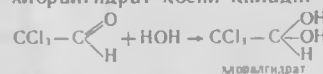


Гидразонлар ва семикарбазонлар оксимлар каби яхши кристалланади, улар альдегид ва кетонларни аниқлашда ишлатилади (М. Н. Кижнер реакцияси).

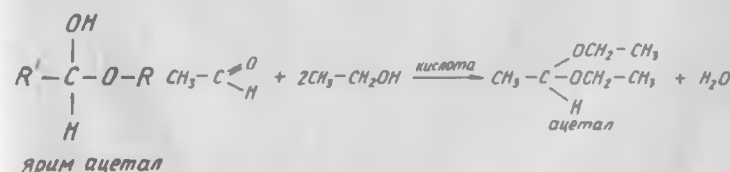
4) Сувнинг бирикishi. Альдегидлар сув билан гидратлар ҳосил қилади ва улар яна қайтарилиб, альдегидларни ҳосил қилади:



Шунинг учун буларнинг гидратларини олиб бўлмайди. Галоген сақлаган альдегидлар сувни осон бириктириб барқарор, каттик кристалл модда — хлоралгидрат ҳосил қилади:

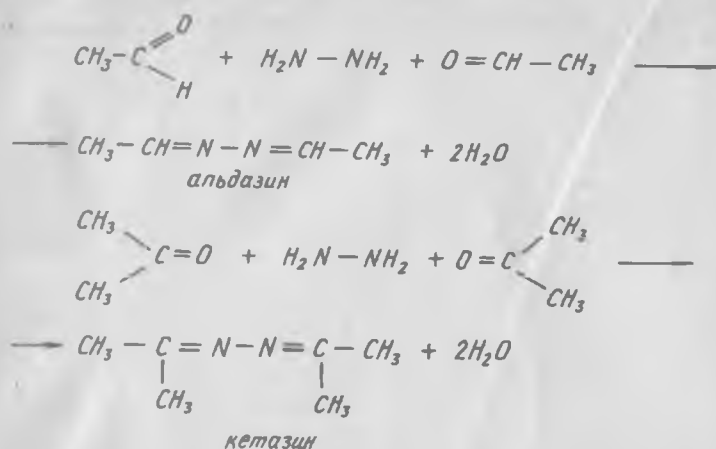


5) Ацеталларнинг ҳосил бўлиши. Альдегидлар минерал кислоталар таъсирида спиртлар билан киздирилса, сув ажралиб чиқади ва ацеталларни ҳосил қилади:

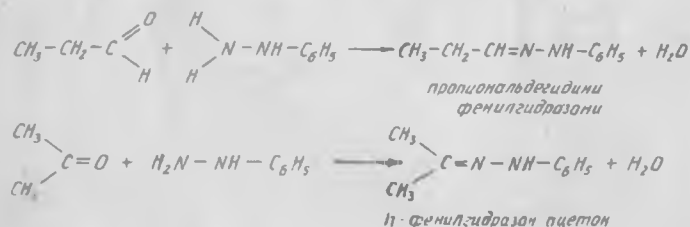


Ацеталларни оддий эфирлар дейиш ҳам мумкин.

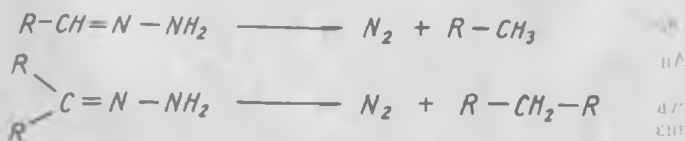
Ацеталлар хушбўй, мева хидини эслатади. Улар суюқ бўлиб, сувда ёмон эрийди, ишқорда гидролизланмайди, кислотада гидролизланиб спирт ва альдегидларни ҳосил қилади:



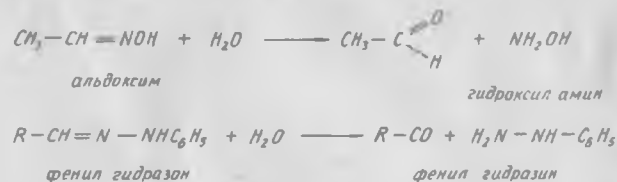
в) альдегид ва кетонларга фенилгидразин ҳамда семикарба-
зидларни таъсир эттириш билан фенилгидразонлар ва семикарба-
зонлар олинади:



Альдегид ва кетонларнинг гидразонлари ишқор таъсирида кизди-
рилганда азот ажралиб чиқади ва тўйинган углеводородлар ҳосил
бўлади:

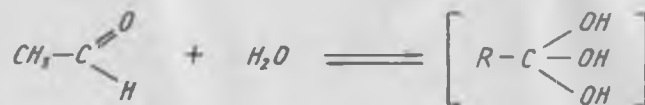


Кислота таъсирида эса реакция учун олинган дастлабки бирикмалар
ажралиб чиқади. Масалан:

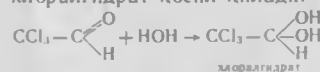


Гидразонлар ва семикарбазонлар оксимлар каби яхши кристаллана-
ди, улар альдегид ва кетонларни аниқлашда ишлатилади (М. Н. Киж-
нер реакцияси).

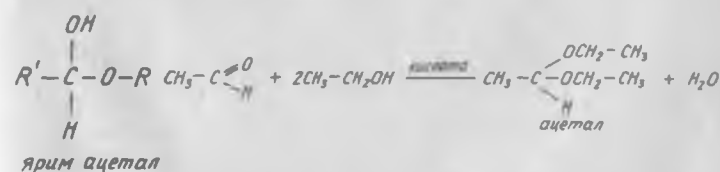
4) Сувнинг бирикиши. Альдегидлар сув билан гидратлар
ҳосил қилади ва улар яна қайтарилиб, альдегидларни ҳосил қилади:



Шунинг учун буларнинг гидратларини олиб бўлмайди. Галоген
саклаган альдегидлар сувни осон бириктириб барқарор, каттик
кристалл модда — хлоралгидрат ҳосил қилади:

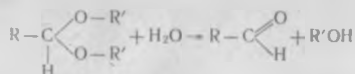


5) Ацеталларнинг ҳосил бўлиши. Альдегидлар минерал
кислоталар таъсирида спиртлар билан киздирилса, сув ажралиб
чиқади ва ацеталларни ҳосил қилади:

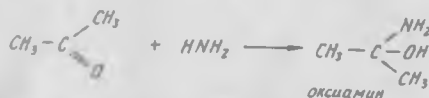
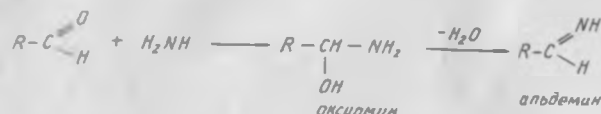


Ацеталларни оддий эфирлар дейиш ҳам мумкин.

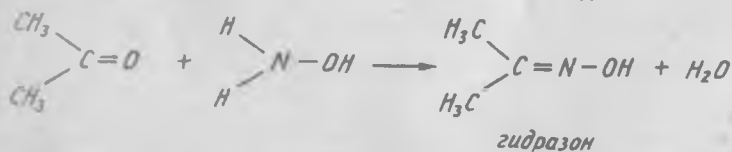
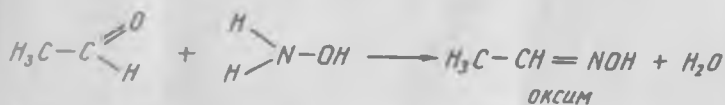
Ацеталлар хушбўй, мева хидини эслатади. Улар суюқ бўлиб,
сувда ёмон эрийди, ишқорда гидролизланмайди, кислотада гидро-
лизланиб спирт ва альдегидларни ҳосил қилади:



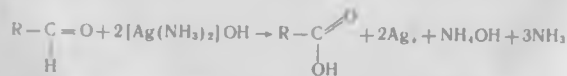
Аммиак ва аминлар таъсирин, альдегидлар аммиак билан альдемин бирикмаларини, кетонлар эса мураккаб махсулотларни ҳосил қилади:



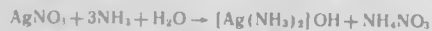
Альдегид ва кетонлар гидроксиламин билан оксимлар ва гидро-зинларни ҳосил қилади:



II. Оксидланиш реакциялари. 1. Кумуш оксид билан оксидланиш («кумуш кўзгу» реакцияси). Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб қиздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига кумуш юкади ва кўзгу ҳосил қилади. Бунда альдегид кислотасига оксидланади:

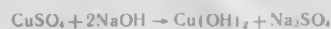


Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кумуш нитрат эритмасига дастлаб ҳосил буладиган кумуш оксид чуқмаси эриб кетгунча новшадил спиртдан томчилаб қўзилади:

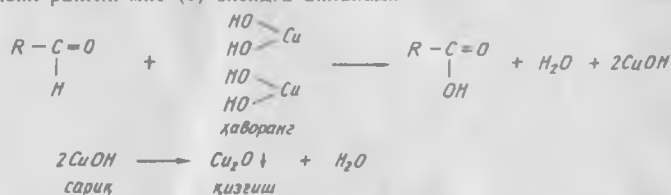


118

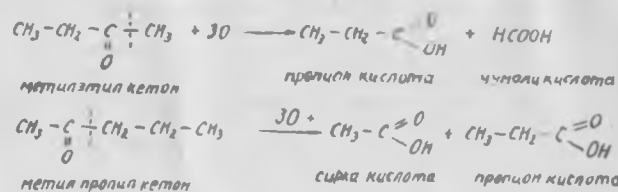
2. Мис гидроксид билан оксидланиш. Бунинг учун мис купороси эритмасига уювчи натрий эритмасидан қўшиб, мис (II)-гидроксид ҳосил қилинади



ва унга альдегид қўшиб қиздирилади, шунда мис (II)-гидроксид мис (I)-гидроксидга қайтарилади. Сарик рангли мис (I)-гидроксид қизил рангли мис (I)-оксидга айланади:

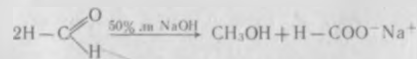


Кетонлар эса жуда кийин оксидланади. Оксидланиш кучли оксидловчилар (калийперманганат) таъсирида занжирнинг узилиши ҳисобига содир бўлади ва кислоталарни ҳосил қилади:

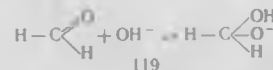


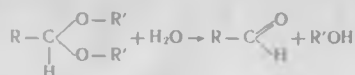
IV. Альдегидларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

1. Канницаро реакцияси. Карбонил гурппага нисбатан α — ҳолатда турган водород атомларини тутмаган алифатик альдегидлар, шунингдек, ароматик ва гетероциклик альдегидлар ишқорнинг концентранган эритмаси иштирокида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига киришиб, спирт ва карбон кислота тузларининг эквимолекуляр аралашмасини ҳосил қилади. Бу реакция 1853 йилда Каницаро томонидан очилган. Реакция хона ҳароратида олиб борилади:

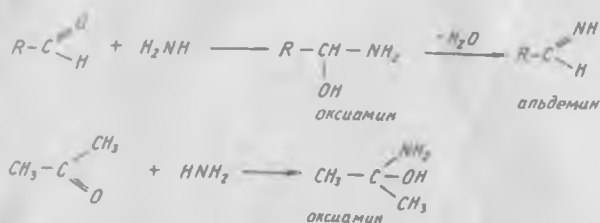


Бу реакцияда чумоли альдегиднинг битта молекуласи метил спиртга қайтарилади, иккинчи молекуласи эса чумоли кислотасига оксидланади. Бу реакцияда дастлаб ишқорнинг гидроксил аниони альдегид молекуласига бирикиб, альдегид гидрат анионини ҳосил қилади:

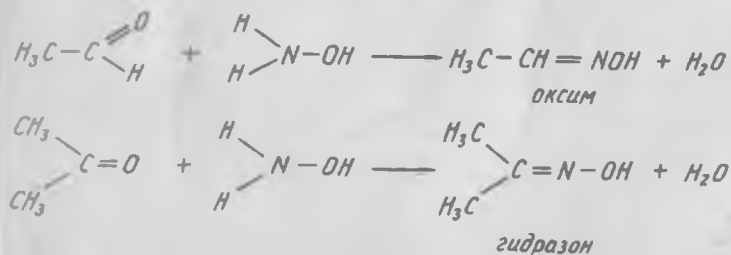




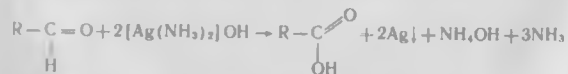
Аммиак ва аминлар таъсири, альдегидлар аммиак билан альдемин бирикмаларини, кетонлар эса мураккаб махсулотларни ҳосил қилади:



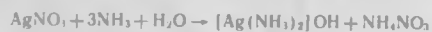
Альдегид ва кетонлар гидроксиламин билан оксимлар ва гидро-зинларни ҳосил қилади:



II Оксидланиш реакциялари. I. Кумуш оксид билан оксидланиш («кумуш кузгу» реакцияси). Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб киздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган пробирка деворларига кумуш юқади ва кузгу ҳосил қилади. Бунда альдегид кислотагача оксидланади:

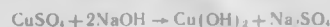


Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кумуш нитрат эритмасига дастлаб ҳосил буладиган кумуш оксид чуқмаси эриб кетгунча новшадил спиртдан томчилаб қўшилади:

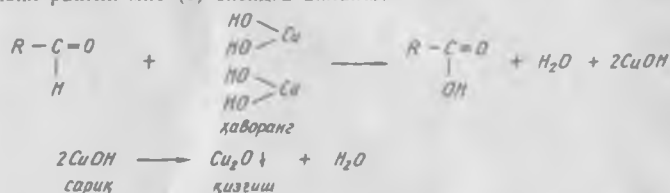


118

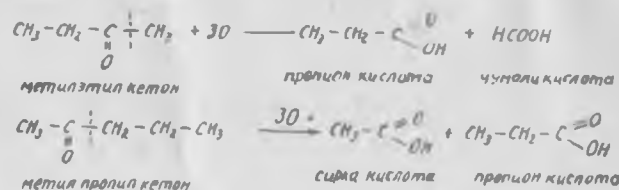
2. Мис гидроксид билан оксидланиш. Бунинг учун мис купороси эритмасига уювчи натрий эритмасидан қўшиб, мис (II)-гидроксид ҳосил қилинади



ва унга альдегид қўшиб киздирилади, шунда мис (II)-гидроксид мис (I)-гидроксидгача қайтарилади. Сарик рангли мис (I)-гидроксид кизил рангли мис (I)-оксидга айланади:

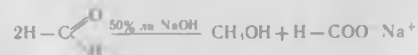


Кетонлар эса жуда кийин оксидланади. Оксидланиш кучли оксидловчилар (калийперманганат) таъсирида занжирнинг узилиши ҳисобига содир бўлади ва кислоталарни ҳосил қилади:

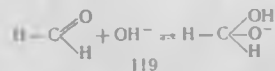


IV. Альдегидларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

I. Канницаро реакцияси. Карбонил гурппага нисбатан α — ҳолатда турган водород атомларини тутмаган алифатик альдегидлар, шунингдек, ароматик ва гетероциклик альдегидлар ишқорнинг концентранган эритмаси иштирокида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига киришиб, спирт ва карбон кислота тузларининг эквимолекуляр аралашмасини ҳосил қилади. Бу реакция 1853 йилда Каницаро томонидан очилган. Реакция хона ҳароратида олиб борилади:

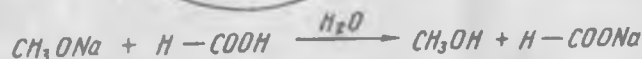
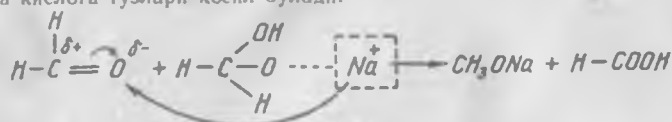


Бу реакцияда чумоли альдегиднинг битта молекуласи метил спиртгача қайтарилади, иккинчи молекуласи эса чумоли кислотасигача оксидланади. Бу реакцияда дастлаб ишқорнинг гидроксил аниони альдегид молекуласига бирикиб, альдегид гидрат анионини ҳосил қилади:



119

Анион альдегиднинг иккинчи молекуласи ва натрий катиони билан реакцияга киришиб, унинг водороди гидрид — ион ҳолида альдегиднинг иккинчи молекуласига ўтади ва сув билан парчаланганда спирт ва кислота тузлари ҳосил бўлади:



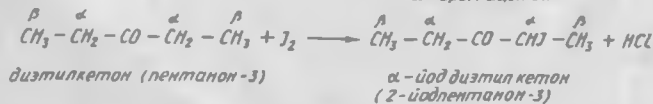
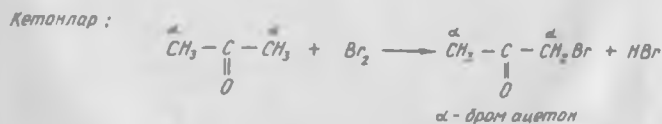
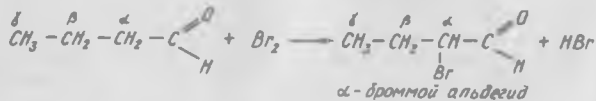
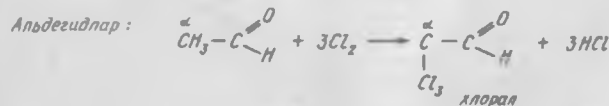
2. В.И.Тищенко реакцияси. Альдегидларга сувсиз муҳитда алюминий алькоголят, масалан, алюминий этилат $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ таъсир эттирилганда мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



Бу реакцияда сирка альдегиднинг биринчи молекуласи қайтарилади, иккинчи молекула ҳисобига эса оксидланади. Кетонлар мураккаб эфир конденсациясига киришмайди.

V. Карбонил гурппага бириккан радикаллар реакциялари.

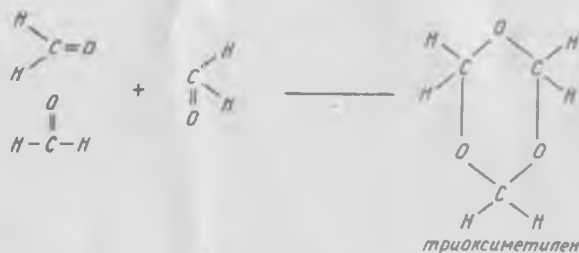
Альдегид ва кетонлардаги карбонил гурппа билан бевосита боғланган углероддаги водород атомлари жуда актив, шунинг учун уларни α — ҳолатда жойлашган водородлар дейилади. α — ҳолатдаги водород атомлари галогенлар, (Cl, Br) билан ўрин алмашилиши мумкин.



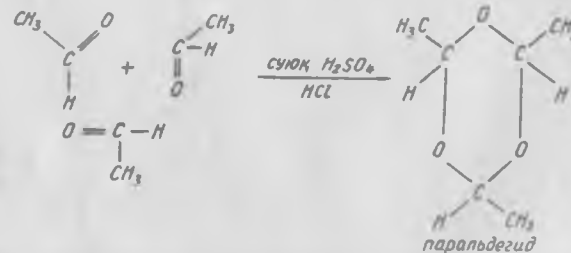
VI. Полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари.

Бу реакцияда бир нечта молекуланинг ўзаро бирикиб, юкори молекуляр моддаларни ҳосил қилиши полимерланиш реакцияси дейилади. Мономер ва полимер сўзлари грекча «моно» — бир «поли» — кўп, «мер» — ўлчам сўзларидан олинган.

Альдегидларнинг полимерланиши карбонил гурппалардаги қўшбоғнинг узилиши ҳисобига боради. Альдегидлар кислотали шаронда полимерланиб, очик ва циклик тузилишдаги полимерлар ҳосил бўлади:



Триоксиметилен 63°C да суюқланади. Кристалл модда.



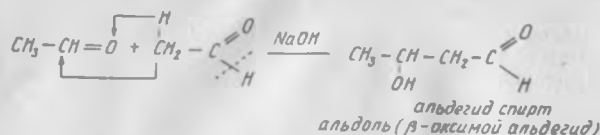
Паральдегид 124,5°C да қайнайди.

Паральдегид 124,5°C да қайнайди.

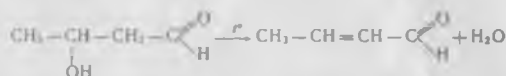
Тримерланган альдегидлар қиздирилганда парчаланади, натижада дастлабки мономер альдегид ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам баъзи полимерланиш реакциялари қайтар ҳисобланади:



Альдегидлар альдоль конденсатланиш реакциясига осон киришади. Масалан, ишкорий мухитда ўзаро осон конденсатланади:

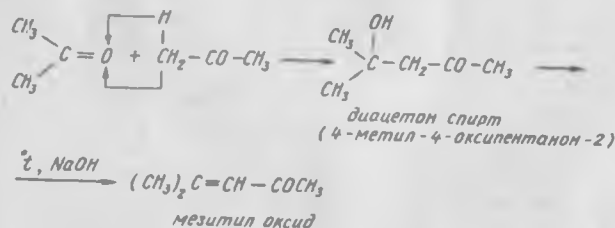


Альдоль киздирилганда сув ажралиб чиқади ва тўйинмаган альдегид, яъни кротон альдегид ҳосил бўлади:

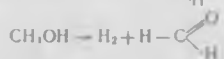
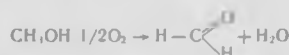


Бу ерда конденсатланиш карбонил гурпуага бириккан α-водород атоми ҳисобига боради. Агар молекулада α-ҳолатда жойлашган водород атоми бўлмаса, масалан, триметил сирка альдегид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$, у ҳолда альдоль конденсатланиш содир бўлмайди.

Кетонлар ҳам барий гидроксид иштирокида конденсатланиб, диацетон спирт ҳосил қилади: кетонлар ишкор билан киздирилганида кротон конденсатланиш реакциясига киришади:



Оксобирикмаларнинг айрим вакиллари. Формальдегид ёки метаналь CH_2O , уни чуқоли альдегиди ҳам дейлади. Метанни ёки метил спиртини (мис ёки платина) катализаторлигида ($500-700^\circ\text{C}$) оксидлаб ёки дегидрогенлаб олинади:



Формальдегид оддий шаронгта рангсиз газ, ўткир қўланса хидли, -21°C да қайнайди, сувда эрийди, 40 % ли эритмаси «формалин»

деб аталади. Формальдегиднинг сувли эритмаси махсус асбобда ҳайдалганда, буғланган формальдегид совиткич орқали ўтиб полимерга айланади. Бундай полимерни полиоксиметилен — параформальдегид ёки «параформ» дейлади.

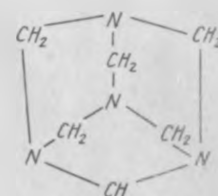
Параформ кислота таъсирида парчаланиб, қайтадан формальдегид ҳосил қилади. Ишкорий мухитда Канницаро-Тищенко реакцияси киришади:



Формальдегидга аммиак таъсирида гексаметилентетрамин (уротропин) ҳосил қилади. У биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан синтез қилинган:



Тўғрилиш формуласи қуйидагича:

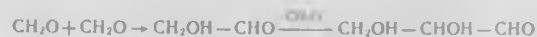


Уротропин ок кристалл модда бўлиб, сувда эрийди, ширин мазага эга. Унинг эритмаси кислотали шаронгта гидролизланиб, формальдегид ва аммиак ҳосил қилади:



Уротропиндан нитрат кислота таъсирида гексоген деб аталадиган портловчи модда олинади, ундан ташқари саноатда пластмасса ва фенолформальдегид смолаларини олишда, медицинада антисептик сифатида, тутунсиз ёнилғи тайёрлашда фойдаланилади.

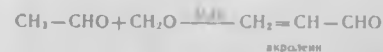
Формальдегид ишкорий мухитда ш а к а р моддаларга — углеводларга айланади:



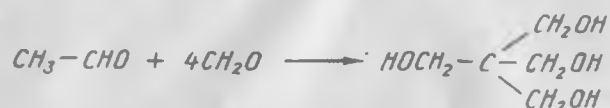
ва ниҳоят гексоза ҳосил бўлади:



Формальдегиддан акролен олинади.



формальдегидга $\text{CO}(\text{OH})_2$ иштирокида кўпроқ сирка альдегид таъсир эттирилса, саноат учун муҳим аҳамият касб этадиган — пентаэритрит олинади:



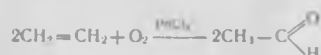
Пентаэритрит кучли портловчи модда (ТЭН), ундан пластмассаларни олишда фойдаланилади.

Сирка альдегид (ацетальдегид) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$

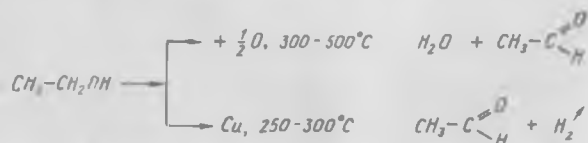
$20,8^\circ\text{C}$ да қайнайди, сувда ва органик эритувчиларда яхши эрийдиган уткир ҳидли суюқлик.

1) Кучеров реакцияси орқали ацетилендан олинади (юқорида кўрсатилган).

2) этилени PdCl_2 иштирокида ҳаво кислотодида оксидланганда 95 % гача ацетальдегид ҳосил бўлади:



3) этил спиртини ҳаво кислотоди билан оксидлаб ёки уни (Cu , Ag , Ni , Pt) катализаторлигида дегидрогенлаш йўли билан сирка (ацетальдегид) олинади:

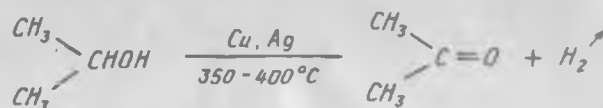


Сирка альдегидидан саноатда сирка кислота, сирка ангидрид, этил спирт, этил ацетат $\text{CCl}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ хлоралгидрат ва бошқа моддалар олинади.

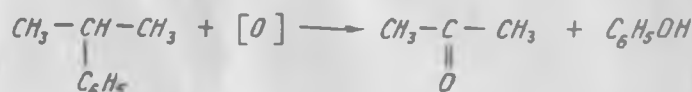
Ацетон (диметил кетон) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, $56,5^\circ\text{C}$ да қай-

найди, сувда ва кўп органик эритувчиларда эрийдиган ўзига ҳос ҳидли рангсиз суюқлик.

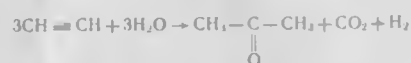
1) катализаторлар иштирокида изопропил спиртини оксидлаш йўли билан олинади:



2) изопропил бензолни оксидлаб олинади:

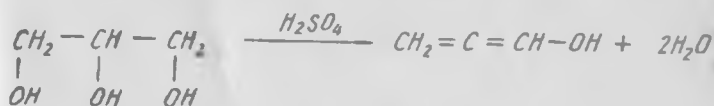


3) ацетиленга (460°C да) рух ва темир оксидлари катализаторлигида сув таъсир эттириб олинади:

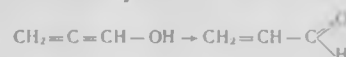


ТУЙИНМАГАН АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

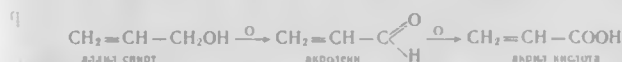
1. Акролеин (пропеналь) глицериндан сувни тортиб олиш усули билан ҳосил қилинади:



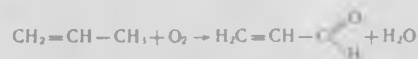
Агар битта углерод атомида ҳам қушбоғ, ҳам гидроксил группа бўлса, бундай спиртлар турғун эмас, улардан, албатта, сув ажралиб чиқади ва акролеин ҳосил бўлади:



2. Маълум шароитда туйинмаган спиртларни (аллил спиртини) оксидлаб, акролеин ва уни оксидлаб акрил кислота олинади:



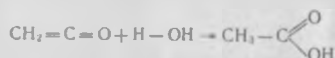
3. Техникада пропиленни каталитик оксидлаш йўли билан олинади:



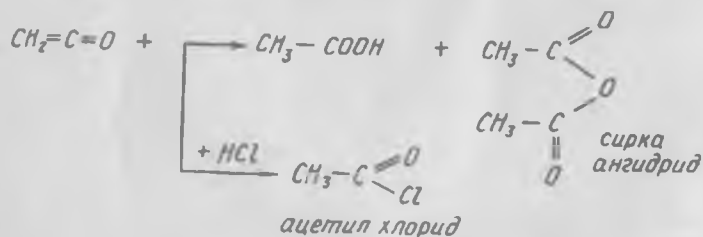
Акролеин техникада синтетик смолалар олишда ишлатилади.

$$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$$
$$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$$

Кетен сув билан сирка кислота ҳосил қилади:

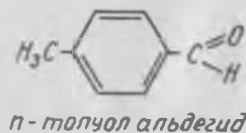
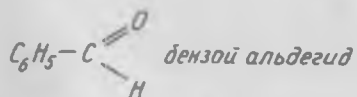


Кетен кислоталар билан ангидридлар ҳосил қилади:



Ароматик альдегид ва кетонлардаги карбонил группа бензол халкасидаги ёки ён занжирдаги углеродга бириккан бўлади. Ароматик альдегидларнинг номи ароматик кислоталарнинг номидан келтириб чиқарилади.

Масалан:

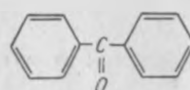


n-толуол альдегид деб аталади.

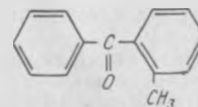
$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \quad \text{Фенилсирка альдегид}$$

п-толилсирка альдегид дейилади.

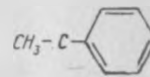
Кетонлар соф ароматик ёки аралаш, (алифатик ва ароматик) бўлиб, уларнинг номи радикаллар номидан ҳосил бўлади. Масалан:



дифенил кетон,
еки бензофенон

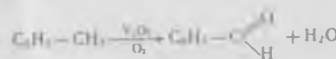


Фенилартотоллил
кетон



метилфеникетон
рки ацетофенон

Олиниш усуллари. 1. Толуолни ванадий оксиди иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаб бензальдегид олинади:

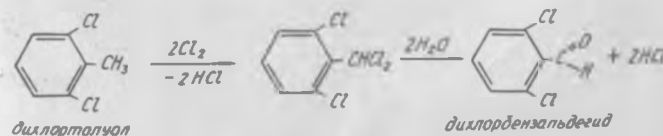


2. Галогенли ҳосилалардан олиш.

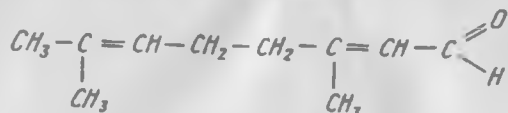
Бунинг учун толуол нур таъсирида хлорлидан бензилиден ҳосил қилади ва ҳосил бўлган бензилиден темир хлорид катализаторлигида $25-100^{\circ}\text{C}$ да сув билан гидролизланади ва бензальдегидга айланади:



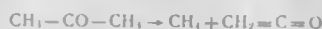
Бү усулда бензальдегиднинг турли гомологларини олиш мумкин:



4. Цитраль $C_{10}H_{16}O$ 228°C да қайнайдиған хушбуй хидли мойсимон суюқлик. Бу лимондаги эфир мойлари таркибида учрайди. Унинг формуласи куйдагичадир:

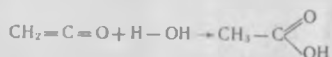


Саноатда ацетонни 600—700°C да каталитик пиролиз қилиб кетен олинади:

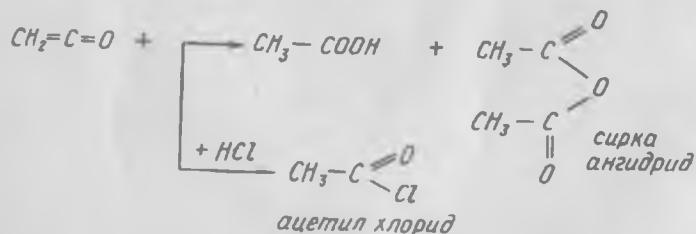


Кетен захарли газ, — 41°C да қайнайди. Бу жуда актив модда бўлгани учун синтез жараёнларида қўлланилади.

Кетен сув билан сирка кислота ҳосил қилади:



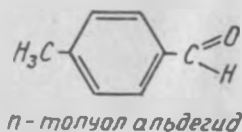
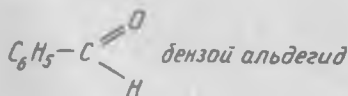
Кетен кислоталар билан ангидридлар ҳосил қилади:



АРОМАТИК АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Ароматик альдегид ва кетонлардаги карбонил группа бензол халкасидаги ёки ён занжирдаги углеродга бириккан бўлади. Ароматик альдегидларнинг номи ароматик кислоталарнинг номидан келтириб чиқарилади.

Масалан:



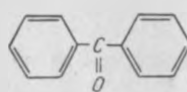
p-толуол альдегид деб аталади.

Карбонил группаси ён занжирдаги углеродга бириккан ароматик альдегидлар алифатик альдегидларнинг арилалмашиган ҳосиласи деб қаралади. Масалан,

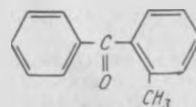


p-толилсирка альдегид дейилади.

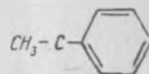
Кетонлар соф ароматик ёки аралаш, (алифатик ва ароматик) бўлиб, уларнинг номи радикаллар номидан ҳосил бўлади. Масалан:



дифенил кетон,
ёки бензофенон



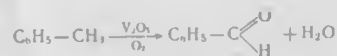
фенилп-толил
кетон



метилфенилкетон
ёки ацетофенон

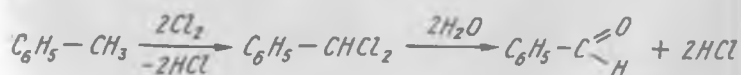
АРОМАТИК АЛЬДЕГИДЛАР

Олиниш усуллари. 1. Толуолни ванадий оксиди иштирокида ҳаво кислотоди билан оксидлаб бензальдегид олинади:

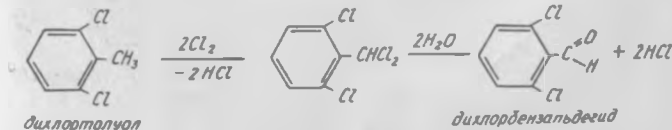


2. Галогенли ҳосилалардан олиш.

Бунинг учун толуол нур таъсирида хлорланиб бензилиден ҳосил қилади ва ҳосил бўлган бензилиден темир хлорид катализаторлигида 25—100°C да сув билан гидролизланади ва бензальдегидга айланади:



Бу усулда бензальдегиднинг турли гомологлари олиш мумкин:

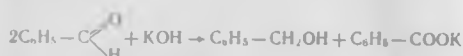


Физик хоссалари. Ароматик альдегидларнинг купчилиги сувда кам эрийдиган суюкликлар бўлиб, улардан аччиқ бодом хиди келади.

Кимёвий хоссалари. Ароматик альдегидлар алифатик альдегидлар сингари кумуш оксиди билан оксидланиб кислота ҳосил қилади, цианид кислота ва натрий бисульфитни бириктириб олади, гидроксиланин, гидразин ва унинг ҳосилалари билан реакцияга киришиб, кристалл моддаларни ҳосил қилади, аммо булар альдолъ конденсация реакциясига киришмайди.

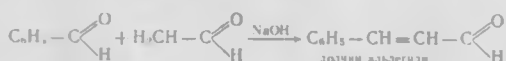
Бензальдегид ҳаводаги кислород билан оксидланиб, бензой кислотасини ҳосил қилади.

Канницаро реакцияси Ароматик альдегидларга уювчи ишкорнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса спирт ва кислота ҳосил бўлади:

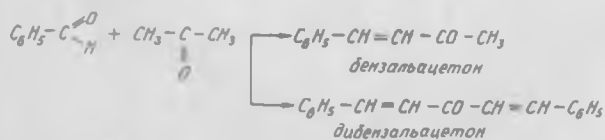


Конденсатланиш реакциялари. Ароматик альдегид ва кетонлар, алифатик кислоталарнинг эфирлари ҳамда ангидридлари билан осон конденсатланади.

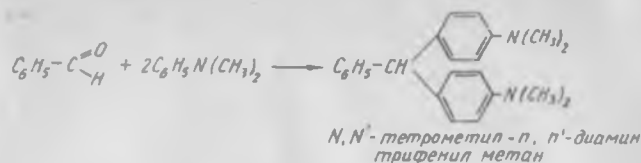
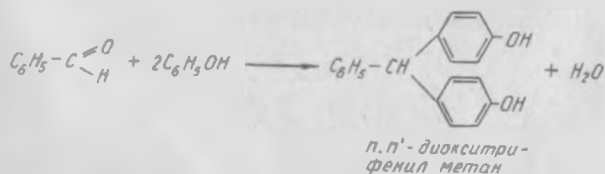
Кляйзен конденсатланиш реакцияси:



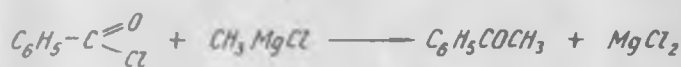
долчин альдегид 259°C да қайнайдиған сарик суюклик, парфюмерия саноатида ишлатилади:



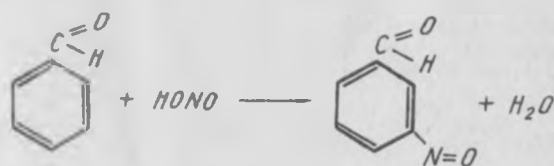
Ароматик альдегидлар билан феноллар ва ароматик аминлар орасида борадиган реакциялардан фойдаланиб трифенилметан каторидаги бўёқлар синтез қилинади:



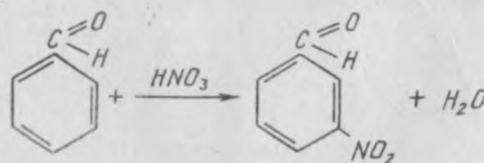
Хлорлаш реакцияси. Бензальдегидга хлор таъсир эттирилса, бензой кислотанинг хлор ангидриди ҳосил бўлади:



Бензальдегид нитрит кислотаси билан нитроланиб, м-нитрозальдегид ҳосил қилади:



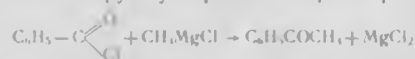
Бензальдегид нитрат кислота билан нитроланиб, м-нитробензальдегид ҳосил қилади:



АРОМАТИК КЕТОНЛАР

Олиниш усуллари.

1. Ароматик карбон кислоталарнинг хлор ангидридларига алкилмагний ёки алкилруҳ тузларини таъсир эттириб олинади:

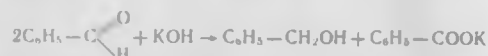


Физик хоссалари. Ароматик альдегидларнинг кўпчилиги сувда кам эрийдиган суюқликлар бўлиб, улардан аччиқ бодом хиди келади.

Кимёвий хоссалари. Ароматик альдегидлар алифатик альдегидлар сингари кумуш оксиди билан оксидланиб кислота ҳосил қилади, цианид кислота ва натрий бисульфитни бириктириб олади, гидроксилмин, гидразин ва унинг ҳосилалари билан реакцияга киришиб, кристалл моддаларни ҳосил қилади, аммо булар альдолъ конденсация реакциясига киришмайди.

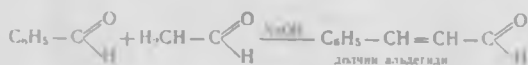
Бензальдегид ҳаводаги кислород билан оксидланиб, бензой кислотасини ҳосил қилади.

Канницаро реакцияси Ароматик альдегидларга уювчи ишкорнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса спирт ва кислота ҳосил бўлади:

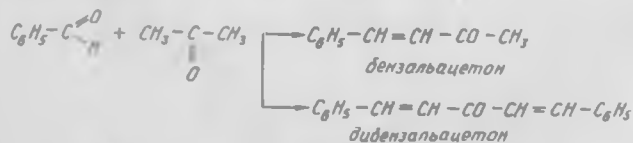


Конденсатланиш реакциялари. Ароматик альдегид ва кетонлар, алифатик кислоталарнинг эфирлари ҳамда ангидридлари билан осон конденсатланади.

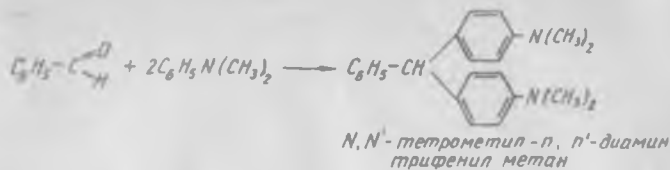
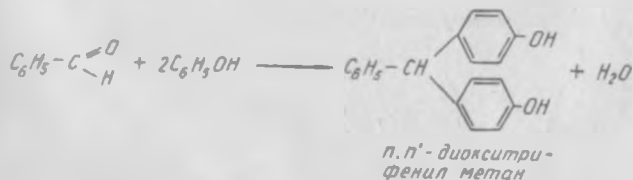
Кляйзен конденсатланиш реакцияси:



долчин альдегид 259°C да қайнайдиган сарик суюқлик, парфюмерия саноатида ишлатилади:



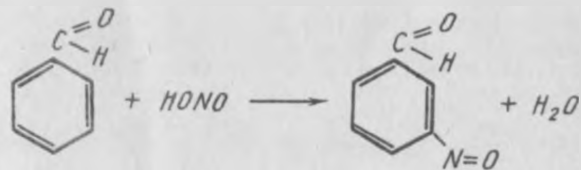
Ароматик альдегидлар билан феноллар ва ароматик аминлар орасида борадиган реакциялардан фойдаланиб трифенилметан каторидаги бўёқлар синтез қилинади:



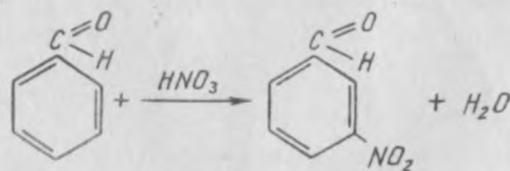
Хлорлаш реакцияси. Бензальдегидга хлор таъсир эттирилса, бензой кислотанинг хлор ангидриди ҳосил бўлади:



Бензальдегид нитрит кислотаси билан нитроланиб, м-нитрозальдегид ҳосил қилади:



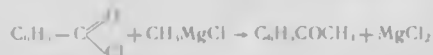
Бензальдегид нитрат кислота билан нитроланиб, м-нитробензальдегид ҳосил қилади:



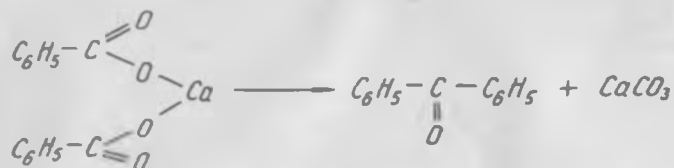
АРОМАТИК КЕТОНЛАР

Олиниш усуллари.

1. Ароматик карбон кислоталарнинг хлор ангидридларига алкилмагний ёки алкилруҳ тузларини таъсир эттириб олинади:



2. Ароматик кислоталарнинг кальцийли тузини курук хайдаш билан олилади:

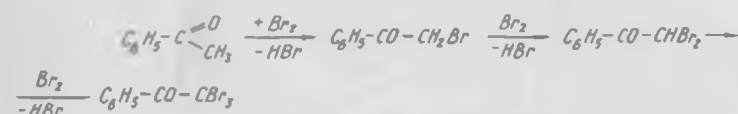


3. Бензолга курук алюминий хлорид катализаторлигида кислота ангидридларни таъсир эттириб олилади:

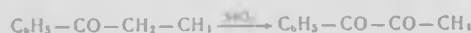


Физик хоссалари. Ароматик кетонлар хушбуй хидли суюк ва каттик моддалар булиб, сувда эримайди.

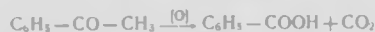
Кимёвий хоссалари. Арилалифатик кетонларда карбонил группа ёнида турган водород атомлари анча қўзғалувчан бўлгани учун улар осон галогенланади, оксидланади ва конденсатланади:



Моно-, ди- ва трибромацетофенон SeO_2 ёрдамида оксидланганда, альдегидокетон ва дикетонлар ҳосил бўлади:



Кучли оксидловчилар таъсирида ароматик кислота ҳосил бўлади:



Айрим вакиллари. Ацетофенон (метилфенил кетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_3$) 20°C да суюкланади, 202°C да қайнайди, сувда эримайди, тошқумир смоласида учрайди.

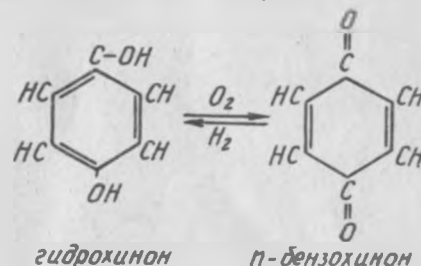
Бензофенон $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ парфюмерия саноатида ишла-



тилади.

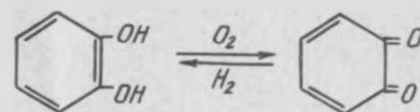
ХИНОНЛАР

Хинонлар ароматик бирикмалар эмас, хинон ядросида ароматик хусусият йўқ, улар циклик кетонларни ўзига хос синфини ташкил этади. Хинонлар ароматик бирикмалардан олинади:



Хинонларнинг хоссалари тўйинмаган кетонларникидан фарк қилади.

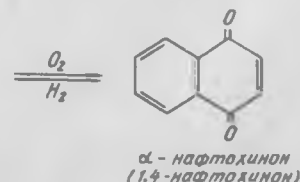
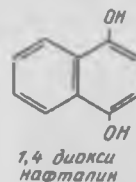
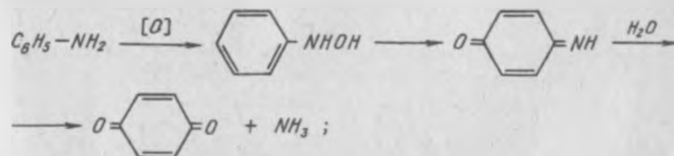
Икки $\text{C}=\text{C}$ қўшбоғи ва икки $\text{C}=\text{O}$ қўшбоғидан иборат хинонлар ҳам бор. Уларни пирокатехинни дегидридланганда ҳосил бўлади:



пирокатехин

О-бензохинон

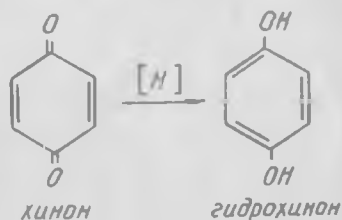
Саноатда п-бензохинон анилинни хромат кислота ёрдамида оксидлаб олинади:



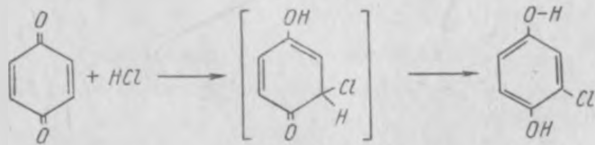
Физик хоссалари. Хинонлар каттик ва тук рангли модалардир. *p*-хинонлар сарик, *o*-хинонлар пушти ёки кизил булади. Буларни сув буғи билан ҳайдалади, булардан хлор хиди келади.

Кимёвий хоссалари. Хинонлар реакцияга шиддат билан киришади. Хинонлар кайтарилиб яна икки атомли фенолларга айланадилар. Хинонлар худди α , β -туйинмаган кетонларга ухшаб спиртлар, аминлар, органик ва неорганик кислоталарни бириктириб олиш хоссасига эга.

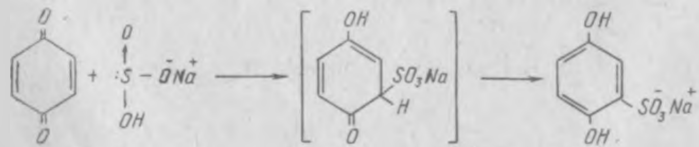
Бирикеш реакцияси. Хинон водород билан кайтарилиб гидрохинонга айланади.



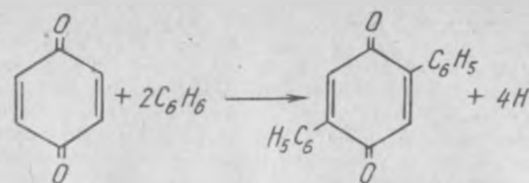
p-бензохинонга водород хлорид таъсир эттирилса, хлоргидрохинон олинади:



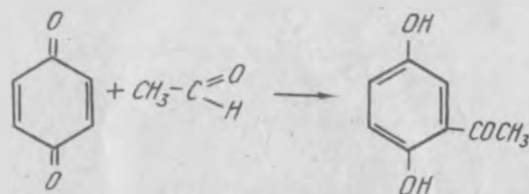
Хинонларга ишқорий бисульфитлар таъсир эттирилганда икки атомли фенолларнинг сульфокислоталари ҳосил бўлади:



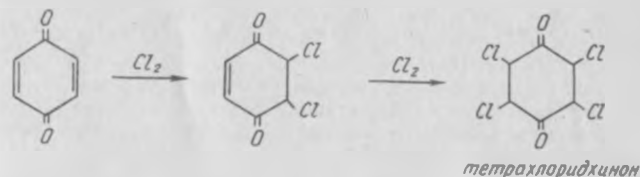
Хинон $AlCl_3$ катализаторлигида бензол билан реакцияга киришиб, 2,5-дифенилхинонни ҳосил қилади:



Хинон сирка альдегиди билан қуёш нури таъсирида диоксиацетофенон (хинацетофенон) ҳосил қилади:

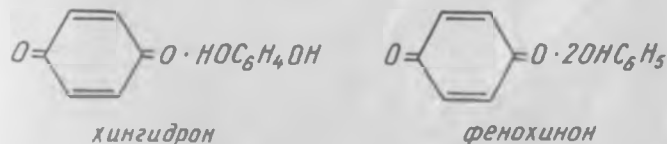


Хинонга совукда хлор таъсир эттирилганда $C=C$ қушбоғлар ҳисобига бириктириш реакцияси кетади:



Хингидронлар. Хинонлар тегишли гидрохинонлар ва бошқа ароматик бирикмалар билан бирикиб, хингидронларни ҳосил қилади. Бу модда кийин эрувчи тук рангли комплекс бирикмадир. Масалан: *p*-бензохиноннинг сувдаги ёки спиртдаги эритмасига (сарик-рангда) гидрохинон эритмаси (рангсиз) қушилса, хингидроннинг тук яшил рангдаги кристаллари ҳосил бўлади.

Агар бир молекула хинонга 2 молекула фенол бириккан бўлса, кизил рангли модда «фенохинон» олинади:



КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Углеводородларнинг бир ёки бир нечта водород атоми ўрнига карбоксил группанинг алмашилишидан ҳосил бўлган бирикмаларга *карбон кислоталар* дейилади.

Карбон кислоталар карбоксил группанинг сонига қараб бир, икки, уч ва кўп асосли (негизли), радикалларга қараб тўйинган, тўйинмаган, ароматик ва гетероциклик бўладилар.

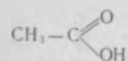
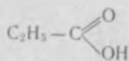
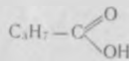
БИР АСОСЛИ (НЕГИЗЛИ) КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Тўйинган углеводородларнинг битта водород атомининг карбоксил группа (COOH) га алмашилишидан ҳосил бўлган моддалар бир асосли тўйинган карбон кислоталар дейилади. Уларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n+1}COOH$

Номенклатураси ва изомерияси. Бир асосли карбон кислоталарнинг биринчи вакиллари ёғлардан ажратиб олинган, шунинг учун уларни ёғ кислоталари деб ҳам юритилади.

Бир асосли тўйинган карбон кислоталар асосан тривиал номенклатура бўйича аталади, яъни улар дастлаб нимадан олинган бўлса, шунинг номи билан аталади. Масалан, кислоталарнинг биринчи вакили чумоли кислота $H-COOH$, у чумоли аҳлатидан олинган, навбатдаги иккинчи вакили сирка кислота CH_3COOH , у сиркадан (узум виносидан) ажратиб олинган ва хоказо.

Уларни рационал номенклатурага мувофиқ аташда карбоксил группа бириккан радикал углеводородлар номига «карбон кислота» сузи қушиб ўкилади. Масалан:

метанкарбий
кислотаэтанкарбий
кислотапропанкарбий
кислота

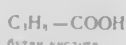
Карбон кислоталарни Женева номенклатурасига мувофиқ аташда кислоталар номи углерод атомларининг умумий сонини ҳисобга олган ҳолда углеводородлар номига «кислота» сузи қушиб айтилади. Масалан:



этан кислота



пропан кислота

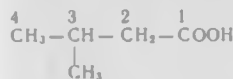


бутан кислота

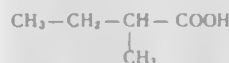
Тўйинган карбон кислоталарнинг изомерияси, углерод скелетининг ва карбоксил группасининг занжиридан турлича жойлашишидан келиб чиқадиган изомерияси мавжуд:



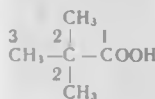
н-валериан кислота
Р — бутан карбон кислота
Ж(С) — пентан кислота



Т — изовалериан кислота
Р — изобутан карбон кислота
С — 3-метилбутан — 1-кислота



Т — изовалериан кислота
Р — метил, этил сирка кислота
ёки изобутан карбон кислота
Ж(С) 2-метилбутан — 1 кислота

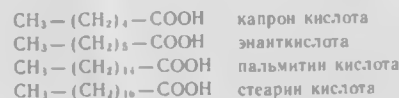


Р — триметил сирка кислота
С — 2,2-диметил пропион — 1 кислота

Карбон кислоталар ўсимлик ва ҳайвонлар организмда туз ҳамда мураккаб эфир ҳолида учрайди.

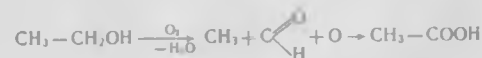
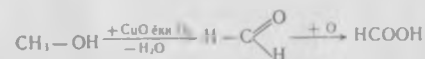
Баъзи юқори молекуляр ёғ кислоталари купинча тривиал ном билан аталади.

Масалан:



Олиниш усуллари. 1. Бирламчи спиртларни оксидлаганда аввал альдегид ҳосил бўлади, сўнгра у яна оксидланиб бир асосли тўйинган карбон кислоталарга айланади.

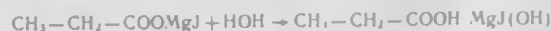
Масалан:



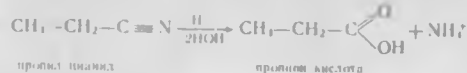
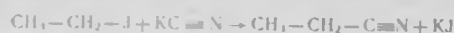
2. Металлорганик бирикмаларга карбонат ангидридни таъсир эттириб олиш мумкин:



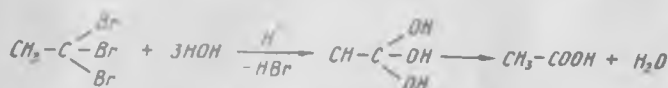
Ҳосил бўлган модда гидролизланиб кислота ҳосил қилади:



3. Нитрил (ёки цианид) бирикмаларни гидролизлаб олиш мумкин. Бунинг учун углеводородларнинг галогенли бирикмаларига калий ёки натрий цианид таъсир эттириб, аввал нитриллар олинади ва уларни минерал кислота ёки ишқор таъсирида гидролизлаб органик кислота ёки тузлар олинади:



4. Уч галогенли углеводородларни гидролизлаб олиш мумкин:



5. Табиатда учрайдиган мураккаб эфирларни гидролиз қилиб олиш мумкин:



Физик хоссалари. Куйи молекулали карбон кислоталар оддий шаронгта суюкликлардир, улар сув билан аралашадилар. Карбон кислоталарнинг молекулаларидаги углерод атомларининг сони C_2 дан C_6 гача бўлган кислоталар мойсимон суюклик бўлиб, сувда кам эрийди, қуланса хидли.

Юқори молекулалик карбон кислоталар каттик, хидсиз моддалар бўлиб, сувда эримади. Бир асосли туйинган кислоталар спирт ва эфирда яхши эрийди. Чумоли ва сирка кислоталарнинг солиштирма эгирлиги бирдан катта, бошқа кислоталарники эса бирдан кичик. Ҳуман, кислоталарнинг молекуляр эгирликлари ортиши билан солиштирма эгирликлари камайди, қайнаш ҳарорати эса ортади, Ғармокланмаган (нормал) тузилишга эга бўлган кислоталар, Ғармокланган (изо) курунишдаги кислоталарга нисбатан юқори ҳароратда қайнайди.

Масалан: нормал мой кислота $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 163°C да, изо-мой кислота $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ $154,4^\circ\text{C}$ да қайнайди ва соқазо.

CH_3

Кимёвий хоссалари. Бир асосли туйинган карбон кислоталар карбоксил группа ҳамда туйинган углеводородларнинг бир валентли радикалидан тузилгандир. Карбоксил группа ўз навбатида иккита йрим-айрим группалардан: карбонил ва оксигруппадан ташкил олган. Масалан:

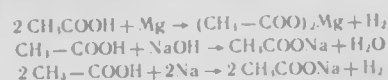
радикал $\text{R}-\text{C}-\text{OH}$ гидроксил (оксигруппа)



Бунинг учун уларни алоҳида ҳолатда кўриб чиқамиз.

1. Кислота ва ишқорлар ўзаро таъсирлашиб («Н» ҳисобига) ўзларини ҳосил қилади.

Масалан:



Карбон кислоталарнинг кислоталилик хоссаси улардаги карбоксил группадаги атомлар электрон зичлигининг силжиши билан тушунтирилади. Карбоксил группада электрон зичлиги электрофил атомга, яъни кислотадан томон силжиган бўлади.

Бунинг натижасида карбоксил группа гидроксиддаги водород билан кислород орасидаги боғланиш заифлашади ва водород атоми протон ҳолида ажралиб чиқади, яъни диссоциланади:



Карбон кислоталарнинг кучи, яъни диссоциланиши карбоксил группа билан боғланган атомга ва атомлар группасига боғлиқ. Кислоталарнинг кучи карбоксил группага бириккан радикалдаги водород атомларининг галоид атомларига кўпроқ алмашилиши билан ортиб боради. Бундай эффект айниқса α -водород атомларига галоид алмашганида яққол намоён бўлади: Масалан,

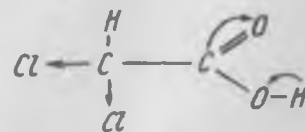
сирка кислота



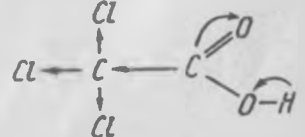
монохлорсирка кислота



дихлорсирка кислота



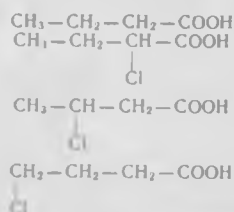
трихлорсирка кислота



Юқоридаги мисоллардан маълумки, энг кучли кислота трихлор-карбон кислотади.

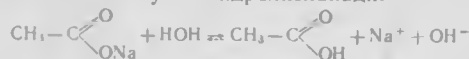
Галоид атомининг кислота кучига таъсирининг сабаби кислота молекуласидаги галоид билан боғланган α -углерод атомининг гидроксилнинг водородига нисбатан кўпроқ мусбат зарядланганлигидир. Умуман галоид атоми электрон жуфтини ўзига тортади, натижада α -углерод атоми кўпроқ зарядланади ва ўз навбатида карбоксил гурппадаги углероднинг электрон жуфтини ҳам ўзига тортади. Натижада гидроксилдаги водород-кислород боғи заифлашади ва осон диссоциланади.

Карбоксил гурппага нисбатан галоид атоми узоклашгани сари галоиднинг ва кислотанинг таъсир кучи камаяди:

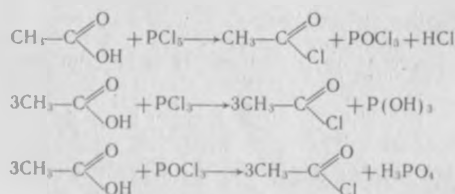


Радикаллар катталашгани сари кислоталарнинг кучи камаяди.

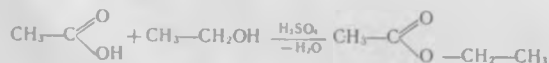
2. Карбон кислота минерал кислоталарга нисбатан кучсиздир, шунинг учун уларнинг тузлари суьлтирилган эритмалари сувсиз бирикмаларга нисбатан кучли гидролизланади:



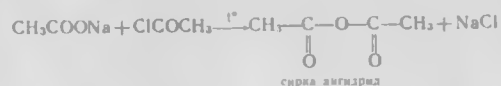
3. Карбон кислоталарга фосфор ва олтингурутнинг галоидли бирикмалари таъсир эттирилганда, кислоталарнинг галоид ангидридлари ҳосил бўлади:



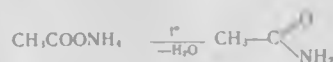
4. Карбон кислоталар спиртлар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



5. Сувсиз кислота тузлари кислота ангидридлари таъсирида ангидридлар ҳосил қиладилар:



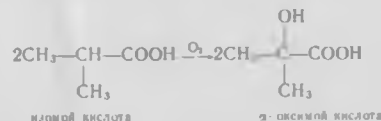
6. Кислоталарнинг аммонийли тузини киздириш билан ёки кислотани хлор ангидридларига аммиак таъсир эттириш билан кислота амидлари ҳосил қилинади:



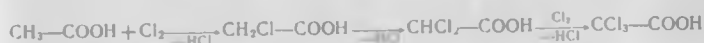
7. Алкил галоидларга нитрил кислота таъсир эттирилса амидлари ҳосил бўлади:



Бир асосли карбон кислоталар оксидловчиларга чидамли, аммо чумоли кислота оксидланиб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Молекуласида учламчи углерод атоми тутган кислоталар бошқа кислоталарга нисбатан осонроқ оксидланиб, α -оксикислота ҳосил қилади:

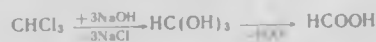


8. Карбон кислоталар радикаллардаги водород атомлари галогенлари билан урин алмашиб, галоген кислоталарини ҳосил қилади:



Айрим вакиллари. Туйинган бир асосли кислоталарнинг энг оддий вакили чумоли кислотади: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ У дастлаб чумолидан ажратиб олинган.

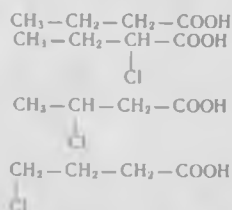
Лабораторияда хлороформга суьлтирилган ишқор таъсир эттириб олинади:



Юқоридаги мисоллардан маълумки, энг кучли кислота трихлор-карбон кислотади.

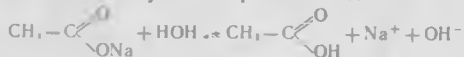
Галоид атомининг кислота кучига таъсирининг сабаби кислота молекуласидаги галоид билан боғланган α -углерод атомининг гидроксилнинг водородига нисбатан кўпроқ мусбат зарядланганлигидир. Умуман галоид атоми электрон жўфтини ўзига тортади, натижада α -углерод атоми кўпроқ зарядланади ва ўз навбатида карбоксил гурппадаги углероднинг электрон жўфтини ҳам ўзига тортади. Натижада гидроксилдаги водород-кислород боғи заифлашади ва осон диссоциланади.

Карбоксил гурппага нисбатан галоид атоми узоклашгани сари галоиднинг ва кислотанинг таъсир кучи камаяди:

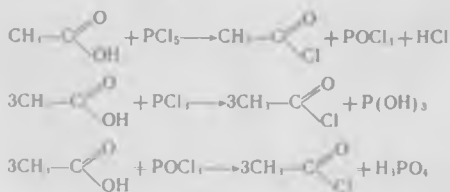


Радикаллар катталашгани сари кислоталарнинг кучи камаяди.

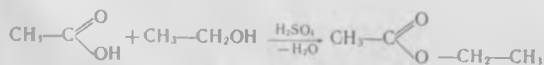
2. Карбон кислота минерал кислоталарга нисбатан кучсиздир, шунинг учун уларнинг тузлари суьлтирилган эритмалари сувсиз бирикмаларга нисбатан кучли гидролизланади:



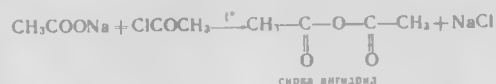
3. Карбон кислоталарга фосфор ва олтингугуртнинг галоидли бирикмалари таъсир эттирилганда, кислоталарнинг галоид ангидридлари ҳосил бўлади:



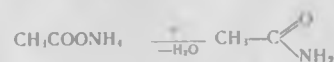
4. Карбон кислоталар спиртлар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



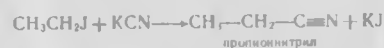
5. Сувсиз кислота тузлари кислота ангидридлари таъсирида ангидридлар ҳосил қиладилар:



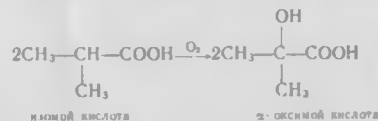
6. Кислоталарнинг аммонийли тузини киздириш билан ёки кислотани хлор ангидридларига аммиак таъсир эттириш билан кислота амидлари ҳосил қилинади:



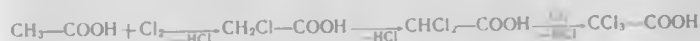
7. Алкил галоидларга нитрил кислота таъсир эттирилса амидлари ҳосил бўлади:



Бир асосли карбон кислоталар оксидловчиларга чидамли, аммо чумоли кислота оксидланиб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Молекуласида учламчи углерод атоми тугган кислоталар бошқа кислоталарга нисбатан осонроқ оксидланиб, α -оксикислота ҳосил қилади:

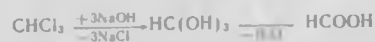


8. Карбон кислоталар радикаллардаги водород атомлари галогенлари билан урин алмашиб, галоген кислоталарини ҳосил қилади:

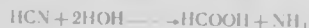


Айрим вакиллари. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг энг оддий вакили чумоли кислотади: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ У дастлаб чумолидан ажратиб олинган.

Лабораторияда хлороформга суьлтирилган ишкор таъсир эттириб олинади:



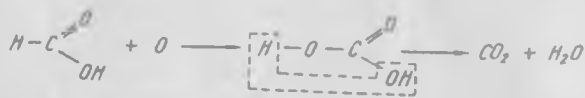
Цианид кислотани гидролизлаб олинади:



Уювчи натрийга углерод (II)- оксид таъсир эттириб олинади:

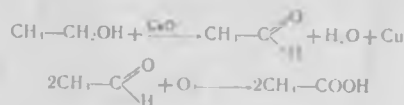


Чумоли кислота рангсиз суюклик булиб, KMnO_4 , Ag_2O билан оксидланганда CO_2 ва H_2O ҳосил қилади:

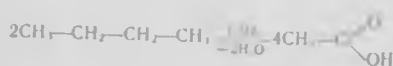


Сирка кислота CH_3COOH винонинг бижғишидан ҳосил булади. У усимликларда ва ҳайвонот чикиндиларида соф ҳолда учрайди. Саноатда эса, ёғочни курук хайдаб сирка кислота олиш мумкин ва спиртларни махсус ферментлар ёрдамида (сирка замбуруғлари) ачитиш билан олиш мумкин.

Техникада Кучеров реакцияси асосида альдегид олинади ва катализаторлар иштирокида оксидланиб кислота ҳосил қилади.



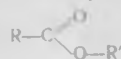
Туйинган углеводородларни юкори ҳароратда ҳаво кислородида оксидлаб олинади:



Соф сирка кислота одатдаги температурада ($18-21^\circ\text{C}$) уткир хидли рангсиз суюклик булиб, $118,5^\circ\text{C}$ да қайнайди, сув билан яхши аралашади: $+16,6^\circ\text{C}$ да музга ухшаш кристаллар ҳосил қилади. Шу сабабли ҳам сувсиз сирка кислота муз кислотаси дейилади. Муз сирка кислотанинг сувдаги 3—5 % ли эритмаси сирка дейилади ва озик-овқат маҳсулотларини консервацияда ишлатилади. Сирка кислота тузлари — ацетатлар туқимачилик ва кимё саноатида ишлатилади. Сирка кислотасининг темир, алюминий ва хромли тузларидан текстиль саноатида хуруш сифатида фойдаланилади.

КАРБОН КИСЛОТАЛАРНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ

Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларига органик кислота-ларнинг карбоксил группасидаги водород атомининг радикалларга алмашилишидан ҳосил булган маҳсулот деб қараш мумкин:



Мураккаб эфирлар органик ва анорганик кислоталардан ҳам ҳосил булиши мумкин. Улар тузилиш жиҳатидан тузларга ухшайди. Тузлар диссоциланиб манфий ва мусбат зарядларни ҳосил қилади, мураккаб эфирлар эса мутлақо диссоциланмайди.

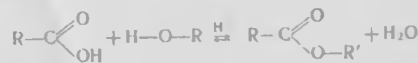
Номенклатураси. Мураккаб эфирлар, қўпинча тегишли кислота ва спиртларнинг номи билан аталади. Масалан, сирка кислота ва этил спиртидан ҳосил булган эфир, сирка этил эфир (этилацетат), пропион кислота ва метил спиртидан ҳосил булган эфир эса пропионметил эфир (метил пропионат) дейилади.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Мураккаб эфирлар усимлик ва ҳайвонлар организмида, ёғ ва мўмлар таркибида булади. Улар қуйидагича олинади:

1) карбон кислота тузларига углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини таъсир эттириш билан:

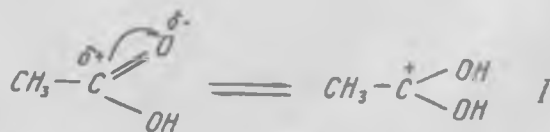


Мураккаб эфирларнинг ҳосил булиш реакцияси этерификация реакцияси дейилади:

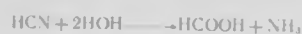


Этерификация реакцияси қайтар реакциядир. Этерификация реакциясига тескари борадиган реакция эса гидролиз ёки со в у н л а н и ш дейилади. Спиртларнинг этерификация реакциясига киришиш хусусияти бирламчи спиртлардан учламчи спиртларга томон пасая боради.

Этерификациялаш реакцияси катализаторлар (минерал кислота-лар) иштирокида тезлашади, бунинг сабаби, реакцияга киришувчи кислотанинг карбонил группаси катализатордаги протонни тортиб олиб мусбат ионга (I) айланади:



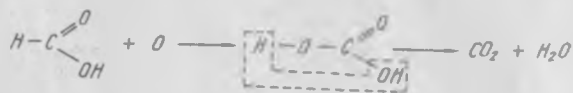
Цианид кислотани гидролизлаб олинади:



Уювчи натрийга углерод (II) оксид таъсир эттириб олинади:

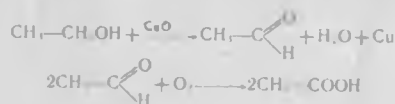


Чумоли кислота рангсиз суюклик бўлиб, KMnO_4 , Ag_2O билан оксидланганда CO_2 ва H_2O ҳосил қилади:

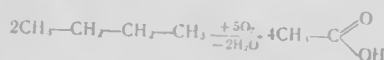


Сирка кислота CH_3COOH винонинг бижғишидан ҳосил бўлади. У усимликларда ва хайвонот чикиндиларида соф ҳолда учрайди. Саноатда эса, ёғочни курук хайдаб сирка кислота олиш мумкин ва спиртларни махсус ферментлар ёрдамида (сирка замбуруғлари) ачитиш билан олиш мумкин.

Техникада Кучеров реакцияси асосида альдегид олинади ва катализаторлар иштирокида оксидланиб кислота ҳосил қилади.



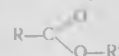
Тўйинган углеводородларни юкори хароратда хаво кислородида оксидлаб олинади:



Соф сирка кислота одатдаги температурада ($18-21^\circ\text{C}$) ўткир хидли рангсиз суюклик бўлиб, $118,5^\circ\text{C}$ да қайнайди, сув билан яхши аралашади: $+16,6^\circ\text{C}$ да музга ўхшаш кристаллар ҳосил қилади. Шу сабабли ҳам сувсиз сирка кислота муз кислотаси дейилади. Муз сирка кислотанинг сувдаги 3—5 % ли эритмаси сирка дейилади ва озик-овкат маҳсулотларини консервацияда ишлатилади. Сирка кислота тузлари — ацетатлар туқимачилик ва кимё саноатида ишлатилади. Сирка кислотасининг темир, алюминий ва хромли тузларидан текстиль саноатида хуруш сифатида фойдаланилади.

КАРБОН КИСЛОТАЛАРНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ

Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларига органик кислота-ларнинг карбоксил группасидаги водород атомининг радикалларга алмашилишидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин:



Мураккаб эфирлар органик ва анорганик кислоталардан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Улар тузилиш жиҳатидан тузларга ўхшайди. Тузлар диссоциланиб манфий ва мусбат зарядларни ҳосил қилади, мураккаб эфирлар эса мутлақо диссоцилланмайди.

Номенклатураси. Мураккаб эфирлар, қўпинча тегишли кислота ва спиртларнинг номи билан аталади. Масалан, сирка кислота ва этил спиртидан ҳосил бўлган эфир, сирка этил эфир (этилацетат), пропион кислота ва метил спиртидан ҳосил бўлган эфир эса пропионметил эфир (метил пропионат) дейилади.

Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Мураккаб эфирлар усимлик ва хайвонлар организмиде, ёғ ва мумлар таркибиде бўлади. Улар қуйидагича олинади:

1) карбон кислота тузларига углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини таъсир эттириш билан:

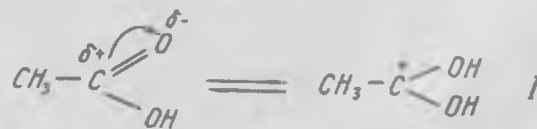


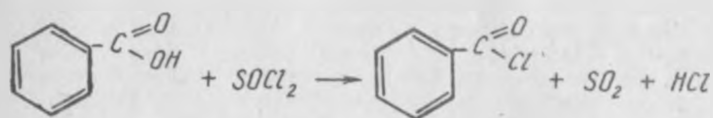
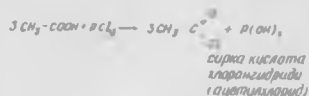
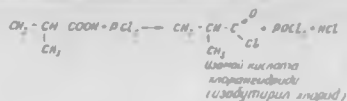
Мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиш реакцияси этерификация реакцияси дейилади:



Этерификация реакцияси қайтар реакциядир. Этерификация реакциясига тескари борадиган реакция эса гидролиз ёки с о в у н л а н и ш дейилади. Спиртларнинг этерификация реакциясига киришиш хусусияти бирламчи спиртлардан учламчи спиртларга томон пасая боради.

Этерификациялаш реакцияси катализаторлар (минерал кислота-лар) иштирокида тезлашади, бунинг сабаби, реакцияга киришувчи кислотанинг карбонил группаси катализатордаги протонни тортиб олиб мусбат ионга (I) айланади:



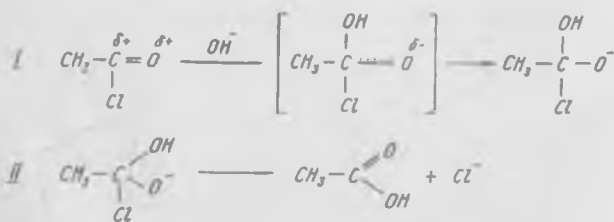


бензой кислоталар ангидриди

Кислота хлорангидридлари молекуласидаги хлор жуда актив бўлгани учун нуклеофил ўрин олиш реакциясига осон киришади. Кислота хлорангидридлари сув билан тез нуклеофил ўрин олиш реакциясига киришиб карбон ва хлорид кислоталарини ҳосил қилади:



Бундай нуклеофил ўрин олиш реакциялари икки босқичда боради. Биринчи босқичда манфий зарядли нуклеофил, яъни гидроксил хлорангидрид билан «оралиқ ҳолат» ҳосил қилади. Бунда кислород атоми манфий зарядланган ион ҳосил қилади. Иккинчи босқичда бу иондан Cl^- иони ажралиб чиқиб, кислотага айланади:



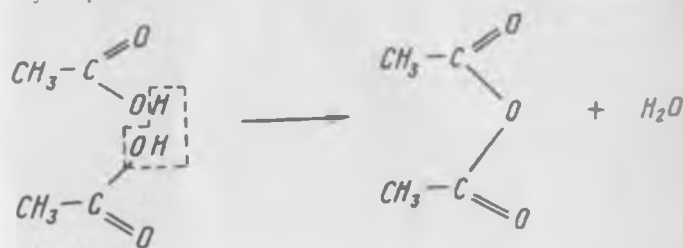
Кислота хлорангидридлари спиртлар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



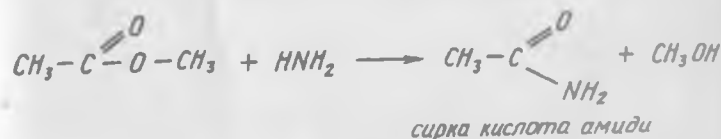
Хлорангидридлар аммиак ва аминлар (бирламчи ва иккиламчи) таъсирида кислота амидларини ҳосил қилади:



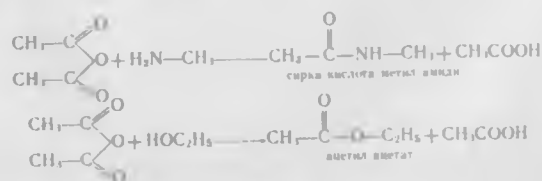
Карбон кислота ангидридлари.
Кислота ангидридлари икки молекула кислотадан бир молекула сув тартиб олиш билан ҳосил қилинади:



Лабораторияда эса сувсиз шароитда хлорангидридларга шу кислота тузларини таъсир эттириб олинади:



Кислота ангидридлари нуклеофил ўрин олиш реакцияларига осон киришадилар. Нуклеофил моддалардан, масалан, бирламчи аминлар билан кислота ва кислота аминларини, спиртлар билан эса мураккаб эфирларни ҳосил қилади:



Номенклатураси. Кислота ангидридлари қайси кислотадан олинган бўлса, шу кислотанинг номи билан аталади.

Масалан: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — сирка ангидрид, $(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ — пропион ангидрид ва ҳоказо.

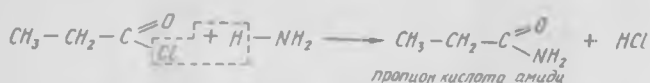
Физик хоссалари. Кичик молекулали кислота ангидридлари ўткир хидли суюқлик. Сувда ёмон эрийди, тегишли кислоталарга караганда юқори ҳароратда қайнайди. Масалан, сирка кислота $118,5^\circ\text{C}$ да қайнаса, сирка ангидриди 140°C да қайнайди.

КАРБОН КИСЛОТА АМИДЛАРИ

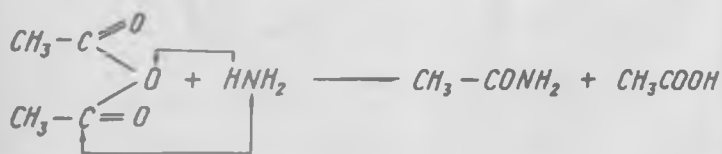
Кислоталар карбоксилдаги гидроксил группанинг амин группага алмашилишидан ҳосил бўлган бирикмалар кислота амидлари дейилади.

Уларнинг умумий формуласи: $\text{R—C}(=\text{O})\text{—NH}_2$

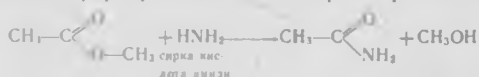
Олиниш усуллари. 1. Кислота хлорангидридларига аммиак таъсир эттириб олинади:



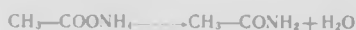
2. Кислота ангидридларига аммиак таъсир эттириб олинади:



3. Мураккаб эфирларга аммиак таъсир эттириб олинади:



4. Карбон кислотанинг аммонийли тузларини киздириб олинади:



5. Карбон кислота нитрилларини гидролизлаб олинади:

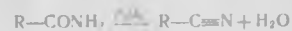


Физик хоссалари. Чумоли кислотанинг амиди (формамид) суюқлик бўлиб, сувда эримайди. Бошқа кислоталарнинг амидлари эса қаттик моддалар бўлиб, сувда эрийдилар.

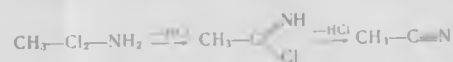
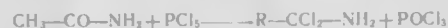
Кимёвий хоссалари. 1. Кислота амидлари нейтрал бирикмалар бўлиб, кислота ва ишқорий шароитда гидролизланадилар:



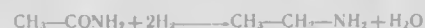
2. Кислота амидларига P_2O_5 таъсирида шиддатли реакция кетиб, кислота нитрили ҳосил бўлади:



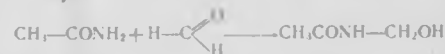
3. Амидлар фосфор (V)-хлорид таъсирида парчаланиб, хлорамид, хлоримид ва нитриллар ҳосил бўлади:



4. Амидлар водород билан қайтарилиб бирламчи аминларни ҳосил қилади:



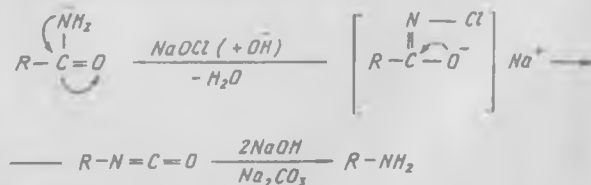
5. Амидларга формальдегид таъсир эттирилганда оксиметиламинлар ҳосил бўлади:



6. Амидлар натрий гипохлорид ёки гипобромидларнинг ишқорий эритмасида бирламчи аминларни ҳосил қилади (Гюфман реакцияси дейилади). Масалан:



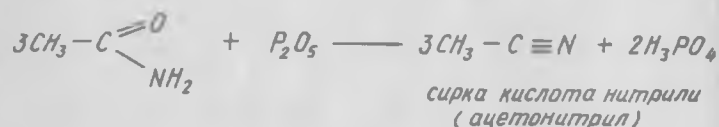
Бу реакциянинг механизми қуйидагича:



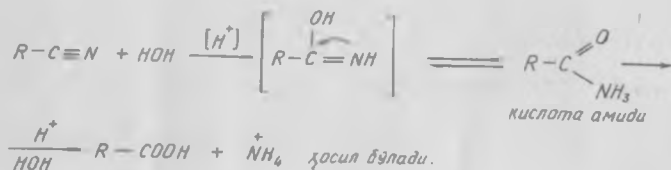
Нитриллар. Нитрилларни алкилгалогенли углеводородларга цианид кислота тузларини таъсир эттириб олинади:



Кислота амидларига кучли сув тортиб олувчи моддалар таъсир эттириб олинади:



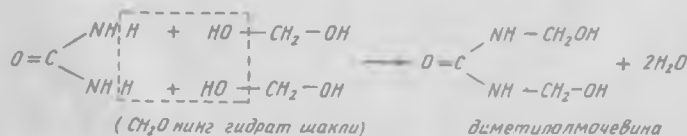
Буларнинг гидролизи жуда катта аҳамиятга эгадир.



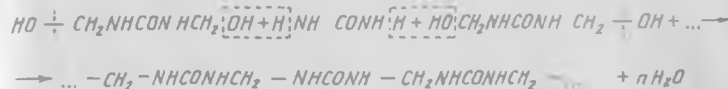
МОЧЕВИНА — ФОРМАЛЬДЕГИД (КАРБАМИД) СМОЛАЛАРИ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН ПЛАСТМАССАЛАР

Мочевина ва унинг ҳосилалари — тиомочевина, дициандиамид ва бошқалар формальдегид билан конденсатланиб, смолалар ҳосил қилади. Бу смолалардан аминокислоталар деб аталувчи пластмассалар тайёрланади.

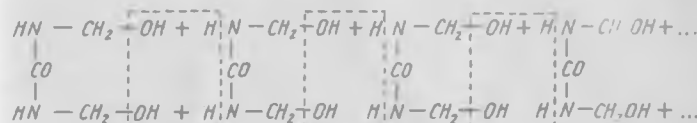
Бу мураккаб реакциянинг биринчи босқичида диметилалмочевина ҳосил бўлади:



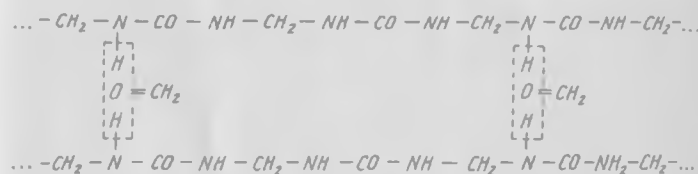
Диметилалмочевина кислоталар (оксалат кислота) иштирокида мочевина билан қиздирилса, поликонденсатланиш реакцияси кетиб, сув ажратиб чиқади:



Диметилалмочевина молекулалари ўзаро поликонденсатланиш реакциясига киришиши мумкин:



Аралашмадаги формальдегид молекулалари қизиксинмон молекулаларни бир-бирига тикиши мумкин:



Карбамид смолалар рангсиз бўлиб, бошқа рангларга осон бўялади. Улар кипик ва пайрахаларни бир-бирига ёпиштириш ва елим тайёрлаш учун, декорация мақсадларида лампалар, телефон трубкалари ва ҳар хил идишлар ишлаб чиқаришда ва локлар тайёрлашда ишлатилади. Мочевина смоласидан енгил говак материаллар олинади. У этандикарбон кислота деб аталади, иссиқлик ва товушни ўтказмайди ва хоказо.

ИККИ АСОСЛИ ТУЙИНГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Туйинган углеводородлардаги иккита водород атомининг карбоксил группасига алмашилишидан ҳосил бўлган бирикмаларга туйинган икки асосли карбон кислоталар дейилади.

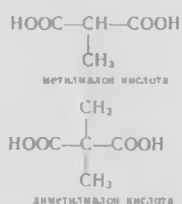
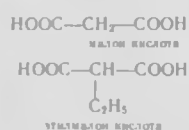
Уларнинг умумий формуласи — C_nH_{2n}(COOH)₂

Номенклатураси ва изомерияси. Уларни аташда эмпирик номлардан фойдаланилади. Масалан, уларнинг биринчи вакили оксалат кислота — HOOC—COOH, кейинги вакили —HOOC—CH₂—COOH малон кислота дейилади.

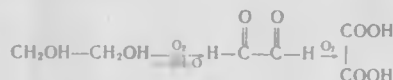
Буларни рационал номенклатурага кўра аташда икки карбоксил группани бириктириб турувчи икки валентли углеводород номига «дикарбон кислота» сўзи қўшиб айтилади. Масалан, $(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH})$ малон кислота метандикарбон кислота, қахрабо кислотаси эса $(\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH})$ — этандикарбон кислота деб аталади ва ҳоказо.

Женева номенклатурасига кўра номлашда, кислоталар номини аташ учун тегишли углеводород номига «ди кислота» сўзи қўшилади. Масалан, оксалат кислота этандикислота, малонкислота пропандикислота, қахрабо кислота бутандикислота деб исмланади.

Тармоқланган занжирли дикарбон кислоталарни номлашда эса, масалан,



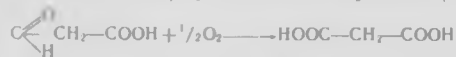
Олиниш усуллари. 1. Бирламчи гликоллари ёки диальдегидларни оксидлаб олинади:



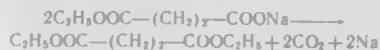
2. Динитрилларни гидролизлаб олинади:



3. Оксикислоталарни ёки альдегидокислоталарни оксидлаб олинади:



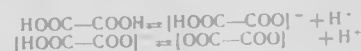
4. Икки асосли кислоталарнинг нордон эфирларини электролиз қилиб олинади:



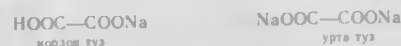
Физик хоссалари. Дикарбон кислоталар рангсиз кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Бу кислоталар молекуласидаги углерод атомлари сони жуфт бўлганлари, углерод атомлари сони тоқ

бўладиганларига қараганда юқори ҳароратда суюқланади. Масалан: адипин кислота $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ 153°C да, глутар кислота $(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ $97,5^\circ\text{C}$ да, пимелин кислота $(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$ $105,7^\circ\text{C}$ да суюқланади.

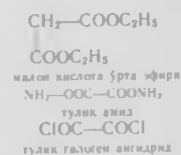
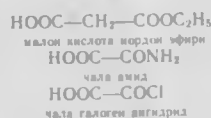
Кимёвий хоссалари. Дикарбон кислоталар бир асосли кислота-ларга қараганда кучлидир. Буларда карбоксил группаларни бириктириб турувчи углерод атомларининг занжири канча қисқа бўлса, кислота шунча кучли бўлади. Шунинг учун бу кислоталар орасида энг кучлиги аксолат кислотадир. Улар осон диссоциланади. Диссоцила-ниш жараёни босқичли боради:



Икки асосли кислоталарда иккита карбоксил группа бўлгани учун нордон ва урта тузларни ҳосил қилади:

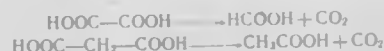


Бу кислоталар спиртлар билан нордон ва чала эфирларни, аммиак билан чала ва тулик амидларни ҳосил қилади:

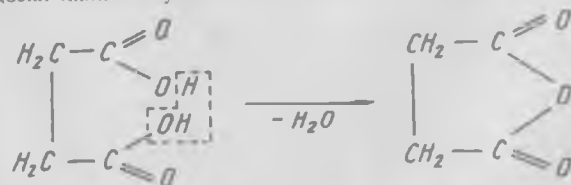


ИККИ АСОСЛИ КИСЛОТАЛАРГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

1. Икки асосли кислоталар қиздирилганда CO_2 ажралиб чиқиб, бир асосли кислоталарни ҳосил қилади:



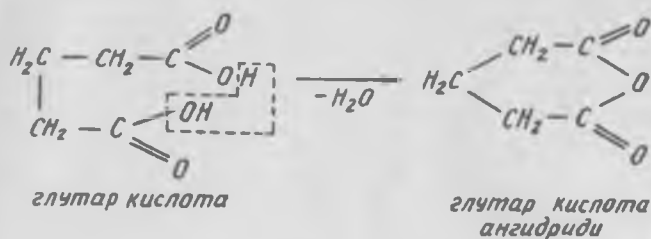
2. Икки асосли кислоталар қиздирилганда, кислота ангидридла-рини ҳосил қилиши мумкин:



қахрабо кислота

қахрабо кислота ангидриди

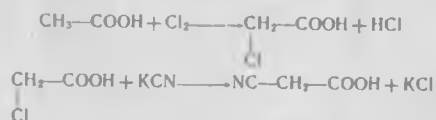
3. Глутар кислота ҳам киздирилганда 6 аъзолик циклик ангидрид ҳосил қилади:



ИККИ АСОСЛИ ТУЙИМАН КАРБОН КИСЛОТАЛАРНИНГ АНРИМ ВАКИЛЛАРИ

Оксалат кислота $101,5^\circ\text{C}$ да суюқланади. Оксалат $[(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ кислота ўзида гидрат молекуласини сақлагани учун бекарор бўлиб, 30°C ҳароратда сувини йўқотиб, $110-120^\circ\text{C}$ да соф кислотага айланади. Сувсиз оксалат кислота 189°C да парчланиб, CO , CO_2 ва H_2O ҳосил қилади.

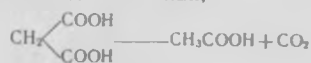
Малон кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ шолғомда учрайди, у синтез усули билан сирка кислотадан олинади. Бунинг учун моноклор сирка кислотага калий цианид таъсир эттирилади:



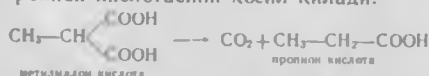
Ҳосил бўлган циансирка кислота гидролизланганда малон кислота ҳосил бўлади:



Малон кислота кристалл модда, $130,3^\circ\text{C}$ да суюқланади, юкори ҳароратда эса парчланади. Масалан,

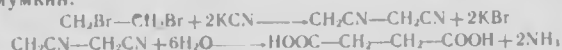


Бу кислотанинг гомологлари, масалан, метилмалон кислота парчланганида пропион кислотасини ҳосил қилади:



Кахрабо кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, у кахрабода, усимликларда ва хом меваларда учрайди.

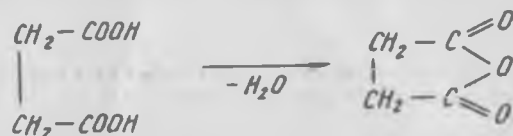
Синтез усулида дибромэтандин унинг цианид ҳосиласи оркали олиш мумкин:



техникада туйинмаган икки асосли кислота — малон кислотасини гидрогенлаб олинади:

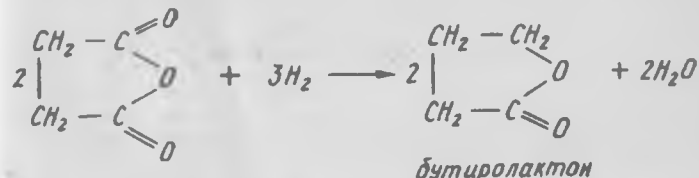


Бу кислота кристалл модда бўлиб, 185°C да суюқланади. Юкори ҳароратда эса циклик кахрабо ангидридга айланади:



Кахрабо ангидрид кристалл модда бўлиб, 120°C да суюқланади ва 261°C қайнайди.

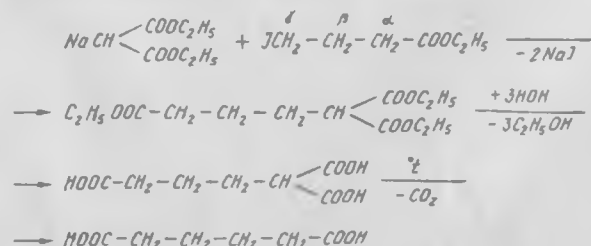
Кахрабо ангидрид кайтарилганда бутиролактон ҳосил бўлади:



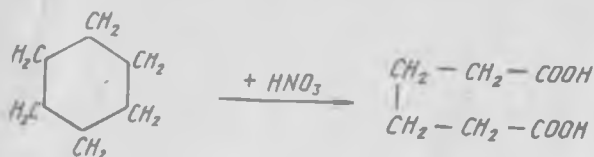
бутиролактон

Адипин кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ок кристалл модда, 153°C да суюқланади. У ёғларнинг оксидланишидан ҳосил бўлади.

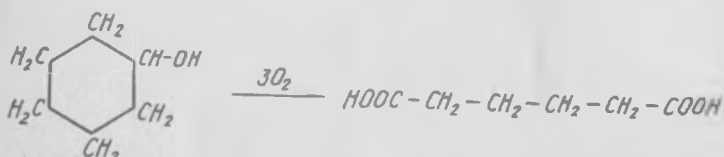
Адипин кислота натриймалон эфирига γ -йодмод кислотасининг этил эфирини таъсир эттириб олинади:



Шунингдек, В. В. Марковников реакцияси асосида циклогексани нитрат кислота таъсирида оксидлаб ҳам адипин кислота олиш мумкин:



Саноатда эса, циклогексанолни ёки циклогексанонни 55—65°C да 62 % ли нитрат кислота билан оксидлаб олинади:

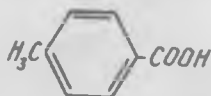


Адипин кислотада саноатда полиамид толалар, турли пласт-массалар ва синтетик каучуклар олинади.

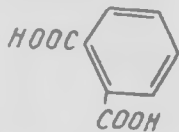
АРОМАТИК КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Бензол халкасидаги углеродга бевосита боғланган бирикмалардир. Улар карбоксил группасининг сонига қараб бир, икки ва кўп асосли бўладилар. Буларни номлашда ароматик углеводородлар номига кислота сузи қўшиб ўқилади.

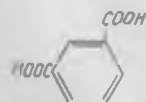
Масалан, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ бензой кислота,



п-толуол кислота,



о-фталъ кислота,



м-фталъ кислота ёки изофталъ кислота



п-фталъ кислота ёки терефталъ кислота

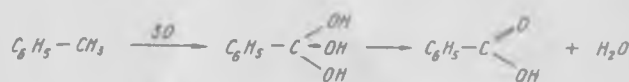
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — фенилсирка кислота, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — фенилсирка кислота дейилади.

тилсирка кислота дейилади.

БИР АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Олиниш усуллари. Ароматик кислоталар усимлик смолала риди мураккаб эфирлар ҳолида учрайди. Булар асосан (нигрит кислота ва калий перманганат иштирокида) олинади:

1. Бензол гомологларининг алкил группасини оксидлаб олинади:



2. Бензотрихлоридни гидролизлаб олинади:



3. Бензолсульфокислотанинг натрийли тузига натрий формиатни қўшиб киздириб олинади:



4. Магний органик бирикмаларга карбонат ангидрид таъсир эттириб олинади:



5. Ароматик нитрилларни гидролизлаб олинади:



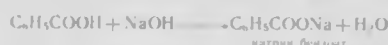
Физик хоссалари. Бир асосли ароматик кислоталар (суюкланиш ҳарорати 100°C гача бўлганлари) рангсиз кристалл моддалар бўлиб, иссиқ сувда яхши эрийди. Спирт ва эфирларда эрийди ва яхши диссоциланади. Углерод атомлари бир-бирига тенг бўлган ароматик ва алифатик кислоталар ичида ароматик кислоталар кучлироқдир. Шунинг учун бензой кислотадаги бензол халкаси электрофилъ табиатига эга бўлгани учун электрон бензол халкаси томон силжийди:

И'
нит
мв

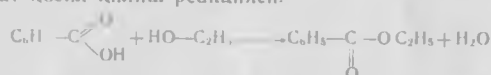


Кимёвий хоссалари. Карбоксил группанинг хоссала
ри.

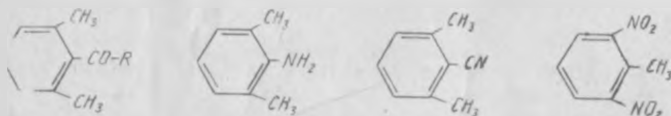
1. Ишкорлар таъсирида бензоат хосил бўлади



2. Ароматик кислоталар минерал кислоталар иштирокида спиртлар билан киздирилганда эфирлар хосил бўлади. Масалан этилбензоат хосил қилиш реакцияси.



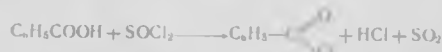
Агар бензолда урта ҳолатда битта биринчи тур уринбосарлари бўлса ароматик кислоталар осон этирификацияланади. Агар иккала орта ҳолат уринбосарлар билан банд бўлса этирификация кетмайди. Масалан,



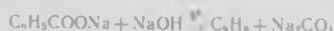
типтаги кетонлар гидроксиламин билан реакцияга киришмайди, тузилишли ксилидин метил йодид билан реакцияга киришмайди,

нитриллар гидролизланмайди, динитротолуолнинг метил группасидаги водород атомлари хлор ва шунга ухшашларга алмашинмайди.

3. Ароматик кислоталарни хлор ангидридларини хосил қилиш учун кислотага тионил хлорид ёки фосфор (V)-хлорид таъсир этирилади:



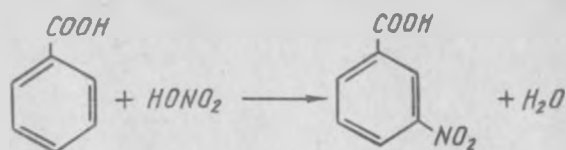
4. Ароматик кислота тузлари ишкорлар билан киздирилганда карбоксил группа водородга алмашинади:



5. Бензол ядросидаги водород атомининг урин алмашиниши.

Бензол ядросидаги водород атомлари галогенларни, кислота ҳалдиқлари билан урин алмашиниши мумкин.

Бу реакцияларда реакция уринбосарлар ҳолатига боғлиқ:



6. Ароматик кислоталарнинг кайтарилиши.

Булар шароитга қараб гидрогенланганда, бензол ядросидаги 4-ёки 6-водород атоми бириктиши мумкин:



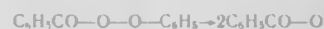
БИР АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАРНИНГ АИРИМ ВАКИЛЛАР

1. Бензой кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ $121,5^\circ\text{C}$ да суюқлаш вчи, ҳидсиз кристалл модда, сувда 10 % гача эрийди, спирт ва эфирда яхши эрийди.

Бензой кислота саноатда бўёқларни синтез қилишда (масалан, анилин кўки ва антрахинон бўёқларни олишда) озик-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади.

2. Этил бензоат $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ 211°C да қайнайди, узига хос ҳидли суюқлик.

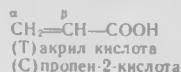
3. Бензоил пероксид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ — натрий пероксид (ёки водород пероксид) рангсиз кристалл модда, $106-108^\circ\text{C}$ да суюқланади. Бу модда саноат микёсида ва лабораторияларда винил мономерларини полимерлаш учун инициатор сифатида ишлатилади. Бу модда парчаланганда эркин радикаллар хосил бўлади, ана шу эркин радикаллар винил мономерларининг полимерланишини бошлаб беради:



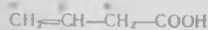
БИР АСОСЛИ ТҶИНИМАН ГАРБОН КИСЛОТАЛАР

Туйинмаган углеводородларнинг битта водород атомини карбоксил группа ($-\text{COOH}$) алмашинишидан хосил бўлган бирикмаларга туйинмаган бир негизли карбон кислоталар дейилади. Буларни умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$.

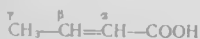
Номенклатураси ва изомерияси. Этилен каторидаги туйинмаган бир негизли карбон кислоталар, купинча, эмпирик ном билан аталади. Систематик (Ж) номенклатурага кура туйинмаган углеводородларнинг номига кислота сузи кушиб ўқилади. Буларнинг биринчи вакили акрил кислотади



иккинчи вакилида эса 3 хил изомер бор:



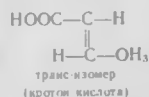
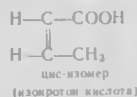
(Р) винил сирка кислота
(С) бутен — 3 кислота



(Т) кротон кислота
(С) бутен — 2 кислота

Бу изомерлардан ташкари атомларнинг ва атом группаларининг фазода турлича жойлашишига караб фазовий (стерео) изомерларни ҳосил қилади. Бу изомерни *геометрик* ёки *цис-транс* изомерия дейилади. Бу изомерияни кротон кислота мисолида курсак,

$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ у биринчи марта кротон мойидан олинган, суюкланиш ҳарорати $+72^\circ\text{C}$

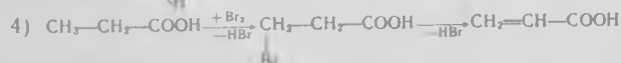
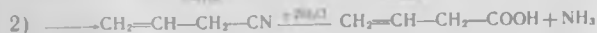


Шундай қилиб, геометрик ёки цис-транс изомерия атомлар ва атом группаларининг қўшбоғ текислигига нисбатан турлича жойлашишига боғлиқ бўлган фазовий изомерия туридир.

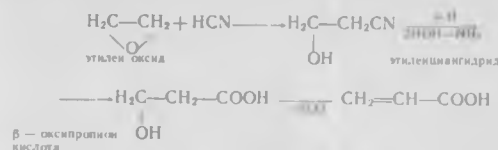
ТАБИИЙ МАЊБАЛАР ВА ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

Туйинмаган кислоталар табиатда мураккаб эфирлар қўринишида глицерин билан бирга ёғ ва мойлар таркибида учрайди. Синтез усулида эса:

Туйинмаган углеводородларга карбоксил группа киритиб олинади:



Техникада этилен оксидига цианид кислота таъсир эттириб олинади:

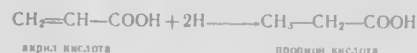


Физик хоссалари. Қўйи молекулали туйинмаган кислоталар ўткир хидли суюқлик, сувда эрийди. Юқори молекулаликлари эса хидсиз каттик моддалардир. Улар сувда эрмайди.

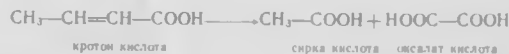
Кимёвий хоссалар. Туйинмаган кислоталар тузлар, ангидридлар, галогенангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Улар туйинган кислоталарга нисбатан кучли, яъни улар кўпроқ диссоциланади.

Туйинмаган кислоталар бириктириш ва полимерланиш реакциялари-га киришадилар.

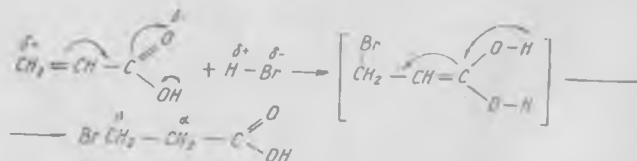
Масалан,



Туйинмаган кислоталар кучли оксидловчилар таъсирида қўшбоғи узилиб иккита туйинган бир ва икки негизли кислоталарни ҳосил қилади:

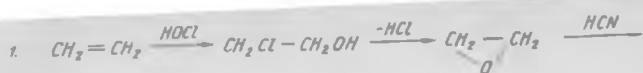


α, β-туйинмаган кислоталарга галогенводороднинг бириктириш Марковников қондасига мос келмайди. Чунки карбоксил группа водород атоми водороди кам бўлган углерод атомига бирикади:

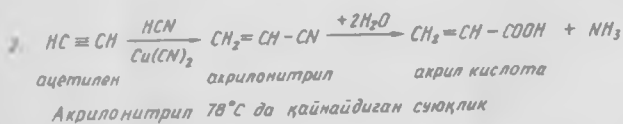
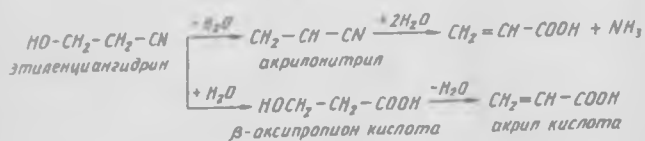


АЙРИМ ВАКИЛЛАРИ

Акрил кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + 130^\circ\text{C}$ да суюкланади 140°C да қайнайди, ўткир хидли, сувдан оғир суюқлик. Бу кислота юқорида келтирилган мисоллардан ташкари, саноатда (этилендан) ҳам олинади.



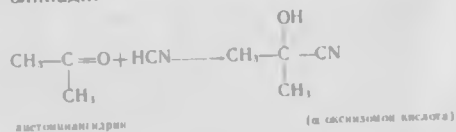
этилен
этиленоксид
этиленхлоргидрин
ҳаво кислороди билан катали-
затор иштирокида оксид-
ланганида



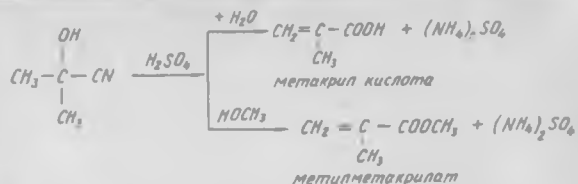
Метакрил кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH} + 16^\circ\text{C}$ да суюкланиб,

160°C да қайнайди, уткир ҳидли суюқлик.

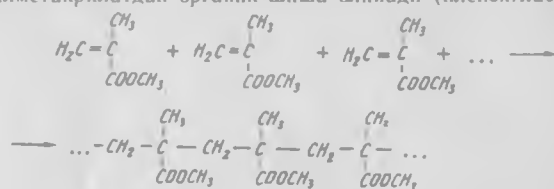
Метакрил кислота ва унинг эфирларини, ацетонга цианид кислота таъсир эттириб олинади:



Ацетонциангидрин кислотали шаронгта сув ёки спирт билан кислота ёки эфир ҳосил қилади:



Метилметакрилатдан органик шиша олинади (плексиглас):



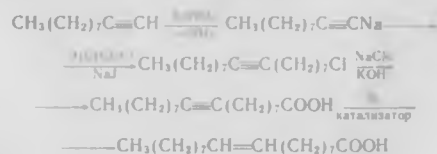
Агар бу полимер курук ҳайдалса реакция тескарисига кетиб, деполимеризацияга учрайди ва яна реакция учун олинган мономер ажралиб чиқади. Акрил кислота полимерларининг сувдаги эмульцияси (латекса) техникада, медицинада пластер тайёрлашда, сунъий чармлар, металл ва ёғоч устига суртилади, сув шиммаслиги учун битонларга (грунтовка) ва краскарларга қушилади.

Юқори молекулали тўйинмаган кислоталардан олеин кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ҳидсиз мойсимон суюқлик, у совитилганда котади, 14°C да суюкланади.

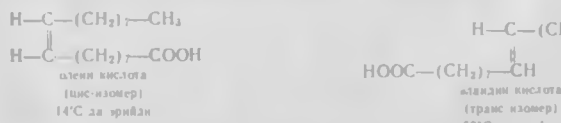
Ҳавосиз жойда (10 мм сим. уст. бос. да) қиздирилганда 223°C да қайнайди. Олеин кислота глицериннинг мураккаб эфери бўлиб, барча табиий ёғлар таркибида учрайди. У табиий ёғларни гидролизлаб олинади. Структура қурилиши қуйидагича:



олеин кислотасини синтез қилиб ҳам олиш мумкин:

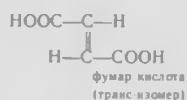
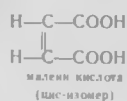


Бу кислота ҳам фазовий изомерни ҳосил қилади:

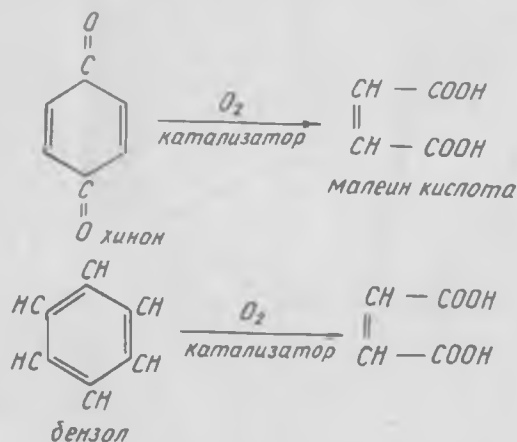


ИККИ АСОСЛИ ТҶАЙИМАГАН (ДИКАРБОН) КИСЛОТАЛАР

Буларга мисол тариқасида этилендикарбон кислотасини келтириш мумкин. Бу кислота иккита геометрик (цис-транс) изомерлар кўринишида, яъни малеин (цис-изомер) ва фумар (транс-изомер) кўринишида учрайди:

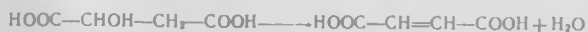


Фумар кислота ўсимликлар таркибида (кўзкоринда) учрайди. Бу кристалл модда бўлиб 288°C да суюқланади, сувда ёмон эрийди. Малеин кислота табиатда учрамайди, у синтез қилиб олинади. Масалан, циклик бирикмалар (хинон, бензол) катализатор (молибден, ванадий) иштирокида қиздирилганда малеин кислота олинади: циклик бирикмаларни (хинон, бензол) катализаторлар иштирокида қиздирилганда ҳам малеин кислота ҳосил бўлади:



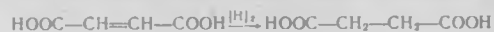
Малеин кислота 150°C да суюқланади, сувда яхши эрийди.

Бу икки (дикарбон) кислотани олма кислотасини қиздириш билан ҳам олиш мумкин:

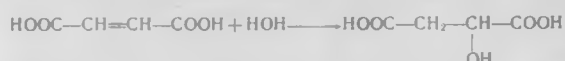


Агар секин-аста қиздирилса фумар, тез қиздирилса малеин кислота ҳосил бўлади.

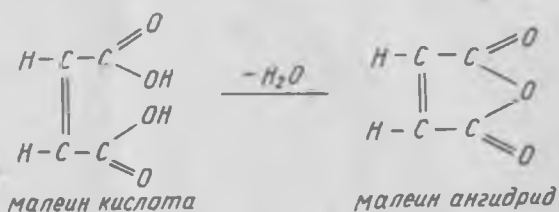
Фумар кислота қайтарилса, янтар кислота ҳосил бўлади:



Сув таъсирида эса олма кислотаси ҳосил бўлади:



Фумар ва малеин кислоталар бир-бирдан ангидрид ҳосил қилиши ёки қилмаслиги билан фарқланади. Малеин кислотада карбоксил группалар қушбоғнинг бир томонида жойлашганлиги сабабли қиздирилганда оsonлик билан сув ажралиб чиқиб, малеин ангидрид ҳосил қилади:

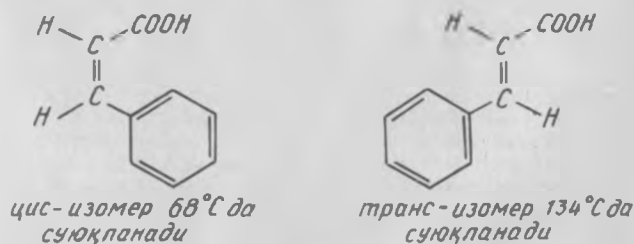


Фумар кислотада карбоксил группалар қушбоғнинг турли томонларида жойлашган, шу сабабли ундан сув молекуласи ажралиб чиқмайди. Шунинг учун ҳам фумар кислота ангидрид ҳосил қилмайди. Малеин ангидрид $52,6^{\circ}\text{C}$ да суюқланади, 202°C да қайнайдиган ок кристалл модда бўлиб, сувда эриса малеин кислота ҳосил қилади.

Малеин ангидрид пластмасса саноатида, парфюмерия маҳсулотлари гармонлар, витаминлар тайёрлашда ишлатилади.

ТҶАЙИМАГАН АРОМАТИК КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Буларнинг энг оддий вакили цис- ва транс-фенилакрил кислотасидир:



Туйинмаган кислоталарнинг цис ва транс изомерлари ўртасидаги муносабат жуда катта кизиқиш туғдиради. Одатда изомерларнинг биттаси қарорли бўлиб, иккинчиси анча қарорсиздир. Қарорсиз изомер қиздирилганда ёки айрим моддалар (H_2SO_4 , KOH , HNO_2) таъсирида қарорли изомерга ўтади.

XI БОБ

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Юқори молекуляр бирикмаларнинг қимёси бир неча юз ва минглаб атомлардан тузилган макромолекулаларнинг қимёвий хоссаларини, тузилишини, синтези ва анализини, уларда кузатиладиган қонуниятларни, макромолекулалар ҳақидаги энг муҳим тушунчаларни ўрганади.

Юқори молекуляр бирикмалар органик ва аорганик полимерларга бўлинади.

Органик юқори молекуляр бирикмалар тирик табиатнинг асосини ташкил қилади. Масалан, целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин моддалар, оксиллар, гармонлар, ферментлар юқори молекуляр бирикмалардир.

Пахта ва қаноп целлюлозадан, сабзавот ва донлар табиий полимер — крахмалдан ташкил топгандир.

Юқори молекуляр моддалардан олинadиган сунъий полимерлардан пластмасса, сунъий тола, каучук, лак-бўёқ, саноатида жуда кенг қимёсда ишлатилади. Сунъий полимерларнинг баъзилари қимёвий жиҳатдан олтин ва платинадан барқарор бўлса, баъзилари мустаҳкамлиги ва қаттиқлиги жиҳатидан олмосга яқинлашади. Сунъий полимерлардан конструкцион материаллар, қимёвий тодалар, изоляция материаллари, нон алмаштирувчи сорбентлар, қурилиш асбоблари ва қимёвий аппаратлар тайёрланади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуласи юз, минг ва ундан ортиқ атомларнинг ўзаро ковалент боғлар воситасида бирикишидан ҳосил бўлган, бу молекула, одатда макромолекула дейилади.

Қўпчилик табиий ва сунъий полимерларнинг макромолекулалари қўп марта такрорланадиган бир хил элементарнинг звеноларидан ташкил топган бўлади: ... —А—А—А—А—А—А—... ёки —(А)_n. Бундай макромолекула бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар дейилади, уларни синтез қилишда ишлатиладиган кичик молекуляр бирикмалар мономерлар деб аталади.

Юқори молекуляр бирикмалар занжирнинг тузилишига қараб икки синфга бўлинади: карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар.

Карбозанжирли полимерларнинг асосий занжири фақат углерод атомидан ташкил топган бўлади: ...—C—C—C—C—C—C—

Углерод атомининг қолган боғлари водород, алкил, арил группалари билан банд бўлиши мумкин. Бундай полимерларга табиий каучук, аорганик полимерлардан эса графит ва олмос мисол бўла олади.

Сунъий карбозанжирли полимерлар жумласига винил ва дивинил мономерларидан ҳосил бўлган барча полимерлар қиради.

Гетерозанжирли полимер молекуласининг асосий занжирида углероддан ташқари кислород, озот, олтингугурт, фосфор, кремний ва бошқа элемент атомлари ҳам бўлади.

Гетерозанжирли табиий органик юқори молекуляр бирикмаларга мисол қилиб, оксил, целлюлоза ва лигнинларни, гетерозанжирли сунъий юқори молекуляр бирикмаларга эса оддий ва мураккаб полиэфирлар, полиамидлар ва полиуретанларни келтириш мумкин.

СУНЪИЙ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

Полимерларни синтез қилишда моноолефинлар, диенлар, ацетилен катори углеводородлари, баъзи циклик углеводородлар, полифункционал моддалардан фойдаланилади.

Юқори молекуляр моддалар, асосан полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияси орқали олинади.

Агар полимер ҳосил қилиш учун иккита бир хил мономер молекуласи олинса, у ҳолда бунда реакцияни гомополимерланиш ёки гомополиконденсатланиш реакцияси дейилади. Аммо ҳосил бўлган гомополимерни физик-қимёвий хоссалари қўп талабларга жавоб бера олмайди.

Барча талабларга жавоб берадиган полимерни ҳосил қилиш учун одатда сополимерланиш ва сополиконденсатланиш реакциясидан кенг фойдаланилади. Бундай реакцияларда икки ва ундан қўп мономер иштирок этади ҳамда ҳосил бўлган полимернинг молекулалари ҳар хил мономер звеноларидан ташкил топган бўлади.

Қейинги вақтларда табиий ва сунъий полимерларни қимёвий усуллар ёрдамида модификациялаш ёки полимер-аналогик ўзгаришлар асосида янги хил полимерларни синтез қилишга алоҳида аҳамият берилмоқда.

Полимерланиш реакциялари. Бир қанча қўшбоғ бўлган ёки циклик тузилишдаги молекулаларнинг ўзаро ковалент боғ орқали бирикиб, юқори молекуляр модданинг ҳосил бўлиши реакцияси полимерланиш деб аталади.

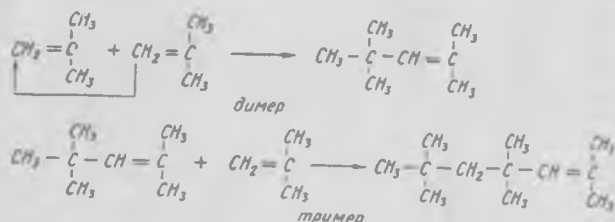
Масалан:



Полимерланиш реакцияларида қўшбоғлар сони камайиб боради. Масалан, бутадиен молекуласида шу ҳолатни яққол кузатиш мумкин:



Полимерланиш жараёни реакциянинг тезлигига караб, занжирсимон ва боскичли бўлади. Боскичли полимерланиш реакцияси секин боради ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетрамер бирикмаларни истаган вақтда тўхтатиш мумкин, шунингдек буларни соф ҳолда ажратиш олиш мумкин. Масалан, изобутиленнинг сульфат кислота таъсиридаги полимерланиш реакциясини кўрсак:



Ҳозирги вақтда саноат аҳамиятига эга бўлган полимерларнинг деярли ҳаммаси занжирсимон полимерланиш реакцияси орқали олинади. Бу олинган полимерларнинг молекулалари жуда узун, уларнинг молекуляр оғирлиги миллионларга тенг бўлади. Бундай полимерланиш жараёни уч хил оддий реакциядан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан иборат.

Актив марказнинг пайдо бўлиши кўп энергия сарфлашни талаб қилади ва секинлик билан боради.

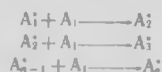
Полимерланишнинг бошланиши даврида эркин радикаллар ёки мусбат ва манфий зарядланган заррачалар — ионлар актив марказ ҳосил қилади. Шунга караб, реакциялар радикалли ва ионли полимерланиш реакцияларига бўлинади.

Иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар, азо ва diaзобирикмалар таъсирида бошланган реакциялар эркин радикалли полимерланиш реакциялари жумласига киради.

Катализаторлар — тузлар, ишқорий металллар ва уларнинг органик бирикмалари, яъни: AlCl_3 , F_2 , SnCl_4 , Na , K , Li , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, LiC_4H_9 иштирокида борадиган реакциялар ионли полимерланиш реакциялари жумласига киради.

Бу турдаги реакциялар катализатор иштирокида борганлиги учун **каталитик полимерланиш** реакциялари дейилади.

Полимер занжирнинг ўсиши жуда оз микдордаги активлаштириш энергиясини талаб қилади ва юқори тезлик билан боради:



Бу ерда: A_1 — мономер молекуласи; A_1^* — мономернинг актив маркази; A_2^* — ўсаётган радикаллар; A_n^* — полимер молекуласи.

Полимер занжирнинг узилиши катта микдордаги активлаштириш энергиясини талаб қилмайди ва анчагина тез содир бўлади. Демак, занжирнинг ўсиш тезлиги узилиш тезлигидан канчалик катта бўлса, ҳосил бўлган полимернинг молекуласи шунчалик узун бўлади.

Радикалли полимерланиш. Радикалли полимерланишда актив марказ жуфтланмаган бир ёки икки электрон, яъни эркин радикал таъсирида вужудга келади. Эркин радикалларда жуфтланмаган электроннинг борлиги туфайли, улар ҳар хил мономерлар билан шиддатли равишда реакцияга киришади ва натижада ўсиш хусусиятига эга бўлган актив марказ вужудга келади:



киздирилганда эса:

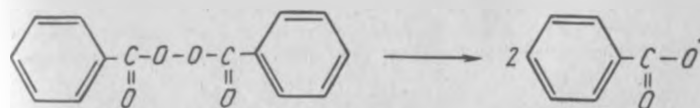


Бунда реакция икки томонлама боради.

Галогенли мономерларда актив марказ ҳосил қилиш мумкин, масалан, юқори ҳарорат таъсирида мутлақо полимерланмайдиган винилхлорид ультрабинафша нур таъсирида — 35°C да ҳам поливинилхлорид ҳосил қилади.

Бундай жараёнларни **радиацион полимерланиш** дейилади. Юқорида айтилганидек мономерларнинг полимерлаш реакциясини тезлаштириш мақсадида махсус инициаторлар (реакцияни боғлаб берувчилар) иштирок этади. Инициаторлар осон парчаланаяди ва эркин радикаллар ҳосил қилади. Бундай инициаторларга мисол қилиб, бензоил пероксид, водород пероксид, азобис — изобутиродинитрил, аорганик бирикмалардан натрий, калий, аммоний персульфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш реакциясини бошлаш учун реакция муҳитига мономер оғирлигининг 0.1—1 фоизи микдорида инициатор киритиш кифоя.

Масалан, бензоил пероксид 60°C да эркин радикалли иккита бензоат группа ҳосил қилади:



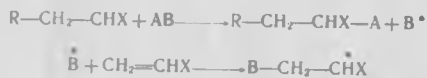
Бензоат радикаллари яна парчаланиб, эркин радикалли фенил группаларини ҳосил килади:



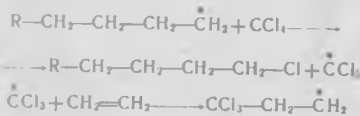
Бензоат ва фенил радикаллари мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларини вужудга келтиради.

Агар полимер радикали тўйинган модда молекуласи куйида кўрсатилганидек (AB) билан тўқнашса, ун парчалаб юбориши мумкин. Натижада ўсаётган полимер радикали тўйинган модданинг бир қисмини бириктириб олиб, пассив ҳолатга ўтади.

Тўйинган модданинг қолган қисми радикал ҳолига ўтиб, мономерни яна ўсиш марказига айлантиради:

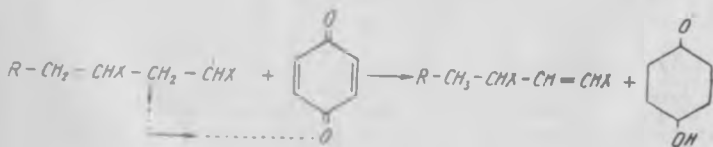


Масалан, этиленни тетрахлорметан билан полимерланишини кўрсак:

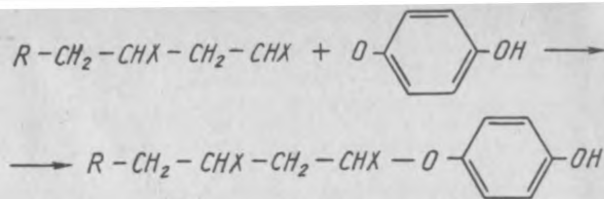


Бундай моддалар регуляторлар дейлади.

Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар ингибиторлар деб аталади. Масалан, гидрохинон ўсиб бораётган полимер занжиридан ўзига водородни бириктириб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўшбоғ ҳосил бўлади:



Ҳосил булган семихиндон группа яна бир макрорадикал ёки актив марказ билан бирикади, натижада актив марказ йуқолади, яъни занжир ўзилади:

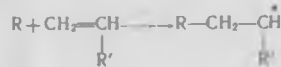


МОНОМЕР МОДДАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ВА УЛАРНИНГ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

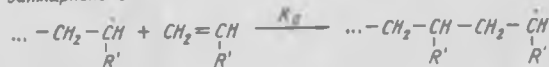
Мономерларнинг полимерланиш хусусияти, асосан, улардаги қўшбоғларнинг жойлашишига, мономерни ташкил этувчи атомлар ва группаларга, уларнинг орасидаги боғларда электрон булутларининг тақсимланишига боғлиқдир.

Радикалли полимерланишни тавсифловчи уч хил оддий реакция, яъни ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши, занжирнинг усиши ва узилиши, шунингдек занжирнинг узатилиши турли тезликда давом этади. Улар, одатда, қуйидагича инфодаланади:

ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши;



Замжирниг үсцши



ЗОНЖИРНИНГ УЗИЛИШИ



Замжирниг үзгэцлүүл



Бу ердаги ўсиш, узилиш ва узатилиш константлари K_1 , K_2 , K_3 , полимерланиш реакциясининг кинетикасини аниқлаш орқали топилади.

Бу константаларнинг катталигини аниқлаш учун системадаги мономернинг 5—6 фозига полимерга айланиши кифоя.

СОПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

Икки ва ундан ортиқ ҳар хил мономерларнинг биргаликда полимерланиши реакцияси *сополимерланиш* реакцияси деб, ҳосил бўлган полимер эса *сополимер* деб аталади.

Полимердаги молекулалараро таъсир кучларини камайтириш йули билан унинг эрувчанлиги ва эластиклигини ошириш амалда қўлланилади.

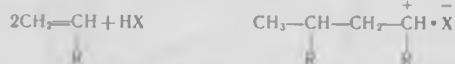
Қўпчилиқ мономерлар ўзаро сополимерланмай, балки алоҳида-алоҳида полимерланиши ва полимерлар аралашмасини ҳосил қилиши мумкин. Бундай полимерлар аралашмасини сополимерлардан фарқ қила олиши муҳим аҳамиятга эга. Сополимернинг ҳосил бўлганлигини текшириш учун, у эритувчилардан эритиб текшириб қўрилади. Сополимернинг эритувчиларда эриши сополимерланиш реакциясининг борганлигини билдиради.

Бундан ташқари, сополимерлар эритмадан фракцион чўктириш усули билан ҳам ажратиб олинади.

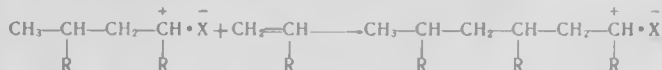
Ионли ёки каталитик сополимерланиш. Каталитик полимерланиш катализаторларнинг занжир учига қандай ионнинг ҳосил бўлишига қараб катионли ва анионли полимерланишга бўлинади.

Катионли полимерланишда кучли кислоталар ва Фридель-Крафтс катализатори иштирокида боради. Бу катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади.

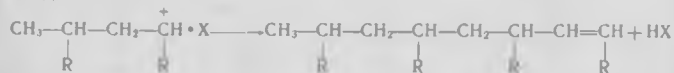
Катионли полимерланишда ҳарорат пасайиши билан реакциянинг тезлиги ортиб боради. Бу полимерланишни минерал кислоталар ва уларни электрон-акцептор тузлари иштирокида қўрсак, катионли полимерланиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:



Бунда ҳосил бўлган катион мономер молекуласи билан бирикиб, занжирни узунлаштиради ва ўзининг мусбат зарядини кейинги бириккан мономер молекуласига узатади:



Бу реакцияда катализаторнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узиледи:



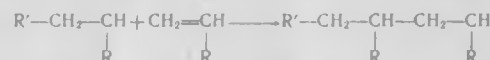
Демак, ионли полимерланиш радикали полимерланишдагидан фарқ қилиб, занжир бирор водород атомининг ажралиши натижасида узиледи.

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, металл-органик бирикмалар юқори валентли металл оксидлари ва электронодонор хоссаларига эга бўлган моддалар ишлатилади.

Катализатор ва мономер молекулалари ўзаро реакцияга киришиб анион комплексини ҳосил қилади:



Бу анион комплекси янги мономер молекулалари билан бирикиб, ўзининг манфий зарядини ана шу мономер молекуласига узатади:

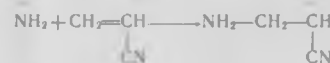


Анионли полимерланиш паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан боради. Баъзи вақтларда реакцияни 50° ва 190°С ораллиғида олиб борилади. Масалан, акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида аммиакли муҳитда полимерланишини қўрсак:

катализатор:



актив марказнинг пайдо бўлиши:



занжирнинг ўсиши:

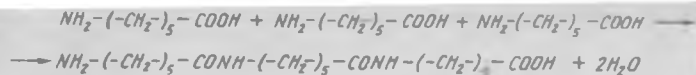


Мономер ва катализаторнинг концентрацияси ортиши билан полимерланиш тезлиги ҳам ортади.

СИНТЕТИК ТОЛАЛАР

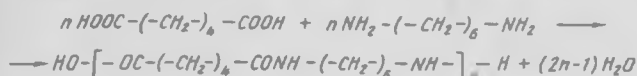
Поликонденсатланиш реакциялари (Полиамид смолалар). Сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва шунга ўхшаш қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан борадиган полимерланиш жараёнлари *поликонденсатланиш* дейилади.

Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалари бор моддалар кириша олади. Агар бир модданинг икки хил функционал группаси ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция *гомополиконденсатланиш* дейилади. Масалан, аминокпропон кислотада полипролактан ҳосил бўлиши реакцияси (капрон тола олиш):



Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган бифункционал группали икки модда катнашса, бу реакция *гетерополиконденсатланиш* дейилади.

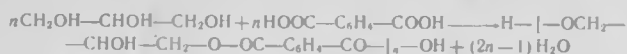
Найлон тола олиш. Бундай реакция учун гексаметилендиамин ва адипин кислотадан олинган полигексаметиленадипинамид мисол бўла олади:



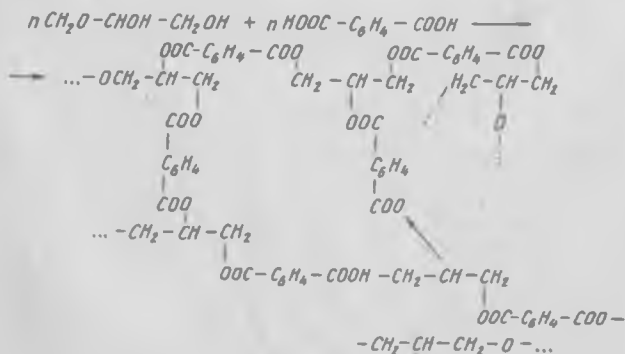
Бифункционал полимерланишда факат чизиксимон полимерлар ҳосил бўлади ва буларни *чизиксимон поликонденсатланиш* дейилади.

Агар мономернинг биттасида уч ва ундан ортиқ функционал группалар бўлса поликонденсатланиш реакцияси сусаяди, тўрсимон ҳамда фазовий тузилишга эга бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади. Бу жараёни *фазовий поликонденсатланиш* деб аталади.

Полиэфир смолалар. Бунга мисол қилиб глицеринни фталъ кислотаси билан полимерланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда аввал глицерин бифункционал группали модда сифатида катнашиб, чизиксимон полимерглифталъ смолалар ҳосил бўлади:

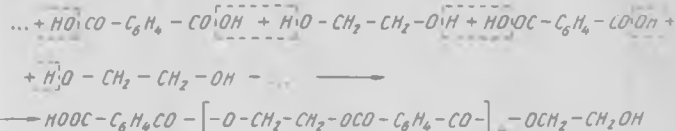


Харорат кўтарилиши билан глицериннинг учинчи функционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тузилишга эга бўлган полимер ҳосил қилади:



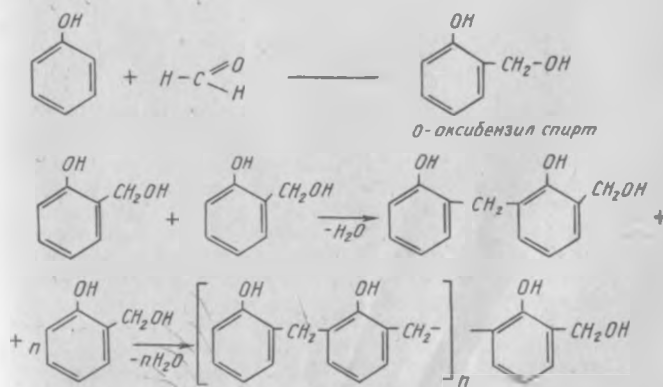
Ҳозирги вақтда юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар, полиэфирлар, фенол-формальдегид, мочевино-формальдегид, меламин-формальдегид пластмассалар, кремний-органик полимерлар)ни синтез қилишда поликонденсатланиш реакцияларидан кенг фойдаланилмоқда.

Лавсан тола олиш. Терефталъ кислотани этиленгликоль билан поликонденсатлаб олинади:

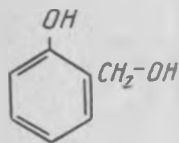
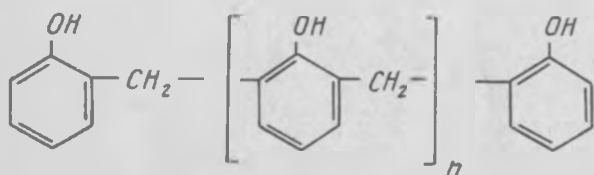


ФАЗОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

Фазовий полимерлар саноатда катта аҳамиятга эга ва кўп ишлаб чиқарилади. Булар жумласига фенол-формальдегид, анилинформальдегид, меламин ёки цианамид тримери билан формальдегид ва глифталъ смолалари хўжаликнинг барча тармоқларида ишлатилади. Бундай полимерларни ҳосил қилувчи икки компонентдан бирида уч ёки тўртта функционал группа бўлади. Масалан, фенол, анилин, глицерин уч функционал группали, мочевино эса тўрт функционал группали моддадир. Бу реакцияга фенол ва формальдегидни поликонденсатланиш реакцияси ёрдамида олиш мумкин (бу реакция кислотали муҳитда боради):



Фенолформальдегид полимерлар бошлангич моддаларнинг нисбий миқдорига қараб, резол ва новолак смолаларга бўлинади. Агар реакцияда формальдегид ортик бўлса, молекула оғирлиги 700—1000 га яқин бўлган резол смоласи олинади. Резол смолалар каттик, шишага ўхшаш бўлиб, 60—90°C да оқувчан ҳолатга ўтади, спирт, ацетон ва бензолда эрийди. Бундай полимерлар, прескукун, елим ва лаклар тайёрлашда ишлатилади. Резол смолалар юкори ҳароратда эримайдиган, бўкмайдиган, яъни фазовий полимерга айланади. Бу полимерни резит дейилади. У 250—280°C да ҳам мустаҳкамлигини йукотмайди ва суюлмайди. Агар поликонденсатланиш реакциясида фенол кўп бўлса, *новолак* деб аталувчи қуйи молекуляр полимерлар ҳосил бўлади:



Новолак смолани резол смоладан фарқи, улардаги барча метил ол группаларнинг реакцияга тула киришишидир. Бундай смолалар қайта киздирилганда фазовий изомер ҳолатига ўтмайди.

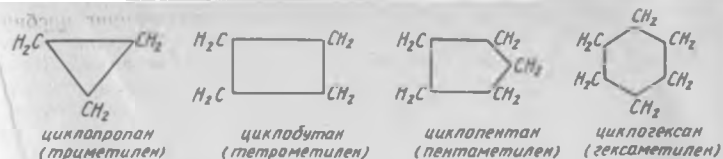
XII Б О Б

АЛИЦИКЛИК УГЛЕВОДОРОДЛАР (ЦИКЛОПАРАФИНЛАР)

Молекуласи фақат углерод атомларидан ташкил топган халкали (цикл) бирикмалардир. Алициклик углеводородлар тўйинган ва тўйинмаган бўлади. Тўйинган алициклик углеводородларнинг ҳоссалари парафинларниқига яқин бўлгани учун улар *циклопарафинлар* (циклоалканлар) деб аталади. Бу углеводородлар бир нечта метилен группаларидан иборат халкаларга эга бўлгани учун *полиметилен углеводородлар* дейилади.

Номенклатураси ва изомерияси. Алициклик бирикмалар Женева номенклатурасига кўра тегишли парафин углеводородларининг номи олдиға, *цикло* сўзи қўшиб айтилади. Масалан, циклопропан, циклобутан, циклопентан ва ҳоказо.

174



Моноциклик бирикмаларнинг таркиби C_nH_{2n} формулага тўғри келади. Бу хил бирикмалар халка таркибидаги метилен группанинг сонига қараб триметилен, тетрометилен ва ҳоказо деб аталади. Шунинг учун ҳам бу углеводородлар σ — боғлар орқали бирикканлиги учун ИЮПАК номенклатурасига кўра *циклоалканлар* дейилади.

Циклик углеводородлар ароматик углеводородларга осон айланади ва аксинча, ароматик углеводородлардан осон циклик углеводородларга айланади. Агар циклда бошқа функционал группалар бўлса:

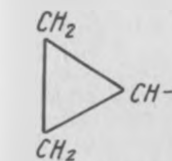


метилциклобутан

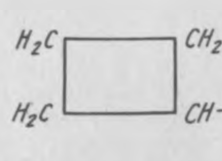


циклопентанол

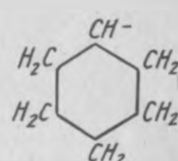
Алициклик углеводородлардан биттадан водород атоми кам бўлган углеводородларга уларнинг радикаллари дейилади ва циклик углеводородлардаги «ан» қўшимчаси урнида «ил» алмаштириб укилади, масалан:



циклопропил

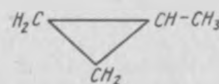


циклобутил

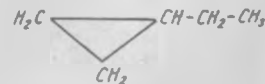


циклогексил

Изомерияси. Циклик углеводородлар гомологларини аташда циклнинг номига шу циклга бириккан радикалнинг номи қўшиб укилади:



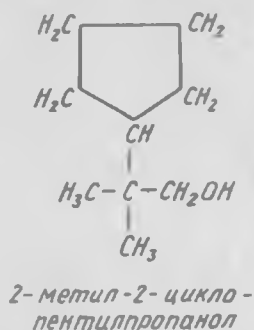
метилциклопропан



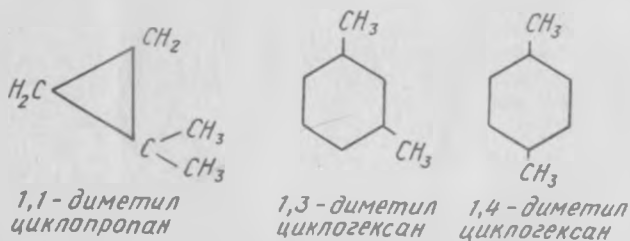
этилциклопропан

175

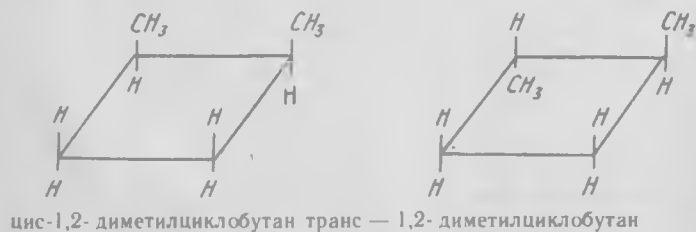
Агар циклниң ён занжири узун ва шу билан бирга цикл ён занжирининг чеккаларида бошка уринбосар мавжуд булса, куйдагича аташ кабул килинган:



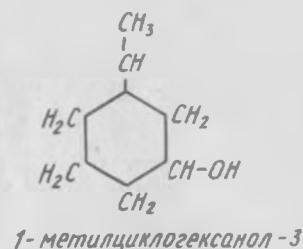
Агар циклдаги биттадан ортик водород радикалга алмашинган булса, у холда радикалларнинг турган жойи ракамлар билан курсатилади.



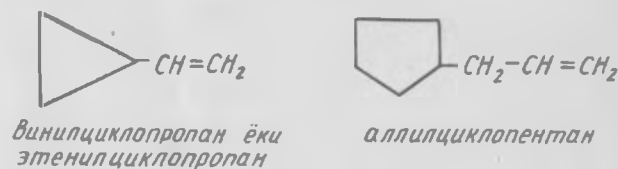
Халкаларда С — С боғи атрофида айланиш булмайди. Шунинг учун турли углерод атомлари билан боғланган хар хил уринбосарлар булган алицикллар цис- ва транс-изомерлар холида булади. Масалан,



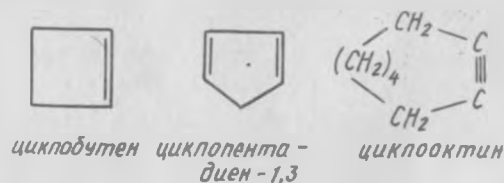
Агар халкада бир неча уринбосарлар булса, унда Женева номенклатурасига кўра, халка билан боғланган уринбосарлар атомларининг қайси бири энг кичик атом огирликка эга булса, халканинг шу атом билан боғланган учлари «1» деб кабул килинади. Масалан:



Туйинмаган циклик бирикмаларнинг номенклатураси. Бундай бирикмаларда туйинмаган боғ ён занжирда ёки циклниң ўзида булиши мумкин. Туйинмаган боғ ён занжирда булса, бундай бирикмалар цикликалканлар каби номланади:

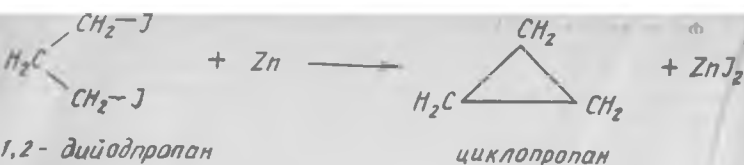


Туйинмаган боғ циклда булса, бу бирикмалар умуман цикленлар дейилади ва куйдагича аталади:

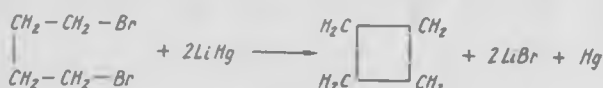


Олиниш усуллари. Алициклик бирикмалар асосан нефть маҳсулотларидан олинади. Циклопарафинлар сунъий усуллар билан ҳам олинади.

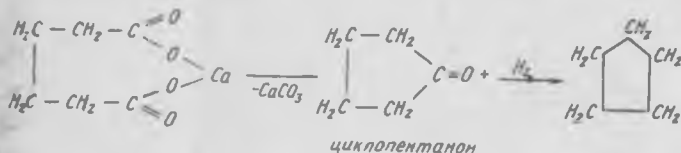
1. Дигалогенли ҳосилаларнинг натрий ёки рух иштирокида уч, тўрт, беш ва олти аъзоли циклари ҳосил килинади:



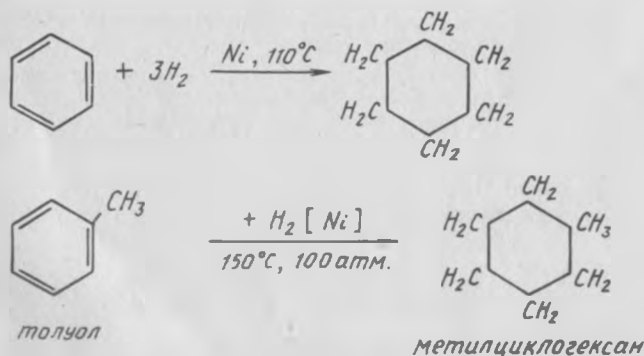
Циклобутан олиш учун 1,4-дибромбутанга литий амалгамаси таъсир эттириш билан (Коннор ва Уилсон) олинади:



2. Беш ва олти аъзоли алицикллар икки негизли карбон кислоталарнинг кальцийли ва барийли тузларини курук ҳайдалганда, олдин кетон ҳосил бўлади ва у водород билан қайтарилганда циклик углеводородга айланади:



3. Бензол ва унинг гомологлари каталитизатор иштирокида каталитик гидрогенлаб олинади:



Физик хоссалари. Циклик углеводородлар физикавий хусусияти жиҳатидан алифатик катори углеводородларига ухшайди. Қуйи циклдан юқори циклга ўтган сари уларнинг қайнаш ҳарорати, синдириш, қўрсаткичи ва солиштира оғирлиги ортиб боради. Умуман циклик бирикмаларнинг қайнаш ҳарорати ва зичлиги уларга тўғри келадиган алифатик углеводородларнинг қайнаш ҳарорати (10—20°C) ҳамда зичлигидан 20 % юқори бўлади.

Кимёвий хоссалари. Циклопарафинлар кимёвий хоссалари жиҳатидан худди тўйинган алканларнинг хоссаларига ўхшашдир.

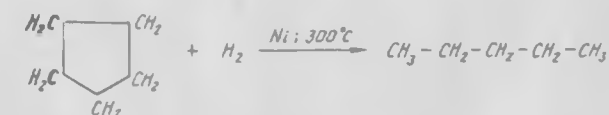
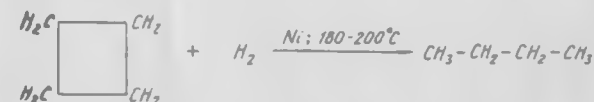
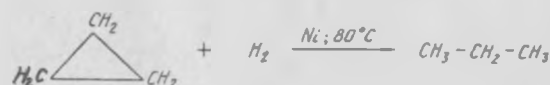
Циклопарафинлардан фақат циклопропан ва циклобутанни кимёвий хоссалари тўйинмаган углеводородларнинг хоссасини эслатади.

1. Водороднинг таъсири:

Циклоалканларда уч аъзоли цикллар энг бекарор, беш ва олти аъзолилари эса энг барқарордир.

Шунинг учун циклопропан ва циклобутанга водороднинг таъсири этилен углеводородларига таъсирини эслатади.

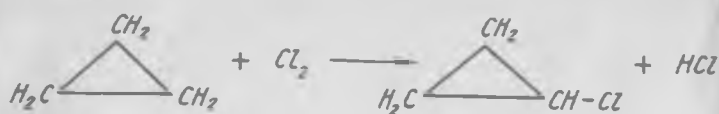
Масалан: Циклопропанга каталитизатор иштирокида (80°C да), циклобутан (180—200°C да), циклопентан (300°C да) гидрогенланади:



2. Циклоалканларга галогеннинг бирикishi ва циклининг катта-кичиклигига қараб реакция ҳар хил боради:

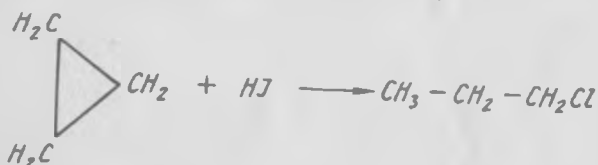


Шунингдек хлор билан алмашилиш реакцияси ҳам кетиши мумкин:

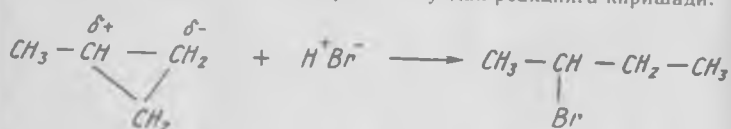


3. Галогенид кислоталарининг таъсири.

Циклопропан галогенли кислоталардан водород йодид таъсирида халканинг ўзилиши ҳисобига J ни бириктира олади:



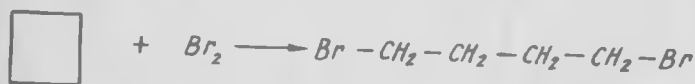
Циклопропаннинг гомологлари ҳам шундай реакцияга киришади:



Юқори ҳароратда тўйинмаган углеводородга айланади.



Циклобутан барқарор бўлгани учун, юқори ҳароратда реакцияга киришади:

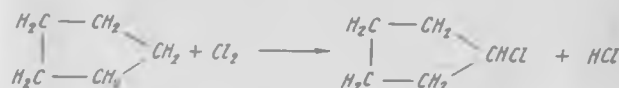


Юқори ҳароратда 2 молекула этилен ҳосил қилади:

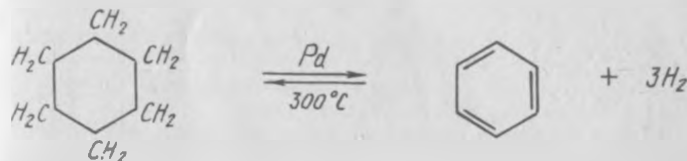


Циклопентан ва юқори циклоалканлар водород галогенларини бириктирмайди.

Бунда галоген таъсирида цикл очилмайди, балки циклдаги водород атоми галогидга алмашинади:



Циклогексан юқори ҳароратда катализатор иштирокида дегидрогенланганда, унинг ҳалқаси ўзилмайди, балки водород чиқиб кетади ва халқа бензолга айланади:



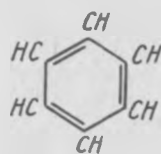
XIII Б О Б

АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Ароматик углеводородлар хушбўй хидли моддалар бўлгани сабабли ароматик бирикмалар деб юритилади. Аслида уларни бундай ном билан аташ нотўғри, чунки баъзи ароматик бирикмалар қўлланса хидли, баъзилари эса хидсиз моддалардир. Ҳозирги вақтда ароматик бирикмалар деб — бензол ва бензол табиатига эга бўлган карбоциклик бирикмаларга айтилади. Ароматик углеводородларнинг умумий формуласи C_6H_6 . Бензол ароматик бирикмаларнинг биринчи вакили бўлиб, эмпирик формуласи C_6H_6 . Бензол бирикмаларидан бензол кислота, фенол, анилин, салицил кислоталар маълум бўлиб, бу моддалар таркибида бир хил радикал C_6H_5 — фенил радикали бор деб қаралади.

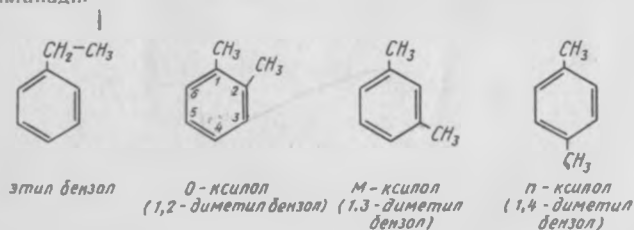
Бензолни биринчи марта 1825 йили Фарадей кокс газидан ажратиб олган. 1834 йилда эса бензолнинг таркибини Митчерлих ўрганди. 1845 йилда Гофман тошқўмир смоласидан бензол олган. Бензол молекуласи 6 «C» ва 6 «H» дан иборат бўлиб, углерод атоми водород каби тенг қийматлидир. Бензол молекуласи формуласига кўра у жуда тўйинмаган бирикмага ухшашлигига қарамай, оддий шаронгта тўйинмаган углеводородларга хос бирикмиш реакциясига киришмайди: галогенларни бириктирмайди, калий перманганат

эритмасини рангсизлантормайди. Бензол учун кўпроқ тўйинган углеводородларга хос булган ўрин олиш реакциялари характерлидир. Бензолдаги қайси водород атоми ўринбосарга алмаштирилишдан қатъи назар бир хил моноалмашинган изомер ҳосил бўлади, яъни бензолдаги олтита водород атомлари тенг қийматлидир. Бензолнинг бу хоссалари унинг циклик тузилишга эга эканлигини кўрсатади. 1865 йилда Август Кекуле бензолнинг қуйидаги тузилиш формуласини таклиф қилади:

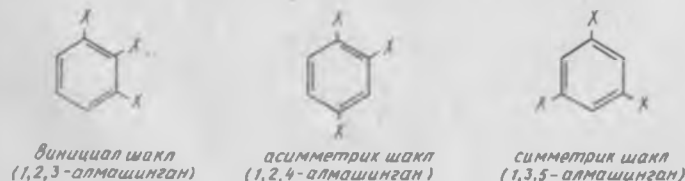


Бензол ҳосилаларининг изомерияси. Бензол молекуласидаги ҳамма водородлар бир хил, шунинг учун улардан қайси бири бирор функционал гурпуага алмаштирилишдан қатъи назар барибир бир хил модда ҳосил бўлаверади.

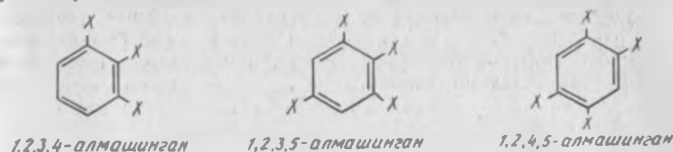
1. Агар бензолнинг иккита водороди ўринбосарларга алмаштилса, олинган ҳосиланинг уч хил — орта, мета ва пара-изомерлари ҳосил бўлади ва буларни *о*, *м* ва *п* лар деб белгиланади:



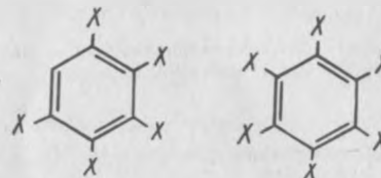
2. Агар бензолга учта бир хил ўринбосар водородларга алмаштилса бундай ҳосилаларнинг уч хил: винициал (*в*), асимметрик (*а*) ва симметрик (*с*) изомерлари бўлади:



3. Агар тўртта бир хил ўринбосар водородларга алмаштилган бўлса, бундай ҳосиланинг ҳам учта изомери бўлади:

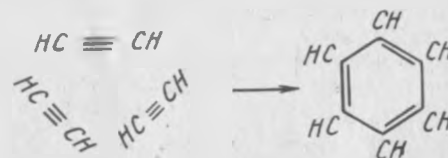


4. Агар бешта ва олтита водород бир хил ўринбосарларга алмаштилса, бундай ҳосилаларнинг изомери бўлмайди:



БЕНЗОЛ ВА УНИНГ ГОМОЛОГАРИНИ ОЛИШ

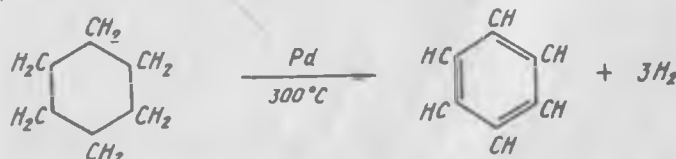
1. Ацетиленни 650°C да активланган кўмир устидан ўтказилса, полимерланиш жараёнида бензол ҳосил бўлади (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



2. Ароматик кислота тузларини синтез қилиб олинади. Бунда курук тузга натрий ишқорисидан солиб қиздириб олинади:



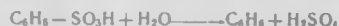
Гидроароматик бирикмалар Pd, Pt катализаторлигида 300°C ароматик бирикмалар олинади:



4. Диазобиркиmalarни спиртлар билан кайтариб олинади:



5. Бензолсульфокислотага сув қўшиб минерал кислоталар иштирокида киздириб олинади:



6. Фенолларни рух кукуни иштирокида киздириб олинади:



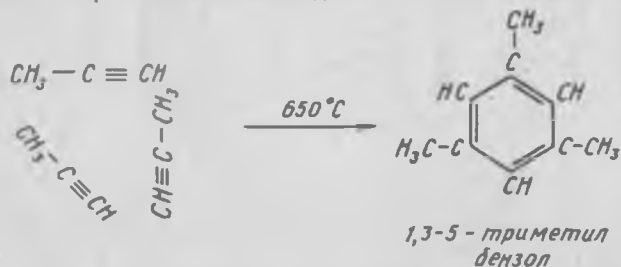
7. Бензолнинг галогенли бирикmalари натрий металининг спиртдаги эритмаси билан кайтариб олинади:



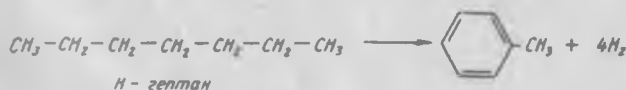
Алифатик углеводородларни дегидрогенлаб олинади:



1. Бензол гомологлариham худди шу усулда олиш мумкин. Ацетилен гомологларида метилацетилен (1-пропин) конденсатланиб 1, 3, 5-триметилбензол олинади:



2. Тўйинган ва тўйинмаган углеводородларни дегидроцикллаб бензол ва бензол гомологлариham олиш мумкин:



3. Ариалифатик кетонларни амальгамаланган рух ва хлорид кислота иштирокида кайтариб олинади:



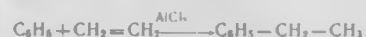
4. Вюрц — Фиттинг реакциясидан фойдаланиб, галоген алкил ва галогенланган бензол аралашмасига натрий таъсир эттириб бензолнинг гомологлариham олиш мумкин:



5. Фридель-Крафтс реакциясидан фойдаланиб олиш, факат ароматик углеводородларнинг гомологик каторига хосдир:



6.



Физик хоссалари. Қуйи молекулали ароматик углеводородлар одатда суюқ ва баъзан каттик ҳолда бўлиб, ўзига хос ўткир хидли моддалардир. Уларнинг зичлиги ва нур синдириш кўрсаткичи алифатик ҳолида циклик углеводородларникидан анча юқори бўлади.

Ароматик углеводородлар сувда деярли эримайди, спирт, кетон ва эфирда эрийди. Булар ўзида турли пластмасса ва резиналарни эритади. Шунинг учун улардан эритувчи сифатида ҳам фойдаланилади.

Баъзи бир ароматик углеводородларнинг физик хоссалари 9-жадвалда келтирилган:

9-жадвал

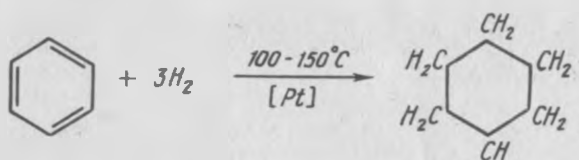
Баъзи ароматик углеводородларнинг физик хоссалари

Углеводородлар номи	Формуласи	Суюқланиш ҳарорати, °C	Қайнаш ҳарорати, °C	Силиш-тирма оғирлиги
Бензол	C_6H_6	5	80	0,8791
Толуол	$C_6H_5-CH_3$	-95	111	0,8670
o-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	0,8802
p-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0,8610
m-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-48	139	0,8642
Нафталин	$C_{10}H_8$	80	218	—
Антроцен	$C_{14}H_{10}$	217	354	—
Фенантрин	$C_{14}H_{10}$	101	340	—

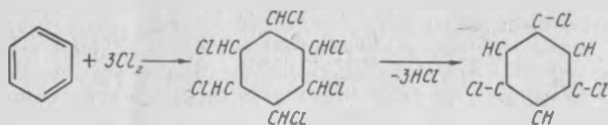
Кимёвий хоссалари. Ароматик углеводородлар бириктириб олиш реакциясидан кўра алмашилиш реакциясига осон киришади. Ундан ташқари бензол ҳалқаси анча барқарордир. Ароматик углеводородларнинг бундай ўзига хос хусусиятлари «ароматик характер» дейилади.

а) Бириктириб олиш реакциялари.

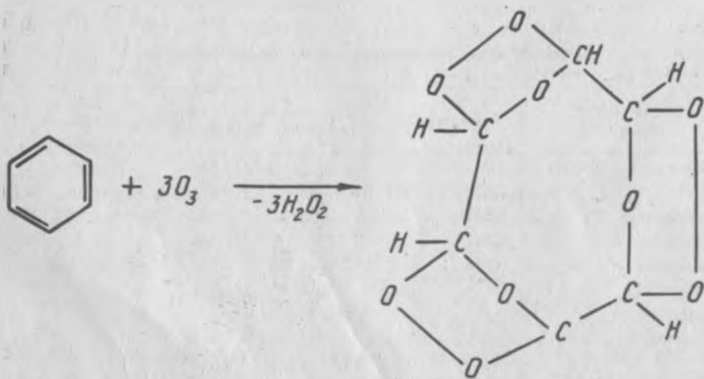
Ароматик углеводородлар (Ni, Pt, Pd) катализаторлигида ёки юқори ҳароратда водородни бириктириб олиб, циклогексани ҳосил қилади:



б) Қуёш нури ва ультрагунафша нур таъсирида бензол хлор ва бромни бириктириб олиб, гексагалогенидни ҳосил қилади:

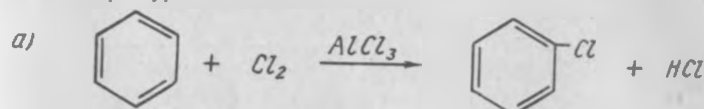


в) Бензол тўйинмаган углеводородларга ухшаб озон билан реакцияга киришиб, портловчи модда — триозонидни ҳосил қилади:

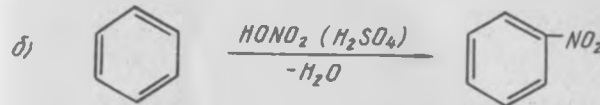


II. Алмашилиш реакциялари

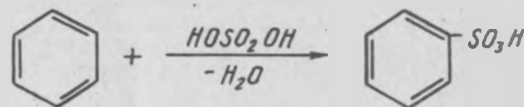
а) Бензолга катализаторлар иштирокида галогенлар таъсир эттирилса, бензол ҳалқасидаги водород атомлари бирин-кетин галогенларга ўрин алмашинади:



б) Бензолга нитроловчи аралашма (нитрат ва сульфат кислота) аралашмаси таъсир эттирилганда водород атоми нитро гурппага ўрин алмашинади:

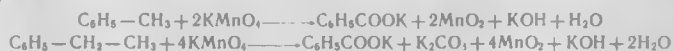


в) Бензолга концентранган сульфат кислота таъсир эттирилса, водород атомлари сульфогурппага ўрин алмашинади:

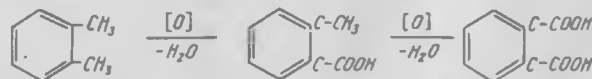


III. Оксидланиш реакциялари

Бензол оксидловчилар ва суюлтирилган кислоталарга чидамли, яъни бензол парафин углеводородларига нисбатан анча кийин оксидланади. Кучли оксидловчилар таъсирида бензол гомологлари ҳалқаси ўзгармайди, фақатгина ён занжирлар, яъни алкил группалар оксидланади. Бунда фақат бензол кислота ҳосил бўлади:



Агар иккита радикали бор бензол гомологи оксидланса, икки асосли кислота (о, м- ва п-фталъ кислота) ҳосил бўлади:

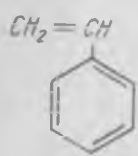


Айрим вакиллари. Бензол — учувчан, рангсиз, ўзига хос ҳидли суюқлик, +5,4°C да суюқланади, 80,1°C да қайнайди.

Толуол (метил бензол) — 93°C да суюкланади, 110,63°C да кайнайди. Бундан тринитротолуол, анилин буюғи, бензой альдегид, бензил хлорид олишда ва парфюмерия саноатида ишлатилади.

Ксилоллар 138° — 142°C да кайнайди, у эритувчи моддалар ва мотор ёкилгисига кушиб ишлатилади, бундан ташкари ксилоллардан лавсан, терилен толалар ишлаб чикаришда ҳам фойдаланилади.

Этилбензол. Бу стирол мономерларини олишда энг мухим хомашё хисобланади. Этилбензол 136,1°C да кайнайдиган суюклик.



Стирол — ён занжирида кушбоғ бор ароматик углеводород. Стирол 146°C да кайнайди, ундан пластмасса олинади. Полистирол пластмассаси электр токини ўтказмайди, сув юкмайдиган модда. Унинг бу хусусиятидан фойдаланиб, ундан хар хил изоляторлар тайёрланади. Бутадиен билан стиролни сополимерлаб бутадиенстирол каучуги олинади ва ундан резиналар, балонлар тайёрланади.

Бензол ядросининг ориентация коидаси. Бу коидага кўра бензол халкасида биринчи тур уринбосар мавжуд бўлганида, иккинчи уринбосарларни қайси водородга алмашилиши биринчи тур уринбосарларнинг табиатига боғлиқ бўлади.

Бензол халкасига иккинчи тур уринбосарларни *орта*- ва *пара*-халатдаги водородга алмаштирувчи уринбосарлар группаси «биринчи тур уринбосарлар», деб аталади.

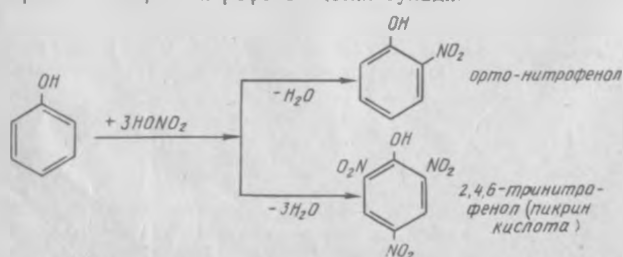
Бензолдаги уринбосарни *мето*-халатдаги водородга алмаштирувчи уринбосарлар группаси «иккинчи тур уринбосарлар», деб аталади.

Биринчи тур уринбосарларга электронларни осон берувчи (электродонор) атомлар группаси — OH, NH₂, NHR, NR₂, SH, CH₃, SR, OR, OCOR, NHCOR, —N=N—, CH₃, CH₂R, CR₃, Cl, ва бошқалар кирази.

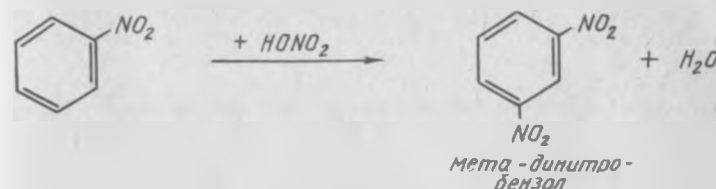
Иккинчи тур уринбосарларга эса бензол ядросидаги электронларни тортувчи (электрон-акцептор) атомлар группаси; COOH, COOR, COR, CO, SO₃H, NO₂, CCl₃, CN, NH₄⁺, Br, J, F ва бошқалар кирази.

Масалан

1. Фенолга нитрат кислота таъсир эттирилганда, *орто*-нитрофенол ва *пара*- нитрофенол хосил бўлади.



2. Нитробензолга нитрат кислота таъсир эттирилганда, *мета*-динитробензол хосил бўлади:

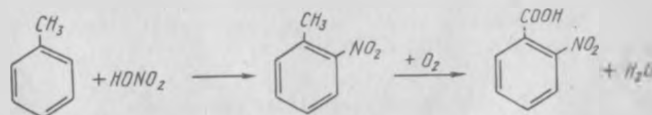


Агар бензол халкасида бир нечта уринбосарлар бўлса, алмашинадиган уринбосарларнинг урни дастлабки уринбосарларнинг табиатига боғлиқ бўлади. Бунда йуналтириш хусусияти кучлироқ бўлган уринбосар кейинги уринбосарни муайян ўрнига йуналтиради. Йуналтириш (ориентация) хусусиятига қараб асосий уринбосарларни қуйидаги каторга жойлаштириш мумкин:



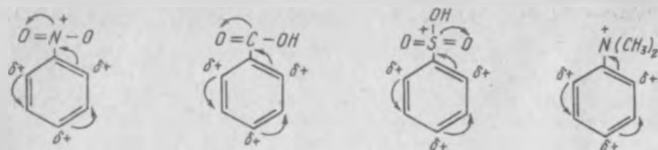
Ориентация коидаси конун характерига эга эмас, реакция вақтида ҳамма изомерлар ҳам озми-кўпми хосил бўлиши мумкин. Факат коидага биноан хосил бўладиган изомерларнинг миқдори бошқа изомерларнинг миқдорига қараганда кўпроқ бўлади.

Бензой кислота нитроланганида ориентация коидасига биноан *мето*-нитробензой кислота хосил бўлиши керак эди. *Орто*-нитробензой кислотани синтез қилиш учун, аввал толоул нитроланади, бунда CH₃ биринчи тур уринбосар бўлгани сабабли, *орто*-нитротолуол хосил бўлади, кейин бу модда кучли оксидловчи таъсирида *орто*- нитробензой кислотата айланади:



Биринчи ва иккинчи тур уринбосарлар иккинчи уринбосарларнинг турли ҳолатга йуналтиришига сабаб улар бензолнинг электронлар зичлигини ўзгартира олишидир. Биринчи тур уринбосарлар, масалан, OH ва —NH₂ бензол халкасида турганида, юкорида кўриб ўтганимиздек, *орта*- ва *пара*- ҳолатларда электрон зичлиги ортади.

Иккинчи тур уринбосарлар эса ядрога, айниқса *орто*- ва *пара*-халатларда электрон зичлигини камайтиради (бензол халкасидаги) электрон зичлиги камроқ бўлса углерод атомлари δ⁺ белги билан кўрсатилади):



Демак бензол халкасида иккинчи тур ўринбосарлар бор бўлса, орто- ва пара- ҳолатларга караганда мета- ҳолатда электрон зичлиги кўпроқ бўлади.

Агар янги ўринбосарларнинг бензол халкасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил қилувчи атоми мусбат зарядли бўлса, унда бу ўринбосарлар электрон зичлиги ортиқроқ бўлган углеродга боради. Аксинча, янги ўринбосарларнинг бензол халкасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил қилувчи атоми манфий зарядли бўлса, у ҳолда бу ўринбосар электрон зичлиги камроқ бўлган углеродга боради. $-S^+O_3$, $-N^+O_2$, $-C^+I$ группаларининг бензол халкасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил қилувчи атомлари мусбат зарядли бўлади ва у хил реагентлар электрофил ёки электроноакцептор реагентлар дейилади. Шунинг учун молекуласида биринчи тур ўринбосарлар бор бўлган бензол ҳосилалари сульфоланганда нитроланганда, хлорланганда электрофил реагентлар орто- ва пара- ҳолатлардаги углерод билан реакцияга киришади, иккинчи тур ўринбосарлар бор бензол ҳосилаларида эса мета- ҳолатдаги углеродлар билан боғ ҳосил қилади.

Нуклеофил реагентлар, яъни манфий зарядли реагентлар (масалан, гидроксил иони) молекуласида биринчи тур ўринбосарлари бор бензол ядроси билан реакцияга киришганда мета- ҳолатдаги углерод билан боғ ҳосил қилиши керак, чунки бу ҳолатда электрон зичлиги кам, иккинчи тур ўринбосари бўлган бензол ядроси билан реакцияга киришганда эса орто- ва пара- ҳолатларда углерод билан боғ ҳосил қилиши керак, чунки бу ҳолатларда электрон зичлиги кам. Ҳақиқатда нитробензол уювчи калий билан реакцияга киришиб, орто- нитрофенолят ҳосил қилади, фенол эса мета- ҳосила — резорцинни ҳосил қилади.

КўП ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Молекулалари икки ва ундан ортиқ бензол халкасидан ташкил топган бирикмалар кўп ҳалқали ароматик бирикмалар дейилади. Булар икки группага бўлинади:

1. Бензол халқалари бир-бири билан бевосита ёки углерод атомлари орқали боғланган ароматик бирикмалар.

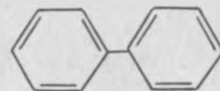
Буларни конденсирланмаган бензол халкасидан ташкил топган бирикмалар деб қаралади.

2. Бензол халқалари бир-бири билан ёпишган, яъни конденсирланган ҳалқали бирикмалар бўладилар.

КОНДЕНСИРЛАНМАГАН БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИДАН ТАШКИЛ ТОПГАН БИРИКМАЛАР

Буларга дифенил, дифенилметан, трифенилметан ва бошқалар мисол бўлаолади.

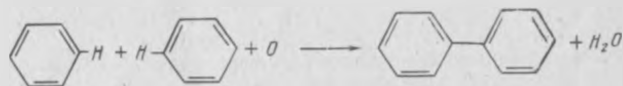
1. Дифенил группаси. Бу группада иккита фенил радикали узаро бевосита бириккан бўлади.



Дифенил 70°C да суюкланиб 254°C да қайнайдиган, спирт ва эфирда эрийдиган рангсиз кристалл модда, кимёвий хусусияти жиҳатидан бензолга ўхшашдир. Саноатда икки молекула бензолни пиролизга учратиб олинади:



Шунингдек ароматик бирикмаларни оксидлаб олинади. Масалан, бензол персульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ таъсирида оксидланганда дифенил ҳосил бўлади:



Жумладан, Вюрц — Фиттинг реакцияси орқали ҳам олиш мумкин:

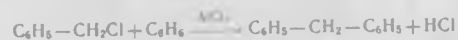
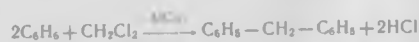


лаборатория шароитида бензолнинг галондли ҳосилаларига натрий ёки мис таъсир эттириб олинади:

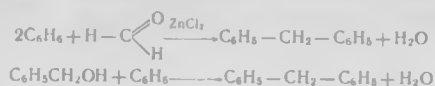


Дифенил термик барқарор модда бўлгани учун саноатда иссиқлик узатувчи модда сифатида ишлатилади.

II. Дифенилметан группаси. 1. Фридель — Крафтс реакцияси орқали олинади:



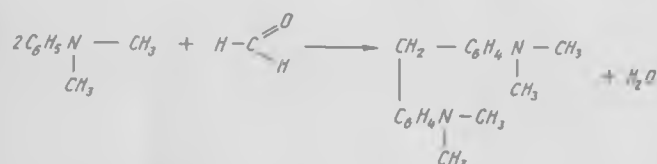
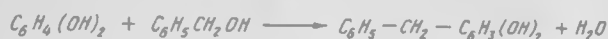
2. Ароматик углеводородларга (сульфат кислота ва рух хлорид иштирокида) альдегидлар таъсир эттириб олинади:



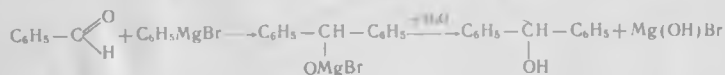
Дифенилметан 26°C да суюкланувчи, апельсинга хос хид келадиган модда, спирт ва эфирда эрийди.

Дифенилметаннинг гомологари ҳам худди шу усуллар билан олиниши мумкин.

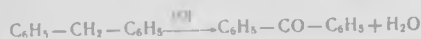
Ароматик углеводородлар урнига феноллар ёки ароматик учламчи аминлар олинса, конденсатланиш реакцияси боради:



3. Ароматик альдегидларга ароматик металлоорганик бирикмалар таъсир эттириш билан ҳам олинади:



Дифенилметан молекуласидаги метилен группасининг водород атоми анча кузгалувчан бўлади, шунинг учун ҳам реакцияга осон киришади. Дифенилметан оксидланиб, метилен группа карбонил группага айланиб кетон — бензофенон ҳосил бўлади:



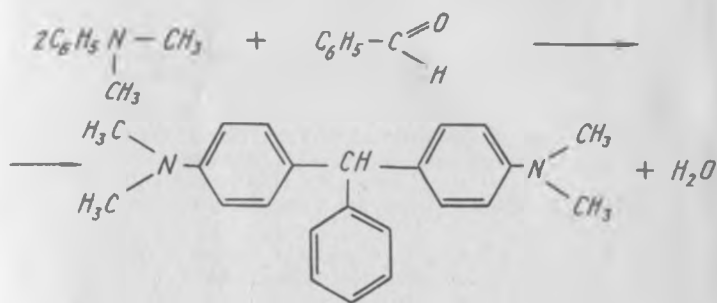
Бензофенон 48°C да суюкланиб, 306,1°C да қайнайдиган кристалл модда.

Дифенилметан бром билан дифенилбромметан $C_6H_5-CH(Br)-C_6H_5$ ни,

бундаги галоген «ОН» группасига алмаштирилса дифенилкарбинол $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$ (бензгидрол) ҳосил бўлади. Бензгидрол 69°C да

суюкланади, 289,5°C да қайнайди.

III. Трифенилметан группаси. Трифенилметан ва унинг ҳосилаларини Фридель — Крафтс реакцияси буйича, ароматик альдегидлар, феноллар ва учламчи ароматик аминлар билан конденсатлаб ва ароматик кетонларга магнийорганик бирикмалар таъсир эттириб олинади:



N,N'-тетраметил - *p,p'*-диамин трифенилметан

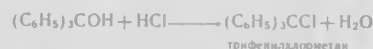
Трифенилметан 92,5°C да суюкланади, 359,2°C да қайнайди, рангсиз кристалл, спирт ва эфирда эрийди.

Трифенилметаннинг метин группасидаги водород атоми жуда кузгалувчан бўлгани сабабли, трифенилметан оксидланганда трифенилкарбинол ҳосил бўлади, бундан ташқари металга ва галогенларга осон алмашинади.

Гриньяр реакциясидан фойдаланиб, трифенилкарбинол олиш мумкин.



Трифенилкарбинол $(C_6H_5)_3COH$ 162,5°C да суюкланадиган рангсиз кристалл модда. Ундаги гидроксил группа ўз ўрнини галогенларга алмаштиради:



Трифенилхлорметан 113°C да суюкланувчи рангсиз кристалл модда.

Трифенилкарбинол ва унинг ҳосилалари асос хоссасига эга, улар концентрланган сульфат кислотада эритилганида сарик рангли эритма ҳосил қилади:



Бу эритмага сув қўшилса, рангли туз парчаланиб рангсиз трифенил карбинол чўкмага тушади. Эритмани рангли бўлишига сабаб эритмада $(C_6H_5)_3C^+$ ионининг бўлишидир.

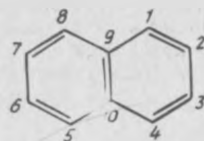
Трифенилметан, трифенилкарбинол ва трифенилхлорметанларнинг бир-бирига осон айланишидан трифенилметан бўёқларни олишда фойдаланилади.

КОНДЕНСИРЛАНГАН (ТУТАШ) БЕНЗОЛ ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

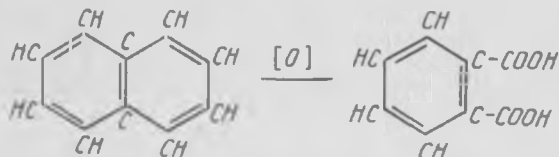
1. Нафталин — $C_{10}H_8$

Конденсирланган ядролари бензол ҳалқасидан ташкил топган углеводородларнинг энг одий вакили нафталиндир.

Нафталиннинг тузилиши. Нафталиннинг тузилиши-ни А. А. Воскресенский, Эрленмейер куйидагича ифодалаган:



Нафталин оксидланганда бензол ҳосиласи — фталь кислота ҳосил бўлади. Демак шу билан, нафталин молекуласида битта бензол ҳалқасининг борлиги исботланади:



Нафталин нитрат кислота билан нитронафталин ҳосил қилади. Буни оксидланганда 3-нитрофталь кислота ҳосил бўлади:

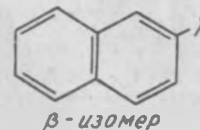
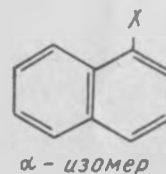


Бу реакция оркали нитрогруппа тутган ҳалқа бу бензол ҳалқаси эканлиги исботланади.

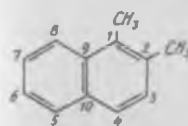
Юқоридаги реакциялардан маълумки, нафталин молекуласида иккита бензол ҳалқаси бор, улар туташдир.

Нафталин молекуласидаги 1, 4, 5 ва 8-ҳолатлар α -2, 3, 6 ва 7-ҳолатлар эса β ҳарфи билан белгиланади.

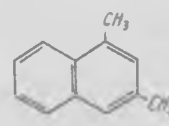
Демак, нафталин молекуласидаги 8 та водород атоми бир хил қийматга эга эмас. 1, 5, 4, 8-ҳолатлардаги водород атомлари бир хил ва 2, 3, 6, 7-ҳолатлар ҳам бир хил, аммо булар 9 ва 10-ҳолатдагига нисбатан ҳар хил ораликда туради. Шунинг учун α ва β атомларга бўлинади:



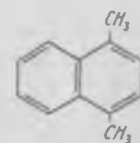
Иккита бир хил уринбосарлари бор нафталин ҳосилаларининг 10 хил изомери, иккита ҳар хил уринбосари борларининг эса 14 хил изомери бўлади. Уринбосарлар сони ортиб бориши билан изомерлар сони ҳам кўпайиб боради. Диалмашган изомерлар сони 10 та:



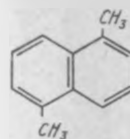
1,2 - диметил-нафталин



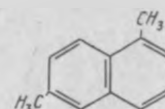
1,3 - диметил-нафталин



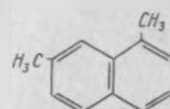
1,4 - диметил-нафталин



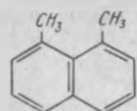
1,5 - диметил-нафталин



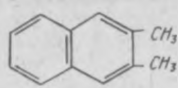
1,6 - диметил-нафталин



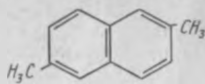
1,7 - диметил-нафталин



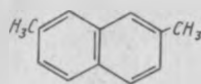
1,8 - диметил-
нафталин



2,3 - диметил-
нафталин



2,6 - диметил-
нафталин

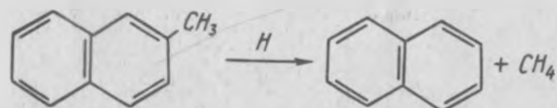


2,7 - диметил-
нафталин

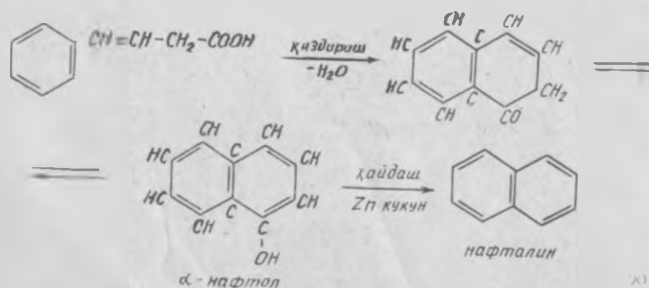
Нафталин ва унинг ҳосилалари бензолга ўхшаш ароматик хусусиятга эга, булар тўйинмаган бирикма бўлишига қарамай, тўйинган бирикмаларга ўхшаб реакцияга киришади, яъни алмаши- ниш реакциясига осон киришади. Нафталин бензолга нисбатан осон оксидланади ва қайтарилади.

Олиниш усуллари. Нафталин асосан тошқумир смоласидан ва қисман нефтдан олинади.

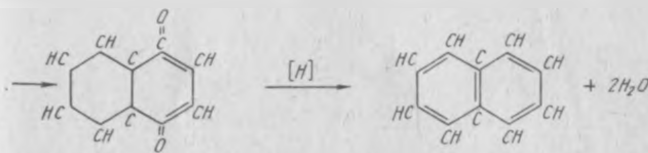
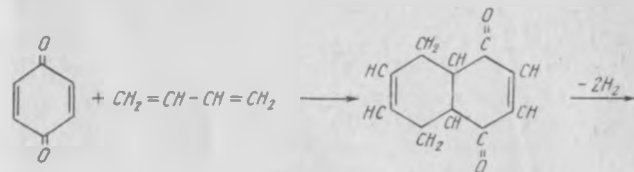
1. Нефт катализтик крекингланганидан кейин қоладиган қолдиқда метилнафталинлар бўлади. Метилнафталинлар металл катализа- торлигида водород билан дезалкилланади:



2. Фенилизокротон кислота киздирилиб, α -нафтол ҳосил қилина- ди ва у рух билан қайтариб нафталин олинади:



3. Хинон ва дивинилнинг конденсатланиши натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотни дегидрогенлаш ва қайтариш йули билан нафталин олинади:



4. Бензол буги билан ацетилен аралашмаси чуғланган най орқали ўтказилади:

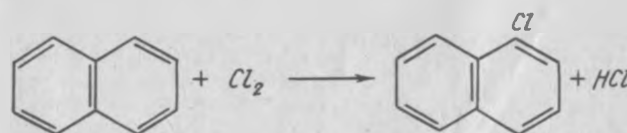


Физик хоссаси. Нафталин ялтирок кристалл модда бўлиб, 80°C да суюқланади, 218°C да қайнайди, учувчан, ўзига хос хиди бор, сувда эрийди, эфир ва бензолда эрийди.

Кимёвий хоссалари. Нафталин урин олиш ва бирикмиш реакцияларига осон киришади.

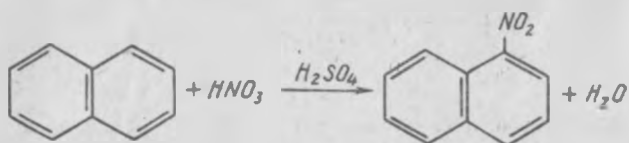
1. Урин олиш реакциялари.

а) Нафталин галогенлар билан α -изомери ҳолатидаги водород атоми урин алмашади (қисман 4—5% β -изомери ҳам ҳосил бўлади).

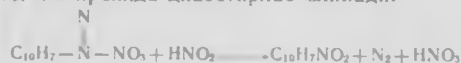


Галогенлар таъсир эттирилаверса моногалоген нафталинлар ҳосил бўлади.

б) *Нитролаш реакцияси.* Нафталин нитрат кислотаси билан α -нитронафталин ва қисман 5 % гача β -изомери ҳосил бўлади».

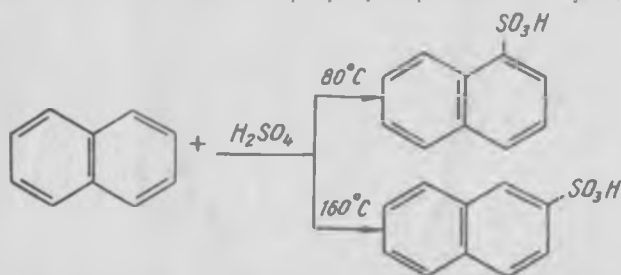


β -нитронафталин нафтаминларни нитрат кислота ёрдамида мис (I)-оксид иштирокида диазотирлаб олинади:



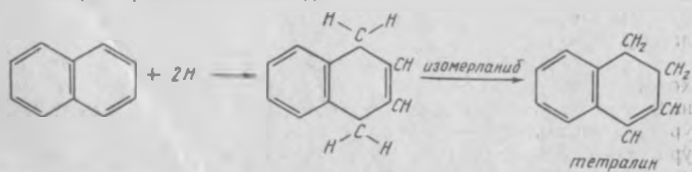
α ва β -нитронафталинлар сариқ рангдаги кристалл моддалардир.

в) Нафталинни сульфолаш реакцияси. Реакция қандай ҳароратда олиб борилишига қараб, ҳар хил изомерлар ҳосил бўлади: 80°C да α ва 160°C да β -сульфонафталин ҳосил бўлади:

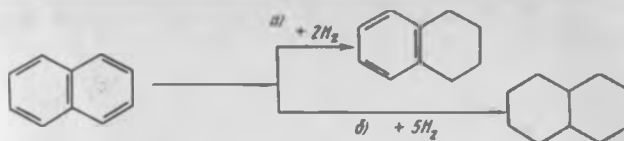


Сульфолаш реакцияси давом эттирилаверса, 2, 6-2, 7-дисульфо-кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

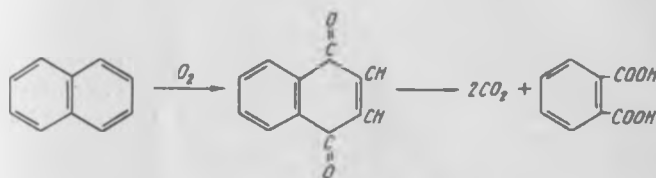
III. *Бириктириб олиш реакцияси.* Нафталин бензолга нисбатан осонроқ водород билан гидридланади. Амил спиртига натрий метали қушилганида ҳосил бўладиган водород билан нафталин гидридланса 1, 4-дегидронафталин ҳосил бўлади ва у изомерланиб 1, 2-дигидронафталинга айланади:



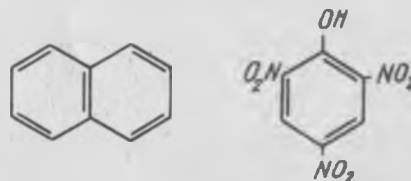
нафталин катализатор иштирокида а) [2H₂] гидридланса тетралин б) [5H₂] да декалин ҳосил бўлади:



III. *Нафталиннинг оксидланиши.* Нафталин секин оксидланганда 1, 4 — нафтахинон, шиддатли оксидланганда эса фталъ кислота ҳосил бўлади:



IV. *Комплекс ҳосил бўлиш реакцияси.* Нафталин полинитробензоллар, масалан, пикрин кислота таъсирида яхши кристалланувчи комплекс ҳосил қилади:

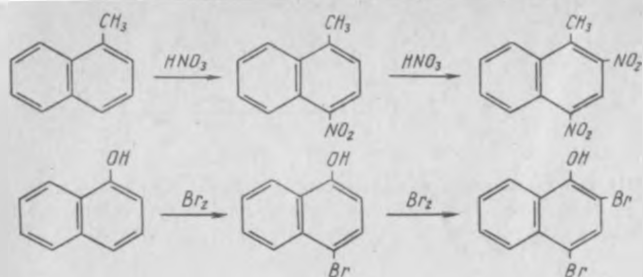


Нафталиннинг ҳосилалари. Нафталин ядросининг йўналтириш хусусияти, нафталин молекуласида иккита бензол ядроси борлигига ва боғлар узунлигининг ҳар хиллигига боғлиқ.

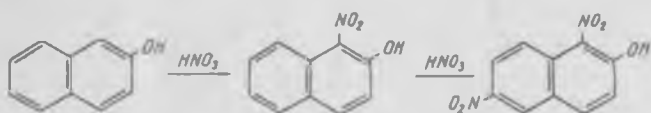
Янги ўринбосарларнинг қайси углеродга бирикишлари қуйидагиларга боғлиқ:

Бор ўринбосарларнинг йўналтирувчи таъсири: α ва β — ҳолатларнинг реакцияга мойиллигининг ҳар хиллиги. а) Агар нафталин ҳалқасида биринчи тур ўринбосарлар бўлса, электрофил ўрин олишда янги ўринбосар шу ҳалқага келиб жойлашади, агар ўринбосар α -(I-) ҳолатда бўлса, янги ўринбосар п-(4-) ҳолатга жойлашади.

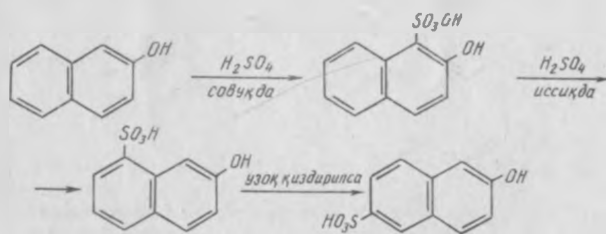
Бунда янги ўринбосарларнинг иккинчиси эса орто- ҳолатга йўналтирилади:



Агар биринчи тур ўринбосар β - ҳолатда бўлса, электрофил ўрин олишда янги ўринбосар α - (1-) ҳолатга йўналтирилади. Янги ўринбосарларнинг иккинчиси эса халканинг σ - ҳолатига йўналтирилади:



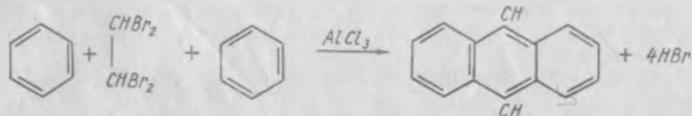
Нафталиннинг сульфоланиши вақт ва ҳароратга боғлиқ:



Антрацен. Антрацен $C_{14}H_{10}$ кимёвий тузилиши жиҳатидан узаро конденсирланган учта бензол халкасида иборат.

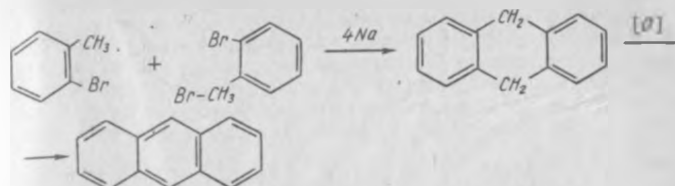
Антрацен саноатда тошқумир смоласининг антрацен мойи деб аталувчи қисмини $300-350^{\circ}C$ да қайнайдиған фракциясидан олинади.

1. Синтетик усулда Фридель — Крафт? реакцияси оркали олинади:

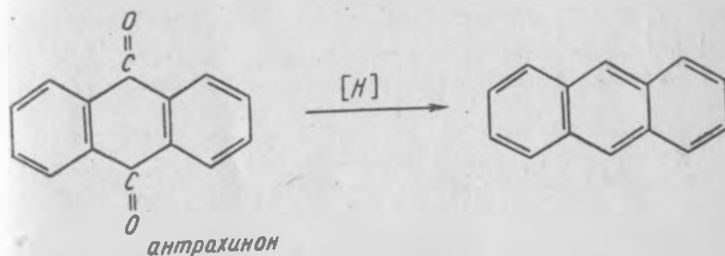
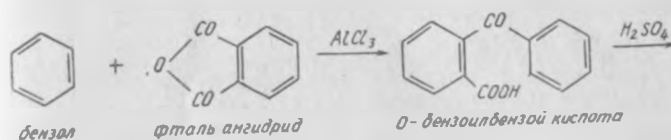


200

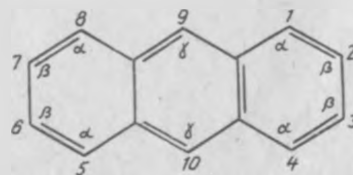
2. Фиттинг реакцияси оркали олинади.



3. Бензолга фталъ ангидридини қушиб олинади



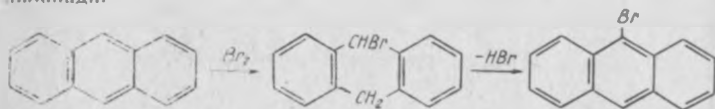
Антрацен молекуласидаги 1, 4, 5, 8- ҳолатлар α - ҳолат, 2, 3, 6, 7- ҳолатлар β - ҳолат ва 9, 10- ҳолатлар γ - ёки мезо ҳолат деб аталади. Демак, биргина ўринбосарли нафталиннинг ҳосилаларида 3 та изомер булар экан:



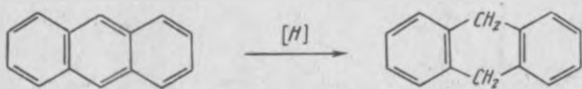
201

Физика хоссалари. Антрацен 217°C да суюкланади, 254°C да қайнайди, рангсиз кристалл. У сувда эримайди, спирт ва эфирда қийинроқ иссиқ бензолда эса яхши эрийди.

Қимёвий хоссалари. Антрацен нафталинга нисбатан яна ҳам тўйинмаган бирикмадир. Антраценда мезо ҳолат актив бўлади. Шунинг учун 9 ва 10- ҳолатдаги углерод атомларига галогенларни осон бириктириб олади, бунда бир молекула галогеноводородни осон йўқотиб, антраценнинг мезо ҳолатдаги галогенли ҳосиласига айланади:



Антрацен водород таъсирида дигидроантраценга айланади ва у оксидланганда яна антрацен ҳосил бўлади:

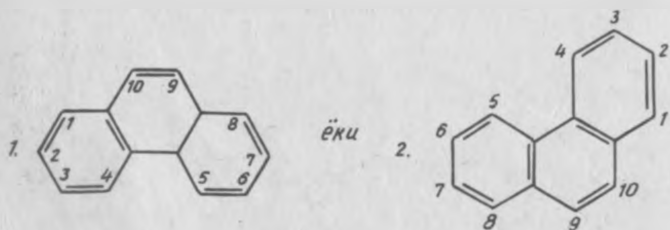


Антрацен оксидланганда антрахинон ҳосил бўлади:



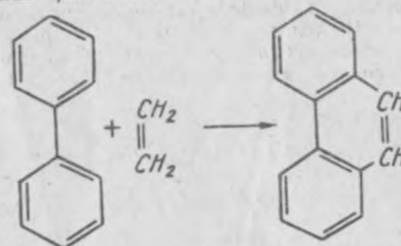
Фенантрен. Фенантрен антраценнинг изомеридир. У ҳам антрацен билан бирга тошқўмир смоласида учрайди.

Фенантрен спирт ва бензолда эрийди. Унинг бу хусусиятидан фойдаланиб, антрацендан ажратиб олинади. Фенантрен кристалл модда бўлиб, 101°C да суюкланади. *Структураси (тузилиши):*

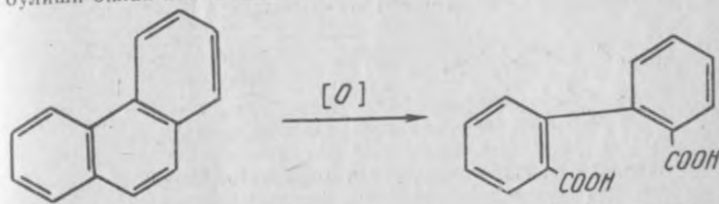


Кейинги вақтларда фенантрен асосан иккинчи формула орқали ифодаланмоқда.

Фенантрен сунъий йўл билан дифенил билан этилен аралашмасини чўғланган най орқали ўтказиш билан ҳосил қилинади.

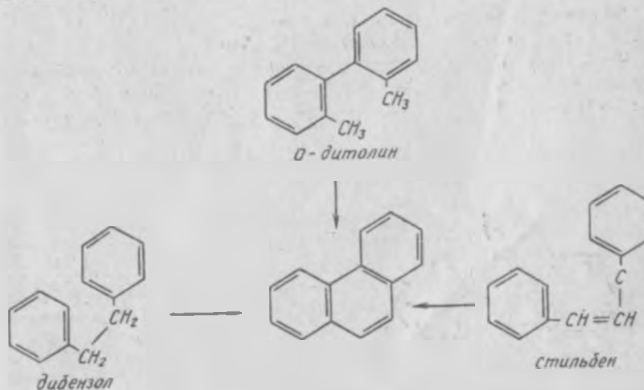


Фенантреннинг тузилиши уни оксидлаганда дифен кислотанинг ҳосил бўлиши билан исботланади:



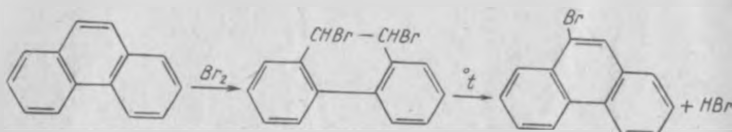
дифен кислота

o- дитолил, дибензол ва стильбен киздирилган найдан ўтказилганда фенантрен ҳосил бўлади, бу унинг юқоридаги кўрсатилган тузилишга эга эканлигини яна бир бор тасдиқлайди:

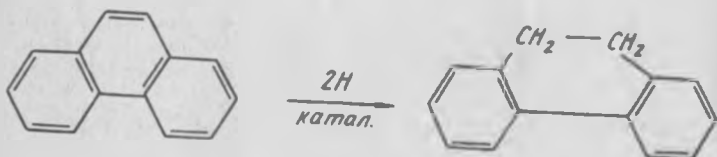


Фенантренин ароматик хоссалари бензол, нафталин ва антраценни-
кига нисбатан кучсизроқдир.

1. Фенантрен билан бром 9, 10-дибромфенантрени хосил
қилади. Хосилотни киздириш натижасида бромид кислота ажралиб,
9-бромфенантрен хосил бўлади:



2. Водород таъсирида 9,10-дигидрофенантрен хосил бўлади:



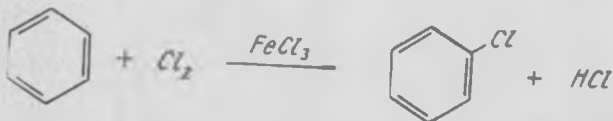
АРОМАТИК БИРИКМАЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Ароматик галогенли бирикмалар асосан икки хил бўлади:

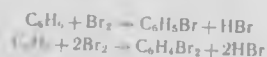
1. Ядрога бириккан галогенли хосилалар;

2. Ен занжирга бириккан галогенли хосилалар.

Олиниши: 1. Бензолга паст ҳароратда катализатор иштирокида
галогенлар таъсир эттириш билан бензол ҳалқасидаги водород
атомлари галогенга урин алмашинади:



Бензолга темир бромид ёки йод катализаторлигида бром таъсир
эттириб моно ва дибромбензол олинади:

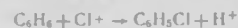
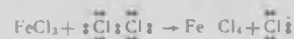


Бензолга алюминий хлорид тузи катализаторлигида хлор таъсири
эттириш билан бензолнинг ҳамма водородлари галогенга алмашини-
ши мумкин:

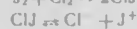
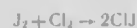


204

реакциясига киришади. Масалан:



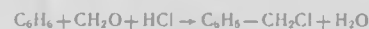
йод иштирокида эса:



Бензол ҳосилаларига ёруклик таъсирида галогенлар қушилса,
галоген ён занжиридаги водород атоми билан урин алмашинади.
Масалан, толуолни буглантириб туриб, ундан хлор утказилганда
метил группасидаги ҳамма водород атоми бирин-кетин урин
алмашинади: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$ бензил хлорид, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}_2$ бензилиден
хлорид, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$ бензенил хлорид хосил бўлади:



3. Хлорметиллат реакцияси. Бу реакцияда ароматик углеводо-
родлар билан параформальдегид аралашмасига рух хлорид ёки
калай (IV) — хлорид иштирокида водород хлорид таъсир эттирилса,
ароматик ядрогаги водород атоми — CH_2Cl группага алмашинади.
Масалан:



Физик хоссалари. Бензол ва унинг гомологларини галогенли
хосилалари суюқ ёки кристалл моддалардир. Уларнинг солиштира
оғирлиги бирдан катта, хиди уткир, сувда эримайди, органик
эритувчиларда эрийди. Бензолнинг галогенли хосилалари ҳар хил
ҳароратда қайнайди.

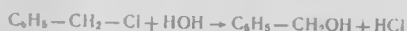
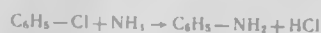
10-жадвал

Бензолнинг галогенли бирикмалари (физик хоссалари)

Модда	Қайнаш температураси, С°
фторбензол	85
хлорбензол	132
бромбензол	156
йодбензол	188

205

Химия хоссалари. Ароматик галогенли бирикмалар барқарор моддалардир, чунки галоген ядрога мустаҳкам боғланган. Шунинг учун уларда алмашилиш реакцияси юқори ҳароратда ва юқори босимда боради. Хлорбензол ва бромбензол 180—200°C да, юқори босимда, мис тузи иштирокида аммиак билан реакцияга киришади:



АРОМАТИК ОКСИБИРИКМАЛАР

Буларга феноллар ва ароматик спиртлар киради. Фенолларда гидроксил группа бензол халқасига бевосита боғланган, ароматик спиртларда эса ён занжирда бўлади.

ФЕНОЛЛАР

Бензол халқасидаги водород атомлари ўрнига гидроксил группанинг алмашилишидан ҳосил бўлган моддаларга *феноллар* дейилади. Гидроксил группанинг сонига қараб, феноллар бир атомли, икки атомли ва уч атомли бўлади.

Фенолларни тавриал ном билан аташда, масалан: C_6H_5-OH фено ёки оксидбензол, $CH_3-C_6H_4-OH$ *п*-крезоллар ёки *п*-окситолуоллар дейилади.

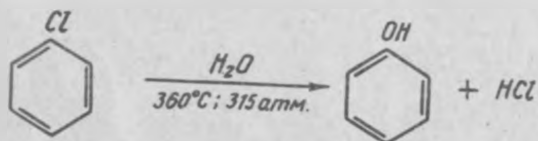
БИР АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

Феноллар ёғоч ва тошқўмирни қуруқ хайдашда ажралиб чиқади. Фенолларни «карбол кислотаси» деб ҳам юритилади.

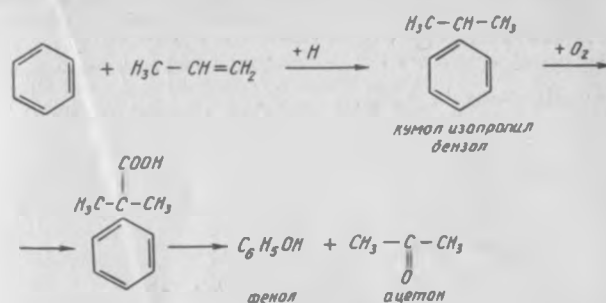
Олиниш усуллари. 1. Бензол сульфокислотанинг натрийли тузига ишқор қўшиб ва уни киздириб олинади:



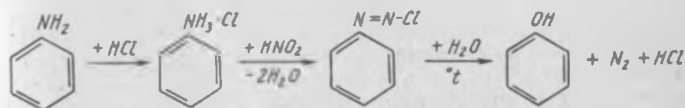
2. Бензолни галогенли ҳосиласини гидролизлаб олинади.



3. Гидропероксидларни парчалаш билан олинади:



4. Бирламчи ароматик аминларга нитрит кислота таъсир эттириб олдин диазобирикмалар олинади ва буни температурада гидролизга учратиб фенол олинади:



Физик хоссалари. Фенол кристалл модда бўлиб, 42,3°C да суюкланади, 182°C да қайнайди. У ҳавода оксидланиб, олдин пушти рангга, сўнгра қўнғир рангга бўялади.

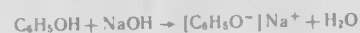
Фенол сувда ёмон эрийди, ҳиди ўткир, сув билан 16°C да суюкланадиган кристаллгидрат $C_6H_5OH \cdot H_2O$ ҳосил қилади.

Сувга фенол солиниганда иккита қатлам ҳосил бўлади. Юқори қатламда фенолнинг сувдаги эритмаси, пастки қатламда эса сувнинг фенолдаги эритмаси бўлади.

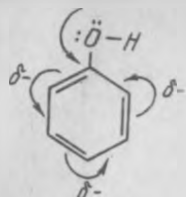
Фенол темир (III)-хлорид билан бинафша ранг, крезоллар эса ҳаворанг комплекс ҳосил қилади.

Кимёвий хоссалари. 1. Фенол гидроксилининг реакциялари. Фенолни кислоталик хоссаси спирт ва сувникига нисбатан кучлидир.

Феноллар уювчи натрий эритмаси билан реакцияга киришиб, фенолятлар ҳосил қилади:

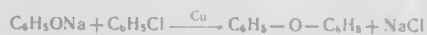
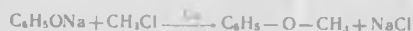


Фенолларнинг кислоталик хоссалари спиртларникига нисбатан кучли эканлигига сабаб, фенол гидроксилидаги кислороднинг жуфтланмаган электронларининг ядрога таъсир кўрсатишидир. Шунинг учун кислород атомидаги электронлар зичлиги камаяди,

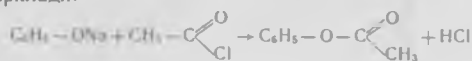


гидроксилдаги протон кўзгалувчан бўлиб қолади: Бунда кислороднинг жуфт электронлари ядрога томон тортилади, кислород ва водород ўртасидаги боғ кучсизланиб қолади.

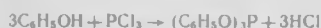
2. Оддий эфирларнинг ҳосил бўлиши. Феноллар алкиловчи реагентлар таъсирида оддий эфирларни ҳосил қилади:



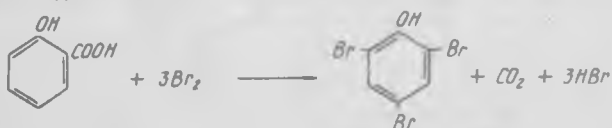
3. Мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиши. Бунда фенолларга кислота ангидридлари ёки кислота хлорангидридлари таъсир эттирилади:



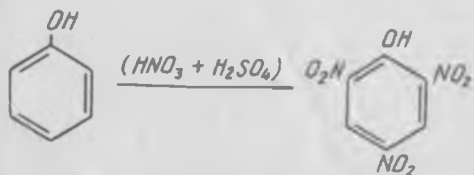
4. Феноллар гидроксил группасининг реакцияси. Феноллардаги гидроксил группа галогенларга қийин ўрин алмашинади:



Галогенлар таъсирида ядрогаги учта водород атоми галогенга ўрин алмашинади:



5. Нитролаш реакцияси. Реакция концентранган нитрат кислота ва сульфат кислотанинг аралашмасида олиб борилганида, тринитрофенол — пикрин кислота ҳосил бўлади:



2,4,6-тринитрофенол-пикрин кислота

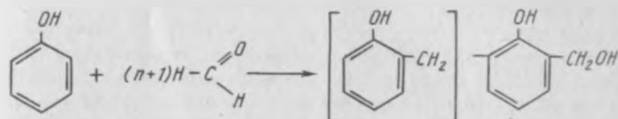
208

6. Оксидлаш реакцияси. Фенол темир катализаторлигида водород пероксид ёки хромли аралашма таъсирида оксидланиб пирокатехинни ҳосил қилади:



7. Конденсатланиш реакциялари.

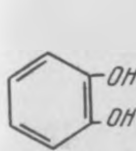
Фенол ва крезоллар формальдегид билан ишқорий ёки кислотали шароитда поликонденсатланиб, фенолформальдегид смолаларини ҳосил қилади:



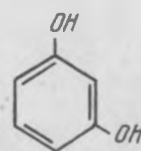
Бу хилдаги смолаларни «резоллар» дейилади.

ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

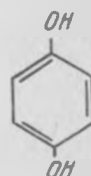
Икки атомли фенолларнинг уч хил изомери мавжуд.



пирокатехин
o-диоксибензол



резорцин
m-диоксибензол



гидрохинон
p-диоксибензол

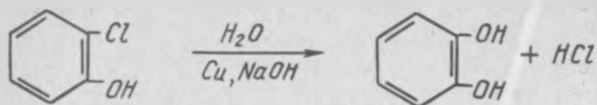
Олниниш усуллари. 1. Фенолсульфо кислота тузларини ишқорий мухитда суюклантириб олинади:



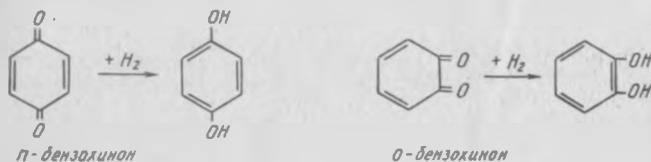
14—590

209

2. Фенолнинг галогенли ҳосилаларига мис тузлари катализаторлигида ишқор таъсир эттириб олинади:



3. Окси группаси орто- ва пара-ҳолатларда турган диокси-бензолларни водород билан қайтариб олинади:



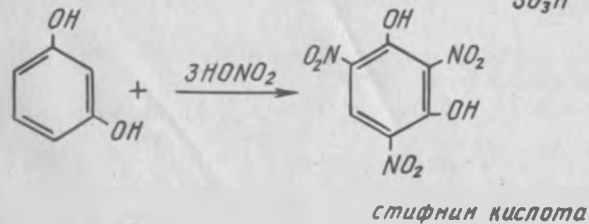
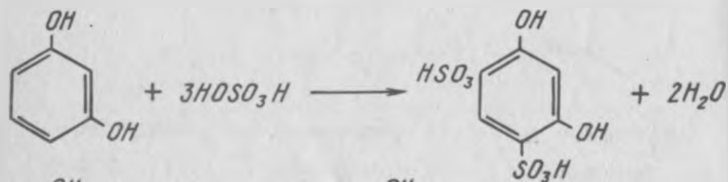
Физик хоссаси. Феноллар сувда ёмон эрийдиган, узига хос хидли рангсиз моддалардир. Феноллар антисептик, терига тушса куйдиради. Куйи феноллар сувда эрийди, ҳамма феноллар спиртта, эфирда ва бензолда яхши эрийди, сув билан кристаллогидратлар ҳосил қилади.

Кимёвий хоссалари. Икки атомли фенолларнинг хоссалари бир атомли фенолларникига ўхшашидир.

1. Икки атомли феноллар металл ва металл тузлари таъсирида тузлар ҳосил қилади:

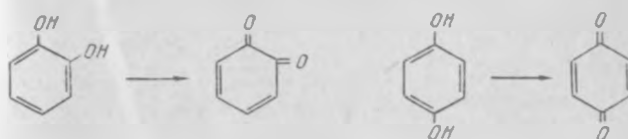


2. Икки атомли фенолларнинг ядродаги водород атоми оддий шаронгта ҳам бошқа группаларга осон алмашинади:

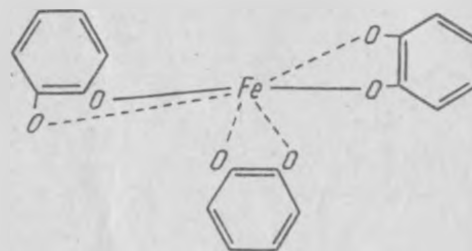


3. Икки атомли феноллар осон оксидланади. Шунинг учун улар кучли қайтарувчи ҳисобланади.

Пирокатехин ва гидрохинон оксидланиб хинонларни ҳосил қилади:

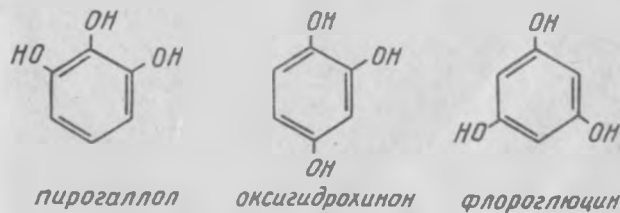


Айрим вакиллари. Пирокатехин 245°C да қайнайди, 104°C суюқланади. Пирокатехинга темир (III)-хлорид таъсир эттирилганида у яшил рангга бўялади. Бу жараён ишқорлар ва ишқорий металлларнинг карбонатлари таъсирида қизил рангнинг ҳосил бўлиши билан тугайди. Бу вақтда темирнинг комплекс тузи ҳосил бўлади:



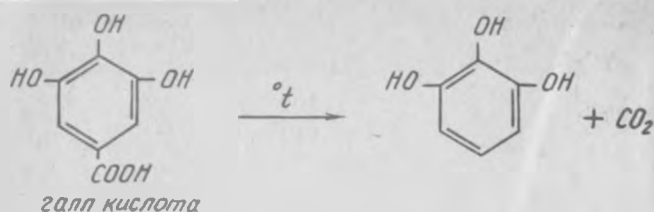
УЧ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

Уч атомли фенолларнинг уч хил изомери бор:



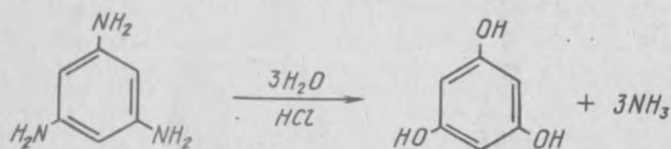
Олиниш усуллари:

Пирогаллол галл кислотани декарбоксиллаб олинади:



Оксигидрохинон гидрохинонни уювчи натрий иштирокида суюқлантирилганда ҳосил бўлади:

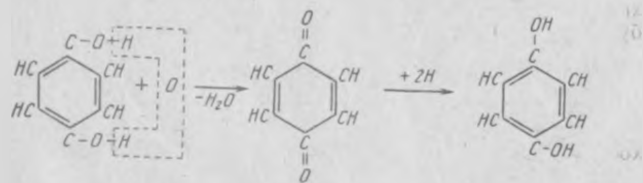
Флороглюцин. Гриаминобензол хлорид кислота тузини киздириб гидролизлаб олинади:



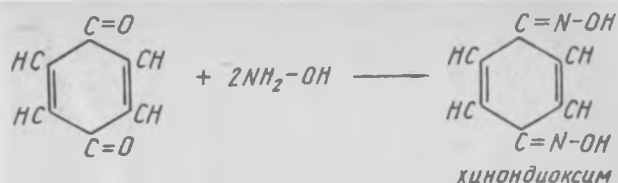
Уч атомли феноллар сувда эрийдиган кристалл моддалардир. Пирогаллол — фотографияда, медицинада ва буюк олишда ишлатилади.

Флороглюцин — пентозаларни, фурфуролни, лигнинни аниқлашда ишлатилади.

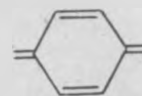
Хинонлар. Гидрохинон оксидланганда тилла ранг-сарик кристаллар ҳолидаги хинон $C_6H_4O_2$ ҳосил бўлади, водород билан қайтарилса яна гидрохинон ҳосил бўлади:



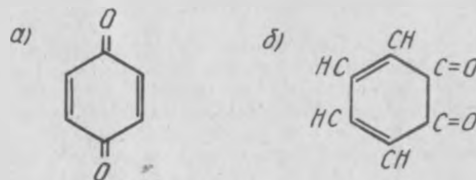
Бу формуладан маълумки хинон дикетондир. Бундан ташқари, унинг ҳалқасидаги кушбоғлар бензолдаги каби навбатма-навбат жойлашмаган. Хиноннинг бундай тузилишини яна шундай ёзиш мумкин. Унинг бир молекуласига турт атом бром ёки хлор бирикади, шунингдек хинон гидроксиламин таъсирида диоксим ҳосил қилади:



Хинон молекуласидаги кушбоғлар системасини *хинонд группировка* дейилади:



Бу группировка қупчилик буюклар учун ҳосил. Хинонлар икки синфга бўлинади: а) *п*-хинонлар — (а) *п*-бензохинон (одатдаги хинон), б) урта хинон (б) *о*-бензохинон *п*-бензохинонни 1838 йилда А. А. Воскресенский кашф этган. У уткир хидли



бўлиб, 116°C да суюқланади. Қайтарилганда хинон гидрохинонга айланади: Хинон феноллар билан **тиник-рангли** бирикмалар ҳосил қилади. Хинон молекуласининг гидрохинон молекуласи билан ҳосил қилган бирикмаси **хингидрон** дейилади. Хингидрон тўқ-яшил рангдаги кристалл. Бошқа хил хинонлар орасида *п*-бензохинонлар катта аҳамиятга эга. Уларнинг ранги тилла рангли сарик бўлиб, хиди жуда уткир. *п* — хинонлар мавжуд эмас.

АРОМАТИК СПИРТЛАР

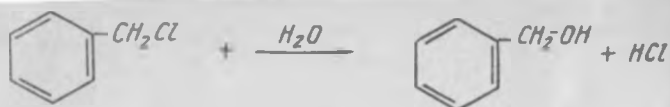
$C_6H_5-CH_2OH$ бензил спирти

Бензол ядросининг ён занжирида гидроксил группа бор бўлган ҳосилалари «ароматик спиртлар» деб аталади.

Ароматик спиртлар кимёвий хоссалари жихатидан алифатик спиртларга яқин туради. Улар ишқорларда эримайди, кислотали хоссаси фенолларга нисбатан кучсиздир.

Ароматик спиртлар эркин ҳолда усимликлар таркибидаги эфир мойларида учрайди. Улар хушбўй хидли бўлиб парфюмерия саноатида ишлатилади.

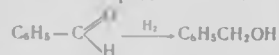
Олиниш усуллари. 1. Бензил хлоридни гидролизлаб олинади:



2. Канипаро реакцияси бўйича бензой андигидига чумоли альдегиди аралаштириб, ишқорий шароитда бензил спирти ва чумоли кислота ҳосил қилинади:



3. Бензой альдегидини водород билан қайтариб олинади:



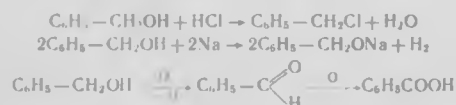
4. Бензой кислота эфирларини натрий метали катализаторлигида водород билан қайтариб олинади:



5. Гриньяр реактивининг чумоли альдегиди билан реакцияси натижасида ҳосил бўлган маҳсулотини гидролизлаб олинади:



Кимёвий хоссалари. Улар ишқорлар билан реакцияга киришмайди, аммо ишқорий металллар билан реакцияга киришиб, алкогольлар, кислоталар таъсирида эса эфирлар ҳосил қилади; оксидловчилар таъсирида альдегидлар ҳосил қилади:



Айрим вакиллари:

Бензил спирти $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ 206°C да қайнайди, сувда ёмон эрийди. Унинг мураккаб эфирлари парфюмерияда ишлатилади.

Фенил-этил спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 222°C да қайнайди, ган мойсимон суюқлик. Уни асосан атиргул мойи таркибида учратиш мумкин. Ундан парфюмерия саноатида фойдаланилади.

ХИВ Б О Б

АМИНЛАР (R — NH₂)

Аммиак молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларини ўрнига углеводород радикаларининг алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмаларга аминлар дейилади.

214

Аммиак таркибидаги неча водород атоми углеводород радикалига алмашинишига қараб аминлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўладилар:



одинич

двучич амин

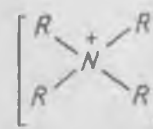
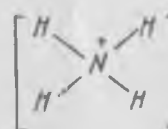
трисич амин

тетраич амин

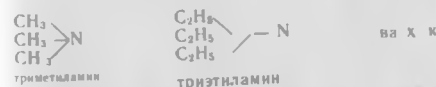
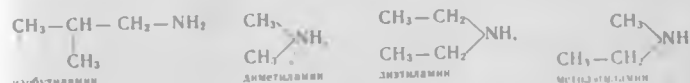
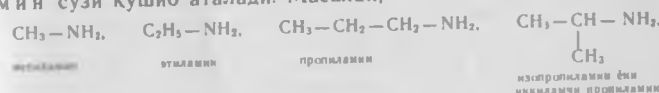
Аминларда радикаллар бир хил ёки ҳар хил бўлиши мумкин. Бирламчи аминлар таркибига кирувчи —NH₂ группа **аминогруппа**

деб, иккиламчи аминлар таркибига кирувчи >NH группа эса **иминогруппа** деб аталади.

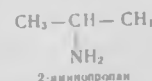
Аммоний гидроксидидаги водород атомлари углеводород радикалига алмашиниши ҳам мумкин, бунда тўртламчи аминлар (тўртламчи аммоний асослар) ҳосил бўлади:



Номенклатураси ва изомерлари. Аминларни рационал номенклатурага асосан аташда уларнинг молекуласидаги радикал номига амин сузи қўшиб аталади. Масалан,

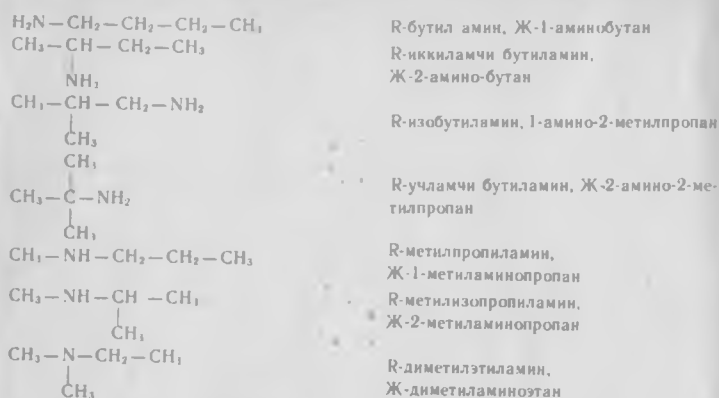


Уларни Женева номенклатурасига қўра аташда аминлар молекуласидаги углеводород номи олдида **амино** сузи қўшиб айтилиб, **аминогруппа** (NH₂)нинг жойлашган ўрни эса рақамлар билан кўрсатилади. Масалан:



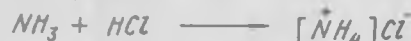
Аминларда занжирнинг қандан тармоқланганлигига ва аминогруппанинг жойлашган ўрнига қараб аминларнинг бир неча хил

изомерлари бўлиши мумкин. Бунини $C_4H_{11}N$ мисолида кўриш мумкин:



Демак, умумий формуласи $C_4H_{11}N$ бўлган аминларнинг 4 та бирламчи, 2 та иккиламчи ва 1 та учламчи, жами 7 та изомери мавжуд экан.

Олиниш усуллари. 1. Гофман реакцияси асосида галогеналкиллارга аммиак ва аминлар таъсир эттириб олинади. Бу реакцияда бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи аминларнинг тузлари ҳосил бўлади:

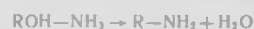


Бирламчи амин ҳам ўз навбатида галогеналкилни бириктириб, диалкил-тўртламчи аммоний тузини ҳосил қилади:

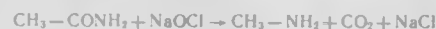


2. Минерал кислота эфирларига аммиак таъсир эттириб олиш:
 $CH_3O-SO_2-OCH_3 + NH_3 \rightarrow CH_3-NH_2 + HO-SO_2-OCH_3$

3. Саноатда бирламчи, иккиламчи ва учламчи оддий аминларнинг аралашмалари олинади. Бу усулда спирт билан аммиак аралашмасини $300^\circ C$ да Al_2O_3 устидан ўтказиб олинади:



4. Кислота амидларига гипохлорит ёки гипобромид таъсир эттириб бирламчи аминлар олинади:



5. Нитробирикмалар, нитриллар, оксимларни водород билан қайтарилиб бирламчи изонитриллар, қайтарилганда эса иккиламчи аминлар олинади:



Физик хоссалари. Аминларнинг бошланғич вакиллари — метил-амин, диметиламин, триметиламинлар оддий шароитда газлар, қолганлари суюқликдир. Булардан аммиак ҳиди келади. Аминларнинг дастлабки (куйи) вакиллари сувда эриб, ишқорий эритма ҳосил қилади. Аминларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан уларнинг сувда эрувчанлиги камайиб боради, қайнаш ҳарорати ва зичлиги ортади. Юқори молекулали аминлар ҳидсиз каттик моддалардир.

Кимёвий хоссалари. Моноаминларнинг кимёвий хоссалари амин-акнинг хоссаларини эслатади.

1. Асос хоссалари.

Аминлар асос хоссага эга бўлиб, аммиакникидан кучли. Аминлар аммиакнинг сувдаги эритмасини эслатади:

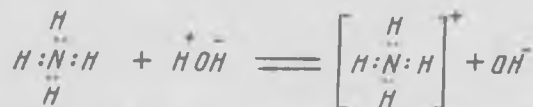


Аминларнинг сувда эриб тўртламчи аммоний асосларини ҳосил қилишни электрон тузилишига кўра тушунтириш мумкин.

Масалан, аммиак учта водород атоми ва битта азот атомининг ковалент боғ билан боғланишидан ҳосил бўлган бирикмаларидир. Ковалент боғланишда биттадан электронга эга бўлган учта водород атоми билан бешта электронли азот атоми ўртасида ташки электрон кавати ҳосил бўлади, яъни электронлар умумлашади:



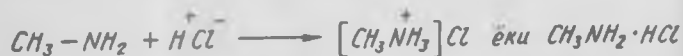
Хосил булган ковалент богли бирикма (аммиак) электронейтрал бўлиб, бирикмада бир жуфт электрон умумлашмай қолади. Электро-нейтрал бирикмага сув таъсир эттирилганда умумлашмай қолган электрон ҳисобига сувдаги мусбат зарядли водород иони бирикади ва туртламчи аммоний асоси вужудга келади:



Аминларга сувнинг бирикши хам шу тарика боради ва $[\text{RNH}_3]^+$ иони — катион ҳамда OH^- иони — анион ҳосил бўлади.

2. Туз ҳосил қилиши.

Аминлар сувдаги эритмаларида ва курук ҳолда кислоталар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қиладилар. Масалан,



сувдаги эритмада:

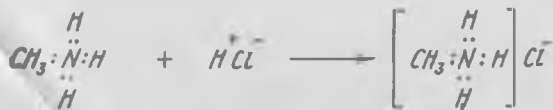


метиламиннинг
гидросульфат тузи

сувдаги эритмада:



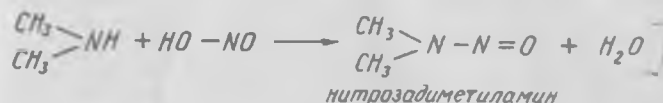
Аминлар тузилиши жихатидан аммоний тузларини эслатади, яъни:



Бирламчи аминларга нитрат кислоти таъсир эттирилса, тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлади. Бундан ташқари азот ажралиб чиқиб, спиртларни ҳосил қилади:



Иккиламчи аминлар эса нитроزامинларни ҳосил қилади:



Нитрозаминлар барқарор бирикмалар бўлиб, булар нейтрал мойсимон суюқлик, ўзига ҳос хиди бор. Учламчи аминлар нитрит кислотада ўзгармайди. Чунки унда учламчи аминларнинг бекарор тузлари ҳосил бўлиб, у тезда гидролизланиб яна учламчи аминларга айланади.

3. Аминларнинг ацилланиши.

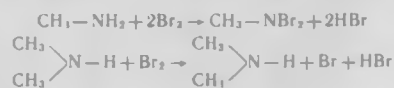
Бирламчи ва иккиламчи аминларга кислота ангидридлари ёки галогенангидридлар таъсирида азотдаги водород атомлари кислота қолдиғига урин алмашинади. Масалан,



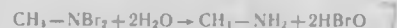
Учламчи аминлар таркибида водород атомларининг йўқлиги туфайли, улар ациллаш реакциясига учрамайди.

4. Галогенларнинг таъсири.

Бирламчи ва иккиламчи аминларга ишқорий шаронда галогенлар таъсир эттирилса, галогенамидлар ҳосил бўлади:

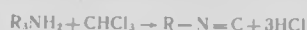


Хосил булган галогенамидлар гидролизланиб қайтадан аминларга айланади:



5. Изонитрилларни ҳосил қилиш.

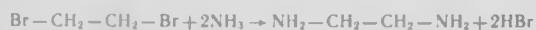
Бирламчи аминларга ишқорнинг спиртдаги эритмаси иштирокида хлоридформ таъсир эттирилса, изонитриллар ҳосил бўлади:



Диаминлар. Таркибида иккита амин группа (NH_2) бўлган бирикмалар диаминлар дейилади. Масалан, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ этилендиамин ёки 1,2-диаминоэтан, триметилендиамин $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, 1,3-диаминопропан, тетраметилдиамин $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$ ёки 1,4-диаминобутан, пентаметилдиамин $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$ ёки 1,5-диаминопентан, гексометилдиамин $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ ёки 1,6-диаминогексан ва ҳоказо.

Бу диаминлар оксил моддаларнинг парчаланишидан ҳосил бўлади. Диаминлар биологик аҳамиятга эга. Диаминлар суюқ моддалар бўлиб, сувда осон эрийди, аммиак ҳиди келади. Улар ҳам оддий аминларга ўхшаш асос хоссасига эга. Шунинг учун кислоталар билан реакцияга киришиб тузларни ҳосил қилади.

Улар галоидалкилларга аммиак таъсир эттириб олинади. Масалан:

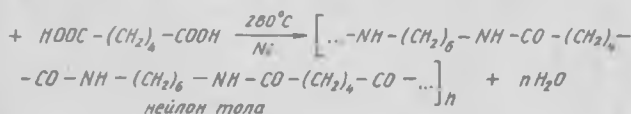


Спиртларга аммиак таъсир эттириб олиш мумкин:



Баъзи бир диаминлар юқори полимер моддалар ва пластмассалар ишлашда хомашё ҳисобланади.

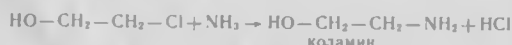
Диаминлар спиртлар ва икки негизли кислоталар билан конденсатланиш реакциясига учраб, катта аҳамиятга эга булган юқори молекулали бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан, гексометилдиамин адипин кислотаси билан реакцияга киришиб, нейлон толасини ҳосил қилади:



АМИНОСПИРТЛАР

Углеводородлар молекуласида амино ва гидроксил группа бўладиган аралаш функцияли бирикмалардир. Буларнинг орасида этаноламин (коламин) катта аҳамиятга эга.

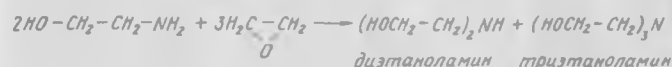
Олиниш усуллари. 1) Этиленхлоргидринга аммиак таъсир эттириб олинади:



2) Этилен оксидга аммиак таъсир эттириб олинади:

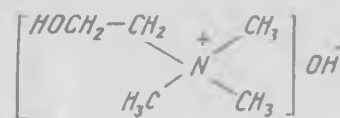


Этаноламин куюк мойсимон суюқлик бўлиб, $171^\circ C$ да қайнайди, сувда яхши эрийди. У кучли ишқор хоссасига эга. Юқоридаги усуллари билан этаноламин олинаётганда, диэтанолламин ва триэтанолламин ҳам ҳосил бўлади:

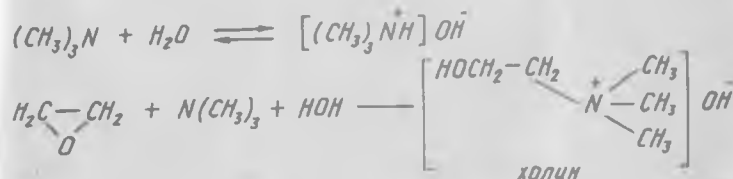


Этаноламиндан эмульгатор ва сирт-актив моддалар сифатида, газларни тозалашда, суюқ карбонат ангидрид ҳамда курук муз ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Холин аммоний гидратоксидидаги туртта водород атомини радикалларга алмашган аммоний асосидир:



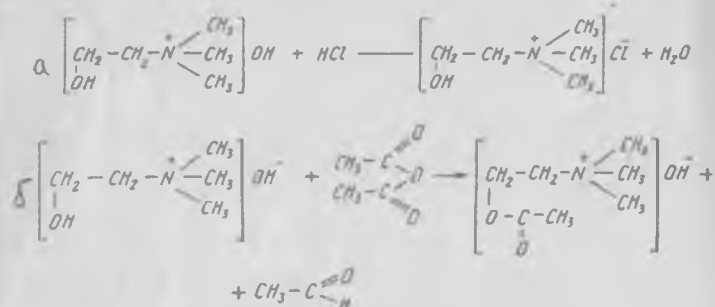
Холин оксиэтилтриметиламмоний гидроксидир. Синтетик холин хона ҳароратида этиленоксидга концентранган триметиламин эритмасини таъсир эттириб олинади:



Холин мойсимон моддалар (лецитинлар) таркибига киради: У усимлик ва ҳайвонлар организмда соф ҳолда бўлади, шунинг учун уни ажратиш мумкин.

Холин гигроскопик кристалл модда бўлиб, кучли ишқор хоссасига эга: а) кислоталар билан тузлар ҳосил қилади;

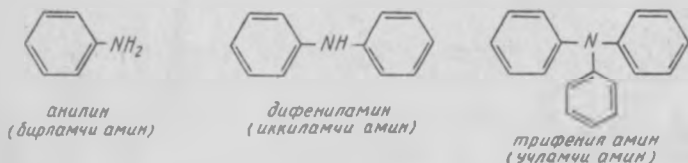
б) ацетилхолин холинга кислота ангидридларини таъсир эттириб олинади:



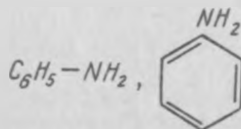
Ацетилхолин организмнинг мускул ва нерв қисмларида ҳосил бўлиб, уларни қисқаришида ва бошқа биологик жараёнларни бошқаришда иштирок этади. Аминоспиртлар ўсимлик ва ҳайвонлар организми учун зарур бўлган фосфотид (кафелин, лецитин)лар синтезида иштирок этади. Улар мия, нерв тўқималарида, тухум саригида, ўсимлик ва донлар таркибида бўлади, организмда ёғ ҳосил бўлиш жараёнини бошқаради.

АРОМАТИК АМИНЛАР

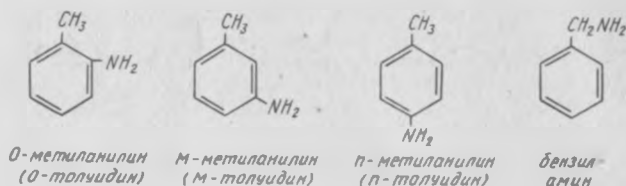
Бензол ҳалқасидаги битта водород атоми аминогруппа ($-\text{NH}_2$) билан бевосита боғланган бўлади. Азот атоми битта, иккита ва учта ароматик радикал билан боғланиши мумкин. У ҳолда азот билан боғланган ароматик радикаллар сонига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи ароматик аминлар бўлади:



Ароматик аминларнинг энг оддий вакили — фениламин, ёки аминобензол — анилиндир:



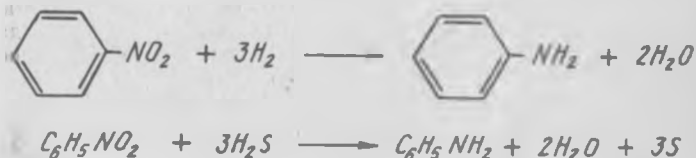
Анилиннинг изомерлари йўқ. Азотда ароматик қолдик билан бир қаторда бир ёки иккита алкил группаси бўлган иккиламчи ва учламчи аминлар ҳам бор. Улар одатда алкилароматик аминлар деб юритилади. Бензол ҳалқасига бирорта уринбосарлар киритилса, у группанинг аминогруппага нисбатан урнига қараб о, м, п, изомерларни ҳосил қилади. Буни толуол мисолида кўрадиган бўлсак, унда тўртта изомер ҳосил бўлади. Масалан:



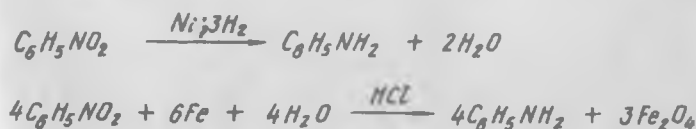
Тўртинчи изомерда аминогруппа ён занжирда жойлашган бўлиб, уни бензиламин дейилади.

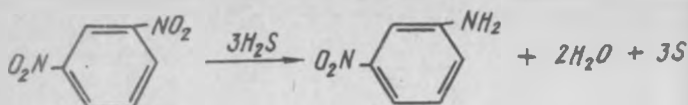
Баъзи аминлар одатда эмпирик номлар билан аталади. Масалан, ядросида битта метил группа сақлаган аминлар толуидинлар, иккита метил группа сақлаганлари ксилдинлар деб аталади.

Олиниш усуллари. Бирламчи ароматик аминлар 1842 йилда рус олими Н. Н. Зинин усулидан фойдаланиб нитробирикмаларни водород билан қайтариб, биринчи марта синтетик анилин, метафенилендиамин ва α-нафтиламинни олган. Шунингдек, Н. Н. Зинин уни нитробензолни водород сульфид билан қайтариб анилин олган;

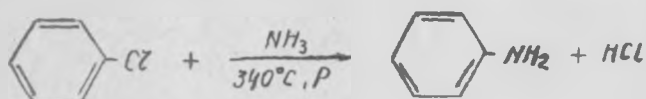


Ароматик аминлар каталитик қайтариш йули билан олинади. Катализатор сифатида палладий, платина, никель, темир, рух ва бошқа металллардан фойдаланилади. 300—400°C да нитробензол бўғини водород билан бирга (Cu) устидан утказиб қайтариш билан ароматик аминлар олинади:



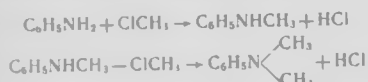


Хлорбензолга юкори хароратда ва босимда аммиак таъсир эттириш билан ҳам ароматик аминларни олиш мумкин:

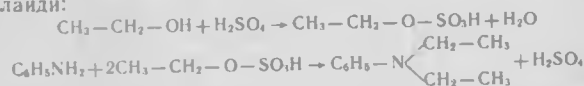


Юкоридаги усуллар билан бирламчи ароматик аминлар олинади. Иккиламчи ва учламчи арилалифатик ҳамда ароматик аминлар ҳам бирламчи ароматик аминларга ухшаб олинади.

Иккиламчи ва учламчи арилалифатик аминлар, ароматик аминларни галоидалкиллар ёки спиртлар билан алкиллаб олинади:



Ароматик аминлар спиртлар билан кислотали шаронгта реакцияга киришганида, кислота эфирлари ҳосил бўлади ва у аминни алкиллайди:



Анилин ва унинг хлоргидратини юкори хароратда киздириш билан дифениламин олинади:



Физик хоссалари. Ароматик аминлар қўланса ҳидли, захарли ёғсимон суюқ ёки қаттиқ моддалардир.

Ароматик аминлар кучсиз асос хоссага эга бўлиб, алифатик аминларнинг асос хоссаларидан кучсиздир.

Кимёвий хоссалари. Ароматик аминларнинг кимёвий хоссалари азот атомида электрон жуфтининг борлиги туфайли уларнинг турли нуклеофил реакцияларга киришиш қобилияти ва ароматик ядронинг урин алмашилиш реакцияларига киришиши билан характерланади.

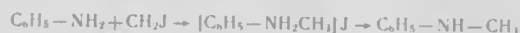
АМИНОГРУППАГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

1. Асос хоссалари. Аминлар асос хоссага эга, шунинг учун кислота ва тузларни ҳосил қилади. Ароматик аминлар эса кучсиз асос хоссага эга. Масалан, анилиннинг сувдаги эритмаси лакмусни

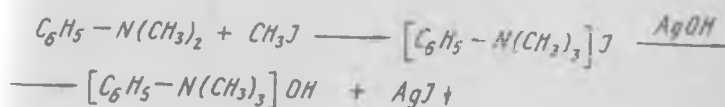
узгартирмайди, сирка кислотаси билан турғун туз ҳосил қилмайди. Дифениламин концентранган сульфат кислота билан туз ҳосил қилади, аммо бу тез сувда тула гидролизланиб дифениламин ажралиб чиқади.

Трифениламин умуман асос хоссага эга эмас, шунинг учун кислота ва тузларни ҳосил қилмайди. Бундан маълумки, аминларнинг асос хоссалари азотдаги радикалларга боғлиқдир.

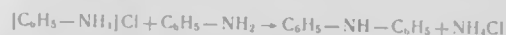
2. Арилалифатик иккиламчи, учламчи аминлар ва тўртламчи аммоний асосларини ҳосил қилиш. Ароматик аминларга галогеналкиллар таъсир эттирилса, арилалифатик аминлар ҳосил бўлади. Масалан, анилинга метилйодид таъсир эттирилса, аввал асосли аммоний тузи, сўнгра унга ишқор таъсир эттирилса метиланилин ҳосил бўлади:



Худди шунга ўхшаш метиланилиндан диметиланилин, ундан эса триметил фениламмоний ҳосил бўлади:



Соф ҳолдаги ароматик иккиламчи амин ҳосил қилиш учун анилин билан анилиннинг хлорли тузи аралашмаси киздирилади:

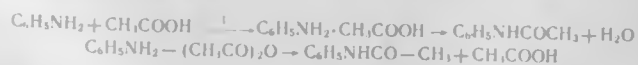


Ароматик учламчи амин ҳосил қилиш учун эса Ульман реакциясидан фойдаланилади:

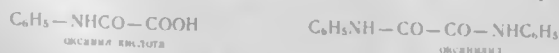


Соф ҳолдаги ароматик тўртламчи аммоний асослари топилган эмас.

3. Анилидларни ҳосил қилиш. Бирламчи ва иккиламчи аминларга сирка кислота ёки сирка ангидрид таъсир эттирилса, амин, группанинг водород атомлари ацил группага алмашилиб ацетанилид ҳосил бўлади:



Агар ароматик амино бирикмаларга икки асосли кислота — оксалат кислота таъсир эттирилса, икки хил анилид ҳосил бўлади:



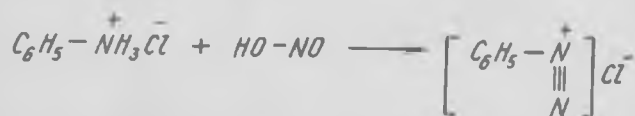
4. Изонитрилларнинг ҳосил бўлиши:
Ароматик аминларга хлороформ ва калий гидроксиднинг спирт-
даги эритмаси қушиб киздирилса, фенилизонитриллар (Фенил карбил
аминлар) — жуда қўланса хидли моддалар ҳосил бўлади:



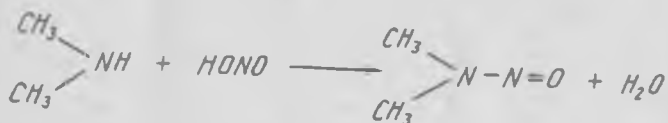
5. Диазотирлаш. Бирламчи алифатик аминларга нитрит
кислота таъсир эттирилса, азот ажралиб чиқади ва спиртлар ҳосил
бўлади:



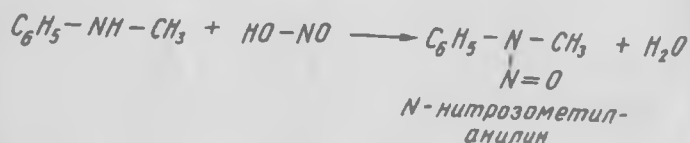
Бирламчи ароматик амин тузига нитрит кислота таъсир эттирилса,
диазоний тузлари ҳосил бўлади:



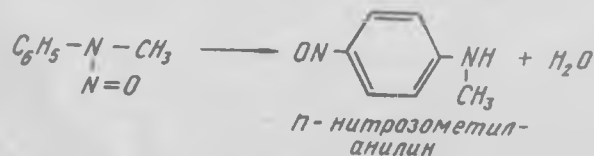
Иккиламчи алифатик аминларга нитрит кислота таъсир эттирилгани-
да нитрозоаминлар ҳосил бўлади:



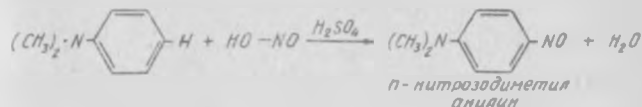
Иккиламчи ароматик аминлар нитрит кислотаси таъсирида нитрозо-
аминларга айланади:



Ароматик нитрозоаминларга минерал кислота таъсир эттирилганда,
нитрозо (NO) группа пара — ҳолатга утиб қолади:

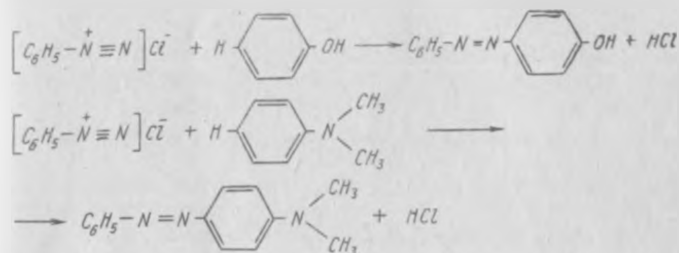


Учламчи алифатик аминлар нитрит кислотаси билан реакцияга
киришмайди, учламчи ароматик аминлар эса нитрит кислотаси билан
пара — нитрозобирикмалар ҳосил бўлади:



Диазобирекмалар тузларининг реакцияга кири-
шиши.

1. Диазобирекмаларнинг тузларига бензол ҳалқасида кучсиз асос
хоссасига эга бўлган уринбосарлар (OH, NH₂, NHR, NR) сақлаган
бирекмаларни таъсир эттириш билан азобуёқлар ҳосил қилинади:



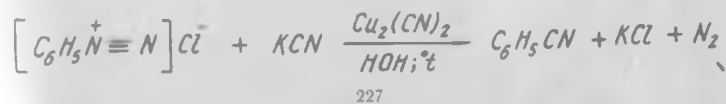
2. Диазобирекма тузларининг сувли эритмалари реакциялари
киздириш билан олиб борилса, диазон туз парчаланиб, азот ажралиб
чиқади ва фенол ҳосил бўлади:



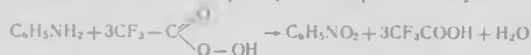
3. Диазобирекма тузлари калий йодид иштирокида йодбензол
ҳосил қилади:



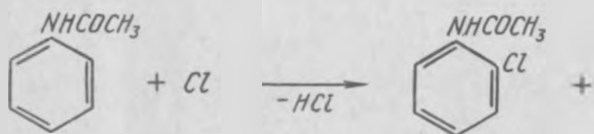
Бу реакцияда Cu₂(CN)₂ катализаторлигида калий цианид таъсир
эттирилса, бензонитрил ҳосил бўлади:



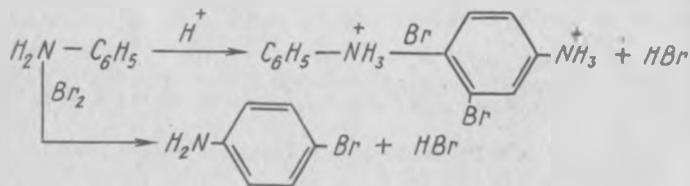
4. Ароматик аминлар осон оксидланади, яъни қорайиб қолади. Анилин ёки унинг тузлари хромат кислота ёрдамида оксидланиб, қора бўёғ ҳосил қилади. Ароматик амин трифторацетил гидропероксид ёрдамида оксидланганида нитробирикмалар ҳосил бўлади:



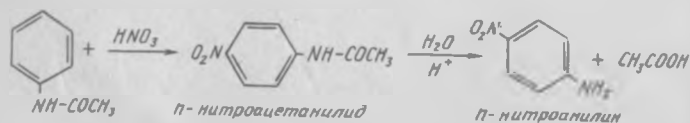
Галоидлаш реакциялари. Анилин галогенланганда бир вақтинг узида оксидланиш ҳам содир бўлади. Шунинг учун анилин аввал ацетанилидга айлантирилиб, кейин галогенланади:



Анилин кислотали шароитда *p*-изомер билан бирга *m*-изомер ҳам ҳосил бўлади:

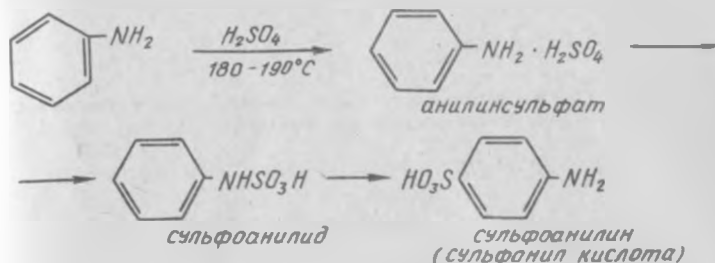


5. Ароматик аминларнинг ароматик ядрога ҳос реакциялари. Ароматик аминларни нитролашда қисман оксидланиш ҳам содир бўлади. Шунинг учун одатда аминлар нитроланмасдан олдин ацетилланади, сунгра ҳосил бўлган ацетанилидларга нитрат кислота таъсир эттирилади:

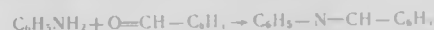


228

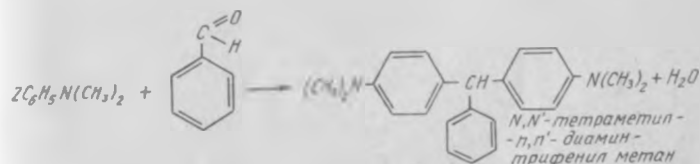
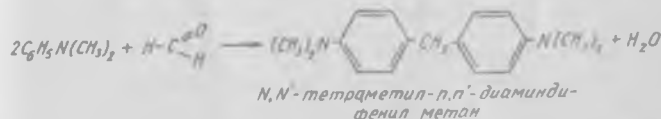
Анилин сульфоланганда ҳам, асосан, *p*-сульфо кислота (сульфонил кислота) ҳосил бўлади:



6. Конденсатланиш реакциялари. Бирламчи ароматик аминлар бензальдегид билан углерод-азот қушбоғи ҳосил бўлади ва изомерини ёки шифф асослари ҳосил бўлади:

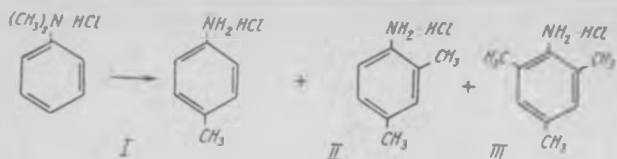


Иккиламчи ва учламчи ароматик аминлар конденсатланиш реакциясига осон киришадилар, бунда *p*-изомер ҳосил бўлади:

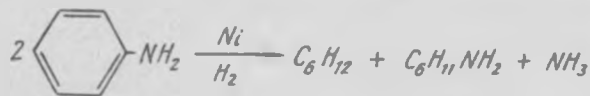


7. Алмашиниш реакциялари. Учламчи ароматик аминларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомлари кузгалувчандир, шунинг учун улар аминогруппадаги ҳар хил атом группаларига алмашиниши мумкин. Масалан, диметиланилиннинг хлорид кислотали тузи босим остида киздирилганда толуидин (I), ксилидин (II) ва мезидин (III) ларнинг хлорид кислотали тузлари аралашмаси ҳосил бўлади:

229

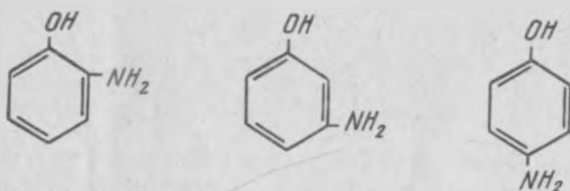


8. Кайтарилиш реакциялари. Анилинлар юкори босим ва хароратда никель катализаторлигида водород билан кайтарилиб циклогексиламинга айланади:



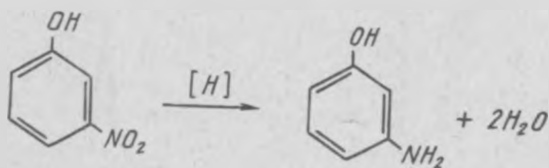
АМИНОФЕНОЛЛАР

Аминофенолларнинг *o*, *m*, ва *p*-изомерлари мавжуддир:

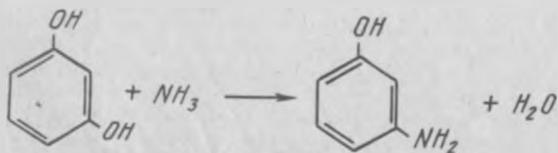


Олиниш усуллари.

1. Нитрофенолларни водород билан кайтариб олинади:

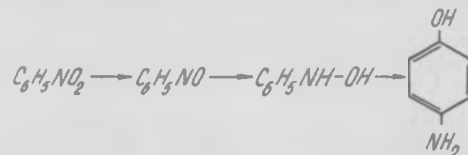


2. Икки атомли фенолларни аммиак билан киздириб олинади:



230

3. *p*-аминофенол техникада нитробензолни сульфат кислота иштирокида электр токи ёрдамида кайтариб олинади:

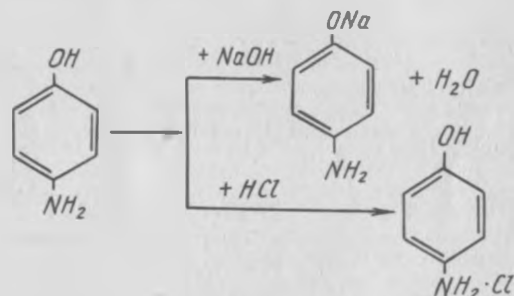


4. Лабораторияда оксиазобирикмаларни кайтариб олинади:

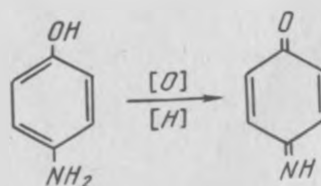


Аминофеноллар физик хоссалари жиҳатидан сувда эрувчан, рангсиз кристалл моддалардир.

Кимёвий хоссалари жиҳатидан аминофеноллар ҳам асос, ҳам кислота хоссасига (амфотер) эга:



Аминофеноллар ишкорий шарондта оксидланади:



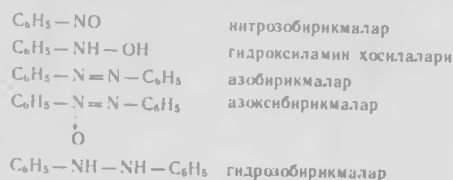
Аминофеноллар буюёклари синтез килишда ва фотография соҳасида ишлатилади.

p-метиламинофенол $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-NH(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_4$ сульфат тузи ёки «метол» фотографияда, аминофенолларнинг метил эфирлари

231

анизидинлар, этил эфирлари фенетидинлар азобуёклар олишда ишлатилади.

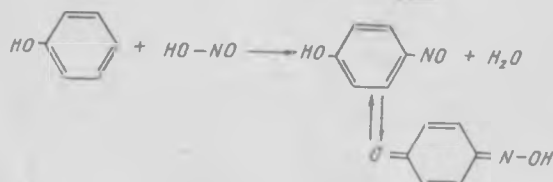
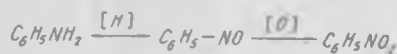
Ароматик нитробирикмаларнинг кайтарилишидан ҳосил буладиган оралик бирикмалар. Ароматик нитробирикмаларнинг молекуласида битта ёки иккита азот атоми бўлган бирикмаларини ҳосил қилиш мумкин. Аминлар оксидланганида ҳам шундай моддалар ҳосил бўлади. Масалан:



Нитрозобирикмалар

Ароматик нитрозобирикмалар $Ag-NO$ рангсиз кристалл моддалар, эритмалари эса тўқ-яшил рангда бўлади. Чунки кристалл ҳолдаги нитрозобирикмаларнинг молекулалари жуфтлашган, яъни димер ҳолатда бўлади, эритилганда эса димерлар диссоциланиб оддий рангдор молекулаларга ажралади.

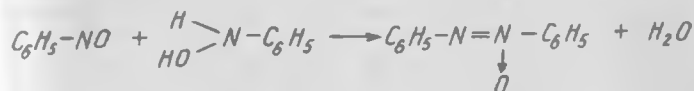
Олиниш усуллари. Ароматик нитрозобирикмалар уч хил усулда олинади. 1. нитробирикмаларни электрохимёвий усулда кайтариб; 2. Анилинларни моноперсульфат кислота ёрдамида оксидлаб; 3. β -арилгидроксиламинларни хромли аралашма, хаво кислороди ёрдамида оксидлаб олинади;



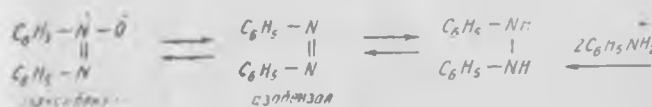
Азоксибирикмалар

Азоксибирикмалар нитробирикмаларни кайтариш йўли билан олинади. Зинин реакцияси бўйича икки молекула нитробензол реакцияга киришиб, биринчи молекула нитрозобензолга, иккинчи

молекула эса фенилгидроксибензолга кайтарилади, нитрозобензол билан фенилгидроксиламин ўзаро конденсатланиб азоксибензол ҳосил қилади:



Азоксибензоллар сарик рангли кристалл нейтрал моддалардир. Азоксибензол темир қуқуни иштирокида ёки электрохимёвий усулда киздирлса, азобензолга айланади: азоксибензоллар аммоний сульфид иштирокида кайтарилса, гидрозобензол ва кейин анилин ҳосил бўлади:

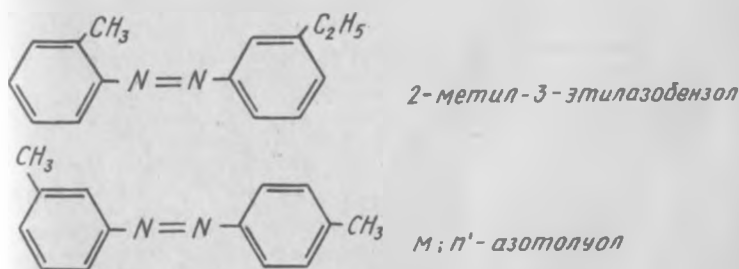


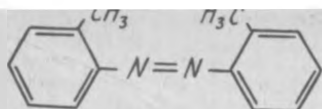
Азобиррикмалар

Молекуласида азогруппа $-N=N-$ бор ва иккита углеводород радикали билан боғланган моддалар азобиррикмалар дейилади. Азогруппадаги битта азот атоми битта углеводород атоми билан, иккинчи азот атоми эса бошқа элемент атоми билан боғланган моддалар ($C_6H_5-N=N-H$) ди азобиррикмалар дейилади.

Буларни аташда иккита бир хил радикал бўлган азобиррикмаларни ёки унинг ҳосиласи номи олдида «азо» сўзини қўшиб айтилади. Масалан: азобензол $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, бензолазотолуол $C_6H_5-N=N-C_6H_4-CH_3$ ва ҳокazo деб аталади.

Азобензолнинг ҳосилаларини аташда радикаллардаги уринбо-сарларнинг жойлашган ўрни курсатилиши лозим:





4,4'-азотолуол

Азобензоллар нитробирикмаларни ёки азоксибирикмаларни кайтариб ёки гидразобирикмаларни оксидлаб олинади.

Азобензоллар тук-кизил ёки пушти рангли кристалл моддалардир, улар суюлтирилган кислотада, ишқорда ва сувда эримайди, спирт, эфир, бензолда эрийди. Азобензол кизил-пушти рангли кристалл, 68°C да суюкланади, 297°C да қайнайди.

Азобирикмалар диазобирикмаларга караганда барқарор моддалардир. Уларнинг рангли бўлишига сабаб, уларнинг молекулаларида (хромофорлар) азогруппа $-N=N-$ нинг борлигидир.

Гидразобирикмалар

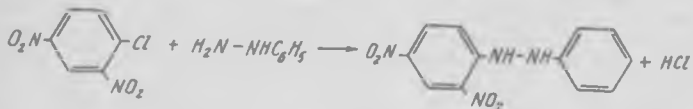
Азобирикмалар ёки нитробирикмалар кайтарилганда гидразобирикмалар ҳосил бўлади:



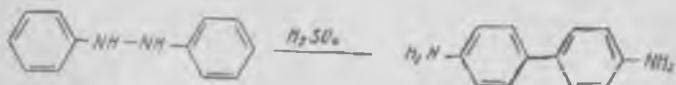
Гидразобирикмалар сувда эрийдиган рангсиз кристал моддалар бўлиб, деярли нейтрал хусусиятга эга. Улар кислотода оксидланиб, азобирикмаларни ҳосил қилади. Бундай бирикмалар ҳайдалганда анилин ва азобирикмаларга ажралади:



Гидразобирикмаларнинг ҳосилаларини олиш учун галогенли ароматик бирикмалар билан фенилгидразиндан фойдаланилади:



Гидразобензол кучли кислоталар таъсирида қайта группаланиб, асосан, бензидин (4,4-диаминдифенил)ни ҳосил қилади:



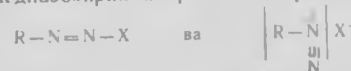
Бу реакция «бензидинга қайта группаланиш» дейилади.

Диазобирикмалар

Молекуласида $-N=N-$ группаси бор ва бу группанинг битта азот атоми углеводород радикали, иккинчиси эса органик ва аноорганик қолдик билан боғланган моддалар «диазобирикмалар» деб аталади. Ароматик диазобирикмаларга диазоний тузлари, диазогидратлар ва уларнинг тузлари (диазотатлар) киради. Диазогидратлар амфотер хоссага эга, улар ишқор таъсирида диазотатлар, кислота таъсирида эса диазоний тузларини ҳосил қилади:



Умуман, ароматик диазобирикмалар икки хил тузилишга эга бўлади:



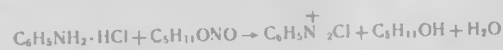
Бирламчи ароматик аминлардан диазоний тузларининг ҳосил бўлиши реакцияси «диазотирлаш» деб аталади.

Диазотирлаш учун аминнинг минерал кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилади:



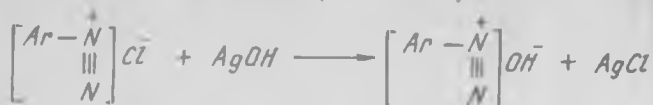
Бу реакцияни олиб бориш учун амин билан нитрит эквимолекуляр микдорда, минерал кислота эса ортикча (камида 2,5 эквивалент) олинishi керак, чунки кислотада камрок олинса қўшимча моддалар, масалан, диазоаминобирикмалар $C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5$ ҳосил бўлади. Минерал кислотада ортикча олишнинг сабаби шундаки, унинг 1 эквиваленти натрий нитритдан нитрит кислота ҳосил қилишга сарф бўлса, яна бир эквиваленти диазоний тузининг ҳосил бўлишига сарфланади. Қолган ортикча минерал кислота (0,5 эквивалент) диазоний тузини стабиллаш учун зарур. Диазобирикмалар бекарор бўлгани учун реакция 0—5°C да олиб борилади.

Диазоний тузлари сувда эрийди, қуруқ ҳолда портлайди. Қуруқ диазоний тузини олиш учун ароматик аминнинг спиртдаги ёки сирка кислотадаги эритмасига нитрит кислота эфери таъсир эттирилади, ҳосил бўладиган туз спиртда ёмон эриганлиги учун у чўкмага тушади:



Диазоний тузлари эритма ҳолида сақланади.

Диазоний тузлари эритмасига ишқор ёки нам қумуш оксиди солинса, диазоний асосининг гидрати ҳосил бўлади:



Диазоний асосининг гидрати ишқорий ҳоссага эга бўлиб, у электр токини яхши ўтказди.

Агар ишқор купрок қушилган бўлса, диазоний асосининг гидрати тезда изомерланиб ишқорий диазотатлар (ҳақиқий диазобирикмалар) ҳосил бўлади:

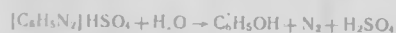


Кимёвий ҳоссалари. Диазобирикмаларнинг реакциялари икки хил: Азотнинг ажралиб чиқиши ва азот ажралмаслиги билан боради.

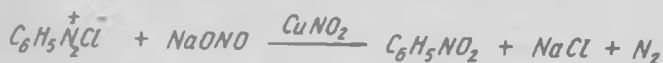
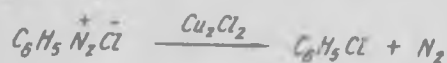
Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар

1. Диазогруппанинг гидроксил гурппага алмашилиши.

Диазоний тузларининг сувдаги кислотали эритмалари киздирилса, азот ажралиб чиқади ва фенол ҳосил бўлади:



2. Диазогруппанинг галогенга алмашилиши. Бунда диазоний тузи эритмасига калий йодид қушиб киздирилади:



3. Диазогруппани ароматик радикалга алмашилиши.

Бу реакцияда дифенил ҳам ҳосил бўлиши мумкин:



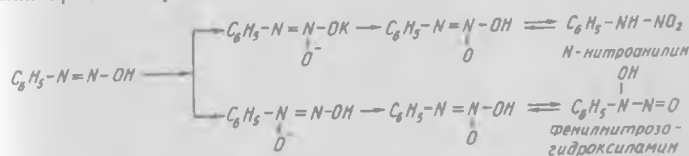
Азот ажралиб чиқмайдиган реакциялар

1. Қайтарилиш. Диазобирикмаларга қурғошиннинг хлорид эритмаси ёки рухнинг сирка кислота аралашмаси таъсир эттирилса, арил гидрозинлар ҳосил бўлади:

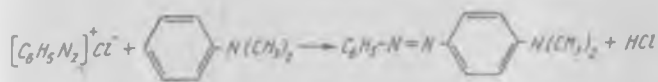
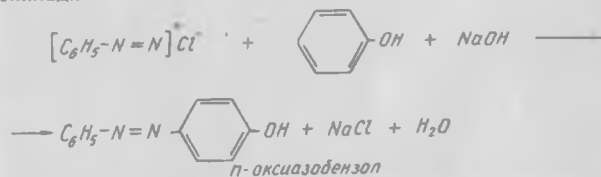


Арилгидразинлар бўёқ ва дори-дармон сифатида ишлатилади.

2. Оксидланиш. Диазотатлар ишқорий шароитда водород пероксид ёрдамида оксидланса, нитроаминлар ва нитрозогидроксилминлар ҳосил бўлади:

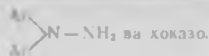


3. Азоқушилиш. Диазоний тузларига кучсиз ишқорий эритмада феноллар ёки кучсиз кислотали эритмада учламчи ароматик аминлар таъсир эттирилганда $\text{Ar}-\text{N}_2$ қолдик амин ёки фенолнинг ароматик ҳалқасига бирикади ва оксидобирикма ёки аминоксидобирикма ҳосил бўлади. Ана шу реакциялар аз о қ у ш и л и ш реакциялари дейилади:

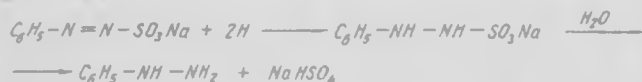
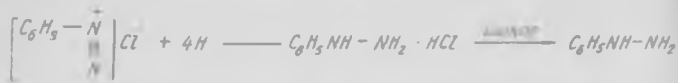


Гидразинлар

Бу моддалар гидразин (NH_2-NH_2) молекуласидаги водород атомларининг ароматик радикалларга алмашилишидан ҳосил бўлади.



Бирламчи ароматик гидразинларни олиш учун диазобирикмалар кургошин (II)-хлорид ва хлорид кислота ёрдамида кайтарилади. Масалан: диазобензолсульфокислотани олиш учун диазоний тузига натрий сульфат таъсир эттирилади:



Иккиламчи ароматик гидразинлар иккиламчи нитрозоаминларни кайтариш билан олинади:



Ароматик гидразинлар суюқ ёки қаттиқ ҳолатдаги захарли моддалар бўлиб, сузда ёмон, спирт ва эфирда яхши эрийди. Улар кучли асос хоссасига эга. Буларга водород таъсир эттирилса анилин ҳосил бўлади:



Бирламчи гидразинлар кучли кайтарувчилардир, шунинг учун улар оксидланиб, қорайиб қолади. Улар кучсиз оксидловчи мис (II)-оксид, темир (III)-оксидларда оксидланиб, ароматик углеводородларни ҳосил қилади:



Фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$ 19,6°C да суюкланади, 243,5°C да қайнайди. Фенилгидразин буюк саноатида ишлатилади.

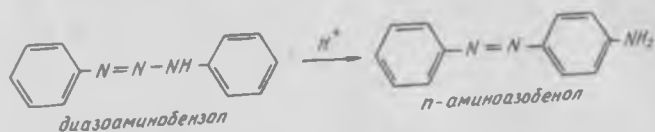
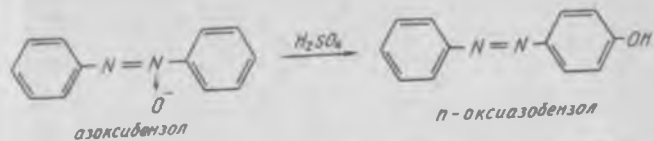
Дифенилгидразин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NH}_2$ 34,5°C да суюкланади, у альдозалар билан реакцияга киришиб, гидразонларни ҳосил қилади.

Азобуёқларнинг олиниши

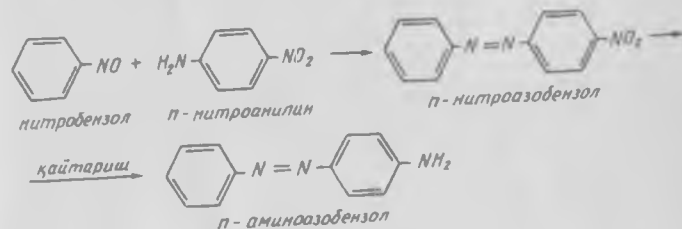
Молекуласида азогруппа ($-\text{N}=\text{N}-$) тутган ва ундан ташқари гидроксил ёки бирламчи, иккиламчи ва учламчи амин группалари бўлган азобирикмалар азобуёқлар дейилади. Буларнинг энг

олдий вакили аминозобирикмалар ва оксиазобирикмалардир. Булар ҳам юқорида қайд қилинганидек уч хил йул билан олинади:

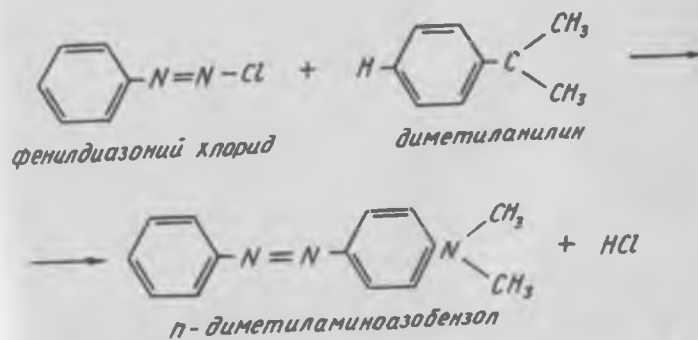
1. Кайта группаланиш реакцияси орқали олинади:



2. Нитрозабирикмаларни бирламчи ароматик аминлар билан конденсатлаш реакцияси орқали олинади:

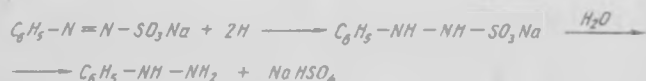
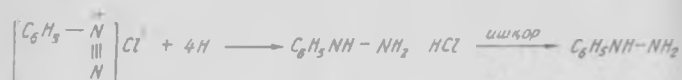


3. Учламчи аминга диазоний хлорид таъсир эттириб олинади:





Бирламчи ароматик гидразинларни олиш учун диазобирикмалар кўргошин (II)-хлорид ва хлорид кислота ёрдамида кайтарилади. Масалан: диазобензолсульфоикслотани олиш учун диазоний тузига натрий сульфат таъсир эттирилади:



Иккиламчи ароматик гидразинлар иккиламчи нитрозоаминларни кайтариш билан олинади:



Ароматик гидразинлар суюқ ёки каттик ҳолатдаги захарли моддалар булиб, сувда ёмон, спирт ва эфирда яхши эрийди. Улар кучли асос хоссасига эга. Буларга водород таъсир эттирилса анилин ҳосил бўлади:



Бирламчи гидразинлар кучли кайтарувчилардир, шунинг учун улар оксидланиб, қорайиб қолади. Улар кучсиз оксидловчи мис (II)-оксид, темир (III)-оксидларда оксидланиб, ароматик углеводородларни ҳосил қилади:



Фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$ 19,6°C да суюкланади, 243,5°C да қайнайди. Фенилгидразин буюк саноатида ишлатилади.

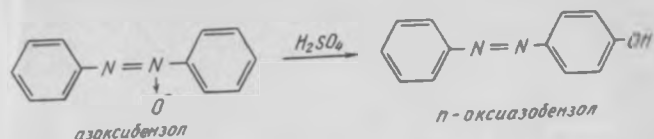
Дифенилгидразин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NH}_2$ 34,5°C да суюкланади, у альдозалар билан реакцияга киришиб, гидразонларни ҳосил қилади.

Азобуёқларнинг олиниши

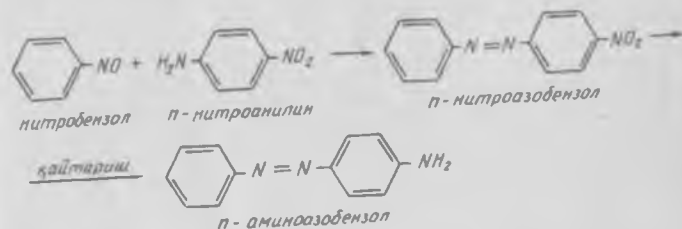
Молекуласида азогруппа ($-\text{N}=\text{N}-$) тутган ва ундан ташқари гидроксил ёки бирламчи, иккиламчи ва учламчи амин группалари бўлган азобирикмалар азобуёқлар дейилади. Буларнинг энг

оддий вакили аминазобирикмалар ва оксиазобирикмалардир. Булар ҳам юқорида қайд қилинганидек уч хил йул билан олинади:

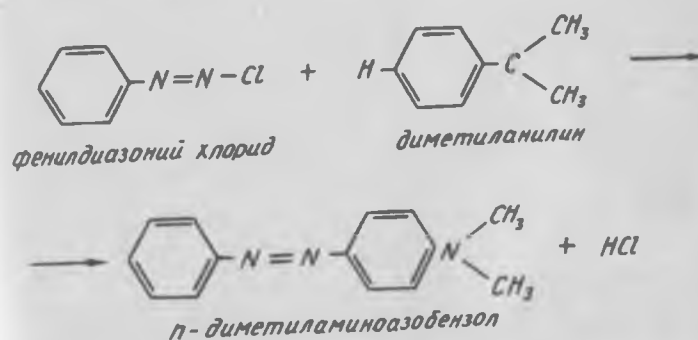
1. Кайта группаланиш реакцияси орқали олинади:



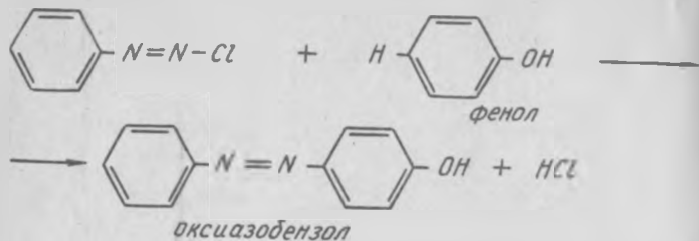
2. Нитрозабирикмаларни бирламчи ароматик аминлар билан конденсатлаш реакцияси орқали олинади:



3. Учламчи аминга диазоний хлорид таъсир эттириб олинади:



4. Оксизобирикмалар, фенолларга diaзоний тузларини таъсир эттириб олинади:



5. Бўёк олишнинг энг мухим усулларидан бири бу ароматик diaзобирикмаларни феноллар ва аминлар (NH_2 , NHR , NR_2) билан азоқўшилиш реакциясига киришишидир:



Бирламчи амин группали аминобирикмаларни яна diaзотирлаб, ҳосил бўлган diaзобирикма фенол ёки аминлар билан азоқўшилиш реакциясига киритилса, молекуласида икки, уч ва ундан ортиқ азогруппа бўладиган бўёклар олиш мумкин. Бу хил бўёклар бисазобўёклар, трис-азобўёклар ва полназобўёклар деб аталади. Азобўёкларни рационал ном билан аташ учун олдин ташкил этувчилардан бирининг номи айтилиб, бу номдан кейин «азо» сузи қўшилади ва сўнгра иккинчи ташкил этувчининг номи айтилади. Масалан, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ бўёғи толуоламинозобензол деб аталади. Агар иккала ташкил этувчи бир хил углеводороддан иборат бўлса, у ҳолда бу углеводороднинг номи бир марта айтилади. Масалан, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ оксизобензол. Азобўёкларнинг тузилиши мураккаб бўлгани учун, уларни асосан саноат маркаси билан номланади. Масалан, тўғри кора 3, кислотали кизил 3 С ва ҳоказо.

Азогруппанинг гидроксил ёки амин группага нисбатан орта ёки пара — ҳолатда туришига қараб, азобўёклар орто- ёки пара-аминоазобирикма (пара- ва орто- оксизобирикма) бўлиши мумкин.

Аминоазобирикмалар кислоталар билан барқарор тузларни ҳосил қилади. Аминоазобирикмалар ишқорий бўёклар синфини ташкил қилади, сульфокислоталари ва оксисульфокислоталари эса кислотали бўёклар синфини ташкил этади.

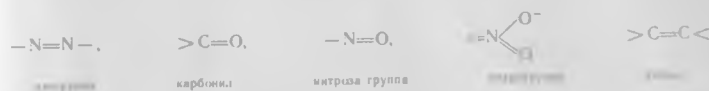
Азобўёклар қайтарилганда рангсиз моддалар — гидрозобирикмалар ҳосил бўлади. Агар ҳаводаги кислородда оксидланса қайтадан азобўёкка айланади.

Хар хил diaзо-ташкил этувчи ва азо-ташкил этувчиларни ишлатиб турли рангдаги бўёклар олинади.

Азобўёклар сувда эриймайди. Уларнинг эрувчанлигини ошириш учун молекулага сульфогруппалар киритилади ва сульфонил кислота ҳосил қилиниб, ҳосил бўлган diaзоний тузи амин ёки фенол билан қўшилиш реакциясига учратилади.

Органик бўёклар таркибида хромофор ва ауксохром бўлади. Витт назариясига кўра бўёк модда таркибида хромофор ва ауксохромларнинг бўлиши шарт.

Хромофорлар. Бўёкларга ранг берувчи атомлар группасига хромофорлар (грекча *chroma* — ранг, *phoros* — ташувчи) дейилади. Буларга



Буларнинг ичида энг кучлиги азогруппа ва нитрогруппадир. Шулардан биттаси бўлса ҳам модда рангдор бўлади. Бу икки группадан бошқалари бир нечта бўлганидагина модда рангдор бўлади. Масалан, хинон молекуласида иккита карбонил ва иккита этенил бор, шунинг учун у рангдор.

Ауксохромлар. Хромофорлар иштирокида рангни кучайтирувчи атомлар группаси «ауксохромлар» дейилади. Буларга қуйидагилар:



ва бошқа баъзи группалар қиради. Булар асос ёки кислота табиатига эга. Агар азобўёк молекуласида асос купрок бўлса асосли азобўёк, кислота хосасига эга ауксохром группалар бўлса кислотали бўёк, — деб аталади. Демак, уларнинг тузларни кислотали ёки ишқорийлигига қараб узғариб боради. Бунга метилоранжнинг индикатор сифатида ишлатилишини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Ҳозирги вақтда бўёкларнинг 50 % ини синтетик бўёклар ташкил этади. Шулардан, масалан, моноазобўёклар.

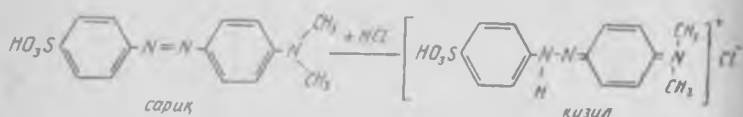
Буларга аминазобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NX}_2$ метилоранж (ёки гелиантин) $\text{HSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

метил кизили $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

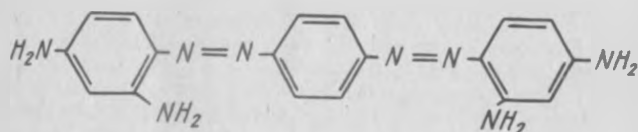
ларни мисол сифатида келтириш мумкин.

Аминоазобензол анилин сариги деб аталувчи сарик рангли кристалл модда, 360°C да парчланади. Ҳозирги вақтда аминоазобензол бошқа мураккаб азобуёқларни синтез қилишда асосий хом ашё ҳисобланади.

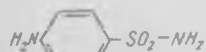
Метилоранж ишқорий ёки нейтрал муҳитда сарик, кислотали муҳитда пушти-кизил рангга киради. Метилоранж рангининг ўзгаришига сабаб шуки, кислотали муҳитда водород иони азогруппанинг қушбоғига бирикади ва қушбоғлар ўзгариши натижасида битта бензол халқаси хиноид тузилишига эга бўлиб қолади:



Бу қайтар реакциядир, ишқор таъсирида яна сарик ранг ҳосил бўлади. Жигарранг бўёқ:



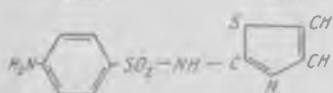
Аминобензол сульфобуёқлар. Буларга медицинада ишлатиладиган бир қатор дори моддаларни мисол қилиб курсатиш мумкин. Масалан *p*-аминобензолсульфамид ёки ок стрептоцид 164,5°C да эрийди:



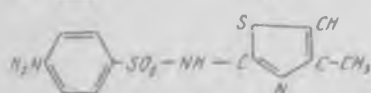
ок стрептоцид



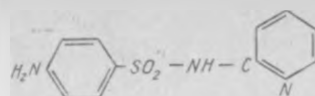
дисульфам



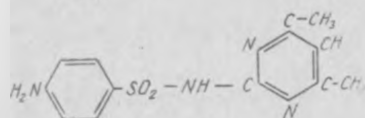
мор сульфазол
200-202°C да эрийди



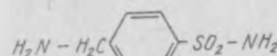
сульфазол
235-240°C да эрийди



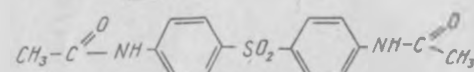
сульфидин
190-193°C да эрийди



сульфадемезин
198-200°C да эрийди

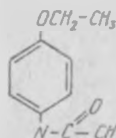


4-сульфамидобензилламин
(морфанил) хлориди
тўзи, 256°C да эрийди

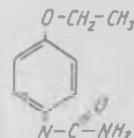


p,p'-диаминодифенилсульфон

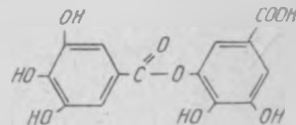
Аминофенол буёқларига мисоллар:



N-ацето-*p*-фенетидин ёки фен-ацетин



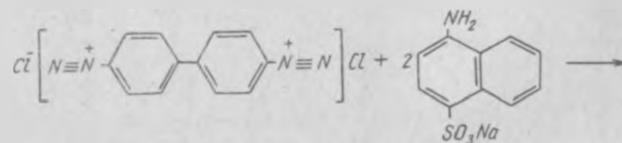
p-фенетидин ёки мочевино-дильцин,
173°C да эрийди
(ширин)

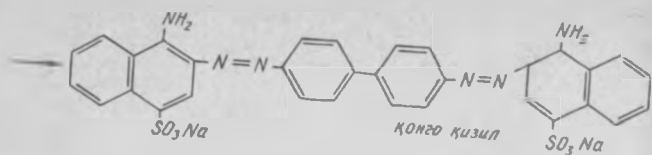


метадигал кислота

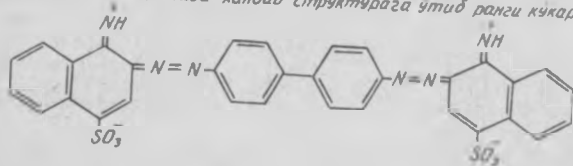
Метадигал кислота 290°C да эрийди. Бу гал кислотасининг мураккаб эфиридир. Унинг грекча номи депсид («депсис» — дублирование) дир. Бу темирхлорид билан кораметил — кўк рангли ҳосил қилади.

Бис — азобуёқлардан конго кизили индикатор сифатида ишлатилади. Конго кизили диазотирланган бензидинга нафтион кислотасини таъсир эттириб олинади:



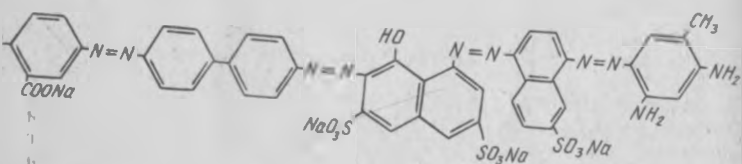


Бу dye кислота муҳитида хиноид структурага ўтиб ранги кыкаради.



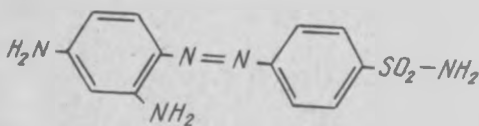
Ип ва газламаларни бевосита буяшда шу буёклардан фойдаланилади.

Полиазобуёклар. Буларга мисол сифатида жигарранг ЗСХни кўрсатиш мумкин:



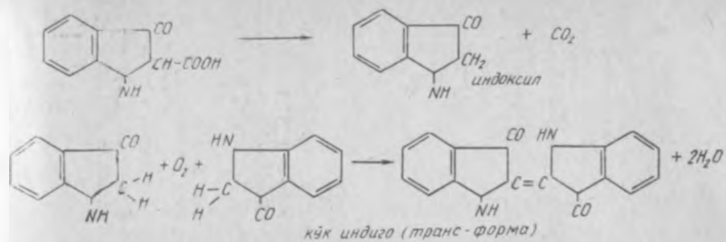
Азобуёклар асосан толаларни буяшда, баъзилари териларни буяшда, полиграфия ва лак-буёк саноатида ишлатилади.

Кизил стрептоцид.



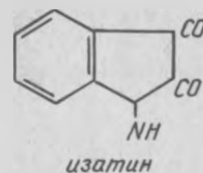
Индиго. Индоксил кислота тузининг ишкордаги эритмаси оқали хаво утказилса, карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва индоксил ҳосил бўлади:

Индоксил оксидланса, индигога айланади ва индиго кўк чўкма бўлиб ажралиб чиқади:

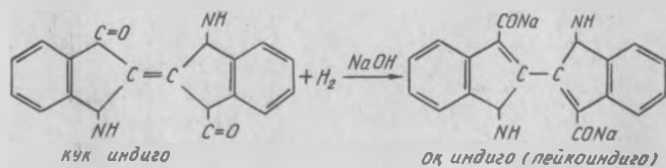


Кўк индиго 390°C суюкланади, у қисман парчаланиб сублиматланади. Индиго одатдаги эритувчиларда эримади, қиздирилганда анилинда эриши мумкин.

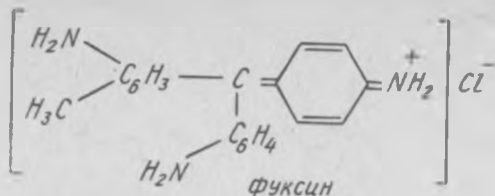
Нитрат кислота билан оксидланганда индиго тўқ-сарик-қизғиш кристалларга айланади, унинг суюкланиши ҳарорати 201°C , уни изатин дейилади:



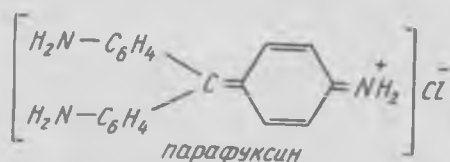
Актив азобуёклар. Актив буёклар молекуласида актив группалар ва атомлар бўлади. Бу хил буёкларнинг хусусияти шундаки, уларнинг актив группа ва атомлари целлюлозанинг гидроксил группалари, жун, шойи ва полиамид толаларнинг амин группалари билан ковалент боғлар ҳосил қилади. Актив буёклар ювилишга, органик эритувчилар таъсирига ва ишқаланишга одатдаги буёкларга нисбатан бир неча марта кўпроқ чидамли бўлади. Масалан, индигони олайлик:



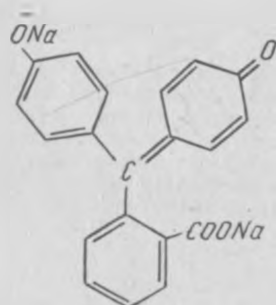
Трифенил метан буёклар ичида энг аҳамиятлиси трифенилметан ва унинг гомололарининг аминохосилаларидир. Масалан фуксин буёғи:



Бу бўёкдан парафуксил олинади: яъни:



Трифенилметан бўёқларига яна бир мисол қилиб, фенолфталеинни олиш мумкин:



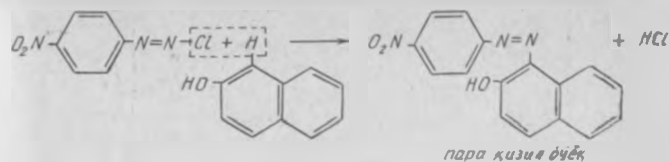
қизил фенолфталеин

КОНДЕНСИРЛАНГАН ХАЛҚАЛИ БУЁҚЛАР

Нафталин бирикмалари асосида олинadиган бўёқлар

Пара — қизил бўёғ. У диазотирланган паранитроанилин-га нафтолни бириктириб олинади:

246

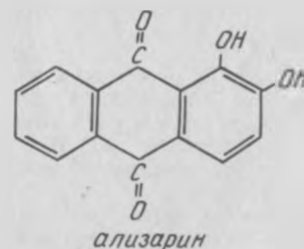


Бу бўёк билан газламани бўяшдан олдин газламага β-нафтолнинг ишқордаги эритмаси шимдирилиб қурилади ва диазотирланган паранитроанилиннинг муздаги эритмасига туширилади, бунда газламанинг ўзида сувда эримайдиган бўёк ҳосил бўлади. Бу муз ёки совуқда бўяш дейилади, чунки диазобирикмалар иссиқда парчаланиб кетиши мумкин.

Антроцен бўёқлар

Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Бу игнасимон қизил кристалл, 290°C да суюқланади, осон сублиматланади.

Сувда ёмон эрийдиган тиник бўёк. Ализарин алюминий иштирокида пахтани оч-қизил ранга бўяйди, темир (III)-гидроксиди иштирокида тўқ-бинафша, хром (III)-гидроксиди билан яшил лак ҳосил қилади:



Бўяш

Мато ёки толаларни бўяш жараёнида ва совун билан ювилганда, мато рангининг чиқмаслиги сабаби ҳозиргача тулиқ аниқланган эмас.

Табий шойи ва жун кислота хусусиятига эга булган (таркибида SO_3H , COOH ва ҳоказо группалари бўладиган) бўёқлар билан бевосита бўялади. Бошқа ҳолларда эса бўёк толага мустаҳкам утирсин учун маҳкамловчи (протравалар) моддалар қўшилади. Бу моддалар бир вақтда ҳам бўёк, ҳам тола билан бог ҳосил қилади.

247

Протрава сифатида оғир металлларнинг тузлари ва оксидлари, масалан, алюминий ацетат, темир, хром, кўрғошин оксидлари ишлатилади.

Бир хил бўёк билан бўялаётганда турли маҳкамловчиларни ишлатиш оркали газламани ҳар хил рангга бўяш мумкин.

Толани индиго билан бўяшда (индиго сувда эримаганлиги сабабли) бўёк аввал ишкорий муҳитда кайтарилиб эрийдиган ҳолатга келтирилади. Бу бўёк ок-рангсиз индиго, яъни, лейкоиндиго дейилади. Ҳосил булган эритмага тола маълум вақтгача солиб қўйилади, сўнгра толани эритмадан олиб очик хавода қолдирилади. Бунда толага шимдирилган бўёк хаво кислороди ёрдамида оксидланиб, тола сиртида эримайдиган ҳолатга утиб қолади, бу вақтда ранг ҳам пайдо бўлади.

Бу хил бўяш жараёни куб бўяш, ишлатиладиган бўёқлар эса куб бўёқлар деб аталади.

Органик бирикмаларнинг ранги ва тузилиши орасидаги боғлиқлик

Табиатдаги органик бирикмалар рангли ва рангсиз бўлади. Бирор жисмга нур тушганда унинг бир қисми шу жисмга ютилади, бир қисми эса ундан қайтади. Худди ана шу қайтган нурлар жисмнинг қайси рангда бўлишини таъминлайди. Масалан, айни жисм ёруғлик нурларидан сарик нурни ютса, ундан қайтаётган нурлар киши кўзига кўк бўлиб кўринади. Бунинг сабаби шуки, бу қайтадиган ва ютиладиган нурлар ок ёруғликда бир-бирини тўлдирди. Улар тўлдирувчи нурлар дейилади.

Тўлдирувчи нурларнинг ҳаммаси қўшилганда ок нур пайдо бўлади. Агар жисм ўзига тушаётган ҳамма нурларни (тўлқин узунлиги ҳар хил булган нурларни) ютса қора, қайтарса ок бўлиб кўринади. Демак, ҳар хил жисм ҳар хил тўлқин узунлигидаги нурларни ютади ва шунинг учун турли рангда кўринади. Бунинг сабаблари физикадан маълум.

Органик моддаларнинг электрон тузилиши турлича булганлиги сабабли, ёруғлик кванти органик моддага ютилганда унинг молекуласи қўзғалувчан (актив) ҳолатга ўтиб қолади, яъни валент электронлар юқорирок энергетик поғонага ўтади. Маълумки, π -боғларнинг электронлари қўзғалувчан бўлади. Шу сабабли π -боғлар электронларини юқорирок энергетик поғонага ўтказиш учун α -боғларнинг электронларини шундай поғонага ўтказишга қараганда камроқ ёруғлик кванти энергияси сарф бўлади.

Конъюгирланган қўшбоғли органик бирикмаларнинг молекулаларидаги π -электронлар янада қўзғалувчан. Конъюгирланган қўшбоғларнинг занжири қанчалик узун бўлса, π -электронлар шунчалик кўп қўзғалувчан ва молекулаи актив ҳолатга ўтказиш учун шунчалик кам ёруғлик кванти энергияси керак бўлади. Агар органик модданинг конъюгирланган қўшбоғлари занжирининг икки учига электронодонор уринбосарлар (NH_2 , OH ва бошқалар) бўлса,

у ҳолда бу модданинг молекулаларидаги электрон зичлиги бутун занжир бўйлаб силжиган бўлади, чунки бу хил уринбосарлар ўзидаги жуфтланмаган ҳаракатчан электронлар билан конъюгирланган қўшбоғларнинг π -боғларига таъсир этади. Занжир четларида электроноакцептор группалар ($-\text{NO}_2$, $\text{C}=\text{O}$ лар) турган бўлса, π -электронларни ўзига тартади, натижада бунда ҳам электрон зичлигининг силжиши тезлашади.

Электрон зичлиги силжиган бу хил молекулалар ёруғлик таъсирида осонгина актив ҳолатга ўтади, бу модда рангининг тўқлашувига олиб келади.

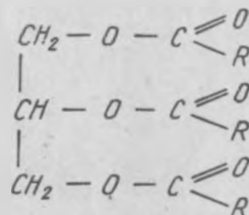
Шундай қилиб, электрондонор ва электронакцептор группалар ёруғлик квантларининг ютилишини оширар экан, шунинг учун улар ауксохром группалар деб аталган.

ХУ БОБ

ЛИПИДЛАР ВА ЁГЛАР

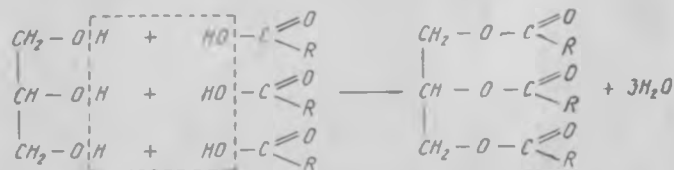
Липидлар номи грекчадан олинган бўлиб, *липос*-ёғ демакдир. Бу группага ҳақиқий ёғлар, нейтрал ёғлар, ёғсимон моддалар, яъни липоидлар киради.

Ёғлар. Ёғлар асосан усимлик ва ҳайвонлар организмда учрайди. Улар уч атомли спирт — глицериннинг юқори молекулали ёғ кислоталар билан ҳосил қилган эфиридир. Ёғларнинг умумий формуласи қуйидагича:



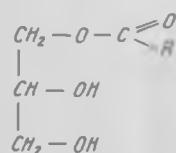
Бу ерда R бир асосли юқори карбон кислоталарнинг радикалидир. R — палмитин, стеарин ва олеин кислота қолдиги бўлиши мумкин.

Ёғларни биринчи марта 1854 йили Бертло синтез қилган:

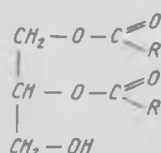


Ҳозирги вақтда табиий ёғларнинг таркибидан 100 га яқин ҳар хил тўйинган ва тўйинмаган кислоталар ажратиб олинган. Шунингдек, барча ёғлар таркибида глицериннинг бўлиши аниқланган. Ёғлар молекулаларида $C_{16}-C_{18}$ углерод атоми бўлган тўйинган ва тўйинмаган кислоталардан иборат. Масалан, ёғлар таркибида тўйинган кислоталардан пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$, стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ кислота, тўйинмаган кислоталардан олеин $C_{17}H_{33}COOH$, линол $C_{17}H_{31}COOH$, линолен $C_{17}H_{29}COOH$ кислоталар бўлади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, ёғлар таркибига кирувчи барча кислота қолдиқларида углерод атомлари жуфт сонли бўлиб, улар асосан тармоқланмаган занжирлидир.

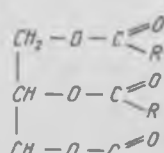
Глицерин юқори алифатик карбон кислоталар билан битта, иккита ва учта гидроксил группаси орқали бирикиб, моно-, ди- ва триглицеридларни ҳосил қилади:



моноглицерид

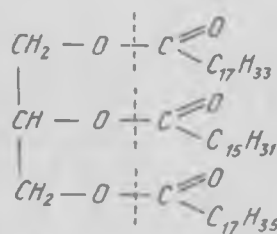


диглицерид



триглицерид

Триглицеридларнинг молекуласида турли кислоталарнинг қолдиқлари борлиги сабабли, уларда изомерия ҳодисаси мавжуддир, масалан, аралаш глицеридларни ёзиш ва уларни номлашни қурайлик:

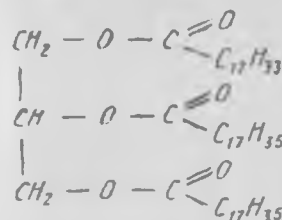


олеин кислота
қолдиғи

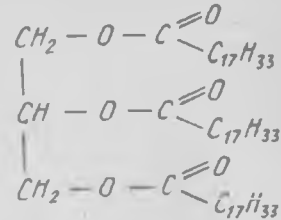
пальмитин кислота
қолдиғи

стеарин кислота
қолдиғи

олеопальмитостеарин



олеодистеарин



триолеин

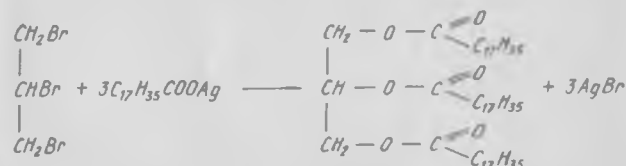
Олиниш усуллари. 1. Хайвонот ёғлари киздириб эритиб олинади.

2. Ўсимлик уруғларини янчиб, киздириб ва сиқиб олинади.

3. Таркибида ёғ бор бўлган моддаларни органик эритувчиларда эритиб олинади.

Экстракция қилиб олинади.

4. Синтез усулида эса (1859) Вюрц биринчи марта 1, 2, 3-трибромпропанга ёғ кислотасининг қумуш тузини қўшиб олган:



Физик хоссалари. Ёғлар сувда эримайди, органик эритувчиларда, яъни диэтил ва петролей эфирларида эрийди. Қўй ва мол ёғи оддий ҳароратда ($18-20^\circ C$) қаттиқ, сариёғ юмшоқ, ўсимлик мойи ва балиқ мойи суюқдир. Ёғлар ҳақида аналитик ҳулоса қилиш уларнинг молекуласида қандай алифатик кислота қолдиғи борлигига боғлиқ. Агар ёғлар таркибида пальмитин ва стеарин кислоталар микдори кўп бўлса, у ҳолда ёғлар қаттиқ, агар ёғлар таркибида олеин, линол, линолен кислота қолдиқлари кўп бўлса, ёғлар суюқ бўлади.

Ёғларнинг консистенциясини аниқлашда суюкланиш ҳароратидан ташқари гидролиз сони ва йод сони аҳамиятлидир.

Гидролиз сони. Ёғлар ишқорларда гидролизланади ва натижада алифатик кислоталар ҳосил бўлади. Улар ишқор таъсирида нейтралланиб тузлар, яъни совунлар ҳосил қилади.

1 гр ёғнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўлган алифатик кислоталарни нейтраллаш учун кетган ўловчи калий (KOH)нинг миллиграммлари сони ёғнинг гидролиз сони дейилади.

Ёғларни гидролизланиш сони канча паст бўлса, шу ёғ таркибидаги алифатик кислоталарнинг молекуляр оғирлиги шунча юқори бўлади. Аксинча, гидролизланиш сони канча юқори бўлса, шу ёғни ҳосил қиладиган кислоталарнинг молекуляр оғирлиги шунча кичик бўлади.

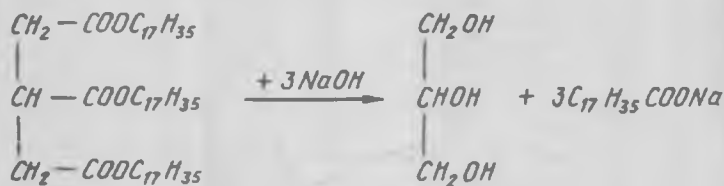
Йод сони. Ёғларнинг тўйинмаганлик кўрсаткичи бўлиб хизмат қилади. Ёғлар галогенларни, жумладан йодни канча кўп бириктириб олса, ёғлар шунчалик тўйинмаган бўлади. 100 г ёғга бирикадиган йоднинг граммлар сони ёғнинг *йод сони* дейилади. Йод сони канча юқори бўлса, тўйинмаган ёғ кислотаси таркибида қўшбоғлар шунчалик кўп бўлади.

Кимёвий хоссалари. I. Гидролизланиш (совунланиш).

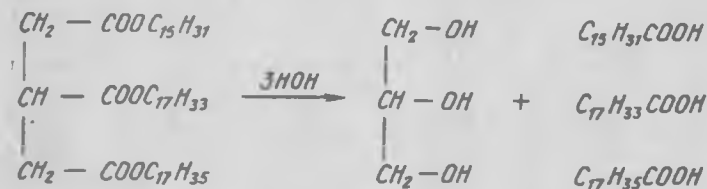
Ёғларга уювчи ишқорлар таъсир эттирилса тўйинган карбон кислота тузлари ва глицерин ҳосил бўлади. Бу жараёни *ёғларнинг совунланиши* деб ҳам юритилади.

Совун. Ёғлар ишқорлар билан гидролизлангач, ош тузи қўшилса, совун ажралиб чиқади.

Демак, юқори молекулали ёғ кислотасини калий ва натрийли тузига *совун* дейилади. Масалан:



Кейинги вақтда ёғларни юқори ҳароратда махсус катализаторлар иштирокида сув билан гидролизлаб ёғ кислотаси олинади ва унга сода таъсир эттириб совунга айлантирилади.



Ёғ кислотасини Ca, Mg, Pb, Al металлари билан ҳосил қилган тузлари сувда эримайди:



Шунинг учун каттик сувда совун кўпирмайди, чунки бундай сувда юқорида қайд этилган оғир металлларнинг тузлари эриган бўлади. Шунинг учун натрийли эрийдиган совун эримайдиган совунга айланиб қолади.

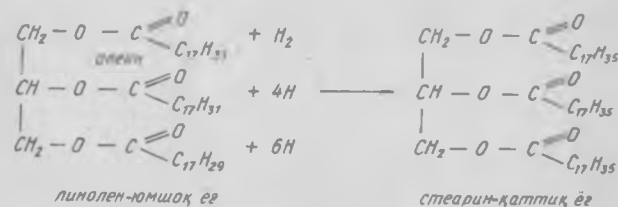
Эримайдиган совунларни эрийдиган совунга айлантириш учун «айна» кукуни ёки сода қўшилса, металллар урин алмашилиб эрийдиган натрийли совунга айланади, совун эриб кўпиклар ҳосил қилади. Масалан:



Шунингдек, совуннинг сувда яхши эриши учун сув қайнатилади. Шунда сувда эриган CaCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 , PbSO_4 тузлари чўкмад бўлиб, сув тозаланади, тоза сувда совун кўпиради.

Ёғларнинг гидрогенлаш. Ёғларнинг катализатор (Ni, Pd)лар иштирокида водородни бириктириб, тўйинган кислота қолдиқларини ҳосил қилиш *ёғларни гидрогенлаш* дейилади.

Ёғларни гидрогенлаш натижасида суюқ мойлар каттик ёғга айланади. Гидрогенланган ёғларга сут, тухум, сариеғ ва бошқа маҳсулотлар қўшиб маргарин олинади:

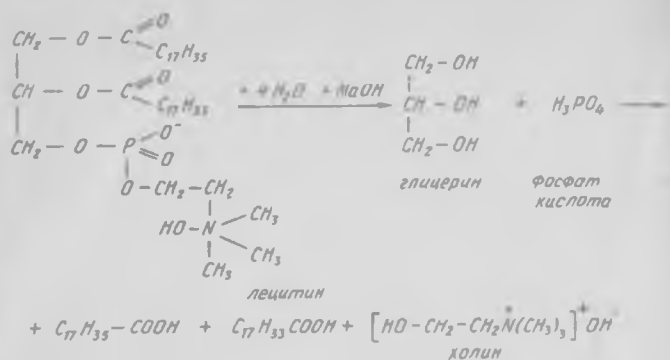


Липоидлар. Булар мураккаб эфир тузилишига эга. Уларга фосфатидлар, стеридлар, церидлар ва бошқалар мисол бўла олади.

Фосфатидлар. Глицерин молекуласидаги иккита гидроксил группанинг водороди икки молекула юқори тўйинган карбон кислоталарнинг қолдиғига, учинчи гидроксил группанинг водороди эса фосфат кислота қолдиғига алмашилишидан ҳосил бўлган маҳсулотлардир.

Фосфатидларда эркин гидроксил группа баъзи спиртлар, масалан, аминоспиртлар билан бирикиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Буларнинг номи жуда мураккаб бўлиб, улар эмпирик ном билан аталади. Масалан: лецитин, унда фосфат кислота «х о л и н»,— деб аталувчи аминоспирт билан бириккан.

Лецитиннинг тузилишини уни гидролизлаб аниқлаш мумкин:

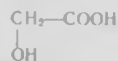


XVI Б О Б

ТУРЛИ ФУНКЦИОНАЛ ГРУППАЛАРНИ ТУТГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

ОКСИКИСЛОТАЛАР

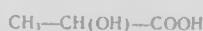
Таркибида гидроксил (ОН) ва карбоксил группасини саклаган бирикмаларга окси кислоталар дейилади. Масалан оксисирка ёки гликоль кислота:



Демак булар аралаш функцияли бирикмалардир. Кислоталар молекуласидаги карбоксил группанинг сонига караб бир, икки ва уч асосли кислоталарга, гидроксил группанинг умумий сонига кура (карбоксил группадаги гидроксил группа ҳам ҳисобга олинади икки ва уч атомли ҳамда кислоталарга бўлинади. Масалан,



α - оксисукус кислота ёки гликоль кислота бир асосли икки атомли кислота



α - оксипропион кислота ёки сут кислота бир асосли икки атомли кислота

Олма кислота $\text{HOOC}-\text{CHONH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ икки асосли уч атомли кислота, вино кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ икки асосли тўрт атомли кислота



БИР АСОСЛИ ИККИ АТОМЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

Номенклатураси ва изомерияси. Окси кислоталарнинг кўпчилиги Гравилал ном билан аталади. Масалан, сут кислота $\text{CH}_3-\text{CHONH}-\text{COOH}$ дастлаб сут таркибида топилган, шунинг учун

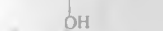
уни сут кислота дейилади. Шунингдек $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ олмада

ва $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHONH}-\text{COOH}$ лимонда топилгани учун бу кислоталар шу маҳсулотларнинг номи билан аталади.

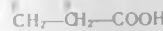
Бу кислоталарни Рационал номенклатурага кура аташда, карбон кислота радикалидаги битта водород атоми гидроксил группа билан урин алмашган деб қаралади ва кислота номига окси сузи қўшиб айтилади. Номлашда эса гидроксил урни грек ҳарфи α, β, γ билан белгиланади. Масалан,



α-оксипропион кислота ёки сут кислота



β-оксипропион кислота



γ-оксимой кислота

Оксикислоталарни Женева номенклатураси бўйича номлашда занжирдаги углерод атомлари сонини ифодаловчи углеводород номига спиртли группа ҳолатини кўрсатувчи «ол» қўшимчаси қўйилади ва у тегишли рақамлар билан белгиланади, сўнгра кислота сузи қўшиб айтилади.

Масалан, сут кислота $\text{CH}_3-\text{CHONH}-\text{COOH}$ пропанол-2 кислота оксикислоталарни изомериясини рационал номенклатура бўйича айтилади.

1. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек молекуладаги гидроксил группанинг карбоксил группата нисбатан яқин ёки узоқ (α, β, γ ҳолатида) жойлашганлигига;

2. Кислота занжирини ташкил қилувчи углерод атомларининг тармоқланган ёки тармоқланмаганлигига боғлиқ. Масалан, молекуласида тўртта углерод атоми бўладиган оксикислотанинг беш хил изомери бор. Уларнинг учтаси гидроксил группанинг жойлашишига боғлиқ бўлиб, иккитаси занжирнинг тармоқланганлигини кўрсатади;



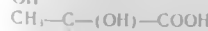
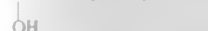
α - оксимой кислота
2 - оксимой кислота



β - оксимой кислота
3 - оксимой кислота

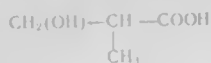


γ - оксимой кислота,
4 - оксимой кислота



2 - метил, 2 - оксипропион
кислота





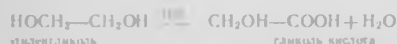
2-метил, 3-оксипропан
кислота

Олиниш усуллари. Оксикислоталар ўсимликларда кўп учрайди. Саноатда баъзан (сут кислотаси) биосинтез йўли билан олинади.

Оксикислоталар спиртларга карбоксил группа ёки кислоталарга гидроксил группа киритилганида ҳосил бўлади.

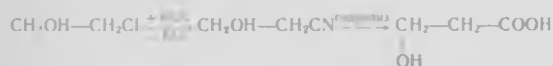
Синтетик усулда олиш:

1. Гликоларни оксидлаб олиш:



этилент-гликоль

гликоль кислотаси



ОН

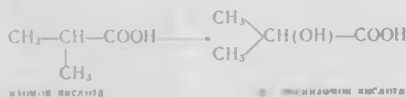
2. Молекуласида галоген сақлаган карбоксил группа бор бирикмаларга гидроксил группани киритиб олиш мумкин:



б) альдегид ва кето кислоталарни водород билан қайтариб олинади:



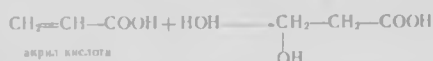
г) карбоксил группага α-ҳолатда бириккан учламчи углерод атоми бор кислоталарни калий перманганат билан оксидлаб олинади:



метил-кетокислота

α-оксимой кислотаси

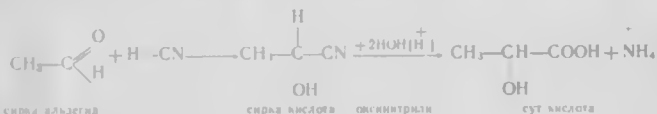
2. Тўйинмаган кислоталарга сув бириктириб олиш мумкин:



акрил кислотаси

ОН

3. Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган оксинитрилларни гидролизланади:

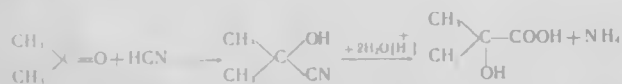


сирра альдегид

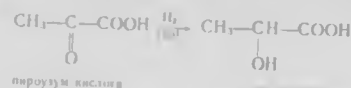
сирра кислотаси

оксинитрил

сут кислотаси

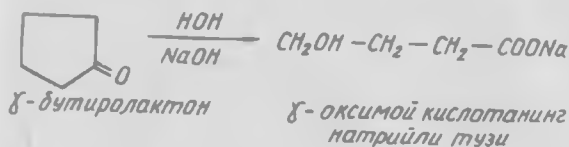


4. Оксикислоталарни қайтариш йўли билан олиш мумкин:



пирувум кислотаси

5. Лактон ва лактидларни гидролизлаб олинади:

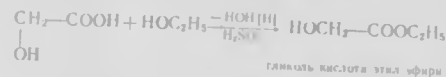


γ-бутиролактон

γ-оксимой кислотанинг
натрийли тузи

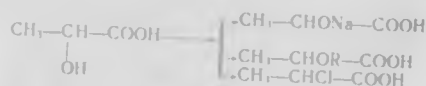
Физик хоссалари. Оксикислоталарнинг дастлабки вакиллари суюқлик ёки қаттиқ моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Оксикислоталар карбон кислоталарга нисбатан кучли кислота ҳисобланади.

Кимёвий хоссалари. Оксикислоталарда ҳам гидроксил (ОН), ҳам карбоксил (COOH) группалари бўлганлиги учун улар реакцияга спирт ва кислоталар каби киришади. Масалан, гликоль кислота этил спирт билан реакцияга киришиб, этил эфирини ҳосил қилади:

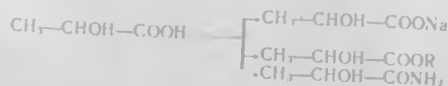


гликоль кислотаси этил эфери

а) оксикислоталар спиртларга ҳос реакцияга киришиб, алкогоялар ва олдий эфирларни ҳосил қилади, гидроксил группа галогенларга ўрин алмашинади. Масалан, сут кислотасини олсак:

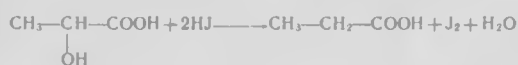


б) карбоксил группа кислоталарга ҳос реакцияларга киришиб тузлар, мураккаб эфирлар, амидлар ва бошқаларни ҳосил қилади:

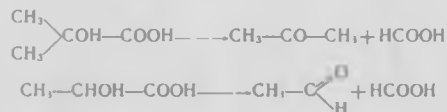


Оксикислоталарга хос реакциялар. Оксикислоталар турли реакцияларга киришганда улардаги гидроксил ва карбоксил группалар ўзаро таъсирлашади. Бу ўзаро таъсир айниқса α -оксикислоталарда кучли сезилади. Масалан:

1. α -оксикислоталар осон кайтарилиб, карбон кислоталарни ҳосил қилади. Масалан, сут кислота водород йодид таъсирида пропион кислотага айланади:

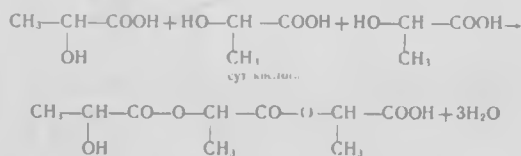


2. α -оксикислоталар минерал кислота иштирокида киздирилганда парчаланиб, чумоли кислота ва оксо-бирикмалар (альдегид ва кетонлар)ни ҳосил қилади:

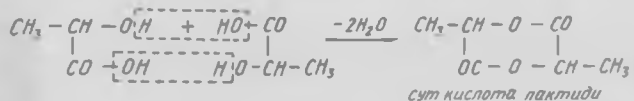


3. Оксикислоталарда икки хил функционал группа бўлганлиги учун улардан сув ажралиб чиқиш билан турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади.

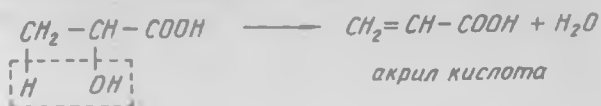
а) n — молекула оксикислота киздирилганда поликонденсатланиш реакцияси кетиб, юқори молекуляр бирикма (полимер) ҳосил бўлади:



б) α -оксикислоталар киздирилганда олти аъзоли гетероциклик лактидларни ҳосил қилади:

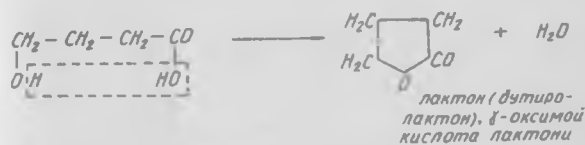
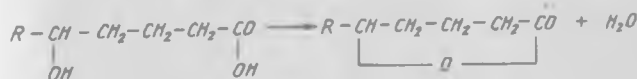
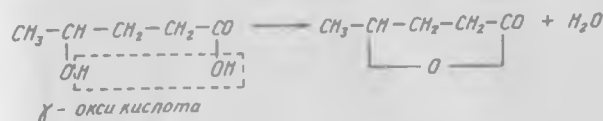


в) β -оксикислоталар киздирилганда тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:



сут кислота

г) γ ва δ -оксикислоталар киздирилганда, γ -оксикислоталардан беш аъзоли ҳалка, δ -оксикислоталардан эса олти аъзоли циклик бирикмалар, яъни лактонлар ҳосил бўлади:

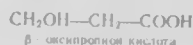


Лактонларга уювчи ишқор таъсир эттирилса, лактон ҳалка ўзилиб туз ҳосил бўлади:



Айрим вакиллари. Гликоль ёки оксисирка кислота $\text{HOCH}_2-\text{COOH}$. Уни дастлаб этилен-гликолни оксидлаб олиган, шунинг учун ҳам гликоль кислота дейилади. Бу асосан этилмаган меваларда ва узумда учрайди, синтетик усулда эса хлорсирка кислота ёки унинг тузини гидролизлаб олинади. Гликоль кислота кристалл модда бўлиб, $78-80^\circ\text{C}$ да суюкланади, сувда осон эрийди.

Оксипропион кислота икки хил: α -окси пропион ва β -оксипропион кислота) бўлади.



Бу кислота дастлаб Шееле (1780 й.) катик таркибида борлигини аниқлаган.

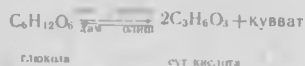
Оксимой кислотанинг лактони биринчи марта 1873 йили А. М. Зайцев томонидан олинган.

α -оксипропион кислота биринчи марта ачиган сут таркибида топилган, шунинг учун уни сут кислота дейилади.

Сут кислота ачиган карам ва тузланган бодринг таркибида учрайди. Кейинчалик сут кислотасига ўхшаш модда мускул туқимасида ҳам аниқланган ва угушт — сут кислотаси деб аталади.

Кейинги вақтларда сут кислотага ўхшаш моддани 1832 йили Либих мускул туқимасидан ажратиб олган. Бу кислотанинг тузилиши ва хоссалари худди сут кислотасиникига ўхшашлиги аниқланган.

Шунингдек, мускуллардаги сут кислота улардаги полисахарид — гликоген (хайвон крахмал) нинг парчаланиш маҳсулоти эканлиги ҳам маълум бўлди:



Харакат вақтида мускулларда сут кислота микдори ортади, дам олиш вақтида яна қисман гликогенга айланади ва қисман оксидланиб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади.

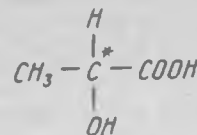
Юқоридаги сут, гушт-сут кислоталар таркиби ва тузилиши жиҳатидан бир-бирига ўхшаш бўлиб, физик хоссалари жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади.

КУЗГУ ИЗОМЕРИЯ ЕКИ ОПТИК ИЗОМЕРИЯ

Сут кислотасининг тузилишига атомларнинг фазода жойлашишига ва уларнинг стереохимиясини урганишга А. М. Бутлеров асос солди. Оптик актив бирикмаларнинг «ўнг» ва «чап» изомерларининг булишини, яъни асимметрия молекуласининг мавжудлигини Вант — Гофф ва Лебель чуқур ўргандилар ва оптик изомерия назариясини яратдилар.

Бу изомерия бўйича тўрт хил атом ва атом группалари билан бириккан углерод атоми асимметрик атоми деб аталади.

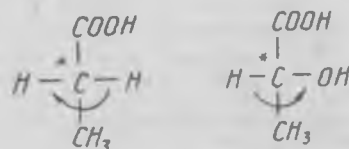
Сут кислота молекуласида карбоксил, метил, водород ва гидроксиллар билан бириккан битта асимметрик 1 углерод атоми бор:



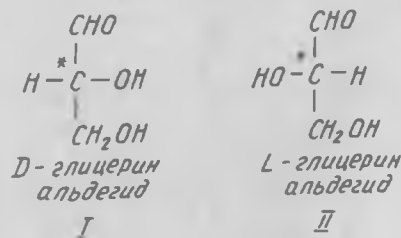
Асимметрик углерод атоми кўздуча (*) билан белгиланади.

Буни изомерларининг ҳар иккала модели бир-бирига ўхшаш, яъни улар бир-бирининг кўздучаги тасвири кабидир. Шунинг учун ҳам фазовий изомериянинг бу турн кўзгу изомерия ёки оптик изомерия дейилади.

Оптик изомерлар ҳам *цис*- ва *транс*- изомерлар каби проекцион ёки конфигурацион формула билан белгиланади. Сут кислотасини унга ва чапга бурувчи икки изомери куйидаги проекцион формула билан белгиланади:



Проекцион формулаларни қайси бири унга бурувчи ва қайси бири чапга бурувчи изомер эканлигини билиш учун глицерин альдегиднинг конфигурацион формуласи тавсия этилган. Глицерин альдегиднинг асимметрик углеродга бириккан водород ва гидроксилнинг I шаклда бирикиши D ҳарфи билан белгиланади ва унга бурувчи изомер дейилади, II шаклдагиси эса L ҳарфи билан белгиланади ва у чапга бурувчи изомер дейилади:



Шуни ҳам айтиш керакки, ҳамма вақт ҳам D — каторидаги моддалар унга, L — катордаги моддалар чапга буравермайди. Бу «H» ва «OH» группанинг асимметрик марказ билан боғланганлигига боғлиқ.

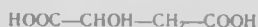
Юкорида айтиб утилганидек, кўзгу изомерлар узаро тенг, аммо бири ўнгга ва иккинчиси чапга бурганлигидан, улар купинча оптик актив изомерлар антиподлар дейилади.

Тенг микдордаги ўнг ва чапга бурувчи антиподлардан ташкил топган оптик ноактив бирикмалар рацемик бирикмалар ёки рацематлар деб аталади.

Рацематларни ўнгга ва чапга бурувчи тенг микдордаги антиподлардан синтез қилиш мумкин. Аксинча, рацематларни парчалаб оптик актив изомерлар ҳосил қилиш ҳам мумкин.

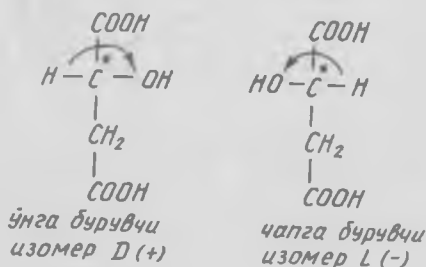
ИККИ АСОСЛИ УЧ АТОМЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

Олма кислотаси. Кахрабо кислотдаги ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) метилен группанинг битта водородининг гидроксил группига алмашилишидан ҳосил бўлган бирикма деб қаралади. Шунинг учун у монооксикахрабо кислота деб ҳам юритилади:



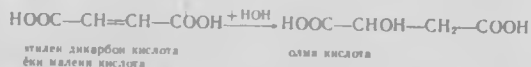
Олма кислота табиатда мевалар таркибида ва гуза япроғида бўлади. Бу кислота молекуласида битта асимметрик углерод атоми бор. Шунинг учун ҳам бу кислота ўнгга ва чапга бурувчи изомер ҳамда рацемат шаклида бўлади.

Унинг оптик актив антиподлари куйидаги проекцион формула билан ифодаланади:

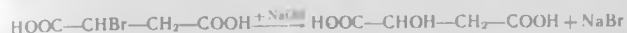


Табиатда олма кислота асосан чапга бурувчи изомер ҳолида учрайди. Синтез усулида олинган олма кислота эса рацемат ҳолида бўлади.

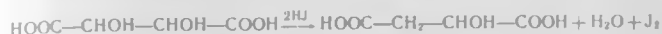
1. Олма кислотани синтез қилиб олиш усули: маленин ва фумар кислоталарига сув таъсир эттириб олинади:



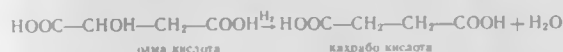
2. Бромкахрабо кислотани уювчи ишқор эритмаси таъсирида гидролизлаб олинади:



3. Вино кислотаси водород йодид иштирокида қайтарилганда ҳам олма кислота олинади:



Олма кислота қайтарилганда кахрабо кислотага айланади:



Олма кислота дегидротатланганда (сув ажралиб чиқиб) этилен дикарбон кислота (фумар ёки маленин кислота) ҳосил қилади:



Табиатда учрайдиган чапга бурувчи олма кислота 100°C да суюкланади: синтез усули билан олинган рацемат ҳолидаги олма кислота эса $130-131^\circ\text{C}$ да суюкланади.

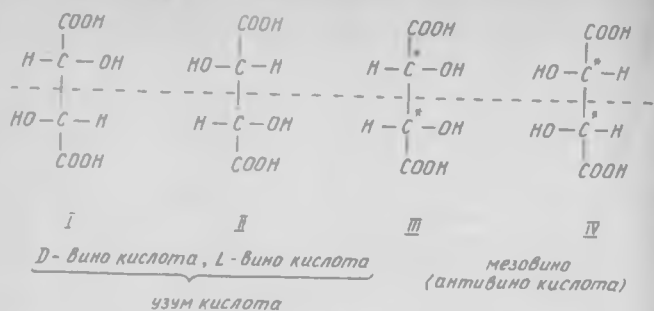
ИККИ АСОСЛИ ТҲРТ АТОМЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР — С.Н.О.

Вино кислота ($\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$) икки асосли тўрт атомли оксикислоталарнинг асосий вакили бўлиб, уни диоксикахрабо кислота деб ҳам аталади.

Диоксикахрабо кислота узум таркибида учрайди. Табиий вино кислота оптик актив модда бўлиб, кутбланиш текислигини ўнгга буради. Ўнгга бурувчи D — вино кислотага сув қушиб қиздирилганда мезовино ёки анти-вино кислотага, сўнгга узум кислотасига айланади. Мезовино ва узум кислоталари оптик ноактив бирикмалардир. Ўнгга бурувчи D — вино (тартарат) кислота кристалл модда бўлиб, 170°C да суюкланади, сувда яхши эрийди.

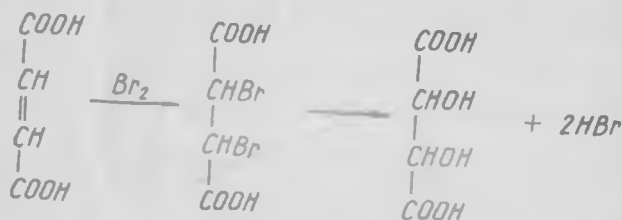
Чапга бурувчи L — вино кислота иккала асимметрик углерод атомини чапга буради. Вино кислотанинг учинчи изомери узум кислота DL± оптик актив бўлмаган кристалл модда, 206°C да суюкланади, бу эса ўнгга ва чапга бурувчи вино кислоталарнинг тенг микдорида қўшилишидан ҳосил бўлади.

Диоксикахрабо кислотанинг тўртта оптик актив изомери ва иккита рацемати бор. Диоксикахрабо кислотани оптик актив изомерлари проекцион формула билан ифодаланади. Бунинг учун Э. Фишер тавсия этган формуладан фойдаланилади: бу формулада горизонтал ва вертикал чизикларнинг кесишиш нуктаси асимметрик углерод атомини ифодалайди:



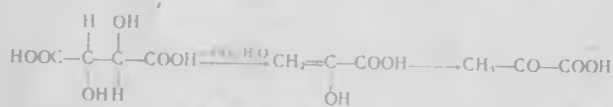
Маълумки, D — вино кислота унга бурувчи, L — вино кислота чапга бурувчи изомер бўлиб, буларнинг молекулалари гўё бир-бирининг кўзгудаги аксидир.

Олиниш усуллари. I. Этилендикарбон кислотадан олинган дибромкахрабо кислота гидролизланганда узум кислота ва мезовино кислоталарининг аралашмаси ҳосил бўлади:



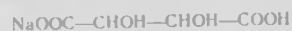
Вино кислотанинг туртинчи изомери мезовино кислота-кристалл модда, 140°C суюкланади.

D — вино кислота киздирилганда дегидратланиш ва дикарбоксил-ланиш (карбонат ангидридини ажратиб чиқариш) реакциясига учрайди ва пироузум кислота ҳосил бўлади:



Одатда, вино кислотанинг тузлари тартаратлар дейилади. D (+) — вино (тартарат) кислотанинг тузлари тартаратлар

дейилади. Вино кислотанинг калий-натрийли ўрта тузи сегнет тузи дейилади:

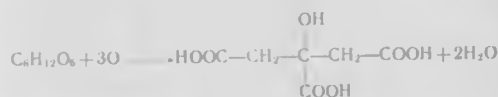


D — вино кислота ва унинг тузлари озиқ-овқат ҳамда тўқимачи-лик саноатида, медицинада, альдегид бирикмаларини ва шаккар моддасини аниқлашда реактив сифатида ишлатилади.

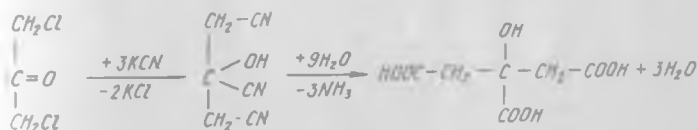
УЧ АСОСЛИ ТҲҲ АТОМЛИ ОКСИКИСЛОТАЛАР

Буларнинг биринчи вакили лимон кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ молекуляр формулага эга бўлиб, у окситрикарболлил кислота ёки 2-оксипропан - 1, 2, 3- трикарбон кислота деб ҳам юритилади (кристалл модда). Сувсиз лимон кислота 153°C да суюкланади, сувда яхши эрийди. Лимон кислота лимон, малина ва узум шарбатларида ҳамда ўза баргида кўп учрайди.

Саноатда, шаккарни микроблар ёрдамида бижғитиш усули билан олинади:



Дихлорацетонга калий цианид ва водород цианид таъсир эттириб олинади:



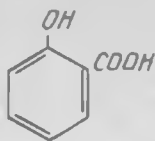
Лимон кислота кандолатчиликда, тўқимачилик саноатида газла-маларни бўяшда ва медицинада қонни узок вақт сақлашда ишлатилади.

АРОМАТИК ОКСИКИСЛОТАЛАР

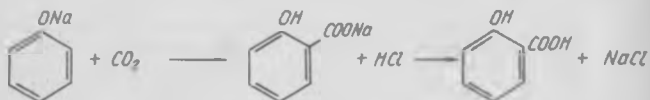
Булар икки хил ҳолатда: гидроксил группаси халкага жойлашган ва гидроксил группаси ён занжирга жойлашган бўлади.

ФЕНОЛОКИСЛОТАЛАР

Фенолокислоталардан энг муҳими o- оксибензой кислота ёки салицил кислота:



Салицил кислотани ҳам кислота, ҳам фенол деб караш мумкин. Салицил кислотанинг баъзи ҳосилалари усимликларда, масалан, тол барги ва унинг пўстлоғида бўлади. Унинг номи толниги лотинча номи *Salix* дан келиб чиққан. Саноатда салицил кислотани Кольбе натрийфенолятни карбонат ангидрид билан юқори босимда 150°C гача киздириб синтез қилиб олинган:

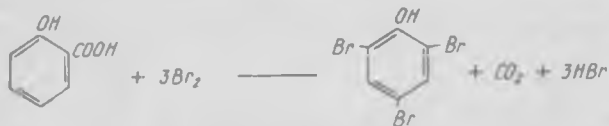


Салицил кислота сувда осон эрийдиган, 159°C да суюқланувчи рангсиз модда, фенолга ўхшаш темир (III)-хлорид билан бинафша ранг беради.

Салицил кислота киздирилганда, CO₂ ажралиб чиқиб фенол ҳосил бўлади:



Салицил кислота бромли сув таъсирида бензол халқасидаги карбоксил группа бромга ўрин алмаштириб қийин эрувчан оқ чўкма ҳосил қилади. (2, 4, 6 — трибромфенол):



Салицил кислота спиртлар, феноллар кислоталар билан мураккаб эфирлар ҳосил қилади.

Салицил кислотага сирка кислота, ацетил хлорид ёки сирка ангидрид таъсир эттириб аспирин (ацетосалицил кислота) олинади:



Аспирин ёки ацетил салицил кислота 135°C да суюқланади, медицинада тана ҳароратини туширишда ва дезинфекция мақсадларида ишлатилади.

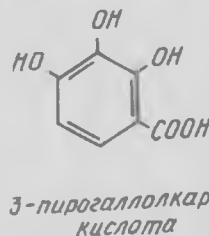
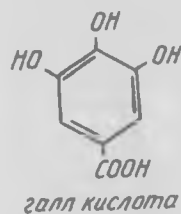
Салицил кислотага фенол аралаштириб фосфор (III)-хлорид иштирокида киздирилса, салол олинади. Бу салицил кислотанинг фенол билан берган мураккаб эфиридир:



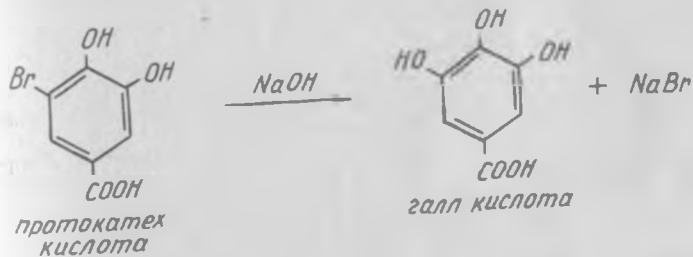
Салол 43°C да суюқланади. Салолдан ичак ва ошқозон касалликларини дезинфекцияловчи восита сифатида фойдаланилади.

Ароматик триоксикарбон кислоталар

Буларнинг энг муҳим вакиллари пирогаллолнинг ҳосилаларидир. Габиатда 4 — пирогаллол карбон кислота ёки галл кислота қуп учрайди:

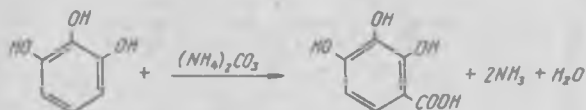


Галл кислота лабораторияда протокатех кислотанинг галогенли ҳосилаларини изшқорий шароитда киздириб олинади:



Галл кислота 222°C да суюлади, рангсиз, нинасимон кристалл модда, иссик сувда ва эфирда эрийди, у олтин ва кумуш тузларини эритмалардан кайтариб чўкмага туширади. Бу хусусиятидан фойдаланиб, ундан фотографияда ҳам фойдаланилади.

3- пирогаллал кислота пирогаллални аммоний карбонат иштирокида киздириб олинади:



Бу кислота 195—200°C да осонгина карбонат ангидрид ва пирогаллалга парчаланadi.

Галл кислота биринчи марта Франция виносидан ажратиб олинган. Франция илгариги Галлия номи билан аталганлиги сабабли, винодан ажратиб олинган кислота «Галл кислота» деб атала бошлаган.

Ошловчи моддалар. Ўсимликлардан олинадиган кўпчилик моддалар терига осон ютилади ва терини сув шиммайдиган ҳамда газ ўтказмайдиган қилиб қўяди, яъни терини ошлайди. Бундай моддалар ошловчи моддалар деб аталади.

Ошловчи моддаларнинг таъми тишини камаштирадиган даражада бўлиб, темир (III)-хлорид билан тўқ-қўқ ва тўқ-сарик ранг ҳосил қилади, сувда осон эрийди, оксилни чуқтиради.

Ошловчи моддалар ўсимликларда, масалан, тол ва эман (дуб) пўстлогиди бўлади. Ошловчи моддалардан таннин-дуб дарахтидан олинади. Бундан ташқари чой ва кофеларда ҳам бўлади, уларга аччиқ маза бериб туради. Таннин сувда осон эрийдиган ок кукун модда. Хлорид кислота иштирокида киздирилса, галл кислота ва глюкозага парчаланиб кетади.

Таннин ип газламаларни охорлашда ва медицинада ишлатилади.

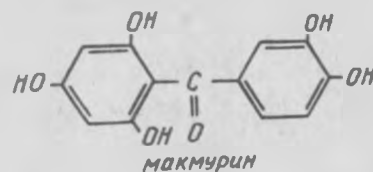
Ошловчи моддалар кимёвий тузилиши жиҳатидан ароматик оксикислоталарга яқин туради.

Фрейденберг ошловчи моддаларни кимёвий жиҳатидан икки гурппага бўлган:

1. Мураккаб эфир табиатида эга бўлган ошловчи моддалар. Бундай моддалар гидролизланганда улар ташкил этувчиларига парчаланadi ва галл кислотанинг ҳосилаларидан иборат бўлади. Бу хил ошловчи моддалар хитой ва турк таннинларида учрайди.

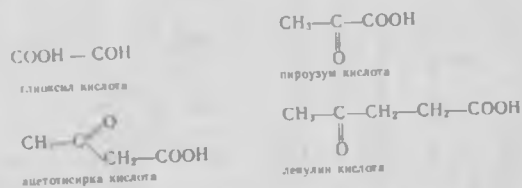
2. Молекуласида конденсирланган бензол халкаси бор бўлган ошловчи моддалар. Бу хил моддалар гидролизланмайди, чунки улардаги бензол халкалари эфир боғлари орқали эмас, балки углевод атомлари орқали боғлангандир. Улар кам ўрганилган. Конденсирланган халкали ошловчи моддаларга эман пўстлогидан ва Жанубий

Америкада ўсадиган кабеҳу ва квабрахо дарахтлари пўстлогидан олинадиган ошловчи моддаларни кўрсатиш мумкин. Бу группа моддаларнинг энг оддийси «макмури» дейилиб, у 220°C да суюкланадиган пентаоксибензофенондан иборатдир:



АЛЬДЕГИДО ВА КЕТОКИСЛОТАЛАР

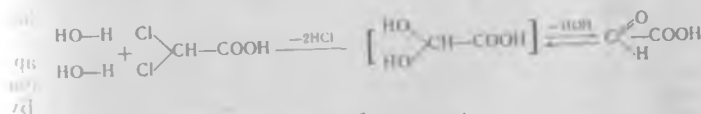
Молекуласида альдегид, кетон ва карбоксил группа саклаган бирикмаларга альдегид ва кетокислоталар дейилади. Масалан,



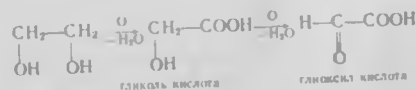
Пироузум кислотаси α - кетокислота, ацетосирка кислотасини — β - кетокислота, левулин кислотаси — γ - кетокислота дейилади.

Глиоксил кислота ($\text{C}(=\text{O}) - \text{COOH}$) пишмаган мевалар тарки-

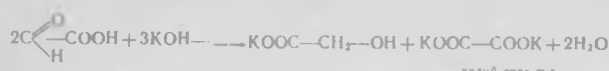
бида бўлади. Буни: 1) дихлосирка кислотасини кайнатиш билан гидролизлаб олинади:



2. Этиленгликолни оксидлаб олинади:



Глиоксил кислота оддий шароитда сиропга ухшаш суюкликдир. Агар уни ишқор билан қайнатилса, тезда гликоль кислота тузига шавел кислотасига айланади:



гликоль кислотанинг
кислотасига туз

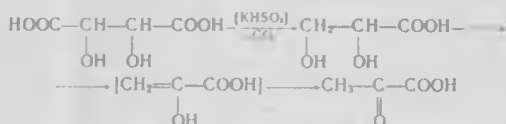
шавел кислота

Пироузум кислота $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ 14°C да эрийди, 165°C

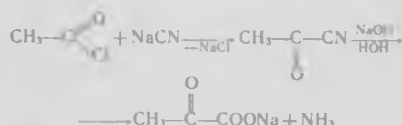
қайнайди, сирка хидига эга. Пироузум кислота ачиган моддалар таркибида булади, у оралик маҳсулот ҳисобланади. Бу кислота ферментлар ёрдамида киздирилганида сирка альдегида ва карбонат ангидридига парчаланади:



Пироузум кислота вино кислотасини приолиз қилиб ҳам олинади:



Шунингдек, сирка кислота хлор ангидридида натрий цианид таъсир эттириб ва ҳосил бўлган моддани (кетонитрил)ни гидролизлаб олиш мумкин.



β -кетокислоталарнинг гомологик катори ацетосирка кислоталардан бошланади.

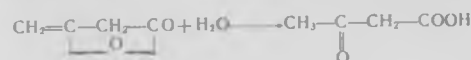
Ацетосирка кислота. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Қиём (сироп)га ухшаш суюклик, β -кетокислоталар каби турғун эмас, осон парчаланади:



ацетосирка кислота

ацетон

Ацетосирка кислота дикетенларга сув бириктириб ёки кислота эфирларини гидролизлаб олинади:



Ацетосирка кислотанинг этил эфери органик синтезда катта роль уйнайди. Ундан турли кетонлар, кислоталар синтез қилишда фойдаланилади.

Ацетосирка эфир 181°C да қайнайдиган хушбўй хидли суюклик, сувда эримайди. Уни дикетендан олиш мумкин:

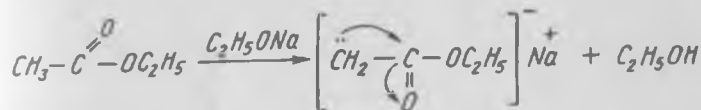


Бу эфир, одатда ацетосирка эфир дейилади.

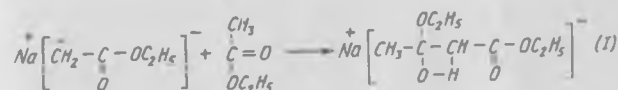
Мураккаб эфирларни конденсатланиш реакцияси орқали ҳам олиш мумкин:



Бу реакциянинг (Клайзен конденсацияси) механизми қуйидагича: этилацетат таъсирида металл-органик комплекс ҳосил қилади:



Бу комплекс яна бир молекула этилацетатни бириктириб комплекс (I) ҳосил қилади:

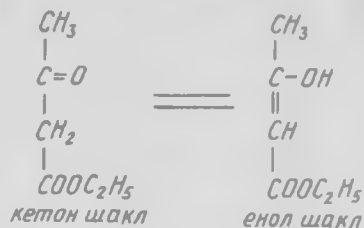


Бу комплекс (I) даги икки группа орасидаги протонлашиб қолган водород билан полуацеталь ҳолидаги эфир қолдиги ўзаро бирикиб, спирт молекуласини ҳосил қилади ва ацетосирка эфирининг натрийли ҳосиласи олинади:



Таутомерия. Модда (бирикма)ларнинг бир турдан иккинчисига ўтиб туришидаги мувозанат таутомерия дейилади.

Ацетосирка эфир кето — енол таутомерия ҳолати мавжуд бўлган бирикмаларга мисол бўла олади:

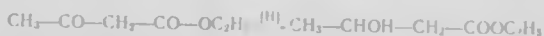


Ацетосирка эфирининг юқоридаги иккита шакли ҳам мавжуд. Бу шакллари эркин ҳолда — совукда котириб кетон шаклини, қувиқ идишларда хайдаб енол шаклини ажратиш олиш мумкин. Аммо бу иккала шакл бекарор — улар бир-бирига айланиб туради. Мувозанат ҳолатидаги аралашма таркибида 10 фоиз енол шакл ва 90 фоиз кетон шакл бўлади.

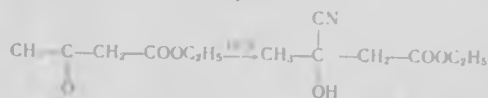
Бунинг сабаби шуки, ацетосирка эфирда иккита карбонил группа бўлиб, улар бир-бирига нисбатан β- ҳолатда жойлашган. Енол шаклида икки қушбоғ (C—C ва C—O) орасида конъюгирланган боғ бўлади. Енол шаклнинг бекарорлигига сабаб булган ортиқча энергия (11,9 ккал/моль) ана шу конъюгирланган боғнинг ҳосил бўлишига сарфланиб, натижада енол шакл баркарор бўлиб қолади.

Ацетосирка эфир кимёвий реакцияларга кетон шаклда ҳам, енол шаклда ҳам киришади. Унинг кетон шаклдаги реакциялари қуйидагилардир:

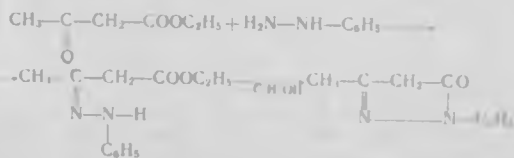
1) бунн водород билан кайтарилганда кетон группа спирт группага айланади:



2) нитрил кислотани бириктириб олиши:



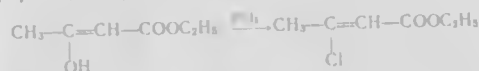
3) фенилгидразолнинг таъсири:



Ацетосирка эфирининг енол шакли реакциялари.
IV пиридин иштирокида ацетиллаш:



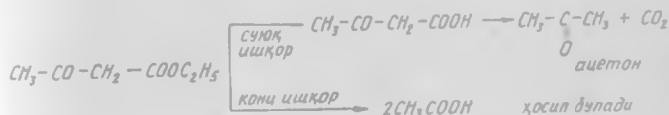
2) фосфор (V)-хлорид таъсир эттириш:



3) натрий этилацетатнинг ҳосил бўлиши:



Ацетосирка эфир β-кетокислота эфери булганлигидан ишқорлар таъсирида C—C боғ буйича узилиб парчланади. Бунда икки хил реакция боради:



XVII БОБ

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ СИМФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

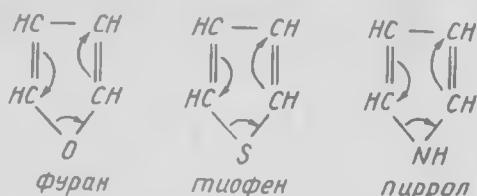
Молекуласида углерод атомларидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент (гетеро) атомлари булган циклик бирикмаларга гетероциклик бирикмалар дейилади.

Гетероциклик бирикмалар табиатда кенг тарқалган. Уларни табиий моддалардан синтез қилиб олиш мумкин. Биз асосан гаркибида O, S ва N атомлари иштирок этадиган гетероциклик бирикмалар устида тўхталиб утамиз.

Гетероциклик бирикмаларнинг беш ва олти аъзоли циклдан ташкил топган хиллари нисбатан кенг тарқалган. Улар беш ва олти аъзоли циклик бирикмалар сингари баркарор бўлади, чунки беш ва олти аъзоли циклларда кучланганлик булмайди.

Ҳасимлик хлорофили, гетероауксин, индиго, пенициллин, витаминлар, алкалоидлар ва пигментлар гетероциклик бирикмалардан иборатдир.

Гетероциклические бирикмаларнинг баъзи вакиллари ароматик хоссага эгадир. Масалан, фуран, тиофен ва пиррол:

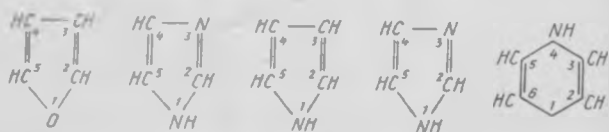


Гетероциклические бирикмалар бензол сингари, бириктириш реакциясига қараганда ўрин олиш реакциясига осон киришади. Улар қайтарувчи ва окисловчилар таъсирига чидамли моддалардир.

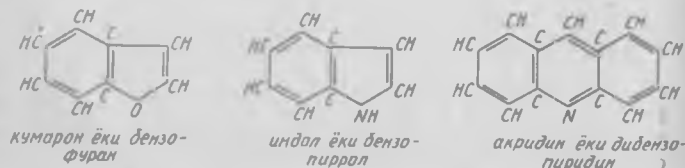
Қўпчилиги гетероциклические бирикмалар гетеро атомини алмаштиришга мойил моддалардир.

Молекуласида битта гетероатом бор гетероцикларда гетероатом 1 рақами билан белгиланади. Агар циклда бир неча хил гетероатомлар бўлса, унда аввал О га 1, кейин N га 2, сўнгга S га 3 рақамлари қўйиб чиқилади.

Беш аъзоли гетероциклардаги 2 ва 5-холатлар α , α' билан, 3 ва 4-холатлар β , β' билан, олти аъзолилардаги 2 ва 6-холатлар α , α' билан, 3 ва 5-холатлар β , β' билан, 4-холат эса γ билан белгиланади. Агар циклда NH, N группалари бўлса, NH группа 1 рақами билан белгиланади, яъни бунда O, S, NH, N тартиб сақланади:

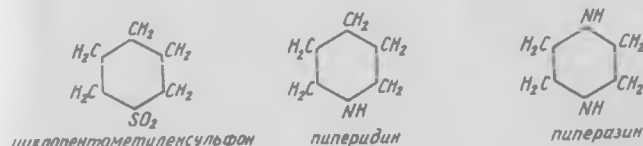
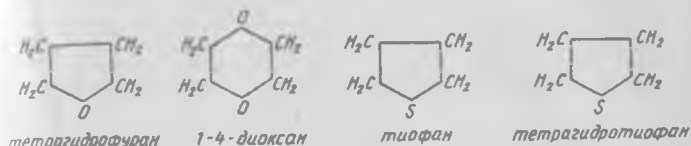


Конденсирланган цикллари бўлган гетероциклические бирикмалар махсус номлар (кумарон, индол, акридин ва ҳоказо) билан аталади. Буларни циклар бўйича аташда гетероцикл номи олдида бензо, нафто каби «олд» қўшимчалар қўйилади. Масалан:



АРОМАТИК ХУСУСИЯТГА ЭГА БУЛГАН ТҲЙИНМАГАН ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

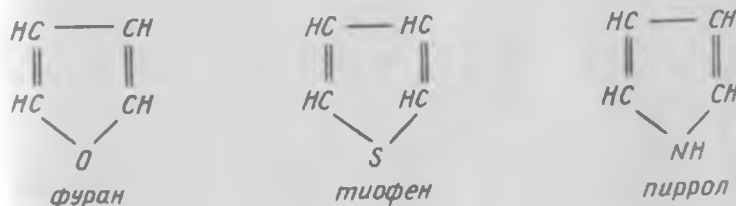
Тўйинмаган гетероциклические бирикмалар кимёвий хоссалари жиҳатидан ўзига мос келувчи (гетероатомли) очик занжирли углеводородларга ўхшаш бўлади. Масалан:



Конъюгирланган қўшбоғлари билан бирга электронлар жуфти ҳам буладиган гетероатомли тўйинмаган гетероциклические бирикмаларда эса бошқачарок бўлади. Гетероатомдаги жуфт электронлар билан бирга конъюгирланган қўшбоғларнинг бўлиши айни гетероциклические бирикманинг ароматик хоссаларини кўрсатади.

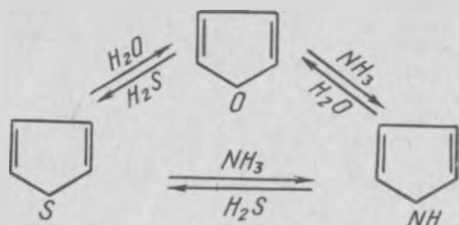
БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛАР

Беш аъзоли халкадан иборат гетероциклические бирикмаларга фуран, тиофен ва пиррол группаларининг вакиллари киради:

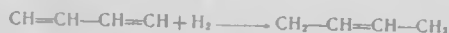


Бу гетероциклические бирикмалар тузилиши жиҳатидан бир-бирига ўхшашдир. Ю. К. Юрьевнинг кўрсатишича, фуран бугини водород сульфид ёки аммиак билан аралаштириб 450—500°C да Al_2O_3 устидан

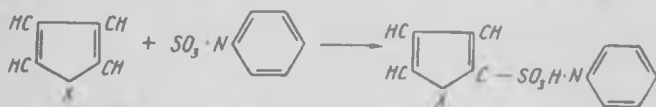
утказилса, гетероцикллар шаклини бирдан иккинчисига узгартириб туради:



Фуран, тиофен ва пирролдаги қўшбоғлар дивинил типдаги туйинмаган углеводородларникига ўхшашдир. Улар кислоталар таъсирида смолаларни ҳосил қиладилар ва полимерланиш реакцияларини бошлаб берадилар. Шунингдек, ароматик бирикмалар каби галондланиш, нитроланиш, сульфоланиш ва ацилланиш реакцияларига киришадилар, гетероциклларнинг гидрогенланиши худди дивинил углеводородларникидек боради. Масалан, водород таъсирида олдин 1,4-ҳолатга бирикадилар:

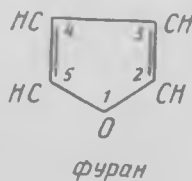


Ароматик хоссаларини намоён қилишда эса (ациллаш, нитролаш, сульфолаш) α -ҳолатдаги водородлар алмашинади. Масалан, А. П. Терентьев усули бўйича улар фуран, тиофен, пиррол ва уларнинг гомологлари сульфат ангидридининг пиридинга бирикиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот (пиридин сульфотриоксил) билан қиздирилади:



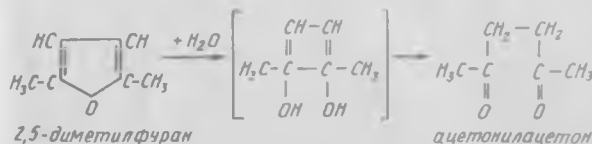
ФУРАН ГРУППАСИ

Фуран 32°C да қайнайдиган суюқлик бўлиб, у сувда кам эрийди:



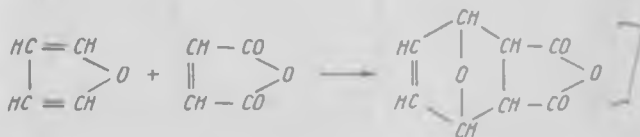
Фуран бўғи хлорид кислота билан ҳўлланган ёғочни яшил рангга бўяйди. Фураннинг биринчи гомологи — α -метил-фуран (силван) ва α , α' -диметилфуран билан бирга ёғочни курук хайдаш натижасида олинадиган маҳсулотларнинг осон, учувчан фракциялари таркибида бўлади. Тоза фуран, одатда, пиролиз кислотасини дифениламин билан қиздириб олинади.

Фуран винил спирти эфирларига ўхшаш бўлгани учун улар каби фуран ва унинг гомологлари ҳам ишқорлар таъсирига чидамли, аммо суолтирилган хлорид кислота билан қиздирилганда гидролизланади. Бунда фурандан осон ўзгарувчан қаҳрабо диальдегид, 2,5-диметилфурандан эса ацетонил ацетон (гександион-2,5) ҳосил бўлади:



Демак, фуран сульфат кислота таъсирида смоллага айланади, нитрат кислота таъсирида эса оксидланиб малеин кислотани ҳосил қилади. Фуран гидрогенланганда аввал 2,5-дигидрофуран, сўнгра тетрагидрофуран — фуранидин ҳосил бўлади. Фуранидин типик эфир хусусиятига эга.

Фуран дивинил каби осонлик билан малеин ангидридига бирикади (диен синтези):



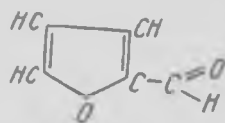
Фураннинг ароматик хоссалари эса унинг галондланиш, нитроланиш ва сульфоланиш реакцияларида яққол куринади. Фуран сульфурил хлорид билан хлорланганда 77°C да қайнайдиган — 2-хлорфуран ҳосил бўлади: Фуранга сирка ангидрид иштирокида нитрат кислота таъсирида оз миқдорда 2-нитрофуран, сульфоланганда эса фурансульфон-2 кислота олинади, фуран рух хлорид иштирокида сирка ангидрид билан ацетилланса (Я. Л. Гольдфарб ва Л. М. Сморгонский) 2-ацетилфуран ва 2,5-диацетилфуран ҳосил бўлади.

Ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларидаги биринчи тур уринбосарлар (OH, NH₂) бензол ядросининг фаоллигини ва бекарорлигини оширади. Бу уринбосарлар фуран ядросига ҳам худди шундай таъсир кўрсатади. Шу сабабли оксифуран ва аминифу-

ранларни олиш жуда кийин. Иккинчи тур уринбосарлар ароматик каторда кўрганимиздек, фуран ядросининг активлигини камайтиради. Шу сабабли фуран ва унинг гомологларига нисбатан фураннинг альдегиди, кетони ва кислоталари баркарордир.

Фуран ҳосилаларидан энг кўп ишлатиладиганлари фурфурол ва пирослиз кислоталаридир.

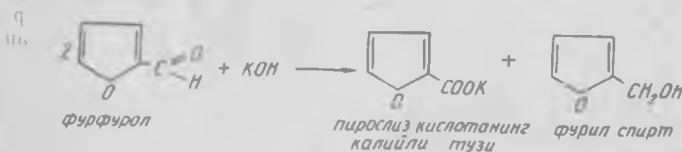
Фурфурол. Фурфурол альдегид бўлиб, 162°C да қайнайдиган рангсиз суюқлик, сувда оз эрийди ҳавода қорайиб смола ҳосил қилади:



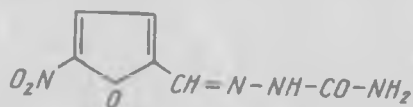
фурфурол

Фурфурол таркибида пентоза бўладиган уруғлар қобиғини суюлтирилган кислоталар билан қиздириб олинади. Фурфурол ҳоссалари жихатидан бензой альдегидига ўхшайди.

Фурфурол техникада эритувчи сифатида ва фенол-альдегид смолаларини олишда формальдегид ўрнида ишлатилади. Фурфурол кучли оксидловчилар (KMnO_4) таъсирида фуранкарбон (пирослиз) кислотага айланади. Фурфуролга Канницаро — Тищенко реакцияси бўйича концентрланган ишқорлар таъсир эттирилса, пирослиз кислота ва фурил спиртининг эквимолекуляр аралашмаси ҳосил бўлади:

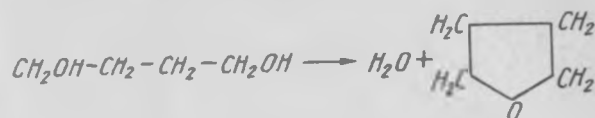


Пирослиз кислота одатда фурфуролдан олинади. У рангсиз кристалл модда бўлиб, 130°C да суюқланади, кислота ҳоссасига эга. Пирослиз кислота қиздирилганида CO_2 ажралиб чиқиб фуран ҳосил бўлади. Сувсиз муҳитда пирослиз кислота асосан α -ҳолатда галондланади, нитроланади ва сульфоланади. Фураннинг нитробирималари медицинада кенг тарқалган препарат — фурацилин нитрофурфуролнинг семикарбазонидир:



Ундан дизентерия, ич терлама ва дифтерия (бугма) касалликларини даволашда фойдаланилади.

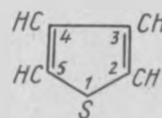
Тетрогидрофуран ёки фуранидин техникада фуранга водородни бириктириб ёки 1,4-бутандиолни дегидратлаб олинади:



Тетрагидрофуран 65°C да қайнайди, полиамид смолалар олишда асосий хом ашё ҳисобланади.

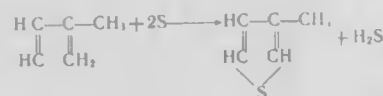
ТИОФЕН ГРУППАСИ

Тиофен 84°C да қайнайдиган рангсиз суюқлик,



тиофен

ундан керосин ҳиди келади. Тиофен ва унинг ҳосилалари тошқумир смоласи ва нефт таркибида учрайди. Тиофен қайнаб турган олтингурут буғидан дивинил ёки изопреинни утқишиш билан ҳосил қилинади:



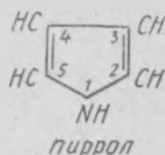
Тиофен кўп ҳоссалари жихатидан бензолга ўхшайди, иссиқка чидамли. Аммо гипохлорид кислота, нитрат кислота таъсирида осон оксидланиши билан бензолдан фарқ қилади. Тиофен ароматик бирикмалар каби α -галлонд α -нитротиифен ва α -сульфотиифенни ҳосил қилади.

Тиофен бензолга нисбатан актив ҳисобланади. Бундан бензолга аралашган тиофенни йўқотишда фойдаланилади.

α -нитротиифен қайтарилганда ҳоссалари жихатидан анилинни эслатувчи α -аминотиифен ҳосил бўлади. Аминотиифен (анилиндан фарқланиб) нитрит кислота таъсирида диазобирикма ҳосил қилмайди, балки оксидланиб кетади.

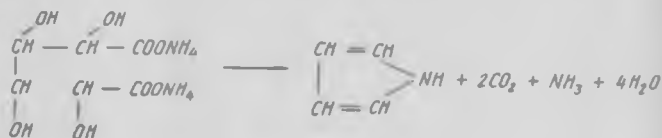
ПИРРОЛ ГРУППАСИ

Пиррол 131°C да қайнайди, сувда ёмон эрийдиган рангсиз суюқлик:

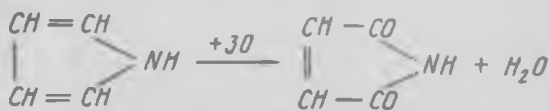


Пиррол биринчи марта тошқумир смоласи ва суяк таркибида топилган. Пиррол деб аташ шундан келиб чиқканки, хлорид кислота шимдирилган таёкчани пиррол буғи тўқ қизил рангга бўяйди (грекча — «пир» — олов демақдир).

Пирролни суяк мойидан (Юрьев усулига кўра) олиш мумкин. Агар аммиак ўрнига метил амин ёки анилин олинса, унда 1-метилпиррол ёки 1-фенилпиррол ҳосил бўлади:

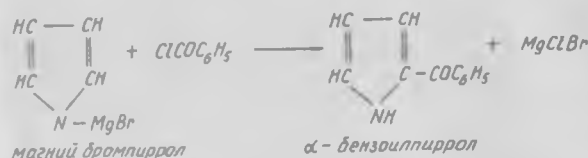


Пирролда NH группа бўлгани учун ҳам у иккиламчи амин ҳисобланади. Пиррол калий метали билан реакцияга киришиб, пиррол — калийни ҳосил қилади. Бунда метил йодид таъсирида, у 1-метилпиррол, сирка ангидрид таъсирида эса 1-ацетилпиррол ҳосил бўлади. Пирролнинг диен углеводородларга хос реакциялари фуранникига нисбатан кучлироқдир. Пиррол минерал кислоталар таъсирида тўққизил рангдаги смоллага айланади. Пиррол нитрат ва хромат кислоталар таъсирида оксидланиб, маленимидини ҳосил қилади:

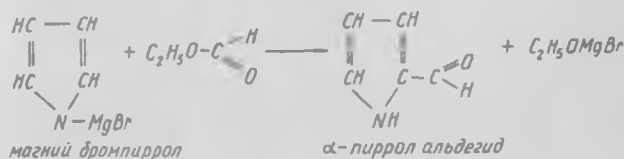


Ишкорлар таъсирига чидамли. Фуранга ўхшаб пиррол ҳам ароматик хусусиятга эга, у фенолни эслатади. Пиррол халқасига карбоксил группа киритиш учун пиррол калий карбонат ангидрил таъсир эттирилади, бунда аввал N — пирролкарбонат кислотаниң тузи ҳосил бўлади, 200°C да эса у α-пирролкарбон кислотаниң тузига айланади.

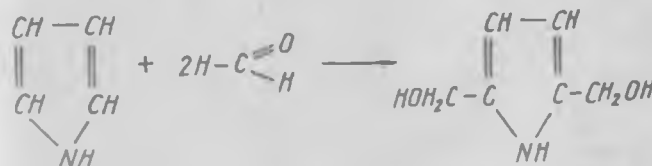
Бу реакция натрий фенолятдан салицил кислота олиш реакцияси-га ўхшайди. Пирролга магний бромэтил таъсир эттирилганда ҳам худди шундай реакция боради ва у α-пирролкарбон кислотага айланади. Магнийбромпирролга кислота хлорангидридлари, ангидридлар ёки мураккаб эфирлар таъсир эттирилганида кетонлар ҳосил бўлади. Масалан, магнийбромпиррол билан бензоил хлориднинг ўзаро таъсири натижасида α-бензоилпиррол (t_{сум} = 79°C) олинади:



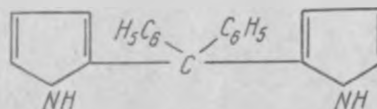
Магнийбромпиррол билан чуқоли кислота эфери таъсирида α-пирролальдегид ҳосил бўлади, у 50°C да суюқланадиган каттик модда (В. В. Челинцев, А. П. Терентьев):



Пиррол билан альдегид ва кетонлар осон конденсатланади, бунда факат α-ҳолатдаги водород атомлари реакцияга киришади. Масалан, пирролга ишкор иштирокида формальдегид таъсир эттирилса, икки атомли спирт ҳосил бўлади (В. В. Челинцев, Б. В. Максоров):



Пирролга алифатик ва ароматик кетонлар таъсир эттирилса конденсатланиш реакцияси боради:

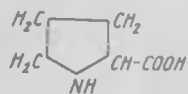


Пирролнинг α - ҳолатдаги водород атомлари жуда активдир. Молекуласида пиррол ҳалқаси бор бирикмалар ҳайвонот ва ўсимликлар дунёсида кенг тарқалган.

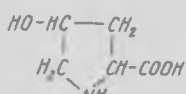
Пирролидин $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ пиррол водород билан қайтарилганида,



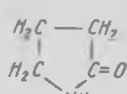
олдин дигидропиррол — пирролин, сунгра тетрогидропиррол — пирролидин ҳосил бўлади. Пирролидин ҳоссалари жиҳатидан иккиламчи алифатик аминларга ўхшайди, ундан аммиак ҳиди келади, $88,5^\circ\text{C}$ қайнайди суюқлик. Масалан пирролидин ҳосилаларидан; α -пирролидин карбон кислота — пролин, 4-окси-2-пирролидин карбон кислота — оксипролин ва пирролидон:



пролин

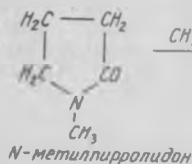


оксипролин

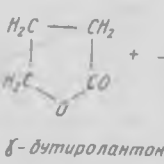


пирролидон

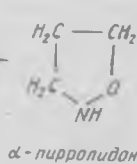
Бундай аминокислота оксил моддаларни гидролиз қилинганда ҳосил бўлади. Буларни пирролидиннинг муҳим бирикмалари бутиролактонга аммиакни ёки алкил аминларни таъсир эттириб олинади:



N-метилпирролидон



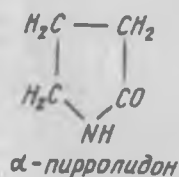
δ -бутиролактон



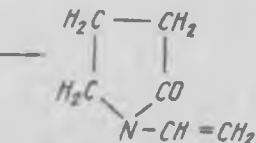
α -пирролидон

N-метилпирролидин ацетиленни бошқа углеводородларнинг арашмасидан ажратиб олиш учун ишлатилади.

α -пирролидонга босим остида ацетилен таъсир эттирилса, N-винил — α -пирролидон ҳосил бўлади:

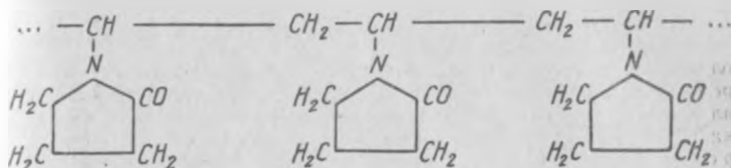


α -пирролидон



N-винил- α -пирролидон

Пирролидон молекуласига винил группа киритилса, молекула полимерланади. Винилпирролидоннинг ковшоқлиги кам бўлган полимерлари (молекуляр оғирлиги 40 000 атрофида) сувда эрийди. Уларнинг сувдаги эритмалари кон плазмаси ўрнини босадиган модда сифатида ишлатилади:



Консерваланган конга нисбатан поли —N-винилпирролидон муҳим афзалликларга эга, яъни уни ишлатиш кон группасига боғлиқ эмас, шунингдек уни совутмасдан сақлаш мумкин.

XVIII БОБ

УГЛЕВОДЛАР

Углеводлар оксиальдегид ва оксикетонларга ўхшаш табиий моддалардир. Бу бирикмаларни углевод ва сувдан ташкил топган д δ қараш мумкин. Углеводларни $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ умумий формуласи билан ифода қилиш мумкин. Масалан, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ юкоридаги умумий формулага мувофиқ келади. Ҳозирги вақтда шундай табиий ва синтетик моддалар топишганки, уларнинг таркиби юкоридаги углеводлар учун қўйилган формулага тўғри келмайди, масалан, (метилпентозалар — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ метилгексозалар, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ дезоксикандлар).

Углеводлар органик бирикмаларнинг энг катта синфини ташкил этади.

Углеводлар икки гурппага бўлинади: оддий углеводлар ёки моносахаридлар (монозалар) ва мураккаб углеводлар, буларга полисахаридлар ёки полиозалар. Полисахаридлар ҳам ўз навбатида икки гурппага бўлинади:

а) шакарсимон полисахаридлар: сахароза ва мальтоза;

б) шакарга ўхшамаган полисахаридлар: крахмал ва целлюлоза.

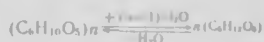
Полисахаридларнинг молекулалари моносахаридлар молекулаларининг қолдиқларидан тузилган, полисахаридлар гидролизланганда оддий углеводларга парчаланadi, моносахаридлар эса гидролизга учрамайди.

Моносахаридлар қўп атомли альдегидспирт ва кетонспиртлардир. Улар занжирдаги углевод атомининг сонига қараб, агар 4 та «С» атоми бўлса тетраоза, 5 та «С» пентозалар ва 6 та «С» гексозалар дейилади. Бу хил бирикмалар таркибида альдегид ва кетон группалари бўлади. Шунинг учун уларни альдоза ва кетозалар

дейлади. Полисахаридлар моносахаридларни ачитиш йули билан улардаги сув молекуласини тартиб олишдан ҳосил бўлган моддалардир:



Полисахаридлар эса сув таъсирида парчаланиб, яна қайтадан моносахаридларни ҳосил қилади:



Полисахаридлар шакарга ухшаш ва шакарга ўхшамаган олигосахаридларга бўлинади.

Қуйи молекулали (шакарга ухшаш) бирикмалар таркибида «С» атомлари (2—10) дан ташкил топганлари монозалар қолдиғидан ташкил топган буладилар. Улар сувда яхши эрийди, ширин монозага эга, кристалл моддалардир, булардан (мальтоза, лактоза) икки валентлик мис ионлари билан қайтарилиб фелинг суюқлигини ҳосил қилади, шунинг учун қайтарувчи ҳисобланади.

Бошқа (шакарлар, трегалоза) қайтарилмайди. Шунинг учун булар қайтарилмайдиган алигосахаридлар дейилади.

Юқори молекулали (шакарга ўхшамаган) полисахаридлар молекуласида C_{10} — C_{100000} дан ортиқ углерод атомларидан ташкил топган, монозалар қолдиғидан иборат бирикмалардир. Булар сувда эримайди, мазасиз кристалл моддалардир.

Бир хил моносахаридлар молекуласидан ташкил топган полисахаридни гомополисахарид дейилади.

Турли хил моносахарид қолдиқларидан ташкил топган молекула-лар гетерополисахаридлар дейилади.

МОНОСАХАРИДЛАР

[Монозолар]

Моносахаридлар табиатда эркин ва бирикма ҳолида кенг тарқалган. Моносахаридларни энг муҳимлари устида тўхталиб утаммиз.

Пентозалар $C_5H_{10}O_5$ табиатда асосан бирикма ҳолида полисахарид пентазанлар ($C_5H_8O_4$) $_n$ ҳолида ўсимлик ва дарахт елими таркибида — 10—15 % учрайди.

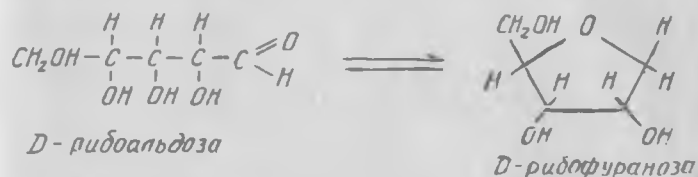
Пентозалар асосан пентозанларни суюлтирилган минерал кислота-лар иштирокида гидролиз қилиб олинади.

Пентозалар моносахаридлар учун хос бўлган барча реакцияларни беради. Лекин пентозалар гексозалардан микроорганизмларнинг таъсирига чидамлилиги ва бижғимаслиги билан фарқ қилади.

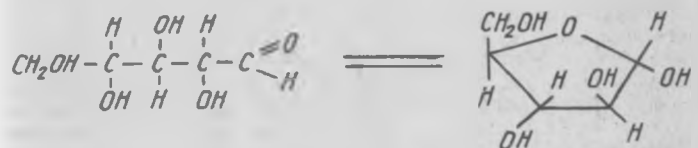
L — арабиноза пентозаларнинг энг муҳим вакилидир.

L — арабиноза олча елими таркибида бўлади ва улар минерал кислоталар иштирокида гидролиз қилиб олинади.

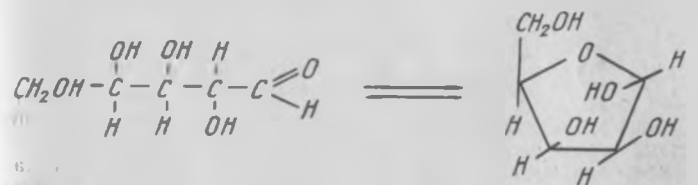
У ширин маззага эга, 160°C да суюкланади. *L* — арабиноза барча моносахаридлар каби эритмада 2 хил шаклда — очик ва циклик шаклда мувозанатда бўлади:



D — рибоза 2 — арабинозанинг эпимери бўлиб, у рибонуклеин кислоталарининг асосини ташкил қилади. Эритмада *D* — рибоза асосан фураноза шаклида бўлади:

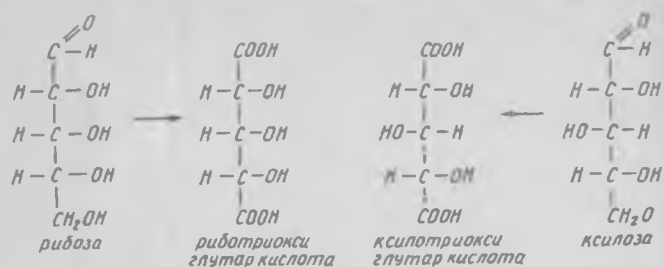


D(+) — ксилоза (ёғоч шакари) бугдой сомони ёки кунгабоқар шелухасини суюлтирилган кислоталар иштирокида қайнатиш, яъни таркибидаги пентозаларнинг гидролизланиши натижасида ҳосил қилинади:

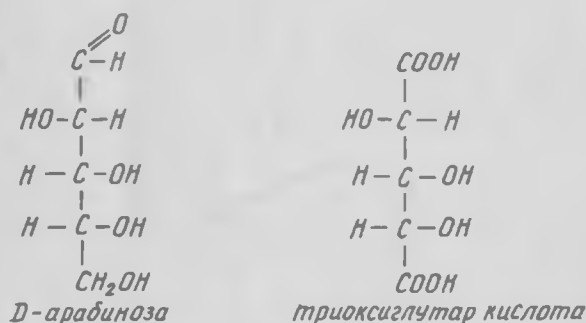


Табий *D* (+) — ксилоза кристалл модда бўлиб, унинг суюкланиш ҳарорати 143°C.

D — ксилоза ва *D* — рибозалар кучли оксидловчилар таъсирида шиддатли оксидланиб, оптик актив бўлмаган триоксиглутар кислота-ларига айланади:



Бу кислоталар учта асимметрик углерод атомига эга бўлса ҳам молекуладаги ички компенсация ҳисобига улар кутбланиш текислигини бура олмайди. Аксинча Д-арабинозанинг оксидланиш натижасида ҳосил бўлган триоксиглутар кислота оптик активдир, чунки унинг молекуласи носимметрикдир:



МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

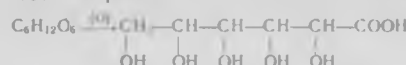
Моносахаридларнинг таркиби $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ формула билан ифодаланади. Глюкоза ва фруктозанинг тузилиши куйидаги реакциялар орқали аниқланган:

Г л ю к о з а. 1) Глюкоза водород йодид ёрдамида қайтарилганда 2-йодгексан ҳосил бўлади:



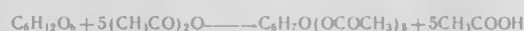
Глюкозанинг углерод скелетида тармокланиш йук.

2) Глюкоза оддий шароитда оксидланганда, глюкон кислота ҳосил бўлади:



Бу реакция глюкозада альдегид группа борлигини билдиради.

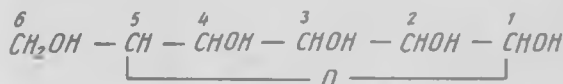
3). Глюкозани ациллаш ва алкиллаш орқали унда 5 та гидроксил группанинг борлиги аниқланган:



Глюкоза алдегидларга хос баъзи реакцияларни бермайди. Масалан, NaHSO_3 билан реакцияга киришмайди, фуксин сульфат кислота эритмаси билан ранг ҳосил қилмайди.

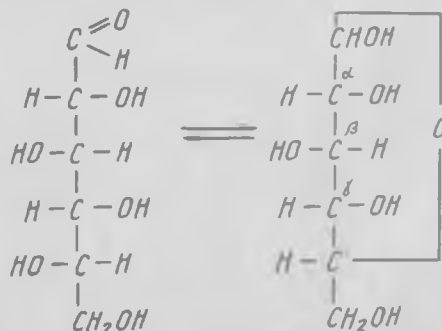
Глюкоза водород хлорид иштирокида сувсиз метил спирт билан киздирилганда, унинг молекуласидаги битта гидроксил группанинг водороди метил группага алмашиб метилглюкозид ҳосил бўлади. Бу метилглюкозид альдегидларга хос реакцияларни бермайди. Демак, глюкоза алкилланганда унинг альдегид хоссалари йуқолади. Ана шунга қўра, глюкоза ярим ацеталь тузилишга эга, деган хулосага келиш мумкин:

Глюкозани бу хоссаларини унинг циклик (σ — оксид) тузилиши билан тушунтириш мумкин:

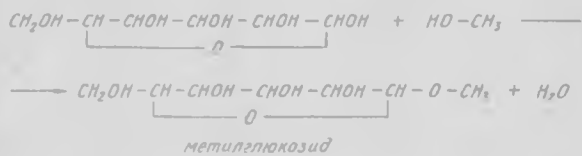


Бу циклик шакл 5-углерод атомидаги гидроксил группа водородининг 1-углерод атомидаги альдегид группа кислородига бирикишидан ҳосил бўлади. Бунда бешта углерод атоми ва битта кислород атомидан ташкил топган халка пайдо бўлади.

Эритмада альдегид шакл билан полуацеталь шакл бир-бирига айланиб мувозанатда туради, яъни та ут о м е р мувозанат қарор қопади.

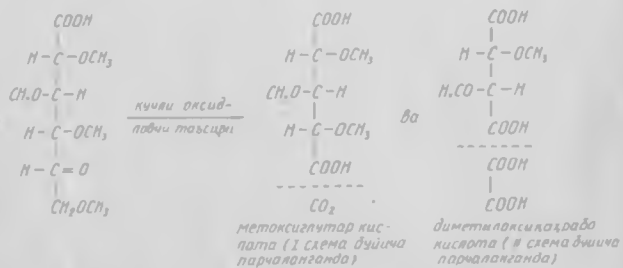
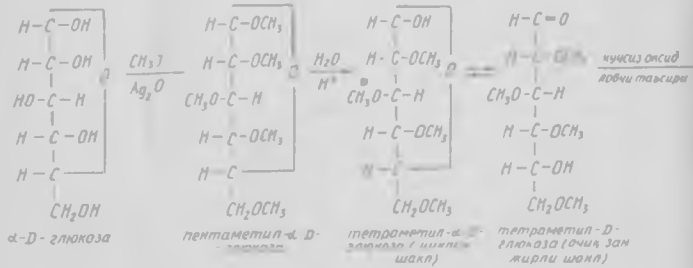


Юқорида айтилганидек, реакция вақтида метилглюкозиднинг ҳосил бўлишида метил группа I-углерод атомидagi гидроксил группанинг водороди урнига утиради ва метилглюкозид ҳосил бўлади:

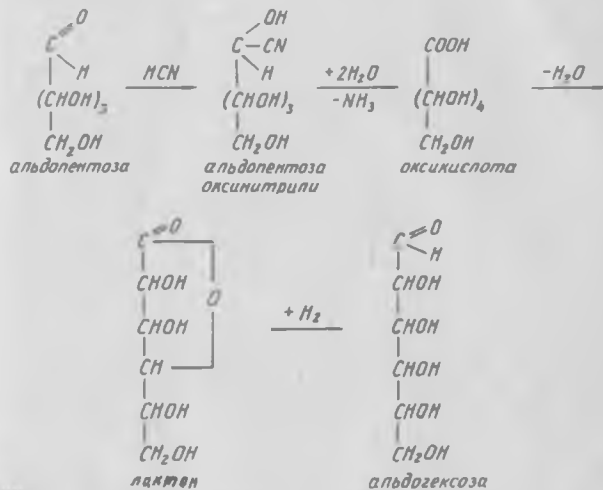


Метилглюкозид молекуласидаги 1-углерод атомида гидроксил группа йук, шунинг учун метилглюкозид альдегидларга хос булган реакцияларга киришмайди.

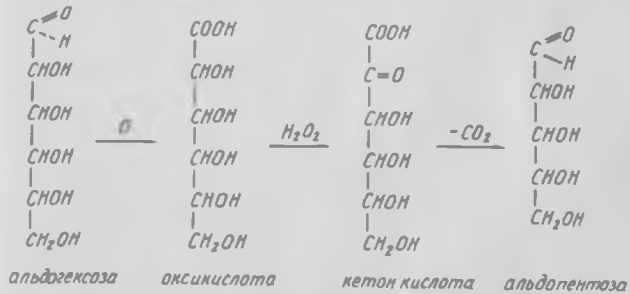
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ ва Ag_2O ёрдамида метилланганда ҳосил булган пентаметилглюкоза кислотали муҳитда қисман гидролизланса, тетраметилглюкоза ҳосил бўлади. Бунда полуацеталь гидроксидан ҳосил булган эфир гидролизланади:



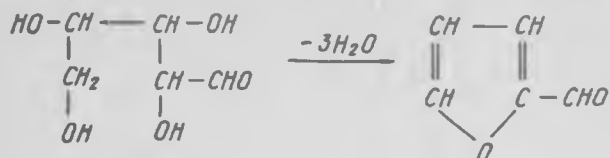
Глюкоза ва фруктоза каттик ҳолатда циклик тузилишга эга. Уларни молекуласида углерод атоми кам бўлган моносахаридларда қимёвий усулда углерод атоми қўп бўлган моносахаридларни олиш мумкин. Бунинг учун альдоментозаларга цианид кислота таъсир эттириб оксинитрил олинади ва уни гидролизга учратиб бир асосли оксикислоталарга айлантирилади, сўнгра бу оксикислотани лактонга айлантирилади ва нихоят натрий амальгамаси билан кайтарилиб, альдогексоза ҳосил қилинади:



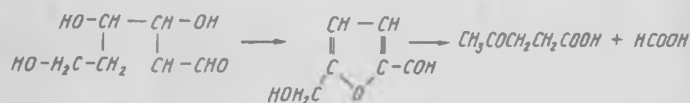
Ақиничча, молекуласида углерод атоми кўп бўлган моносахаридларни углерод атоми камрок бўлганларига айлантириш учун бошланғич модда оксидланган кетонooksилота ҳосил қилинади. Ундан, ўз навбатида, карбонат ангидрид чиқариб юборилса, углерод атоми камайган моносахарид ҳосил бўлади:



Пентозалар суюлтирилганда хлорид кислота таъсирида узидан сув чиқариб, гетероциклик альдегид — фурфуролга айланади:

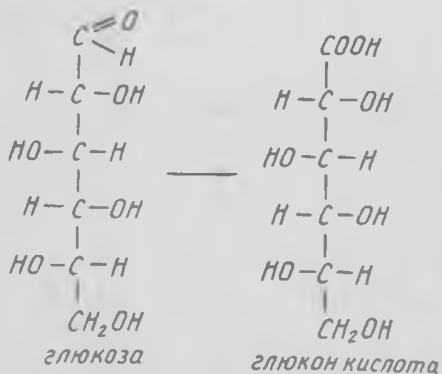


Агар бошланғич модда метилпентоза бўлса, метилфурфурол олинади.
Гексозалар эса, аксинча, ҳосил бўлган оксиметилфурфуролнинг парчаланиши ҳисобида левулин кислота билан ҷумоли кислоталарга айланади:



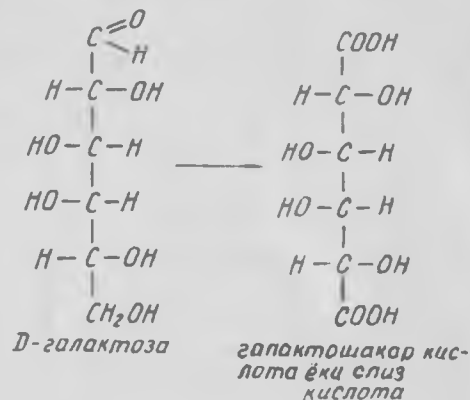
Альдоза ва кетозалар оксидланиши жиҳатидан бир-биридан фаркланади. Альдозалар тез ва осон оксидланади.

Кетозалар эса қийин оксидланади, аммо кучлик оксидловчиларда оксидланганда, икки хил кислотани ҳосил қилади:

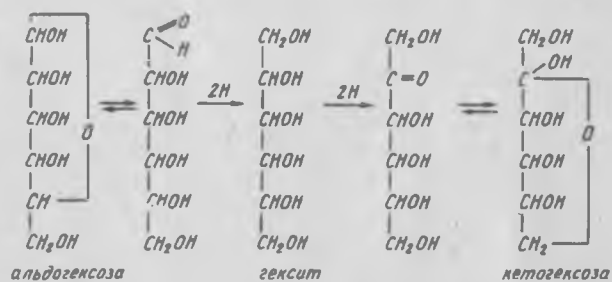


Агар моносахаридларни кучли оксидловчилар ёрдамида оксидланса, альдегид группаси билан бир қаторда бирламчи спирт группаси ҳам

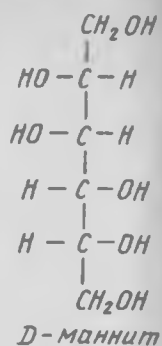
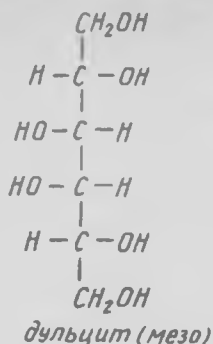
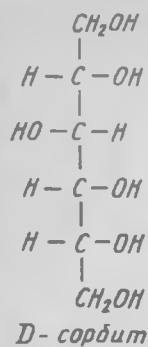
оксидланиб, «шакар кислоталар» — деб аталувчи икки асосли оксикислоталар ҳосил бўлади. Масалан, глюкоза ёки галактоза оксидланганида:



Моносахаридлар натрий амалгамаси, алюминий амалгамаси ёки активланган каталитик водород таъсирида кўп атомли спиртларни ҳосил қилади. Бунда пентозалар пептитлар, гексозалар гекситларни ҳосил қилади:

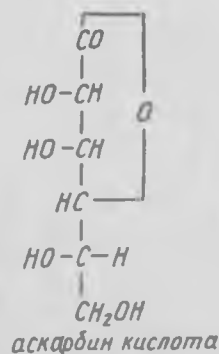


16 та мумкин бўлган альдогексозалар қайтарилганда 10 та гексит (олти атомли спирт) ҳосил бўлади. Бундай сон жиҳатидан камайишнинг сабаби шуки, бунда молекула симметрик ҳолга келади ва натижада реакцияга қадар икки хил моносахаридлардан кўпинча битта модда ҳосил бўлади. Гексозага тўғри келган гексит — сорбит, галактозага тўғри келган гексит — дульцит, маннозага тўғри келган гексит — маннит деб аталади.



Кетозалар кайтарилганда икки хил модда ҳосил бўлади, чунки реакция натижасида янги асимметрик углерод атоми вужудга келади ва шунинг учун кетон группаси урнига ҳосил бўлган —CHОН группасида водород ҳамда гидроксил группа икки хил ҳолатда жойлашиши мумкин. Масалан, D — фруктоза кайтарилса, бир хил микдорда D — сорбит ва D — маннит ҳосил бўлади. Гекситлар Фелинг суюқлигига таъсир этмайди ва бу билан гексозалардан фаркланади (гексозалар Фелинг суюқлигини парчалаб, мис (I)-оксидининг қизил чуқмасини ҳосил қилади).

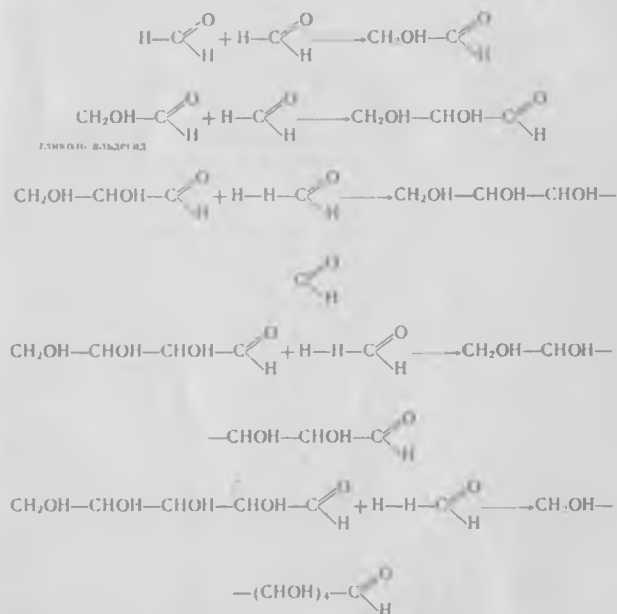
Табиатда гекситлардан D — маннит ва D — сорбит учрайди. D — сорбит аскарбин кислота (витамин С) олиш учун хом ашё ҳисобланади. Аскарбин кислота сабзавот ва меваларда (лимон, апельсин, помидор ва бошқаларда) бўлади:



Аскарбин кислота организмга турли хил озиқалар билан бирга киради. Организмда витамин С етишмаса, цинга (скорбут) касаллиги келиб чиқади.

Ҳозирги вақтда 30 дан ортиқ витаминларнинг 16 таси кимёвий жиҳатдан урганилган.

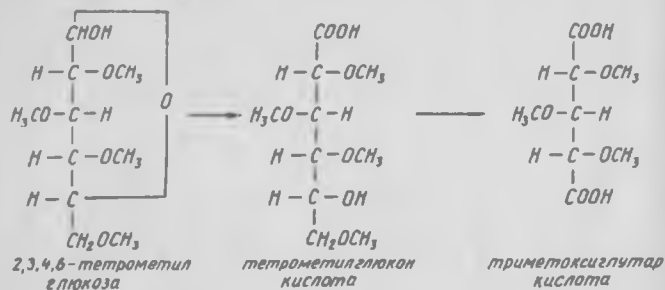
1861 йилда улуғ рус олими А. М. Бутлеров формальдегидни оҳакли сув ёки барийли сув таъсирида ўзаро конденсацияга учратиб, метилениан деб аталувчи шакарсимон қуюқ қиёмсимон модда олган. Э. Фишер юқорида кўрсатилган ва олинган қиёмсимон суюқликдан гексоза ажратиб олди ва унга акроза деб ном берди.



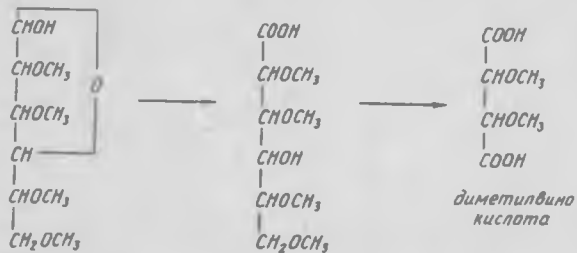
Юқорида айтилганидек, глюкоза гидроксилни қуруқ ҳолдаги водород хлорид иштирокида метил спирти билан реакцияга киришиб, метил глюкозид ҳосил қилади. Қолган гидроксил группалар бу шароитда реакцияга киришмайди. Уларни метиллаш (метил группасини киргазиш) учун қумуш оксид иштирокида метил йодид ёки ишқор иштирокида метилсульфат таъсир эттириш керак.

Ана шунда гексозалардан пентометилглюкоза олиш мумкин. Ҳосил бўлган оддий эфирлардан фақат монометил (яъни глюкозид гидроксилдаги метил) осонгина гидролизга учраб, тетрометилглюкозага айланади.

Моносахаридларнинг фураноза ёки пираноза табиатига эга эканлигини билиш учун улар турли оксидловчилар ёрдамида оксидланади ва ҳосил бўлган кислоталарга қараб олинган моносахариддаги циклининг табиати аниқланади. Масалан, тетраметил Д — глюкозани кўрсак:



Агар у фураноза ҳолида бўлса, диметилвинокислота ҳосил бўлади:



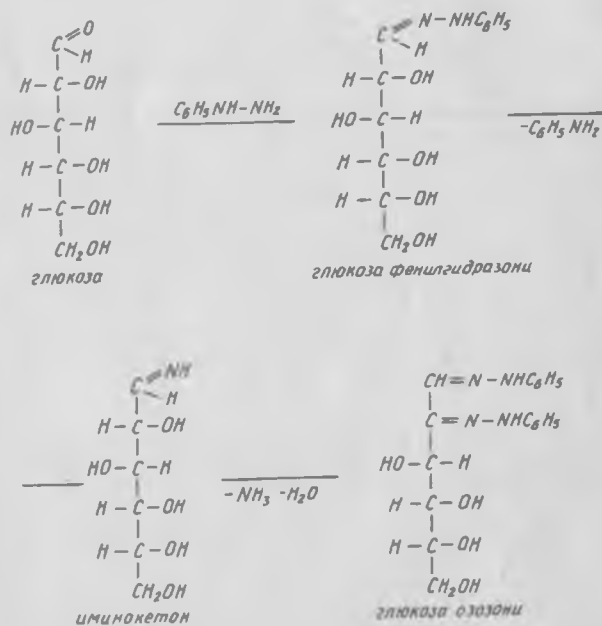
Моносахаридларда асимметрик углерод атомлари бор ва шунинг учун уларда оптик изомерия мавжуддир.

Гексозаларда 4 та асимметрик углерод атоми борлиги учун Вант-Гофф ва Лебелъ формуласига кўра, уларнинг $N=2n=16$ стереоизомери бўлади. Бу стереоизомерлар Э. Фишер томонидан таклиф қилинган проекцион формулалар ёрдамида ифодаланади. Э. Фишер формуласи модданинг ҳақиқий тузилишини акс эттирмайди.

Изомерлар асимметрик углерод атомида жойлашган водород билан гидроксил группанинг ҳолати жиҳатидан бир-бирдан фарқланади. Бу жойлашишни аниқлаш жуда қийин, бунинг учун моносахаридлар билан турли хил реакциялар олиб борилади.

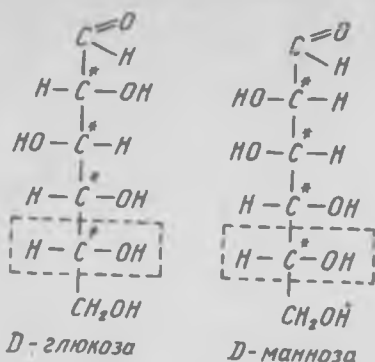
Бунда асимметрик углерод атомларидаги группаларнинг жойлашиши олдиндан маълум бўлган моддалар олинади.

Глюкоза, манноза ва фруктозадан бир хил озоннинг ҳосил бўлиши, ушбу моносахаридларнинг 3,4 ва 5-углерод атомларидаги водород ҳамда гидроксил группанинг бир хилда жойлашганлигини кўрсатади. Масалан, глюкозани олсак. Аввало фенилгидразин таъсирида глюкоза фенилгидразони ҳосил бўлади ва у ортиқча фенилгидразин билан яна реакцияга киришади. Бунда анилин молекуласи ажралиб чиқади ва иминокетон ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган иминокетон фенилгидразин билан бирикиб озонга айланади:

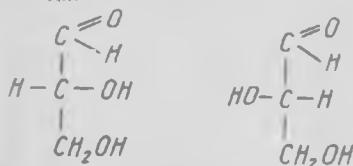


Э. Фишер моносахаридларни 5-углерод атомидаги водород ва гидроксил группанинг узаро жойлашишига қараб Д ва L — каторга бўлишни таклиф қилади.

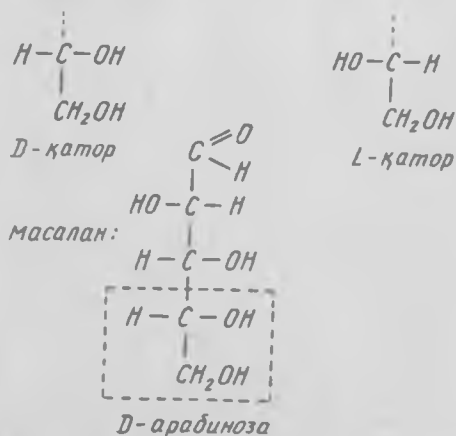
Гидроксил группани глюкозадаги 5-углерод атомининг унғ томонида ёзилган моносахаридларни Д — каторига, гидроксил группа чап тарафда турса L — каторга киритади:



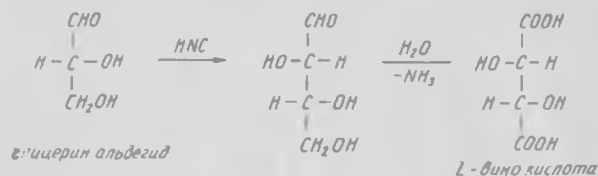
Кейинчалик бундай максаллар учун глицерин альдегидга караб аниклаш таклиф этилди:



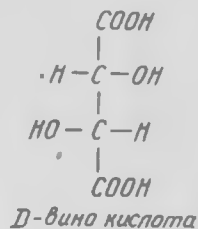
D — каторнинг асоси L — каторнинг асоси қилиб олинади ва қолган ҳамма моносахаридлар глицерин альдегиднинг узайишидан келиб чиққан деб қаралади:



D — глицерин альдегиддан циангидрид усули билан ҳосил қилинган оксинитрил гидролизланса L — вино кислота олинади:



Шунинг учун D — вино кислота қуйдаги конфигурацияга эга:



Моносахаридларнинг яна бошқа стереоизомерлари ҳам маълум. Бу изомерлар α — ёки β — изомерлар дейилади:

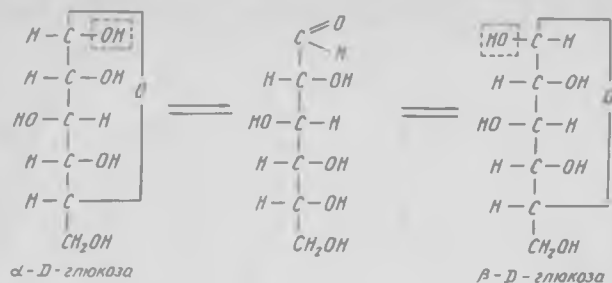
α — ва β — изомерларни факат циклик шаклларининг ҳосил бўлиши билан тушинтириш мумкин.

Бу формулаларнинг мавжудлиги 1846 йилда мутаротация ҳодисаси туфайли аниқланган.

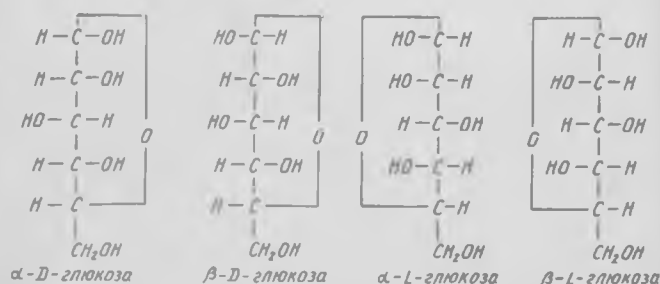
Вакт ўтиши билан моносахаридларнинг янги тайёрланган эритмаларнинг қутбланган нури буриш бурчаги ўзгара боради ва маълум қийматга етгандан кейингина ўзгармай қолади. Бундай ҳодиса мутаротация деб аталади. Масалан, D — глюкозани янги тайёрланган эритмасининг буриш бурчаги тахминан $+112^\circ$ га тенг вакт ўтиши билан бу қиймат $+52,5^\circ$ га етгандан кейин у ўзгармайди.

Кристалл ҳолдаги D — глюкоза β — шаклининг эритмаси янги тайёрланганда буриш бурчаги $+18,7^\circ$ га тенг бўлиб, унинг қиймати ҳам $+52,5^\circ$ га етгунча ўзгара боради.

Шундай қилиб, нисбий буриш бурчаги $+52,5^\circ$ га тенг бўлган эритмада α ва β — шакллар мувозанатда бўлади:

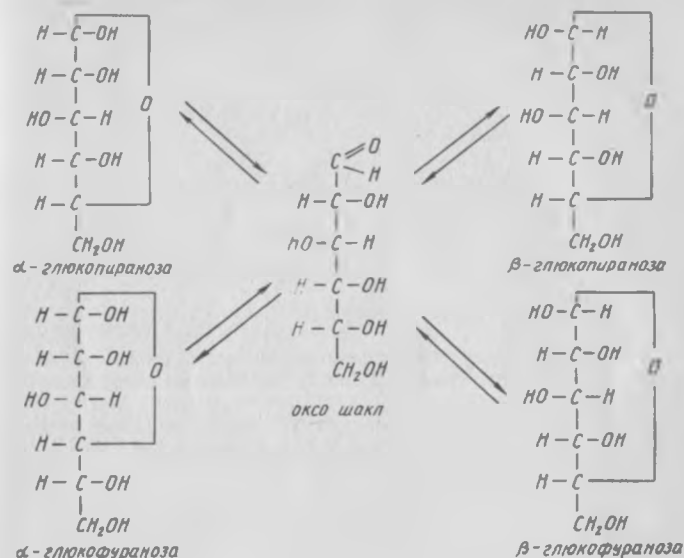


Ярим ацетал гидроксилнинг ҳолати циклик шакл ҳосил қилиш учун қатнашаётган гидроксилнинг ҳолати билан бир хилда бўлса, бундай циклик шакл α -шакл (ёки изомер) дейилади. Аксинча, глюкозид гидроксилнинг ҳолати циклик шакл ҳосил қилишда қатнашаётган гидроксил гурӯппа ҳолатига қарама-қарши бўлса, ундай шакл β -шакл дейилади. D-қаторига қирган моносахаридларнинг α -шаклини ифодалашда ярим ацетал гидроксил (глюкозид гидроксил) унғ тарафга (юқоридаги формулага қаранг), L-қаторга қирганларининг α -шаклини ифодалашда чап тарафга ёзилади:

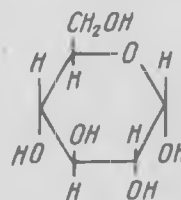


Булардан ташқари, мутаротацияда яна пираноза ёки фураноза ҳолдаги циклик қўринишларнинг мувозанати ҳам катта роль ўйнайди. Шундай қилиб мутаротацияда бўладиган шаклларни глюкозада ифодалаш мумкин:

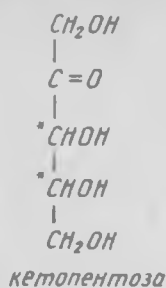
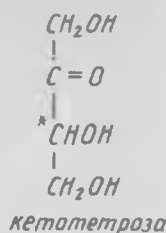
298



Глюкозанинғ циклик (т — оксид) тузилиши формуласини 1871 йилда А. А. Колли тақлиф этган. Кейинроқ инглиз олими Хеуорс глюкозанинғ қуйидаги олти аъзоли халқа шаклида ифодалади (фазадаги шакл қўриниш дейилади):

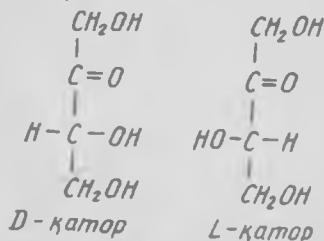


Кетозалар ҳам альдозаларга ўхшаб таркибидаги углерод атоми-нинг сонига қараб бир неча хил бўладилар: Масалан:

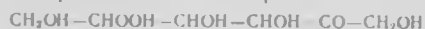


Кетогексозаларда альдозаларга нисбатан битта асимметрик углерод атоми кам бўлади. Шунинг учун буларни оптик изомерлари кам бўлади.

Улар ҳам кетон группасига якин турган углерод атомидаги водород ва гидроксил группасини туриш урнига караб *D* ва *L* каторни ҳосил қиладилар. Масалан,

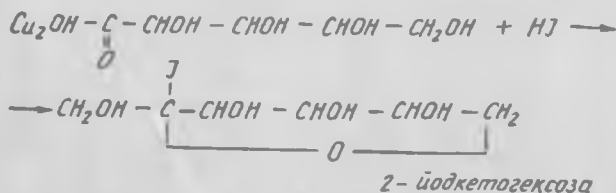


Кетозалар ҳам альдозаларга ўхшаб икки хил шаклда бўлади: Кетон ва циклик яримацеталь шакллар:

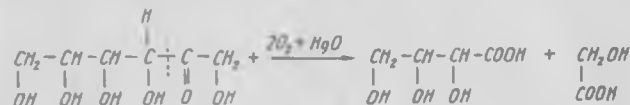


кетон шакли

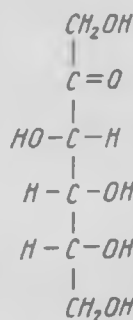
Фруктоза. Фруктоза худди глюкоза сингари H_2 ёрдамида қайтарилганда 2-йодкетогексоза ҳосил бўлади:



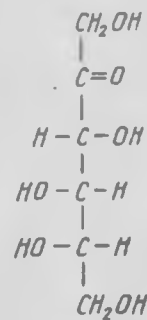
Ацетат ангидрид таъсир эттирилганда бир молекула фруктоза билан 5-молекула ацетат ангидрид реакцияга киришади. Бу эса фруктозанинг 5-та гидроксил группаси бор бўлган тармоқланмаган углерод селетидан иборат модда эканлигини билдиради. Агар оксидланиш жараёнида занжир узилса фруктозадан трноксимой кислота ва гликол кислота ҳосил бўлади:



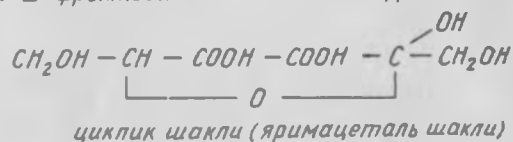
Бу эса фруктоза молекуласи занжирининг иккинчи углерод атомида кетон группа борлигини кўрсатади:



α -D-фруктоза

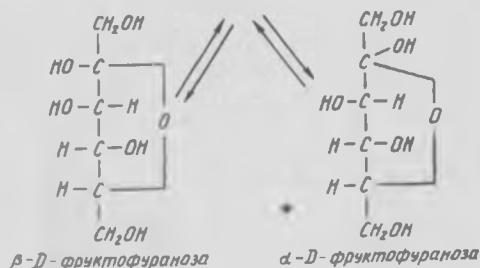
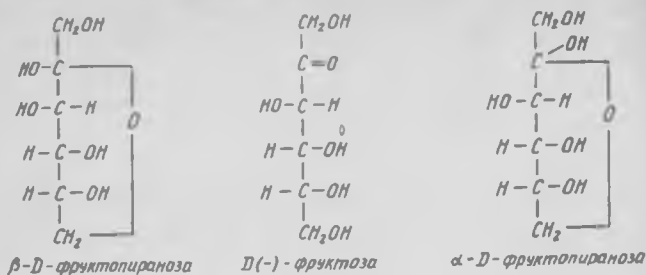


β -L-фруктоза

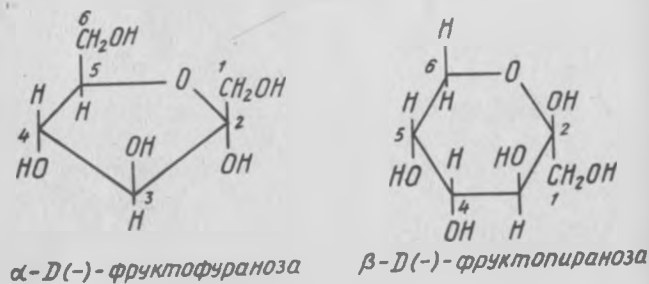


Фруктоза ҳам глюкоза сингари эритмада қуйидаги икки хил таутомер шаклда мувозанатда бўлади:

Кетозаларнинг α - ва β -циклик шакллари очик шаклга утиб туради, булар бири иккинчисига айланиб туради. Масалан *D*-(-) фруктозаларнинг таутомерини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:



Фруктозани очик проекцион формуласини Э. Фишер аниклаган. Хеуорс эса фруктозанинг фазодаги кўринишини куйидагича тасвирлайди:



ОЛИГОСАХАРИДЛАР (ШАКАРСИМОН ПОЛИСАХАРИДЛАР)

Олигосахаридлар булар молекуласи 2 тадан 6 тагача моносахаридлар қолдигидан ташкил топган углеводлардир. Булар ўсимлик ва ҳайвонот оламида ўз хоссалари билан моносахаридларга ўхшаш шакарсимон модалардир.

Олигосахаридлар гидролизланганда дисахаридлар, трисахаридлар, тетрасахаридлар, пентасахаридлар ва гексасахаридларни ҳосил қилади.

Буларнинг ичида дисахаридлар (биозалардир) катта аҳамиятга эга.

Дисахаридлар (биозалар) тузилиши ва хоссалари

Молекулалари сув бириктириб моносахарид ёки бошқа оддий полисахарид молекулаларига парчаланадиган карбонсувлар «полисахаридлар» деб аталади. Улар икки гурпуага бўлинади: кичик молекулали полисахаридлар (олигосахаридлар) ва юқори молекулали полисахаридлар.

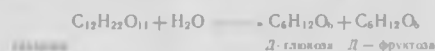
Биринчи гурпуага хоссалари жихатидан камиш шакарига яқин турадиган полисахаридлар қиради. Булар сувда яхши эрийди, ширин мазага эга. Уларнинг кўпчилиги яхши кристалланади ва аниқ молекуляр массага эга.

Молекуласи бир молекула сув бириктириб, икки молекула моносахаридга парчаланадиган углеводлар «дисахаридлар» деб аталади. Дисахаридларга мисол қилиб:

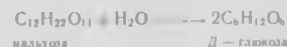
- 1) камиш ёки лавлаг шакари — сахароза;
- 2) солод шакари ёки мальтоза;
- 3) сут шакари ёки лактоза (целлобиоза).

Буларнинг таркиби умумий $C_{12}H_{22}O_{11}$ формула билан ифодаланади. Ана шулардан:

Сахароза: сахароза гидролизланганда D-глюкоза ва D-фруктозани ҳосил қилади:



Мальтоза ва целлобиоза гидролизланганда фақат 2 молекула D-глюкоза ҳосил бўлади:



Сут шакари гидролизланганда, D — глюкоза ва D — галактозани ҳосил қилади:



Дисахаридларнинг ҳосил бўлишида доимо битта моносахарид узининг ярим ацеталь гидроксيلي билан қатнашади, иккинчи моносахариднинг молекуласи ҳам ярим ацеталь гидроксيلي ёки қолган гидроксиллари билан қатнашади. Молекуласида эркин глюкозид гидроксيلي буладиган дисахаридлар (мальтоза, лактоза

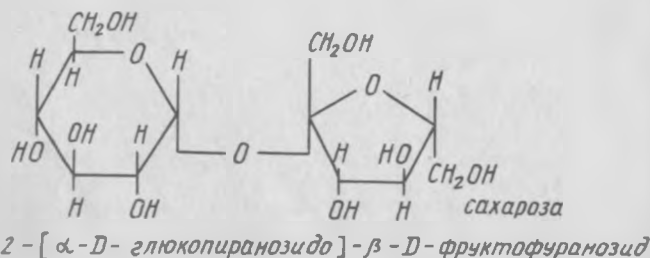
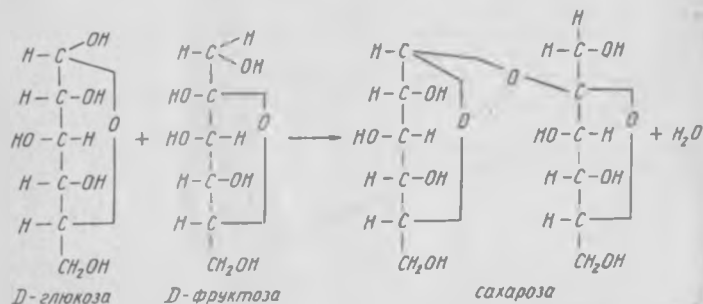
ва целлобиоза) моносахаридларга хос ҳамма реакцияларга киришади (яъни мутаротацияга эга), оксидланганида бион кислоталарни ҳосил қилади. Оксим, гидразон, озазон ва бошқа маҳсулотларни ҳосил қилади. Бундай дисахаридлар қайтарувчи дисахаридлар дейилади.

Иккита глюкозид гидроксидан бир молекула сув чикиб кетиши натижасида ҳосил бўлган дисахаридлар (масалан, сахароза) Фелинг суюқлигини қайтармайдиган дисахаридлар дейилади.

Сахароза (камиш шакари)

Бу камиш шакари ёки лавлаги шакардир, у канд лавлагиди 16—20 %, шакар камишда 14—20 % ни ташкил қилади. Шунингдек, маккажухорида ва пальма дарахтида ҳам учрайди. Сахароза қайтармайдиган дисахаридларга кириди. У Фелинг суюқлигини қайтармайди ва фенилгидразин ҳамда фенилгидразонни ҳосил қилмайди. Демак, сахароза молекуласида осонликча карбонил группага ўтадиган яримацеталь гидроксил группа йўқ.

Сахароза бир молекула глюкоза ва бир молекула фруктоза гидроксилларидан сув ажратиб олиш билан ҳосил қилинади:



Сахароза эритмаси кутбланиш текислигини ўнгга буради. Унинг сувдаги эритмасининг солиштира бурувчанлиги $[\alpha]_D^{20} + 66,5^\circ$ га тенг. Сахароза гидролизланганда тенг микдорда D-глюкоза ва D-фруктоза ҳосил бўлади.

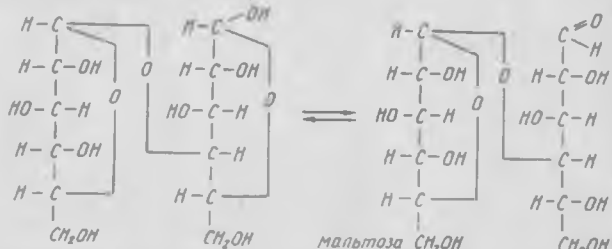
D-фруктоза кутбланиш текислигини чапга кучлироқ буради, $[\alpha]_D^{20} - 92^\circ$ глюкоза эса ўнгга буради, $[\alpha]_D^{20} + 52,5^\circ$. Шунинг учун эквимолекуляр микдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмаси кутбланиш текислигини чап томонга буради.

Демак, сахарозанинг гидролизланишида кутбланиш текислигининг йўналиши ўзгаради ва бундай ўзгариш сахарозанинг инверсияси дейилади.

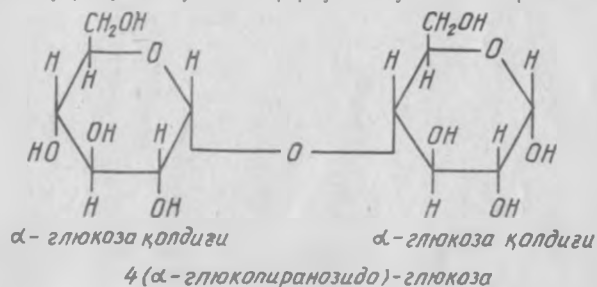
Табий асал инверсияланган шакарга мисол бўлаолади, чунки унинг асосий таркиби тенг микдордаги глюкоза билан фруктозадан иборат.

Мальтоза (Солод шакари)

Крахмалнинг маълум ферментлар ёрдамида (диастаз) ачирилганда мальтоза ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам мальтоза солод шакари деб юритилади. Мальтоза қайтарувчи дисахаридлар группасига кириди, чунки у Фелинг суюқлигини қайтаради, натижада фенилгидразин билан фенилгидразон ҳосил бўлади. Бу ҳол мальтоза молекуласида битта эркин яримацеталь гидроксил (глюкозид гидроксил)нинг борлигини кўрсатади:



Унинг Хеурс буйича тузилиши формуласи қуйидагича ифодаланади:



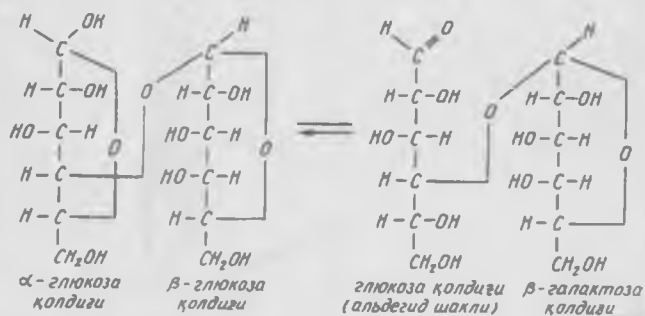
Мальтозанинг сувдаги эритмаси кутбланиш текислигини унга буради. Унинг ширинлиги қандга нисбатан 40 % кам. Мальтоза саноатда вино ва пиво пиширишда ишлатилади.

Лактоза [Сут шакари]

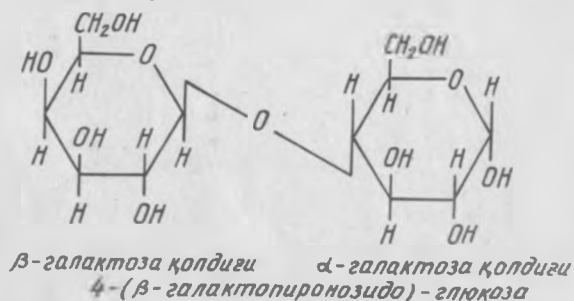
Лактоза сут таркибида бўлади, шунинг учун у сут шакари деб ҳам аталади. Лактоза гидролизланганда глюкоза ва унинг изомери галактоза ҳосил бўлади:



Сут шакари лактоза, медицинада катта аҳамиятга эга, у ёш болалар учун озуқа модда ҳисобланади. Эритмада лактозанинг таутамер шакллари ўзаро мувозанатда бўлади:



Лактозада эркин яримацеталь гидроксил группаси бор, шунинг учун ҳам у қайтарувчи дисахаридларга киради. Унинг Хеуорс бўйича тузилиш формуласи қуйидагича:



Демак, лактоза молекуласидаги яримацеталь гидроксил билан глюкоза молекуласидаги спирт гидроксидан сув ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлади. Лактоза эритмаси кутбланиш текислигини унг томонга буради.

ПОЛИСАХАРИДЛАР (Полиозалар)

Полисахаридлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ва ҳайвонот ҳаётида муҳим аҳамиятга эга.

Полисахаридлар минглаб моносахаридларнинг қолдигидан ташкил топгандир. Улар кислоталар ёки энзимлар таъсирида гидролизланганда моносахаридлар ҳосил бўлса, бундай полисахаридлар гомополисахаридлар дейилади. Уларга крахмал ва целлюлоза мисол бўлади. Гидролизланганда ҳар хил моносахаридларни ҳосил қиладиган полисахаридлар гетерополисахарид деб аталади. Гемиселлюлоза гетерополисахаридлар жумласига киради.

Полисахаридлар моно ва олигосахаридлар ҳоссаларидан фарқланади. Уларнинг қўпчилиги сувда эримайди, баъзилари сувда бўкиб эритмалар ҳосил қилади. Улар ширин таъмга эга бўлмаган аморф моддалардир.

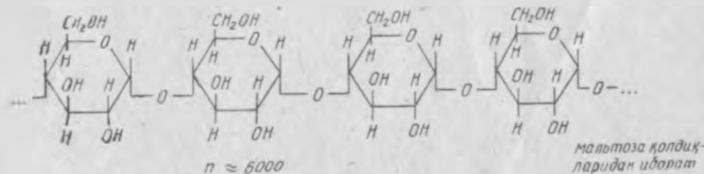
Уларнинг молекуляр оғирлиги 20,000—1000,000 ораллиқдадир.

1 Крахмал ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n табиий полимер модда бўлиб, асосий запас озиқ модда сифатида ўсимликлар таркибида учрайди. Картошқада 18—20 %, маккажўхори донида 70 % гача, бугдойда 75 % гача, гуручда 80 % гача крахмал бор. Крахмал сувда эримайдиган оқ кукун модда у сувда қоллоид эритма — клейстр ҳосил қилади. Крахмал йод таъсирида қўқ рангга киради. У қайтарувчанлик хоссасига эга эмас, яъни Фелинг суякчилигини қайтармайди.

2 Крахмал минерал кислоталар иштирокида киздирилганда, унинг катта молекулалари сувда эрийдиган кичик молекулалар ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_m декстринларга парчаланади. Декстринлар уз навбатида гидролизланиб, мальтозага, мальтоза молекуласи эса икки молекула Д-глюкозага парчаланади:



Крахмал тўқимачилик саноатида шлихталар, бўёқлар тайёрлашда, гугурт, қоғоз ва полиграфия саноатида ва медицинада ишлатилади:



Гликоген (Хайвон крахмали). Бу крахмалга ухшаш. Гликоген жигарда 20 % гача бўлади. Мускул харакати пайтида гликоген сут кислотага парчаланади ва унинг организмдаги микдори камаяди. Исик сувда яхши эрийди ва клейстр ҳосил қилмайди, кислоталар таъсирида глюкозага айланади.

Баъзи ферментлар таъсирида мальтозани ҳосил қилади.

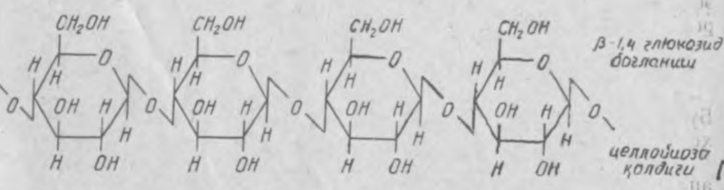
Инулин ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ Инулин захира озука модда сифатида баъзи усимликларда учрайди ва одатда, усимликнинг илдиз қисмида куп бўлади. У ҳам исик сувда яхши эрийди ва коллоид эритма ҳосил қилади. Кислоталар ёки ферментлар таъсирида Д — фруктозага айланади. Инулин йод эритмаси билан ҳеч қандай ранг бермайди.

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ — (клетчатка). Бу юкори молекулали полисахарид бўлиб усимликларнинг асосий таркибий қисмини ташкил қилади (масалан, дарахт пўстлогиди 50 % ни ташкил қилади). Целлюлоза тоза ҳолда учрамайди. Целлюлоза усимликларда лигнин, пектин ва гемицеллюлоза моддалари билан бирга бўлади.

Пахта таркибида 96 % гача целлюлоза бўлади. Соф целлюлозанинг 1 % ли NaOH эритмаси билан бирга бир неча бор ишланиши натижасида 99,85 % гача тоза целлюлоза олинади. Тоза целлюлоза асосан коғоз ишлаб чиқаришда куп ишлатилади. Ёғоч қипиғлари кальций бисульфит $Ca(HSO_3)_2$ эритмаси билан юкори босим остида катта автоклавларда қайнатилади. Бунда ёғоч парчаланиб, қисман эритмага ўтади ва эритма таркибидаги целлюлоза толасимон массага айланади. Сунгра сузгичда целлюлоза эритмадан ажратилади ва бир неча бор сув билан ювилади. Ажратиб олинган целлюлоза прессланиб қуритилади, сунгра коғоз ишлаш учун юборилади.

Целлюлозанинг тузилиши. Крахмал ва целлюлозанинг молекуляр формуласи $(C_6H_{10}O_5)_n$ га эга. Аммо бу икки бирикма хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарк қилади. Бунинг сабаби крахмал молекулалари чизиксимон (амилоза) ҳамда тармоқланган (амино пектин) структурага эга. Целлюлоза молекулалари чизиксимон тузилган. Бундан ташқари крахмал таркибига кирувчи чизикли тузилишга эга бўлган амилоза макро-молекулалари α — глюкоза қолдиқларидан тузилган.

Целлюлоза молекулалари эса β -глюкозанинг молекула қолдиғидан ташкил топган. Демак целлюлоза глюкоза қолдиқлари β -1,4 глюкозид боғланган.



Целлюлоза молекуласида глюкоза қолдиқларининг сони уртача 6000—12000 бўлиб, молекуляр оғирлиги 1000000—2000000 га тенг.

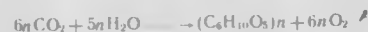
Целлюлозадаги ҳар бир глюкоза қолдиғидан учтадан эркин гидроксил группа бўлади.

Целлюлоза мазасиз, ҳидсиз, толасимон ок модда. Сувда, эфирда ва спиртда эримайди. У Швейцер реактиви $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ да концентранган H_2SO_4 ва HNO_3 кислоталарида эрийди.

Целлюлоза кислотада эриганда баъзан гидролизланиб глюкоза ҳосил қилади:



Целлюлоза мураккаб биокимёвий ўзгаришлар натижасида ҳосил бўлади:

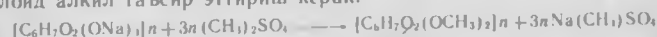


Саноатда целлюлозани (ёғочдан олиндиганини) гидролизлаш ва ҳосил бўлган глюкозани бижғитиш йўли билан гидролиз заводларида этил спирти (гидролизный спирт) олинади.

Целлюлоза кислоталарга нисбатан ишқорлар таъсирига чидамдир, у ишқор билан $[(C_6H_7O_4)_n]ONa$ таркибли бирикма-алкоголят целлюлозани ҳосил қилади. Ҳосил бўлган бирикмани, ишқордан тозалаш учун, у спирт билан ювилади.

Алкоголят целлюлоза сув билан осон парчаланиб, целлюлоза гидратини ҳосил қилади.

Целлюлозадаги ҳар бир $C_6H_{10}O_5$ қолдиғида учтадан гидроксил группа бўлганлиги сабабли ундан оддий ва мураккаб эфирлар олиш мумкин. Бунинг учун ишқорли целлюлозага диалкилсульфат ёки галонд алкил таъсир эттириш керак:



ёки



Целлюлозанинг оддий эфирларидан энг аҳамиятлилари карбокси-метилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, метилцеллюлоза, бензилцеллюлозалар. Улар коғоз, тўқимачилик ва лак-бўёқ саноатида ишлатилади.

Целлюлоза органик ва неорганик кислоталар билан мураккаб эфирларни ҳосил қилади. Масалан, целлюлоза нитрат кислота билан реакцияга киришиб, мураккаб эфир ҳосил қилади:



Бу ерда оралик маҳсулот сифатида моно, ди ва тринитроцеллюлоза ҳосил бўлади.

Нитроцеллюлоза этил спиртда ва оддий эфирда эримайди, лекин ацетонда, сирка этил эфирида ва амилацетатда яхши эрийди.

Моно ва динитроцеллюлозалар аралашмаси *коллоксил* деб аталади. Унинг спирт ва эфир билан аралашмасидан тайёрланган эритмаси медицинада коллодий номи билан ишлатилади.

Коллоксилнинг камфора ва спирт аралаштириб, пластик масса — целлюлоид деб аталувчи модда ҳосил бўлади. Целлюлоиддан киноленталар, тез қурийдиган арзон ва мустаҳкам эмал ишлаб чиқаришда фойдаланилади. Аммо целлюлоид ёнувчан бўлганлиги учун ҳозирги вақтда унинг ўрнига янги — ёнмайдиган пластмассалар ишлатилади.

Тринитроцеллюлоза пироксилон номи билан тутунсиз порох ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Целлюлоза сирка кислота билан мураккаб эфирларни, яъни моно ди- ва триацетилцеллюлозаларни ҳосил қилади.

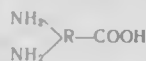
Булар орасида ди- ва триацетилцеллюлозалар сунъий ипак-ацетат ипаги олиш учун ишлатилади.

ХИХ Б О Б

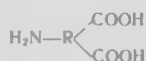
АМИНОКИСЛОТАЛАР ВА ОҚСИЛЛАР

Аминокислоталар молекуласида амин — «NH₂» ва карбоксил — «COOH» группалари бор бирикмалардир. Буларнинг умумий формуласи H₂N—R—COOH. Улар таркибидаги —NH₂ ва —COOH группаларининг сонига қараб иккига бўлинади:

1) Молекуласида иккита NH₂ ва битта «COOH» группасини тутган аминокислоталар диаминокислоталар дейилади:

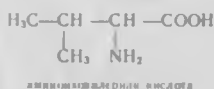
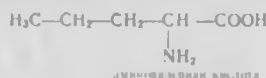


2) Молекуласида иккита —COOH ва битта —NH₂ группалари бўлганлари икки асосли аминокислоталар дейилади:

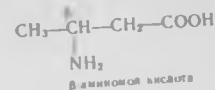
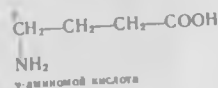
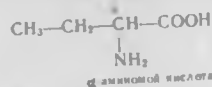


Аминокислоталар ҳаётда катта аҳамиятга эга, улар оксил моддаларнинг асосини ташкил қилади.

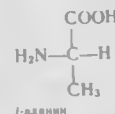
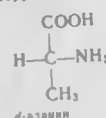
Изомерияси. Буларни изомерлари, биринчидан, функционал группаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашган ўрнига ва тармоқланган — тармоқланмаганлигига боғлиқ:



Иккинчидан, «NH₂» группанинг карбоксил — «COOH» группага нисбатан жойлашишига боғлиқ:

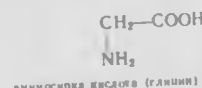


Учинчидан, аминокислоталар молекуласидаги асимметрик угле-род атоми ҳисобига қўзғу (оптик) изомерияга эга. Масалан, α-аминопропан кислота (аланин) d ва l-формаларда бўлади. l-формаси табиатда кенг тарқалган:

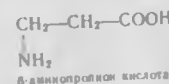
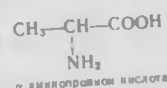


Аминокислоталар окси кислоталарга ўхшаб α, β, γ изомерларни ҳосил қилади.

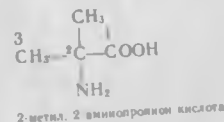
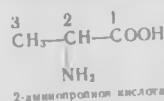
Номенклатураси. Аминокислоталар икки хил номенклатурага қўра номланади. Масалан, тривиал номенклатурага қўра α-аминосирка кислота ёки (грекча — «глюкос» ширин сўздан олинган бўлиб) глицин деб аталади:



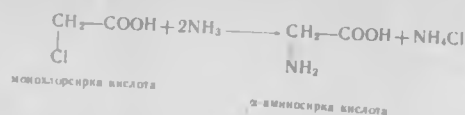
Рационал номенклатурага қўра аминокислотанинг номи кислота номига амин NH₂ сўзини қўшиб билан ҳосил қилинади:



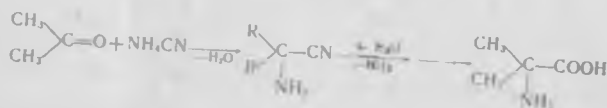
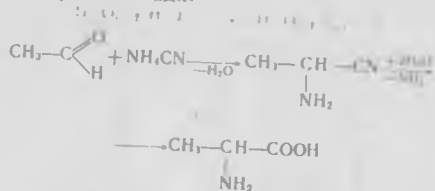
Женева номенклатурасига қўра, молекуласида аминогруппа сақланган углеводородлар группасига амин сўзини қўшиб ўқилади ва рақамлар билан қўрсатиб ўтилади:



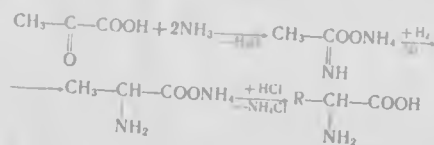
Олиниш усуллари. 1. Кислоталарнинг галоидли хосил-
ларига аммиак таъсир эттириб олинади:



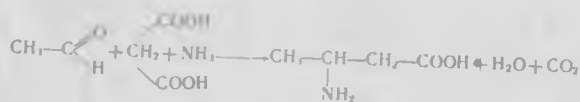
2. Зелинский усулида альдегид ва кетонларга цианид кислота-
ларни таъсир эттириб олинади:



3. Кетокислоталарни аммиак иштирокида каталитик кайтариш
билан олиш:



4. В. М. Радионов усулида альдегидларга аммиак иштирокида
малон кислота таъсир эттириб (конденсатлаб) β-аминокислоталар
олинади:

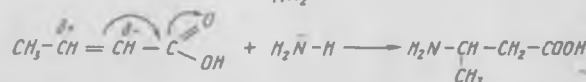
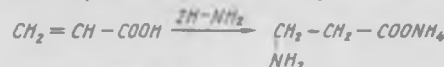


5. Оксиллар гидролизлаб олинади:

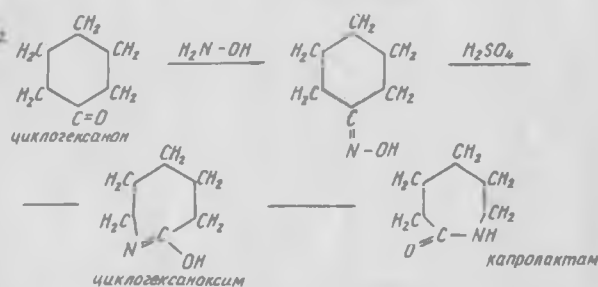
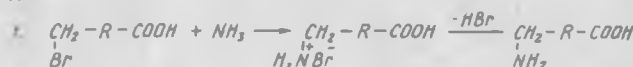
оксил — пептидлар — полипептидлар — пептидлар — аминокислоталар

312

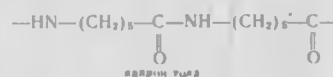
6. Туйинмаган кислоталарга аммиак бириктириш билан олинади.
Бу реакция Марковников қондасига бўйсинмаган ҳолатда боради:



7. Функционал группалари бир-биридан узоқда жойлашган
аминокислоталар углеводород радикалида галоген бўладиган кисло-
таларга аммиак таъсир эттириб қуйидаги 1-реакция — Бекман
реакцияси бўйича II нчи реакция ва бошқа усуллар орқали ҳам
олинади:



Капролактам гидролизланганда аминокепрон кислота
 $\text{NH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---COOH}$ ҳосил бўлади. Бу кислотани поликонденсат-
лаб капрон пластмассаси ва капрон тола олинади:



Физик хоссалари. Аминокислоталар каттик кристалл моддалар
булиб, сувда яхши эрийди. Уларнинг таркибида асосли аминогруппа
ва кислотали карбоксил группа бўлганлиги учун сувдаги эритмалари
нейтрал (амфотер) хусусиятга эгадир. Бу кислоталар бир-бири би-
лан ички тузларни ҳосил қилади.

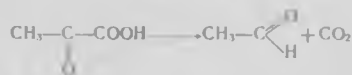
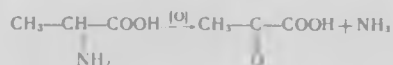
Бунда карбоксил группадан ажралиб чиққан водород иони
 NH_2 гурпулага бирикади ва натижада биполяр ионлар ҳосил бўлади:



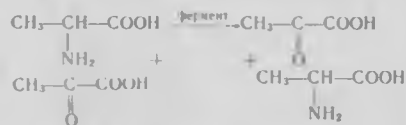
313

Лизин ва аргинин декарбоксилланганда оксиллар бижиб диаминларга айланади, бунда $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ путресцин ва $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ кадаверинларни ҳосил қилади.

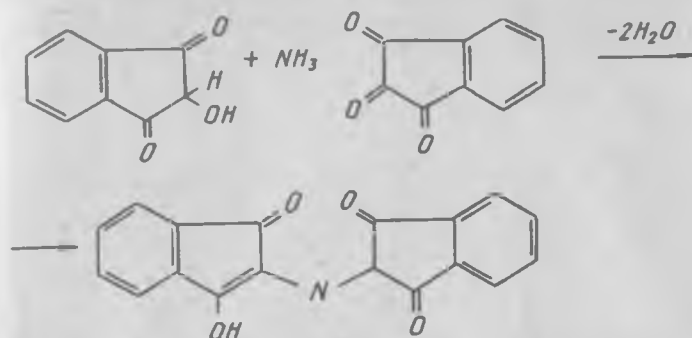
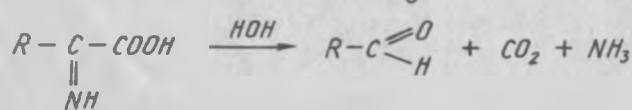
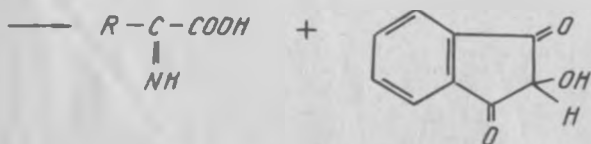
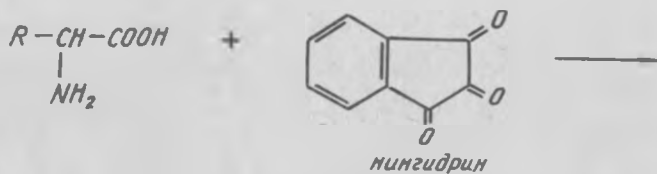
б. Аминсизлантириш реакциясида аминокислоталар оксидланиб, аммиак ажралиб чиқади, кетоникислота ва ундан альдегидларни ҳосил қилади:



в. Аминокислоталарга ферментлар таъсир эттирилганда аввал кетоникислота ҳосил бўлиб, сўнгра у яна аминокислотага айланади:



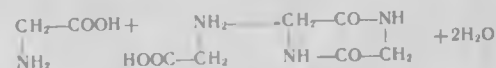
г. Аминокислоталарни нингидрин билан ранг ҳосил қилиши. α -аминокислоталар нингидрин билан ҳар хил ранг ҳосил қилади: асосан гунафша рангда бўлади. Нингидрин α -аминокислоталарни электрофореграмма қилишда қўлланилади. Бунинг реакция формуласи қуйидагича:



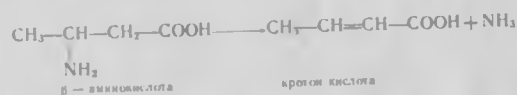
Кўк — гунафша бўёк

α , β ва γ -аминокислоталарни бир хил шароитда қиздирилганда ҳар хил моддаларни ҳосил қилади.

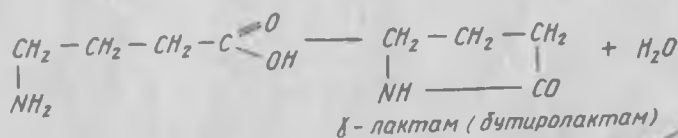
а) α -аминокислоталардан 2 молекула сув ажралиб чиқиб, дикетопиперазин ҳосил бўлади:

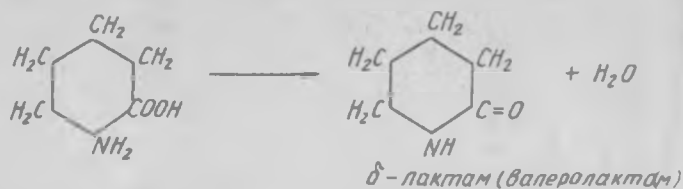


б) β -аминокислоталардан аммиак ажралиб чиқиб, туйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:

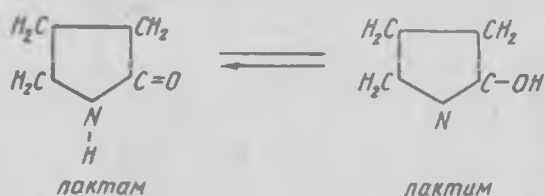


в) γ , σ -аминокислоталардан сув ажралиб чиқиб лактамлар ҳосил бўлади:





Юқоридаги реакциялардан фойдаланиб, аминогруппаларнинг карбоксил гурппага жойлашган ўрни аниқланади. Лактамлarning икки хил таутомер ҳолатда бўлишлиги А. Байер томонидан аниқланган:



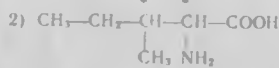
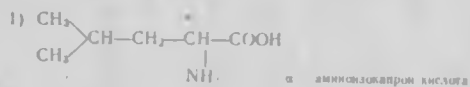
ОКСИЛЛАР ТАРКИБИГА КИРУВЧИ α АМИНОКИСЛОТАЛАР

Аминосирка кислота $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ гликоль (глицин) деб ҳам аталади: (грекча «гликос» — ширин, колла — елим демакдир). У ширин мазали рангсиз кристалл модда, сувда яхши эрийди, 282°C да суюқланади.

У ипак оксиллари гидролизланганда 36 % гача ҳосил бўлади. Шунингдек, ҳайвон елимини суюқ кислотали шаронгта киздириб ҳам олинади. Хлорсирка кислотасига аммиак таъсир эттириб ҳам гликоколь олиш мумкин:

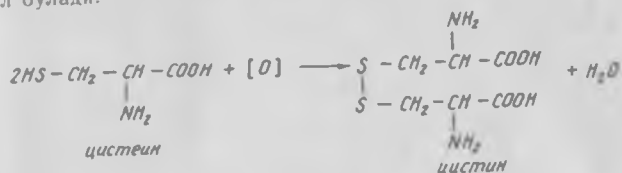


Аланин $\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—COOH}$ (α -аминопропион кислота), $L(+)$ — аланин фиброин ипагини гидролизлаганда куп микдорда, бошқа оксил моддалар гидролизланганда эса оз микдорда ҳосил бўлади. У 295°C да суюқланадиган оқ кристалл модда. 1) α — аминоизокапрон кислота (лейцин) кунчилик оксил моддаларни, масалан, кон гемоглабин, казеин, тухум альбуминини гидролизлаганда куп микдорда ҳосил бўлади: 2) $L(+)$ — изолейцин (2-амино 3-метилпентан кислота)



318

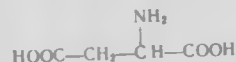
Цистеин ва цистин. Булар олтингурут атомини сақлаган аминокислоталардир. Цистеиннинг оксидланиши натижасида цистин ҳосил бўлади:



Цистеин кўпинча ҳайвонлар жунида, соч, тирнок, шохларда ва патларда учрайди.

Икки негизли ва NH_2 гурппа тутган аминокислоталар.

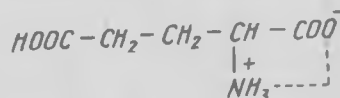
Аминокаҳрабо кислота (аспаргин кислота)



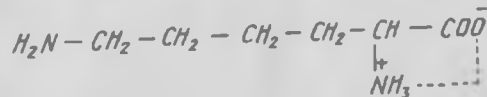
Бу кислотани ҳам оксилларни гидролизлаб олинади.

Глутамин кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ нинг

(α — аминоглутар кислота) сувли эритмаси кислотали муҳитга эга, чунки битта карбоксил гурппаси аминогруппани нейтраллаш учун сарфланади. Иккинчи карбоксил гурппа эса буш қолади:

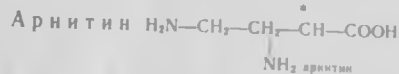
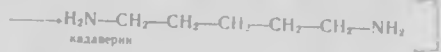
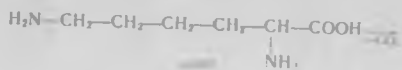


Молекуласида иккита аминогруппа ва битта карбоксил гурппа бўлган аминокислоталар, масалан, лизин (α , ϵ -диаминокапрон кислота) бунни сувдаги эритмаси ишқорий муҳитга эга:

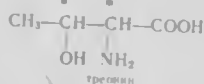


Лизин оксил моддалар таркибида бўлади. Ана шу оксил моддаларнинг чириши ёки лизиннинг декарбоксилланиши натижасида диаминлар ҳосил бўлади:

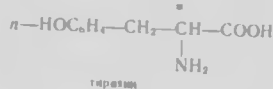
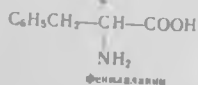
319



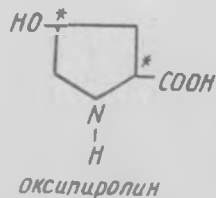
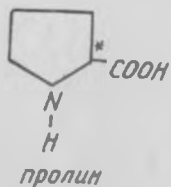
Оксиаминокислоталар. $L(-)$ — серин (β -оксиаланин)
 $L(-)$ — Треонин (β -окси — α -аминомой кислота)



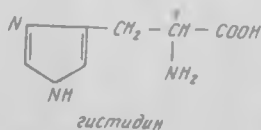
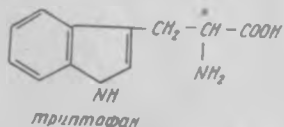
Ароматик аминокислоталар. $L(-)$ — фенилаланин
 $L(-)$ — тирозин



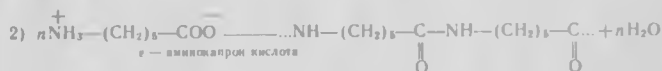
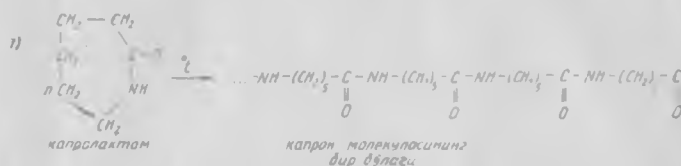
Гетероциклик аминокислоталар. Буларга пирролидиннинг ҳосилалари мисол бўла олади. Масалан, $L(-)$ — пролин
 $L(-)$ — оксипролин;



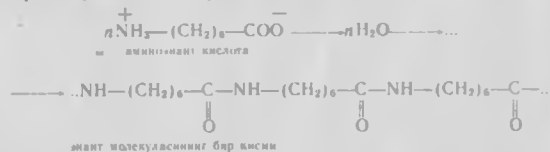
Шунингдек, индолнинг ҳосилаларидан — $L(-)$ — триптофан ва
имидазолнинг ҳосилаларидан — $L(-)$ — гистидин:



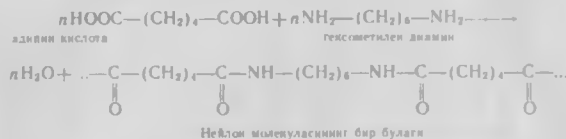
Аминокислоталар оксил модданинг асосини ташкил қилади, шунинг учун улар халқ хўжалигида озуқа моддалари, турли синтетик тоғалар, пластмассалар олишда асосий хом ашё ҳисобланади. Шулардан, масалан: ϵ -аминокапрон кислота ва ϵ -аминоэнант кислоталаридан поликонденсатланиш реакцияси билан ёки уларнинг лактамларини киздириб, полипептид тузилишига эга бўлган юқори молекулали полиамид смолалар олинади:



Поликапроамид смола 215—220°C да суюқланади, уни маълум фильерлардан ўтказиб капрон тоғалар олинади.



Капрон ва энат синтетик тоғалари аминокислоталардан олинса, нейлонни диамин билан икки асосли карбон кислотанинг поликонденсатланишидан олинади:



Бу синтетик тоғалар арзон ва табиий тоғаларга нисбатан чидамлидир. Шунинг учун туқимачилик ва балиқчилик саноатида улардан кенг фойдаланилади.

ОКСИЛЛАР

Оксиллар барча ўсимлик, хайвон ва микроорганизмлар ҳаёти учун энг зарур бўлган мураккаб моддалардир. Тирик организм оксилсиз яшай олмайди, оксилни билиш ҳаётий жараёнларнинг мохиятини билиш демакдир.

Оксиллар гидролизланганда α -аминокислоталарга парчаланадиган юқори молекуляр табиий моддалардир. Оксиллар хайвон ҳужайралари қобилини ҳосил қилади ва модда алмашилиши жараёнида ҳужайраларнинг ўсишида муҳим роль ўйнайди. Кўпчилик гормонлар, энзимлар, ферментлар, антибиотиклар ва токсинлар оксил моддалардан таркиб топган. Оксиллар табиий шаронда органик ва анорганик моддалар билан жуда мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди. Буларни урганиш жуда қийин.

Оксиллар таркибида — углерод, водород, кислород, азот, олтингургурт, баъзан азот ва галогенлар ҳам бўлади.

Оксиллар таркибида C — 50—52 %, H — 7—8 %, O — 20—24 %, N — 15—18 %, S — 0,5—2,0 % гача бўлади.

Баъзи оксилларда масалан, балик сперматозонларидаги оксилларда олтингургурт бўлмайди. Бу хил оксиллар протаминлар дейилади. Баъзи оксилларда, масалан, кон оксили, гемоглобинда темир ҳам (0,3—0,5 %) учрайди.

Оксилларнинг молекуляр оғирлиги, масалан, одам қони зардобида альбуминнинг молекуляр оғирлиги 61500 га, кон зардобиде глобулиннинг молекуляр оғирлиги 15300 га тенг ва ҳоказо.

Умуман, кейинги текширишлар оксилларнинг молекуляр оғирлиги 5000 дан 15—20 млн гача бўлиши мумкинлигини тасдиқлади.

Хоссалари. Кўпчилик оксиллар (жун, ипак) каттик ёки аморф ҳолида бўлади. Баъзи оксиллар кристалл ҳолатида ажратиблинган. Оксилларнинг кўпчилиги сувда, тузларнинг суўлтирилган эритмаларида ва кислоталарда эрийди. Деярли барча оксиллар ишқорларда эрийди, органик эритувчиларда эса эримайди. Оксилларнинг эритмалари қоллоид эритмалардир (улар диализ усулида тозаланади).

Оксиллар эритмаларига оғир металллар (Cu, Pb, Hg, Fe) тузларининг эритмалари, кислоталар ва бошқалар қўшилса оксил чўкмага тушади. Оксил эритмасига ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қўшиб оксилларни тозалаш ва бир-биридан ажратибли олиш мумкин. Оксиллар чўктириляётганда уларнинг баъзилари ўз тузилишини ўзгартиради ва эримайдиган ҳолатга ўтиб қолади, яъни денатурланади. Оксилларни соф ҳолда ажратибли олиш ва тозалаш қийин.

Оксиллар амфотер хусусиятга эга: баъзилари асос, баъзилари эса кислотали хоссаларга эга.

Оксилларнинг изоэлектрик нуқтаси (pHi) уларни ташкил этган аминокислотанинг табиатига боғлиқ. Желатинада pHi 4,2, казеинда pHi=4—6, тухум альбуминида pHi=4,8, гемоглобинда pHi=6,8, бугдой глиадинида pHi=9,8, клупеинда pHi=12,5 га тенг.

Оксилларнинг кислота ёки асос хоссасига эга эканлиги уларни электрофорез усулида бир-биридан ажратишга имкон беради.

Ҳамма оксиллар оптик актив моддалардир. Уларнинг кўпчилиги қутбланиш текислигини чапга буради, бироқ ўнгга бурадиган оксиллар ҳам бор.

Рангли реакциялар. Оксилларни қуйидаги рангли реакциялар ёрдамида ажратибли олиш мумкин.

1) Ксантопротеин реакцияси. Оксиллар нитрат кислотаси таъсирида сарғаяди. Кейин унга аммиак таъсир эттирилса, сарик ранг пуштига ўтади. Бунда оксиллардаги ароматик аминокислоталарнинг ароматик группаси нитроланади.

2) Биурет реакция. Оксилларга мис тузлари ва ишқорлар таъсир эттирилганда бинафша ранг пайдо бўлади.

Бу хил реакция пептид боғи бўлган ($—NH—CO—$) моддалар (биурет) да содир бўлади.

3) Миллон реакцияси. Оксилларга симоб нитратининг нитрит кислотадаги эритмаси таъсир эттирилса, қизил ранг пайдо бўлади. Бу реакция оксилларда фенол группанинг борлигидан далолат беради.

4) Сульфгидрил реакция. Оксилга плюмбит эритмаси қўшиб қиздирилса қора чўкма — кўргошин сульфид ҳосил бўлади. Бу реакция оксиллар таркибида сульфгидрид группалар (SH) нинг борлигини кўрсатади.

ОКСИЛЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Оксиллар оддий оксиллар — протейнларга ва мураккаб оксиллар — протейдларга бўлинади. Протейнлар факат аминокислоталар қолдигидан иборат ва гидролизланганда факат аминокислоталар ҳосил бўлади. Протейдлар оксиллар билан оксилсиз моддалардан тузилган бўлади, улар гидролизланганда аминокислоталардан ташқари бошқа моддалар, масалан, фосфат кислота, глюкоза, гетероциклик бирикмалар ҳосил бўлади.

Протейнлар ўз навбатида кичик группаларга бўлинади:

1) Альбуминлар сувда яхши эрийдиган оксиллардир, қиздирилганда эримайдиган ва юшмайидиган ҳолатга ўтиб қолади. Оксил эритмаларига тузларнинг тўйинган эритмалари қўшилса у чўкмага тушади.

Альбуминлар тухум оқидан (тухум альбумини), кон зардобиде (зардоб альбумини), сутда (сут альбумини) бўлади. Буларнинг молекуляр оғирлиги унча катта бўлмайди.

2) Глобулинлар сувда эримайди, тузларнинг суўлтирилган эритмаларида эрийди. Буларнинг эритмасига тузларнинг концентранган эритмалари таъсир эттирилганда глобулинлар чўқади, қиздирилганда эса буришиб қолади. Глобулинлар молекуласи альбуминлар молекуласидан кура йирикрок бўлади. Глобулинлар сутда, кон зардобиде бўлади. Зардоб молекуласининг молекуляр

огирлиги тахминан 150000 ва ундан ошқик бўлади, зардоб альбумининики жа ундан икки марта кам — 70000.

Глобулинлар тухумда, мускулларда ва ўсимликлар уруғида (каноп, нухат уруғида) ҳам бўлади.

3) Протаминлар сувда эримайди, 60—80 % ли спиртда эрийди, таркибида пролин бўлади. Протаминлар ўсимлик оксиллари (бугдой, глиадини, арпа гордени, маккажухори зеини) таркибида учрайди.

4) Протаминлар кучли асос ҳисобланадилар, таркибларида олтингургут бўлмайди, улар оддий аминокислоталардан тузилган, молекуляр огирлиги кам. Балик икрасида учрайди.

5) Гистонлар унчалик кучли асослар эмас, мураккаб оксиллар таркибида учрайди.

6) Склеропротеинлар сувда, тузлар, ишқорлар, кислоталар эритмаларида эримайди, гидролизга чидамли. Буларга ҳайвонлар организмиде муҳим роль ўйнайдиган бир канча оксиллар киради. Тери, соч, тирноқ, шох таркибига кирувчи кератин, ипак таркибига кирувчи фиброн ва бошқалар склеропротеинларнинг вакиллари дидр. Буларнинг таркибида олтингургут кўп бўлади.

Мураккаб оксиллар — протеидлар таркибидаги оксилсиз моддаларнинг хилига қараб қуйидаги гурупуларга бўлинади.

1) Хромопротеидлар — бу гурупа оксиллари оксилдан ва бирор хил бўёқ моддасидан иборат. Хромопротеидлар гурупасининг вакили гемоглобин — организмде кислород ташувчи сифатида муҳим роль ўйнайди. У глобин оксиги ва бўёқ модда — гемдан иборат. Гем мураккаб тузилишга эга, унинг таркибида азот ҳамда темир атомлари бўлади.

2) Нуклеопротеидлар гидролизланганда оддий оксилга (гистонларга ёки протаминларга) ва нуклеин кислоталарга парчаланеди. Нуклеин кислоталар ўз навбатида гидролизланиб углевод, фосфат кислота ва гетероциклик асосга (пурин ҳамда пиримидинга) парчаланеди. Нуклеопротеидлар ишқорларда эрийди, кислоталарда эримайди, протоплазма, ҳужайра ядролари, вируслар таркибида бўлади.

3) Фосфопротеидлар гидролизланганда оддий оксил билан фосфат кислотага ажралади (нуклеопротеидлардан фарк қилиб, гидролизланганда пурин асослари ҳосил қилмайди), кучсиз кислота ҳоссагига эга, кислота таъсирида буришиб қолади. (Масалан, сут казеини.)

4) Глюкопротеидлар гидролизланганда оддий оксилга ва углеводга парчаланеди, сувда эримайди, суюлтирилган ишқор эритмаларида эрийди, нейтрал, қиздирилганда буришиб қолмайди (асосан сулак таркибида бўлади).

Булардан ташқари, протендларнинг бошқа гурупулари ҳам бор. Оксиллар молекулаларининг шаклига қура иккита катта гурупага бўлинади: а) тотали ёки фибрилляр оксиллар ва б) глобуляр оксилларга бўлинади.

Тотали ёки фибрилляр оксилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда бўлади. Жундаги кератин, мускуллардаги миозин ва бошқалар фибрилляр оксиллар дидр.

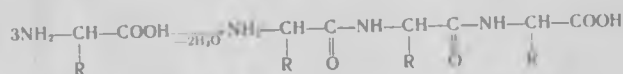
Глобуляр оксилларнинг молекулалари шарсимон шаклда бўлади. Альбуминлар, глобулинлар, шунингдек, протеидлар глобуляр оксиллар дидр. Глобуляр оксилларнинг молекулалари фибрилляр оксилларнинг молекулаларига қараганда анча мураккаб тузилган.

Оксилларнинг тузилиши

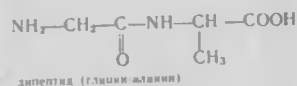
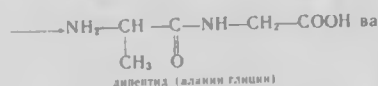
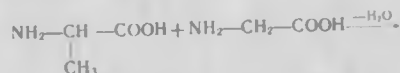
1888 йили А. Я. Данилевский оксил молекуласида аминокислоталарнинг амид боғлари орқали ўзаро боғланганлигини кўрсатиб ўтди. Амид боғлари ($-\text{NH}-\text{C}-$) бир молекулали аминокислотанинг



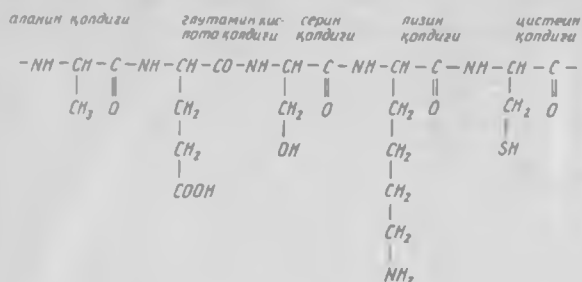
амино NH_2 гурупаси иккинчи аминокислотанинг карбоксил COOH гурупасидан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлади ва бу боғ пептид боғ деб аталади:



Шу усулда ҳар хил тузилишдаги аминокислоталардан сув чиқиши билан дипептид, трипептид, тетрапептид ва кўпидан полипептидлар ҳосил бўлади. Масалан, аланин ва глицин аминокислоталаридан икки хил дипептид боғ ҳосил бўлади:



1902 йили Э. Фишер аминокислоталар пептид боғлари орқали бириқиб, оксил моддалар ҳосил бўлишини исботлаган. Масалан, аланин, глутамин кислота, серин, лизин ва цистеин аминокислоталар қолдигидан ташқил топган оксил молекуласининг бир қисмини қуйидаги полипептид занжирида кўрсак:

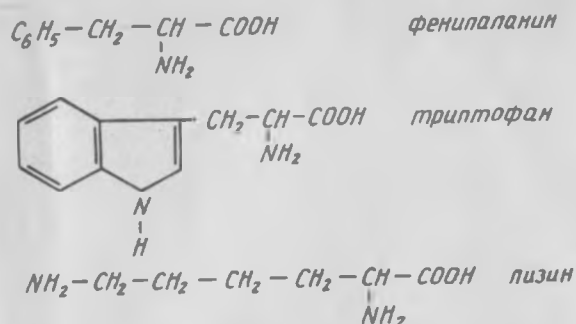
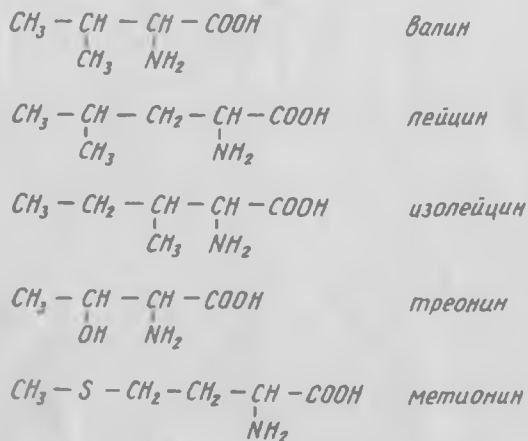


Полипептид занжири

Бир нечта полипептид молекулаларининг кушнлишидан оксил моддаларининг хосил булиши, уларнинг юкори молекулали мураккаб тузилишга эга эканлигини курсатди. Инсулин оксили икки полипептид занжиридан иборат булиб, бири 21 та, иккинчиси 30 та аминокислота қолдизидан ташкил топгандир.

Оксиллар $\rightarrow$ пептонлар $\rightarrow$ дипептидлар $\rightarrow$ (полипептидлар аралашмаси) $\rightarrow$ аминокислоталар.

Куп оксиллар 20 га якин аминокислоталар аралашмасидан иборат булиб, 20 та аминокислотадан 8 таси (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, лизин) тирик организм учун жуда мухим аҳамиятга эга:



Аминокислоталар турли хил синтетик толаларни олиш учун ҳам ишлатилади.

Фойдаланилган адабиётлар

1. Б. А. Павлов, А. П. Терентьев. «Органик химия курси» «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1965.
2. «Справочник показателей качества химических реактивов». Книга первая.— Москва; «Химия», 1968.
3. З. А. Зазулина, А. А. Конкин. «Основы технологии химических волокон». Изд. «Химия», Москва, 1969.
4. О. С. Содиқов, К. С. Султонов, О. Я. Яулдошев. «Органик химия», «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1971.
5. Химия ацетилена Академия наук СССР. Академия наук Таджикской ССР. Институт химии. Труды III всесоюзной конференции. Издательство «Наука» Москва, 1972.
6. А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Троценко. «Органическая химия». Высшая школа. Москва, 1973.
7. В. Г. Жиряков. «Органическая химия». 5-е изд. исправленное и дополненное. Изд. «Химия», Москва, 1974.
8. Р. Моррисон, Р. Бойд. «Органическая химия». Изд. «Мир», Москва, 1974.
9. С. И. Искандаров, А. А. Абдусаматов, Р. А. Шоймарданов. «Органик химия», «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1979.
10. Химические волокна. Редакционная коллегия.— Издательство «Химия», Москва 1980.
11. М. Асқаров, Б. Айхаджаев, А. Аловиддинов. «Полимерлар химияси», Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
12. Б. И. Степанов. «Введение в химию и технологию органических красителей». Издание третье, переработанное и дополненное. Москва, «Химия», 1984.
13. Р. П. Якимчук, А. В. Мищенко, Н. Е. Булушева. «Применение кубовых красителей (физико химические основы)». Москва, Легпромпиздат, 1985.
14. М. Г. Романова, Н. В. Гордеева. «Активные красители в текстильной промышленности». Москва. Легпромпиздат, 1985.
15. Б. Н. Мельников, Г. И. Виноградова. «Применение красителей». Москва, «Химия», 1986.
16. И. И. Гранберг. «Органическая химия» Учебник для вузов. Издание третье, переработанное и дополненное. Москва, Высшая школа, 1987.
17. С. Искандаров, Б. Содиқов. «Органик химия назарий асослари». Тошкент «Мехнат», 1987.

Мундарижа

Сўз боши	3
Кириш	4
Органик кимё фани ва органик моддаларнинг ўзига хос хусусиятлари	5
А. М. Бутлеровнинг кимёвий тузилиш назарияси	7
Органик моддаларнинг таркибини аниқлаш	11
Органик бирикмаларнинг таснифи	13
I б о б. Кимёвий тузилиш назарияси	15
Кимёвий боғланишлар ва уларнинг турлари	17
Ковалент боғланиш	19
Донор-акцептор боғланиш	23
Водород боғланиш	24
Йўналган валентлик назарияси	24
Гибридлиниш	25
Диагональ ёки <i>sp</i> гибридлиниш	26
II б о б. Углеводородлар	31
Тўйинган углеводородлар (алканлар ёки парафинлар)	31
Тўйинган углеводородларнинг табиятда учраши ва олиниши	37
Тўйинган углеводородларнинг муайян вакиллари	45
III б о б. Тўйинмаган углеводородлар (алкенлар ёки олифинлар)	48
IV б о б. Ацетилен катори углеводородлари (алкинлар)	57
V б о б. Диен катори углеводородлари (алкадиенлар)	62
Каучуклар	66
VI б о б. Галогенли бирикмалар	67
Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари	67
Тўйинган галогенли углеводородларнинг айрим вакиллари	72
Алканларнинг дигалондди ҳосилалари	73

Алканларнинг полигалогенли ҳосилалари	76
Тўйинган углеводородларнинг фторли ҳосилалари	78
Тўйинмаган галогенли бирикмалар	80
VII б.б. Спиртлар	82
Бир атомли тўйинган спиртлар	82
Бир атомли спиртларнинг асосий вакиллари	89
Бир атомли тўйинмаган спиртлар	90
Кўп атомли спиртлар	92
Икки атомли спиртлар (гликольлар)	93
Икки атомли спиртларнинг айрим вакиллари	96
Уч атомли спиртлар	97
VIII б.б. Оддий эфирлар ва минерал кислоталарнинг мураккаб эфирлари	101
IX б.б. Оксобирикмалар — альдегидлар ва кислоталар	108
Тўйинган альдегид ва кетонлар	109
Тўйинмаган альдегид ва кетонлар	125
Ароматик альдегид ва кетонлар	126
Ароматик альдегидлар	127
Хинонлар	131
X б.б. Карбон кислоталар	134
Бир асосли (негизли) карбон кислоталар	134
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари	141
Карбон кислота амидлари	146
Мочевина — формальдегид (карбамид) смолалари асосида олинадиган пластмассалар	148
Икки асосли тўйинган карбон кислоталар	149
Ароматик карбон кислоталар	154
Бир асосли ароматик кислоталар	155
Бир асосли ароматик кислоталарнинг айрим вакиллари	157
Бир асосли тўйинмаган карбон кислоталар	157
Табиий манбалар ва олинмиш усуллари	158
Айрим вакиллари	159
Икки асосли тўйинмаган (дикарбон) кислоталар	162
Тўйинмаган ароматик карбон кислоталар	163
XI б.б. Юқори молекуляр бирикмалар	164
Сунъий полимерларнинг олинмиши	165
Мономер моддаларнинг тузилиши ва уларнинг полимерланиши	169
Соплимерланиш реакцияси	170
Синтетик тўқалар	171
Фазовий поликонденсатланиш	173
XII б.б. Алициклик углеводородлар (циклопарафинлар)	174

XIII б.б. Ароматик бирикмалар	181
Бензол ва унинг гомологларини олиш	181
Кўп халкали ароматик бирикмалар	190
Кондирланмаган бензол халкасида ташкил топган бирикмалар	191
Кондирланган (туташ) бензол халкали ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари	194
Ароматик оксобирикмалар	206
Феноллар	206
Бир атомли феноллар	206
Икки атомли феноллар	209
Уч атомли феноллар	211
Ароматик спиртлар	213
XIV б.б. Аминлар	214
Аминоспиртлар	220
Ароматик аминлар	222
Аминогруппага ҳос реакциялар	224
Аминофеноллар	230
Нитрообирикмалар	232
Азоксибирикмалар	232
Азобирикмалар	233
Гидроксибирикмалар	234
Диазобирикмалар	235
Гидрозилилар	237
Азобуёқларнинг олинмиши	238
Кондирланган халкали бўёқлар	246
Нафтали бирикмалари асосида олинадиган бўёқлар	246
Антрацен бўёқлар	247
Буяш	247
Органик бирикмаларнинг ранги ва тузилиши орасидаги боғлиқлик	248
XV б.б. Липидлар ва ёғлар	249
XVI б.б. Турли функционал группаларни тутган карбон кислоталар	254
Оксикислоталар	254
Бир асосли икки атомли оксикислоталар	254
Кўзгу изомерия ёки оптик изомерия	260
Икки асосли уч атомли оксикислоталар	262
Икки асосли тўрт атомли оксикислоталар	263
Уч асосли тўрт атомли оксикислоталар	265
Ароматик оксикислоталар	265
Фенолнокислоталар	265
Ароматик триоксикарбон кислоталар	267
Альдегид ва кетокислоталар	269
XVII б.б. Гетероциклик бирикмалар	273
Гетероциклик бирикмаларнинг синфларга ажратилиши	273
Ароматик ҳусусиятга эга бўлган тўйинмаган гетероциклик бирикмалар	275

Беш аъзоли гетероцикллар	275
Фуран группаси	276
Тиафен группаси	279

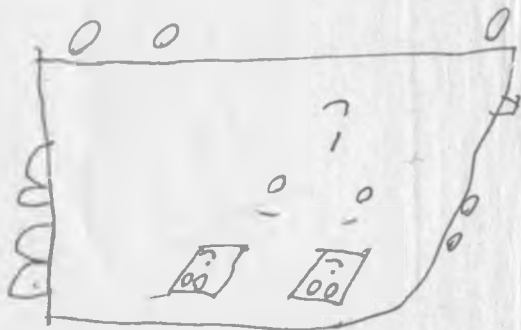
XVIII б о б. Углеводлар	283
Моносахаридлар	284
Пирол группаси	286
Моносахаридларнинг тузлиши	286
Олигосахаридлар (шакрсимон полисахаридлар)	302
Полисахаридлар (полиозалар)	307

XIX б о б. Аминокислоталар ва оксиллар	310
Оксиллар таркибига кирувчи аминокислоталар	318
Оксиллар	322
Фойдаланган адабиётлар	328

Юнусов Рамиз
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

На узбекском языке
Издательство «Узбекистон» — 1995.
700129, Ташкент, Навои, 30

ramizi, Asibigk,
asbik, Asom.
d. My beselo ragostnito



Бадний муҳаррир И. Кученкова
Техник муҳаррир Н. Сорокина
Мусаххих М. Мажитхужаев

Термшта берилди 09.11.94. Босилга руссет этилади 06.07.95. Бичили 60x90 /16.
«Литература» гарнитурда юкори босма усулда босилди. Шартли бос. т. 21,0.
Нашр т. 20,20. Нусхаси 3000. Буюртиа № 590. Бахоси шартномга асосида.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кчаси, 30. Нашр № 73-93.

Ўзбекистон Республикаси «Давлат матбуот-нашриёт ижаридати Тошкент» матбуот-нашриёт компанияси босилди. 700129, Тошкент, Навоий кчаси, 30.

Юнусов Р. Ю.

Органик химия: Олий уқув юрти талабалари учун
дарслик. //Махсус муҳаррир Ш. Исмоков/.— Т.: Ўзбекистон, 1995.— 332 б.: расм.

ISBN 5-640-01331-1

24.2я73

№ 459-95
Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон Республикасининг
Давлат кутубхонаси

1705000000-80
Ю ————— 95
М351(04)95

