

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС  
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ  
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

*А.Б. Аловитдинов, М.Г. Исматуллаева,  
С.М. Туробжонов, Н.А. Холмуродов*

# ОРГАНИК КИМЁ

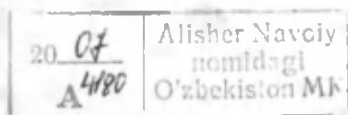
*Ихтисослиги кимё бўлган техника олий ўқув  
юртлари учун дарслик*

Дарслик 17 бобдан иборат бўлиб, органик кимё курсининг ҳамма бўлимларини ўз ичига олган. Китобда органик кимё асослари изчиллик билан батафсил баён этилган. Айрим муҳим реакцияларнинг механизми тўлиқ ёритиб берилган.

Органик кимё маҳсулотлари қишлоқ хўжалигида ва саноатда қўлланилишига алоҳида аҳамият берилган.

Дарслик ихтисослиги кимё бўлган техника олий ўқув юртлирининг органик кимё фанидан таҳсил оладиган бакалаврларига мўлжалланган. Ундан магистрлар, лицей ва коллеж ўқитувчилари, аспирантлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

*Тақризчи:* **А. Абдусаматов** — кимё фанлари доктори, профессор



Ю 33384  
391

4306020200—41  
А 353(04)—2007 Қатъий буюртма—2007

---

## СЎЗ БОШИ

Ушбу дарслик амалдаги Давлат таълим стандартлари асосида олий ўқув юртлари учун ишлаб чиқилган намунавий дастур асосида ёзилган.

Дарслик ихтисослиги кимё бўлган техника олий ўқув юртларининг бакалаврларига мўлжалланган.

Дарсликка органик кимё курсининг барча бўлимлари тўлиқ киритилган.

Ушбу дарсликда кимёвий боғланишнинг электрон назарияси, гибридланиш назарияси, фазовий изомерия, индуктив ва мезомер эффектлар, органик реакцияларнинг синфланиши батафсил баён этилган. Бу эса ҳар бир бобдаги материалларни электрон назария ва реакцияларнинг механизмларини татбиқ этган ҳолда ўрганиш имкониятини беради.

Дарсликда талабаларнинг олган билимларини янада мустаҳкамлаш учун ҳар бир бобдан сўнг савол ва топшириқлар берилган.

Дарсликда Ўзбекистонда органик кимёнинг ривожланиши ва унга муносиб ҳисса қўшган кимёгарларнинг ишлари ҳақида ҳам маълумотлар келтирилди. Бундан ташқари, Ўзбекистонда органик кимё маҳсулотлари ишлаб чиқарадиган заводларнинг ишларига тўхтаб ўтилди. Органик кимё маҳсулотларининг қишлоқ хўжалигида ва саноатда ишлатилиши, уларни қишлоқ хўжалигида қўллаш нормалари, атроф-муҳит муҳофазаси, экологияга таъсири каби зарур маълумотларга алоҳида аҳамият беришга ҳаркат қилинди.

Дарслик муаллифлари китоб қўлёзмасини кўриб чиқиб, қўлёзма сифатини яхшилашга қаратилган фикр-мулоҳазаларини билдирган барча ҳамкасбларига, шунингдек, китобни нашр этишда ёрдам берган дўстларига ўз миннатдорчиликларини билдирадilar.

## КИРИШ

Сон жиҳатдан чексиз ва ўта мураккаб тузилган органик моддалар кимёси инсоният ҳаётига тобора кенгроқ кириб бормоқда. Ҳозирда ҳаётнинг деярли ҳар бир соҳасида органик моддалар ишлатилмоқда.

Органик кимёнинг ривожланишида кимёвий усуллар билан бир қаторда, юқори аниқликка эга бўлган физик усуллар ҳам муҳим роль ўйнайди. Квант механикасининг ютуқлари, унинг органик кимёга кириб бориши моддаларнинг кўпгина хоссаларини олдиндан айтиб бериш имконини туғдирди. Натижада, органик моддаларнинг тузилиши ва уларнинг хоссалари орасидаги боғлиқликни ўрганадиган „Физикавий органик кимё“, „Амалий квант кимёси“, „Органик моддалар термодинамикаси“, „Кимёвий кинетика“ каби соҳалар вужудга келди.

Органик кимёнинг ютуқлари биокимё, молекуляр биология, генетика соҳасида айниқса катта. Бундан 40—50 йил олдин одам организмида бўладиган, қондаги қанд миқдорини бошқариб турувчи инсулин гормонининг синтетик йўл билан олиниши, пенициллиннинг синтези катта воқеа бўлган бўлса, эндиликда наслга берилишнинг асоси бўлган ДНКнинг тузилиши аниқ исботланди. Бу эса наслга бериладиган хусусиятларга аралашуш, кўпгина туғма касалликларни ўз вақтида олдини олиш имконини беради.

Республикамизда органик моддаларнинг катта табиий захиралари борлиги (нефть, табиий газ, тошкўмир), улардан фақат ёқилғи сифатида эмас, кундалик турмушда ишлатиладиган кўпгина асбоб-ускуналар, жиҳозлар, доривор моддалар, қишлоқ хўжалиги ўсимликлари зараркунандалари, бегона ўтларга қарши ишлатиладиган ва ҳоказо моддаларни ишлаб чиқариш учун ҳам фойдаланишни талаб қилади. Бундай маҳсулотлар ишлаб чиқарадиган корхоналарни яратиш учун органик моддалар ҳақида кенг маълумотга эга бўлиш зарур.

Ўзбекистон кимё фани ривожланган республика. Бир неча йилдирки, Қоровулбозорда Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи ишлаб турибди. Чирчиқ шаҳрида капролактама, Навоийда сирка кислота ва нитрон толаси олиш заводлари ишлаб келмоқда. Андижон, Қўқон, Янгийўл шаҳарларида янги, замонавий спирт заводлари қурилиб, ишга туширилди. Бу заводларда ишлаш учун эса малакали кадрлар зарур. Шунинг учун ҳам кимё соҳасидаги бўлажак мутахассислар органик кимё фанини чуқур, атрофлича ўрганишлари лозим.

## 1- §. Органик кимёнинг мустақил фан бўлиш сабаблари

Органик кимё бошқа фанлар сингари амалий фаолиятнинг маҳсули сифатида XIX асрда дунёга келди. Аммо органик бирикмаларга тегишли бўлган баъзи моддалар одамларга қадимдан маълум эди. Масалан, узум шарбати бижғиганда вино спирти ҳосил бўлиши ёки вино очиқ ҳавода турганда сиркага айланишини улар яхши билишган. Ўзларининг ҳаёт фаолиятлари даврида, кундалик эҳтиёжлари учун керак бўлган моддаларни табиий манбалардан олиб, фойдаланганлар. Аждодларимиз совун ва ҳар хил табиий бўёқлар (индиго, ализарин) дан фойдаланишни қадим замонлардан бошлаганлар.

Авваллари моддаларни олиш манбаларига кўра уч турга, яъни маъданлар, ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган моддаларга ажратганлар (1675 йил, Лемери). Моддаларни бундай синфлаш ҳозирги замон синфланишидан қисман фарқ қилади. Масалан, поташ  $K_2CO_3$ , ўсимликлар кулидан олингани учун ўсимликлардан олинадиган моддаларга, қаҳрабо кислотани қаҳрабони пиролизга учратиб олингани сабабли, маъдан манбалардан олинган модда, аммиак ва кальций фосфатни эса, худди шу сабабга кўра, ҳайвонлардан олинган моддалар қаторига киритилар эди. Ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган моддалар ёнганда ҳар доим  $CO_2$  ва  $H_2O$  ҳосил бўлиши, уларнинг таркиби углеводородлардан иборат, деган хулосага олиб келди.

Кейинчалик текширишлар натижасида ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган моддалар молекуласи таркибида асосий элементлар—углерод ва водороддан ташқари, кислород ва азот ҳам бўлиши аниқланди.

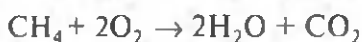
XVIII асрнинг охирида моддаларни улар таркибига қараб синфлаш устида олиб борилган дастлабки изланишлар, ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган моддаларнинг умумий хоссаларида айтарли фарқ йўқлигини кўрсатди.

Швед олими Берцелиус 1807 йилда ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган барча моддаларни *органик моддалар*, бу бирикмаларни ўрганадиган фанни *органик кимё* деб атади. Барча маъданли моддалар эса анорганик моддалар деб аталадиган

бўлди. Бу давр фанда модда таркибини текширишнинг аналитик усуллари ривожланиши билан боғлиқ бўлди ва аорганик моддалардан органик моддаларни ажратишга шароит яратди.

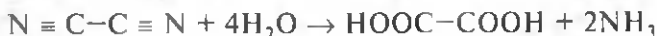
Органик кимё мустақил фан сифатида ажралиб чиқишининг асосий сабаби одатдаги моддаларга нисбатан тирик организмдан олинадиган органик моддаларни текшириш қийинлигида эди. Органик бирикмалар таркибида углерод бўлишини назарда тутиб, 1848 йилда Гмелин органик кимёни углерод бирикмаларининг кимёси деб таърифлади. Аммо таркибида углерод бўлган баъзи оддий бирикмалар, масалан, поташ  $K_2CO_3$  ва оҳактош  $CaCO_3$  (мармар, бўр) ўз хоссалари билан типик аорганик моддаларга ўхшаш бўлгани учун, одатда, уларни аорганик кимё курсида ўрганилади.

1889 йилда К. Шорлеммер органик кимёга углеводородлар ва улар ҳосилаларининг кимёси деб таъриф берди. Бу таъриф органик кимё мазмунини нисбатан тўлиқ акс эттирса-да, барибир аорганик ва органик моддалар ўртасида кескин чегара қўйиб бўлмайди. Масалан, поташ ва оҳактош карбонат кислота  $H_2CO_3$  тузлари бўлса-да, улар, ўз навбатида,  $CH_4$  — метаннинг ҳосилалари ҳамдир. Чунки метан оксидланганда (ёнганда) карбонат кислота ҳосил бўлади:

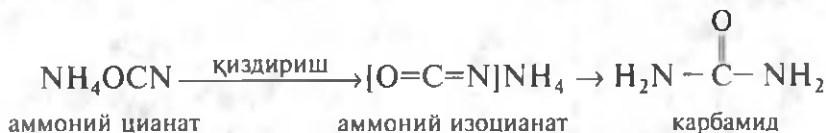
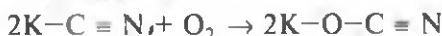


Бундан ташқари, ҳозирги вақтда таркибида углероддан ташқари Si, N, O, P каби элементлари бўлган кўпгина органик бирикмалар ҳам маълум.

Берцелиус ўзи ишлаб чиққан аниқ усуллар асосида органик моддаларга таркибнинг доимийлик ва каррали нисбатлар қонунларини татбиқ қилди. Шунда ҳам унга органик моддалар табиатини ўрганиш сирли бўлиб кўринди. У ўзининг 1827 йилда чоп этилган кимё дарслигида ишонч билан: „Тирик табиатда элементлар жонсиз табиатга қараганда бошқача қонунга бўйсунди“, деб ёзди. Олим фикрига кўра, органик моддалар одатдаги физик ва кимёвий кучлар таъсиридан эмас, балки қандайдир „Ҳаётий куч“ лотинча — *Vis-vitalis* таъсирида ҳосил бўлади. Берцелиус ва унинг маслакдошларини *виталистлар* деб аталиши ҳам шундандир. *Виталистик оқим* ғоялари ғайриилмий бўлгани сабабли органик бирикмалар кимёсининг ривожланишига узоқ вақт тўсқинлик қилиб келди. Чунки уларнинг фикрича органик моддаларни сунъий усул билан олиш мумкин эмас эди. Лекин 1824 йилда Берцелиуснинг шогирди немис олими Вёлер дициандан ўсимликларда учрайдиган оксалат кислота олди:

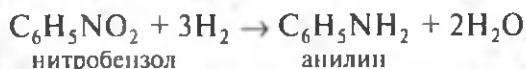


1828 йилда Вёлер яна тирик организмда учрайдиган карбамид (мочевина)ни синтез қилди:

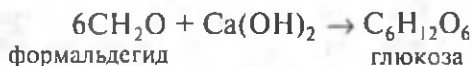


Карбамиднинг синтез қилиниши виталистик қарашларга берилган дастлабки зарба бўлди. У илмий дунё диққатини ўзига қаратган бўлса-да, „ҳаётий куч“ гипотезасига ишонган баъзи олимларни ундан тамомила юз ўгиришлари учун етарли бўлмади.

Виталистлар карбамид тирик организм чиқиндиси, шунинг учун у ҳақиқий органик модда бўлолмайди деб, ўзларининг органик моддалар ҳосил бўлишидаги идеалистик ғояларини ҳимоя қилишга уриндилар. Аммо вақт ўтган сайин янги ва мураккаброқ органик моддалар синтез қилина борди. Масалан, 1845 йилда немис олими Кольбе синтетик сирка кислота, 1854 йилда француз олими Бертло бир қанча органик моддаларни, жумладан, ёлларга мансуб бирикмаларни синтез қилди. 1842 йилда рус олими Н.Н. Зинин нитробензолни қайтариб, анилин олди ва синтетик бўёвчи моддалар олишга асос солди:



1861 йилда А.М. Бутлеров формальдегидга оҳак суви таъсир эттириб, шакарсимон модда синтез қилди:



Бундай илмий кашфиётлар виталистлар ғоясини тамомила пучга чиқариб, органик моддаларнинг ҳосил бўлишида ҳеч қандай сирли куч йўқлигини ва органик моддалар ҳам анорганик моддалар сингари одатдаги физик ва кимёвий қонуниятлар таъсиридан ҳосил бўлишини амалда исботлади. А.М. Бутлеров шу масала юзасидан мулоҳаза юритиб „Ҳар қандай органик модда синтетик усул билан ҳосил қилинишига кафил турса бўлади“, деган эди. Шундай қилиб, органик кимё анор-

ганик кимёга қараганда юқорироқ даражада такомиллашган материяни ўрганади. Демак, органик кимё нафақат углеводородлар ва улар ҳосилаларининг кимёси, балки барча углеводородли ковалент боғ ҳосил қилувчи бирикмалар кимёсидир.

Юқорида баён этилганларга кўра, органик кимё асосан углевод бирикмаларининг кимёсидир. Нима сабабдан биргина элемент — углевод бирикмалари мустақил фан сифатида ўрганилади? Бунинг сабаблари қуйидагилардан иборат:

*Биринчидан*, маълум бўлган органик бирикмаларнинг сони даврий жадвалдаги қолган барча 108 элемент ҳосил қилган бирикмалар сонидан анча кўп. Ҳозирга қадар маълум бўлган аорганик моддаларнинг сони 700000 атрофида бўлса, органик моддаларнинг сони 6 миллиондан ошиб кетди. Бундан ташқари, дунёда ҳар куни янгидан-янги органик моддалар синтез қилинади.

*Иккинчидан*, органик моддалар ўсимлик ва ҳайвонлар организмнинг асосий таркибини ва улар организмда содир бўладиган ҳаётий жараёнлар негизини ташкил қилади. Улар синтетик органик бирикмалар яратилишининг асосий сабабчиларидир ва шу жиҳатдан ҳам катта амалий аҳамиятга эга.

*Учинчидан*, органик моддалар ўзининг хоссалари ва реакцияга киришиш хусусияти билан аорганик моддалардан катта фарқ қилади. Органик моддаларнинг ўзига хослигини органик кимё курсини тўлиқ ўрганиш жараёнида аниқ кўриш мумкин. Шундай бўлса ҳам уларнинг айна ўзига хос қуйидаги хусусиятларини айтиб ўтиш ўринлидир:

1. Деярли барча органик моддалар ёнади, кўпчилик аорганик моддалар ёнмайди.

2. Органик бирикмалар қиздирилганда нисбатан паст температурада суюқланади ёки парчаланаяди, аорганик моддаларнинг суюқланиш температураси эса жуда юқори.

3. Органик бирикмалар ионларга диссоциланмайди ёки жуда кам диссоциланади, чунки уларда молекулани ташкил этган атомлар ўзаро ковалент боғланган. Аорганик бирикмалар диссоциланади. Уларда боғланиш ионли ёки қутбланган бўлады.

4. Органик бирикмаларнинг реакциялари аорганик бирикмалар реакцияларига қараганда секин боради ва кам ўзгариш билан амалга ошади. Органик бирикмаларнинг реакциялари кўпинча охиригача бормади, чунки бир неча йўналишлар бўйича ва кам унум билан содир бўлады.

5. Углевод атоми даврий жадвалдаги исталган элемент билан ўзаро бирикиши мумкин. Бошқа бирор элемент атомида бундай хусусият мавжуд эмас.



6. Углерод атомлари ўзаро бирикиб, тўғри (чизиқли), тармоқланган (ёйиқ), ҳалқали (циклик) углерод-углерод занжирли боғ ҳосил қилиш хусусиятига эга.

7. Органик бирикмаларда *изомерия ҳодисаси* мавжуд. Маълумки, таркибан бир хил, физик ва кимёвий хоссалари билан ўзаро фарқ қиладиган моддалар *изомерлар* дейилади.

## **2- §. Иқтисодни ривожлантиришда органик кимёнинг роли**

Органик бирикмалар тузилиш назарияси яратилгандан бери, органик кимё кишиларнинг моддий-маданий тарихида, ишлаб чиқариш кучларининг тараққий этишида, халқ хўжалигининг ривожланишида катта аҳамиятга эга бўлиб келмоқда. Ҳозирда органик кимёдан бевосита ёки билвосита фойдаланмайдиган бирор саноат тармоғи ёки кишилиқ ҳаётининг бирор соҳаси бўлмаса керак.

Органик кимё моддалар ва синтетик материалларнинг гоят катта бойликларини инсон хизматида қўйди. У, нафақат табиатда кам учрайдиган моддаларни сунъий равишда ишлаб чиқариш йўллари топиб берди, балки табиатдан ҳам ўзиб кетиб, табиатда номаълум бўлган ёки ўз сифати жиҳатидан табиий моддаларга қараганда ҳам яхшироқ материаллар (бўёқлар, пластмассалар, сунъий ва синтетик ёқилғилар, доривор, портловчи, хушбўй ва шунга ўхшаш моддалар) ишлаб чиқаришга имкон бермоқда.

Кўмир, нефть ва табиий газлар таркибини ўрганиш ва қайта ишлаш борасида органик кимё катта ютуқларни қўлга киритди. Бу билан у, бир томондан, халқ хўжалигининг турли ёқилғиларга бўлган эҳтиёжини таъминласа, иккинчи томондан, кимёвий-технологик ишлаб чиқариш соҳаларини хом ашё билан таъминламоқда. Масалан, мамлакатимизда нефтни қайта ишлаш жараёнида бензин, керосин, мазут олиш билан бирга, чиқинди сифатида ҳосил бўладиган газ конденсатдан Шўртанда этилен, полиэтилен олинмоқда. Табиий газларни дастлабки тозалаш жараёнида Муборақда олтингугурт ишлаб чиқарилмоқда.

Нефть маҳсулотларини қайта ишлаб турли қимматбаҳо маҳсулотлар олиш мумкин. Масалан, ҳозирда дунё миқёсида нефть углеводородларидан 6000 дан ортиқ моддалар олинмоқда, бунинг устига ҳар йили уларнинг турлари бир неча юзга кўпаймоқда. Табиий газ ва, айниқса, нефть билан бирга учрайдиган йўлдош газлар ҳам арзон ёқилғи ва органик кимё саноати учун муҳим хом ашёдир. Ривожланиш суръати ва ишлатилиш соҳаларининг узлуксиз кенгайиб бориши жиҳатидан синтетик юқори молекула-

ли бирикмалар биринчи ўринда туради. Улардан (пластмасса-лар, толалар, каучук, резина ва ш. ў.) атом ва космик техникада, авиа ва машинасозликда муҳим масалаларни ҳал этиш учун ноёб хоссаларга эга, табиатда турдоши бўлмаган юқори молекулали материаллар пайдо бўлишига туртки бўлди.

XIX асрнинг иккинчи ярми ва XX асрнинг бошларида синтетик органик бўягичлар асосида бўёқлар олиш усулларининг топилиши органик кимё тараққиётини бирмунча тезлаштирди. Синтетик бўягичлар турли-туманлиги, барқарорлиги, ёрқинлиги, тозаллиги ва арзонлиги билан бундан минг йиллар аввал маълум бўлган табиий бўёқлардан устун туради. Улар билан нафақат тўқимачилик материаллари, балки юқори молекулали материаллар: резина, чарм, ёғоч, пластмасса ва ҳоказолар ҳам бўялиши мумкин.

Озиқ-овқат муаммоларини ҳал этишда ҳам органик кимёнинг аҳамияти катта. Масалан, келажаги порлоқ ва саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган, қишлоқ хўжалиги учун хизмат қиладиган синтетик органик бирикмалар (инсектицидлар, фунгицидлар, гербицидлар) экинлар ҳосилдорлигини ҳамда чорвачиликнинг маҳсулдорлигини оширишда муҳим аҳамиятга эга. Чунки маданий экинлар ҳашаротлар, кемирувчилар, бегона ўтлар ва турли касалликлар натижасида ҳар йили ўз умумий ҳосилининг 30%ини йўқотади. Биологик мувозанатни бузмасдан, синтетик физиологик фаол моддалардан оқилона фойдаланиш қишлоқ хўжалик экинларидан юқори ҳосил олиш учун асосий омилдир.

Ҳозирда баъзи синтетик органик моддаларнинг чорва моллар озиқасига қўшилиши яхши самара бермоқда. Бу моддалар озиқа таркибида етишмаётган оқсил моддаларини тўлдиради, чорва молларини тез ва гўштдор қилиб ўстиради.

Озиқ-овқат маҳсулотларини ҳам синтетик усул билан олиш муаммоси устида қизғин иш олиб борилмоқда. Кимёвий технологияда кўп тоннали маҳсулотлар учун хом ашё бўлиб хизмат қиладиган озиқ маҳсулотларини синтетик бирикмалар билан алмаштириш ҳам бу саноатни ривожлантирувчи бир усулдир. Масалан, Лебедев усулида синтетик каучук олиш учун жуда кўп миқдорда бугдой, картошка ва шунга ўхшаш серкрахмал маҳсулотлар вино спирти ва ундан дивинил олиш учун сарфланар эди. Ҳозирги вақтда вино спирти этилен ва ўсимликлар асосини ташкил қилувчи целлюлозани гидролизлаб олинади. Масалан, 1 т ёғоч қипиғини гидролизлаб 300 л вино спирти олиш мумкин.

Илгарилари совун олиш учун кўп миқдорда ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғлари сарфланар эди. Ҳозир совун асосан нефть таркибидаги углеводородлар оксидланганда ҳосил бўладиган кислоталардан олинади. Шунингдек, кўп ишлатилаётган синтетик ювувчи моддалар нефть ва кўмирдан олинади. Турли хил органик синтезлар асосида олиб борилаётган бундай тадбирлар туфайли бир неча юз минг тонна озиқ маҳсулотлар тежалмоқда.

Нефть ва газ захиралари Устюрт, Бухоро-Хива, Жануби-ғарбий Ҳисор, Сурхондарё ва Фарғона водийсида кўплаб тўпланган. Республикамизда нефтни қайта ишлаш саноати Бухоро, Фарғона ва Олтиариқ ҳудудларида ривожланган. Газни қайта ишлаш Шўртан ва Муборақда катта индустрияга айланган.

Ўзбекистон етарли кўмир захираларига ҳам эга. Кўмир геологик захиралари бўйича мамлакатимиз Марказий Осиёда иккинчи ўринда туради. Кўмир Ангрен, Шарғун ва Бойсун конларидан қазиб олинади.

Нефть, кўмир ва табиий газлар захиралари чекланган тақдирда органик моддалар олишда асосий манба бўлиб оҳақтош (бўр, мрамор)  $\text{CaCO}_3$  хизмат қилади.  $\text{CO}_2$  дан исгази  $\text{CO}$ , уни сувдан олинadиган водород билан ўзаро реакциясидан оддий органик моддалар — метанол, карбамид ва, ўз навбатида, улардан мураккаб органик моддалар синтез қилиш мумкин.

### **3- §. Органик моддаларни текшириш ва тузилишини аниқлаш усуллари**

Органик модда таркибини аниқлашда, аввало, шу моддани мумкин қадар тоза ҳолда олиш керак. Чунки табиатдаги ва сунъий усул билан олинadиган моддалар таркибига турли бегона моддалар аралашган бўлади. Шунинг учун кимёвий препарат ёрлиғида уларнинг қанчалик тозалигини кўрсатувчи ёзувлари бўлади. Моддаларнинг агрегат ҳолатига (қаттиқ, суюқ, газ) қараб, уларни тозалаш усуллари ҳам турлича бўлади.

**Қаттиқ ҳолатдаги моддани тозалашда**, биринчи навбатда, *қайта кристаллаш* усулидан фойдаланилади. Бундай ҳолларда модда учун шундай эритувчи танлаш керакки, унда тозаланиши керак бўлган асосий модданинг эрувчанлиги бегона моддалар эрувчанлигидан анча фарқ қилсин. Масалан, қаттиқ ҳолатдаги А, Б ва Д модда аралашмаси бор дейлик. Шу аралашмадан асосий А моддани тоза ҳолда ажратиб олиш керак. Агар танланган эритувчида А модда ёмон эрийдиган бўлса-ю, Б ва Д моддалар яхши эриса, аралашма эритувчи билан биргаликда қиздирилганда ҳосил бўлган тўйинган қайноқ эритма со-

витилса, А модда қайта кристалланиб, тоза ҳолда чўкмага тушади, Б ва Д модда эритмада қолаверади. Борди-ю, тескари ҳолат — бегона моддалар Б ва Д ёмон эрийдиган бўлса, улар чўкмага тушади. А модда эритмада қолади. Эритмадан чўкма филтрланиб, мақсаддаги модда тоза ҳолда ажратиб олинади.

Баъзан асосий модда таркибига юқори молекулали ёки коллоид ёхуд рангли моддалар аралашган бўлади. Қайта кристаллаш усули билан асосий моддани ажратиб олиб бўлмайди. Бундай ҳолларда моддани бирикмалардан ажратиш учун у ютувчи адсорбент (масалан, активланган кўмир) иштирокида тегишли эритувчида қайнатилади. Юқори молекулали ёки коллоид моддалар адсорбентга ютилади. Моддаларни тозалашнинг хроматографик усули ҳам шунга ўхшаш қоидага — адсорбентга моддаларнинг турлича ютилишига асосланган. Масалан, А+Б+Д+Е таркибли аралашма эритмасини вертикал ҳолатдаги махсус адсорбент ( $Al_2O_3$ , силикагель, целлюлоза, полиамид ва ш.ў.) тўлдирилган хроматографик колонкадан ўтказилади. Яхши ютилувчан хоссага эга компонент адсорбентнинг юқори қатламида, кам ютилувчан хусусиятли компонент қуйи қатламга ютилади. Қатламлардан иборат адсорбент устуни *хроматограмма* дейилади. Компонентларни бири-биридан ажратиш учун десорбланиш (ювиш) хусусияти ортиб бориши тартибида бир неча эритувчи танланади (масалан, петролей эфир, ацетон, диоксан, бензол, хлороформ ва ҳ.к.) ва хроматограмма шу эритувчилар билан бирин-кетин ювилади. Адсорбент томонидан ютилган компонентлар десорбланиб (ювилиб) пастга турли тезлик билан силжий бошлайди, шундай қилиб, аралашмани тўлиқ ажратиш мумкин. Хроматографик усул мураккаб табиий бирикмаларни тозалашда яхши фойда беради. Чунки кўпчилик табиий органик моддалар ҳайдалганда парчаланadi. Моддаларни хроматографик тозалашнинг бир қанча усуллари мавжуд. Булар ичида оддийси *қоғозда тақсимланиш хроматограммасидир*.

Қаттиқ модда тозалигининг энг муҳим белгиси унинг суюқланиш температурасидир. Агар номатълум органик модда тозаланаётган бўлса, уни суюқланиш температураси доимий бўлиб қолгунча тозалаш керак. Чунки асосий модда таркибида жуда оз миқдорда бегона моддалар юқи бўлса ҳам унинг суюқланиш температураси турли кўрсаткичга эга бўлаверади.

**Суюқ органик моддаларни тозалашда кўпинча ҳайдаш, экстракция** ва аралашмайдиган суюқликларни ажратувчи *сузгич* ёрдамида ажратилади. Суюқ модда тозалигининг асосий белгиси унинг қайнаш температураси, зичлиги ва нурни синдириш кўрсаткичидир.

*Ҳайдаш усули* суюқ эритма таркиби билан ҳосил бўладиган буғлар таркиби бир хил эмаслигига асосланади. Суюқ эритмадаги моддаларнинг буғлари парциал босимлари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, уларни ажратиш шунча осон бўлади. Баъзи ҳолларда моддаларнинг қайнаш температураларидаги фарқ катта бўлса ҳам, уларнинг аралашмасини ҳайдаш орқали ажратиб бўлмайди. Бундай эритмаларни *азеотроп аралашмалар* дейилади. Қайнаш температураси юқори бўлган ёки ҳайдалганда парчаланадиган моддалар, одатда *вакуумда* ҳайдалади. Агар модда сув буғи билан учувчан бўлса, бундай моддаларни *сув буғи ёрдамида* ҳайдалади.

**Газларни тозалаш** учун, одатда газлар аралашмаси кучли совитилиб суюқлантирилади ва паст температурада буғлатилади, яъни газлар қайнаш температуралари орасидаги фарқ асосида улар бир-биридан ажратилади.

Маълумки, органик бирикмалар, асосан, *органогенлар* углерод, водород, кислород, азот, олтингугурт ва галогенлардан ташкил топган. Бирикмалар таркибидаги бу элементларни сифат ва миқдор анализи ҳақидаги маълумотлар лаборатория машғулотларида тўла ёритилади.

Бирикмалар тузилишини аниқлашдан мақсад атомларнинг молекулада бир-бирига нисбатан жойлашуви, молекулаларнинг фазовий тузилиши, атомлараро боғларнинг жойлашиш тартиби ва хусусияти, электронларнинг тақсимланиши, зичлигини аниқлашдан иборат. Бунинг учун ўзаро алоқадор ва бир-бирини тўлдирувчи кимёвий, физик-кимёвий ва квант-механик ҳисоблаш усулларидан фойдаланилади.

Органик бирикмалар тузилишини **кимёвий усуллар** билан тавсифлаш ушбу органик кимё курсининг асосий қисмини ташкил қилади.

**Физик усулларнинг** аҳамияти шундаки, жуда қисқа вақт ичида оз миқдор модда сарфлаб, органик бирикмаларнинг тузилиши ҳақида ҳар томонлама чуқур ва юқори аниқликдаги маълумотлар олинади. Кундалик амалиётда инфрақизил спектроскопия (ИК), электрон спектроскопия (ЭС), ядровий магнит резонанси (ЯМР), масс-спектроскопия ва бошқалардан кўп фойдаланилади.

**Инфрақизил спектроскопия.** Моддалардан инфрақизил нур ўтказилганда нур энергиясининг маълум қисми модда томонидан ютилади. Ютилган нур энергияси асосан атомларнинг кўзғалувчан тебранма ҳаракати, яъни атомлар орасидаги боғлар масофаси ва бурчагини ўзгартиришга сарф бўлади.

Агар моддадан ўтган инфрақизил нур тарами тирқишдан ўтиб, призма ёрдамида спектрнинг частоталари бўйича ютил-

са ва улар қиймати махсус детектор ва ўзиёзар билан махсус қоғозда қайд этилса, модданинг инфрақизил спектри ҳосил бўлади. Спектрнинг ҳолатидан, яъни ютилиш максимуми ва нур ўтказиш минимумидан текшириллаётган моддада қандай кимёвий боғлар мавжудлигини аниқлаш мумкин, чунки ҳар қандай боғ маълум нур ютилиш чизиғи билан характерланади. ИҚ-спектрда алканлар учун спектр чизиғида С—Н боғининг валент тебраниши  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  ва С—Н боғининг деформацион тебраниши  $1470-1380\text{ см}^{-1}$  соҳаларда характерланади. С—С тебраниш боғи учун ютилиш чизиғи сийқа бўлиб, уларни таққослаш қийин. Альдегидлар, кетонлар ва карбон кислоталарнинг спектрларида  $>\text{C}=\text{O}$  группанинг валент тебранишлари  $1700\text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилади.

**Ядровий магнит резонанси.** Магнит моментига эга бўлган  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  каби элементлар ядроси магнит майдонида радиочастотали нур ютади. Ютилган нур энергияси магнит майдонида ядро спинлари йўналишини ўзгартиришга сарфланади. Магнит симметрияси йўқ ядролар ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  ва б.) бундай шароитда радиочастотали нур ютмайди. Ҳар хил кимёвий таъсирга эга бўлган ядролар  $^1\text{H}$  ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) майдон кучланишидан фарқланадиган энергия ютади, яъни кучланишда радиочастотасининг тебраниши билан фарқ қиладиган энергия ютади. Ютилган энергияни майдон кучланишининг частотаси бўйича ўлчамли модданинг ЯМР спектрини ҳосил қилади.

Магнит симметрияси бор бўлган ядролар ЯМР спектрлари маълум сигналлар билан характерланади, яъни бирон стандартга нисбатан „кимёвий силжиш“ топилади. Бу сигналлар айна ядронинг магнитли қўшни ядролар билан ўзаро спин-спинлар таъсири туфайли сочилган бўлади. ЯМР спектр ёрдамида бирикмадаги бир хил атомлар сонини, шунингдек, уни ўраб олган бошқа турдаги атомлар характери ва сонини бевоқифа аниқлаш мумкин. Шунинг учун ҳам ЯМР спектроскопия органик бирикмалар тузилиши ва баъзи хоссаларини ўрганишда кенг қўлланилади.

**Масс-спектроскопия.** Органик моддаларни текширишнинг ҳозирги замон физик усулларида масс-спектрини ҳосил қилиш учун, унинг жуда сийраклашган буғи ( $10^{-3}-10^{-5}$  Па босимда) энергияси  $5-100$  эВ бўлган электронлар оқими билан бомбардимон қилинади. Аввало, электронлар оқими таъсирида модда ионлашади, яъни массаси дастлабки модда массасига тенг бўлган, мусбат зарядланган *молекуляр ионлар* ҳосил бўлади. Улар модда молекулаларига урилиб, моддани зарядланган бўлакчалар — *фрагментларга* парчалайди. Шунингдек, маълум қоидалар асосида қайта гуруҳланган ионлар, манфий зарядланган

бўлакчалар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, этил спиртдан бундай шароитда: молекуляр ион  $C_2H_5OH^+$ ; зарядланган ион бўлакчалари  $CH_3CH=OH^+$ ;  $CH_2-OH^+$ ; қайта гуруҳланган ион  $C_2H_4^+$  ва зарядсиз бўлакча  $H_2O$  ҳосил бўлади. Мусбат зарядланган ионлар оқими электр таъсирида тезлатилади ва тирқишдан магнит майдонига йўналтирилиб, ионлар массасига нисбатан ( $m/e$ ) тақсимланади.

Радиус бўйлаб ҳаракат қилаётган ионларнинг катталиги, чиқиш тирқишига дуч келганида қайд қилинади. Ҳар бир алоҳида бирикма учун масс-спектр ўзига хосдир. Масс-спектр ёрдамида текшириლაётган модда аниқ модда билан таққослашиб, унинг тузилиши ва молекула массаси аниқланади.



### *Савол ва топшириқлар*

1. Органик моддаларнинг қайси табиий манбаларини биласиз?
2. Витализм таълимоти нимадан иборат?
3. Органик моддалар қандай ўзига хос хусусиятларга эга?
4. Органик моддалар анорганик моддалардан нимаси билан фарқ қилади?
5. Ҳайвон ва ўсимлик организмларида бор бўлган қайси органик ва анорганик моддаларни биласиз?
6. Тирик организмларда содир бўладиган қандай органик кимёвий реакцияларни биласиз?
7. Қайси анорганик моддалардан органик моддаларни олиш мумкин?
8. Ўзбекистонда мавжуд қандай органик кимё саноати сизга маълум?
9. Органик моддалар тузилишини аниқлашда нималар зарур?
10. Модда тузилишини аниқлашнинг қандай физик усулларини биласиз?

## **II БОБ**

### **ОРГАНИК КИМЁДА НАЗАРИЙ ТАСАВВУРЛАРНИНГ РИВОЖЛАНИШИ**

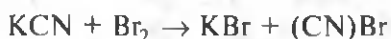
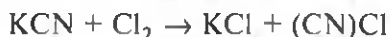
#### **1- §. Органик кимёдаги дастлабки назарий тасаввурлар**


Органик кимёда дастлабки назарий тасаввурлар электр-кимёвий назария билан чамбарчас боғланган. Маълумки, анорганик бирикмаларнинг сувдаги эритмаси электролизга учрайди, яъни моддалар электрумусбат ва электрманфий ионларга бўлинади. Демак, анорганик молекулаларда атомлар электростатик

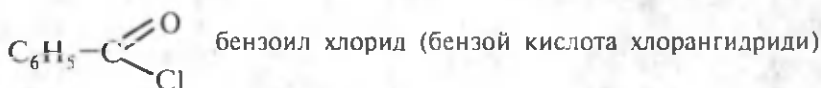
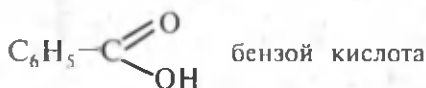
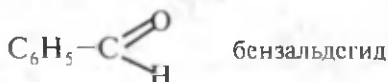
тортишув кучи ёрдамида бўлади. Шунинг учун кислота, туз ва асосларнинг сувдаги эритмаси электр токини ўтказидаи.

Кўпчилик органик бирикмаларнинг сувдаги эритмаси электр токини ўтказмайди. Демак, электролизга учрамайди. Электркимёвий назария бир хил турдаги атомлардан тузилган молекулалар, масалан,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$  ва ҳ.к. ҳосил бўлишини ҳам етарлича тушунтира олмайди.

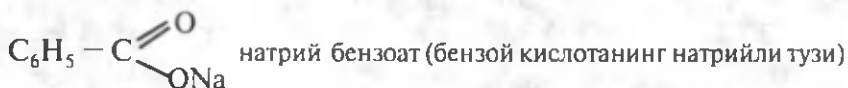
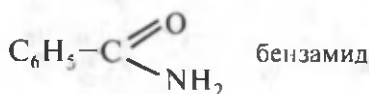
**Радикаллар назарияси.** Бир қатор кимёвий реакцияларда бир неча атомдан ташкил топган муайян группа ўзгармасдан, бир модда молекуласидан иккинчи модда молекуласига ўтади. Бундай атомлар группасини 1815 йилда Гей-Люссак *радикаллар* деб атади. Радикаллар таркиби мураккаб бўлишига қарамасдан кимёвий ўзгаришларда бир атомга тегишли бўлган хоссалар сингари вазифани бажарadi. Радикаллар назариясининг яратилишига цианид бирикмалар устида олиб борилган тадқиқотлар сабаб бўлди. Масалан:



Кимёвий ўзгаришларда циан радикали (CN) бир модда молекуласидан иккинчи модда молекуласига ўзгармасдан ўтади. Радикаллар назариясининг ривожланишига 1832 йилда Либих ва Вёлер томонидан олиб борилган тадқиқотлар катта таъсир кўрсатди. Улар  $C_7H_6O$  таркибига эга бўлган „Аччиқ бодом мойи“ (ҳозирги вақтда бензальдегид  $C_6H_5CHO$  деб аталадиган) билан ўтказилган кимёвий ўзгаришлар натижасида бир қатор бирикмалар олдилар. Бу бирикмаларда  $C_7H_6O$  таркибли радикал ўзгармасдан қолиши аниқланди. Кейинчалик унга *бензоил* радикали  $C_6H_5-C$   номи берилди. Бу бирикмаларга қуйидагиларни киритиш мумкин:







Тажрибалар натижаларига асосланиб *органик бирикмалар радикаллардан иборат*, деган хулоса чиқарилди. Янги радикаллар топиш мақсадидаги илмий изланишлар натижасида метил  $\text{CH}_3-$ ,

этил  $\text{C}_2\text{H}_5-$ , ацетил  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{ } \end{matrix}$  каби радикаллар кашф этилди.

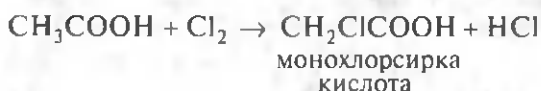
Органик кимё ривожланишининг маълум даврида радикаллар назарияси ижобий роль ўйнади.

Радикаллар назариясининг муҳим камчиликлари ҳам бор эди. Масалан:

1. Радикалларнинг ўзи қандай тузилганлиги ҳақида маълумот йўқ эди.

2. Радикаллар атомлар каби барқарор, кимёвий ўзгаришларга учрамайди ёки жуда қийин учрайди, деган фикр ҳукмрон эди.

Органик моддаларга хлорнинг таъсирини ўрганиш натижасида Дюма қуйидаги воқеанинг шоҳиди бўлди: одатдаги радикалларнинг таркибидаги водород атомлари ўз ўрнини осонлик билан хлорга алмашар экан:



Бу реакция натижасида:

- *биринчидан*, барқарор деб ҳисобланган радикалнинг ўзи осонлик билан ўзгарди;

- *иккинчидан*, электрумусбат водород атоми ўрнини электрманфий хлор атоми олди, лекин модда хоссаларида кескин ўзгариш бўлмайди. Ваҳоланки, радикаллар назарияси тарафдорлари фикрига мувофиқ, алмашиниш реакцияларида моддадаги электрумусбат атомлар фақат электрумусбат, электрманфий атомлар фақат электрманфий атомлар билан алмашиниши шарт эди. Акс ҳолда молекула парчаланиши керак. Бу жумбоқни ҳал қилиш мақсадида ўтказилган тақрорий текширишлар радикаллар назариясидан воз кечишга олиб келди. Радикаллар назарияси масаланинг фақат бир томонига эътиборни қаратиб, бошқа томонларини эътибордан четда қолдиргани учун у фаннинг узоқ муддат ривожланишида асосий ҳаракатлантирувчи куч бўла олмади.

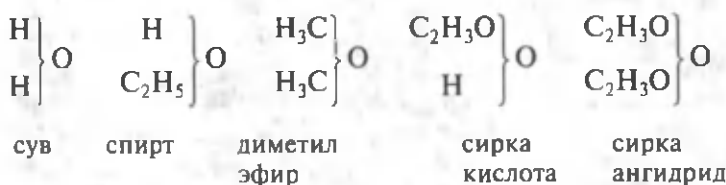
**Типлар назарияси.** Органик моддалар ва улар реакциялари-ни ўрганиш типлар назариясини яратилишига сабаб бўлди. Типлар назарияси муаллифлари асосий эътиборни молекула-нинг беқарор, кимёвий ўзгаришларга тез учрайдиган қисмига қаратишди.

Бу назарияга мувофиқ:

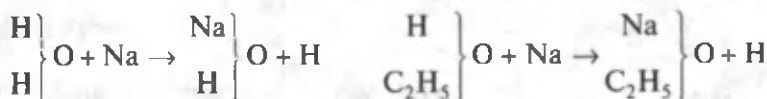
1. Органик бирикмалар муайян анорганик бирикмалар тар-кибидаги бир ёки бир неча атомни органик қолдиққа алма-шинишидан ҳосил бўлиши мумкин.

2. Органик ва анорганик бирикмалар реакцияларида чуқур ўхшашлик бор. Типлар назариясининг асосчилари дастлаб сув типдаги кислород тутган органик моддаларнинг қуйидаги группаларини таклиф қилди:

сув типи

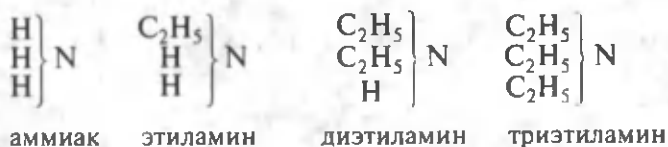


Спиртнинг кимёвий реакциялари сувга ўхшашдир. Масалан: сувга натрий метали таъсир этилса, водород атоми ўрни-ни натрий олади. Худди шу каби спиртга натрий метали таъ-сир этирилганда ҳам водород атоми ўрнини натрий олади. Бу икки реакцияда ва ҳосил бўлган моддаларда типик ўхшаш-ликлар борлигини кўрсатади:



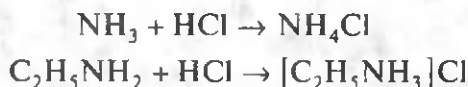
Типлар назариясининг катта муваффақиятларидан бири ам-миак типдаги бирикмалар — аминларнинг кашф этилиши бўлди:

аммиак типи



Дастлаб этиламин синтез қилинди ва унинг хусусиятлари аммиак билан ўхшашлиги аниқланди. Масалан: у аммиак каби

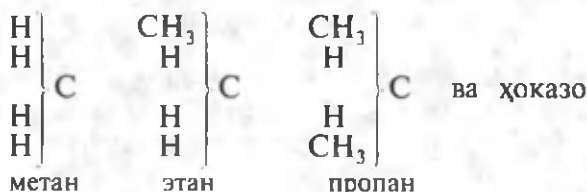
газ, сувда эрийди ва ишқорий эритма ҳосил бўлади. Кислота-лар билан тузлар ҳосил қилади:



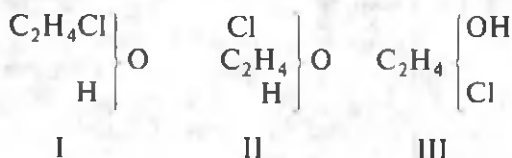
Кейинчалик ди- ва триэтиламинлар олинди.

Типлар назариясининг сўнгги ютуғи метан типигаги бирик-маларнинг очилиши бўлди:

метан типи



XIX асрнинг ўрталарига келиб кўплаб органик моддалар син-тез қилинди ва уларнинг хоссалари аниқлангач, уларни синфлаш учун типлар назариясининг мазмун ва изоҳ доираси торлик қилиб қолди. Бу ҳол органик кимёнинг ривожланишига тўсқинлик қила бошлади. Назария тарафдорлари уни сақлаб қолиш мақсадида назарияни мураккаблаштира бошладилар. Жумладан, мураккаб ва аралаш типлар деган тушунчалар киритилди. Органик модда реакцияларга киришганда турли хил бирикмаларнинг ҳосил бўли-ши ва айнан шу бирикмани бир моддадан эмас, балки бир неча моддалардан олиниш имконияти борлигига қараб, типлар наза-риясининг тарафдорлари бир моддани бир неча типик формула билан ифодалай бошладилар. Масалан: этиленхлоргидринга қуйи-даги типик формулалар тўғри келди:



I формулада этиленхлоргидрин хлорэтилспирт шаклида ифо-даланган бўлиб, сув типига киради, II формулада у аралаш— „сув-водород хлорид“ типига мансуб, III формулада эса этилен-нинг хлор ва гидроксид группа билан бирикмаси шаклида ифо-даланган.

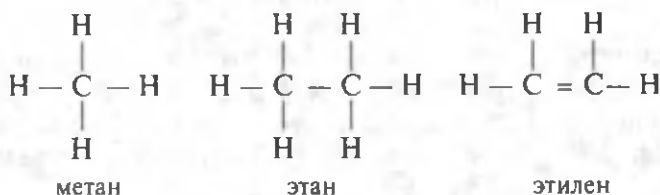
Органик модданинг янги хоссалари намоён бўлган сари, унинг типик формулалари сони ҳам ортиб борди. Чунончи, битта органик моддага ўндан ортиқ типик формула мос келади. Оқибатда тиглар назарияси боши берк кўчага кириб қолди, чунки XIX асрнинг олтмишинчи йилларига келиб амалиёт назариядан илгарилаб кетган эди. Органик кимёга доир амалда олинган маълумотларни далилловчи назария зарур бўлиб қолди. Бундай назария Бутлеров томонидан 1861-йилда эълон қилиниб, „Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси“ деб аталди.

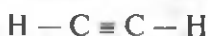
## 2- §. Органик бирикмаларнинг замонавий тузилиш назарияси

Органик бирикмалар тузилиш назариясининг яратилиши органик кимё тарихида буюк воқеа бўлиб, унинг ривожланишига катта ҳисса қўшди. Назария органик кимёда ўша вақтда тўпланган катта ҳажмдаги илмий хулосаларни бир системага солиш имконини берди ва янги фактларни олдиндан билиш мумкинлигини илмий жиҳатдан асослаб берди. Органик кимёнинг мустақил фан сифатида эътироф этилишининг дастлабки ўн йилида яратилган назариялар заминда умумлашган кимёвий тузилиш назарияси шакллантирилди.

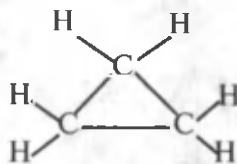
**Органик моддаларнинг кимёвий тузилиши** назариясининг моҳияти қуйидагилардан иборат:

I. Органик моддалар молекуласини ташкил этган барча атомлар кимёвий кучлар воситасида маълум изчилликда ўзаро боғланган. Атомлар бир-бири билан боғ ҳосил қилиши учун кимёвий мойилликнинг муайян қисми сарфланади. Барча атомларнинг кимёвий мойиллик бирлиги *валентлик* бўлиб, атомларнинг ўзаро бирикиб молекула ҳосил қилиши учун сарфланади. Масалан, углерод атомининг 4 валентли бўлиши ва органик бирикмалар очиқ ёки ёпиқ ҳалқасимон углерод—углерод занжир ҳосил қилишига мойил эканлиги назарга олинса, метан  $\text{CH}_4$ , этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ , этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  ва циклопропаннинг тузилиш формулалари қуйидаги кўринишда бўлади:





ацетилен

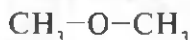


циклопропан

2. Органик моддаларнинг кимёвий хоссалари молекуланинг таркиби ва кимёвий тузилишига боғлиқ бўлиб, бу изомерия ҳодисасининг моҳиятини белгилайди. *Сифат ва миқдори бир хил, аммо тузилиши ҳар хил бўлиб, хоссалари турлича бўлган бирикмалар изомерлар деб аталади.* Масалан, этил спирт билан диметил эфирнинг таркиби ва молекула массаси бир хил  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , аммо тузилиши ва хоссалари ҳар хил:



этил спирт

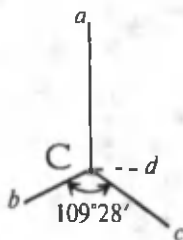
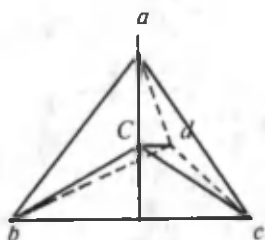


диметил эфир

3. Модда хоссаларини ўрганиш орқали унинг молекуласи, кимёвий тузилиши ва формуласини аниқлаш мумкин. Кимёвий формула молекулада атомларнинг ўзаро боғланиш тартибини кўрсатади.

4. Молекуладаги ҳар қайси атом ёки атомлар группасининг кимёвий хоссаси у билан бевосита ёки билвосита боғланган атомлар хоссасига боғлиқ. Органик бирикмалар тузилиш назариясига асосланиб, ўша пайтда ҳали маълум бўлмаган учламчи спиртлар бўлиши мумкинлиги башорат қилинган эди. Кейинчалик бундай спиртлар синтез қилиб олинди. Молекуладаги атомлар бир текисликда эмас, балки фазовий жойлашиши ғояси кейинчалик *стереокимё* назариясининг яратилиши ва ривожланишига йўл очиб берди. Органик моддаларнинг тузилиш назарияси молекулани ҳаракатсиз, тинч, қотиб қолган атомлар йиғиндиси эмас, балки ҳаракатдаги система деб қарайди. Бу ғоя органик моддаларда яна *таутомерия* деб аталувчи „қайтар изомерия“ ҳодисасининг очилишига ҳам олиб келди.

Вант-Гофф ва Ле-Бель деярли бир вақтда (1874) қуйидаги фикрни қайд этдилар: органик бирикмада углерод атомининг валентлиги фазода йўналтирилган бўлади, яъни углероднинг тўрт валентлиги бир хил бўлиб, тетраэдрнинг тўрт бурчагига йўналгандек бўлади. Тетраэдрнинг марказида углерод атоми туради. Бундай тузилиш тўрт валентли атомда валентликларнинг фазода тенг тақсимланиш имконини беради. Геометрик жиҳатдан углероднинг тетраэдрик йўналган валентликлари орасидаги бурчаклар  $109^\circ 28'$  га тенг бўлиши керак (1- расм).



1- расм. Углерод атомининг тетраэдрик модели.

Классик стереокимёвий назарияга кўра, икки атом ўзаро оддий боғ орқали бириккан бўлса, улар ҳамма ўринбосарлари билан бирга тасвирда кўрсатилгандек, умумий боғ атрофида эркин айлана олади (2- расм).

Эркин бурилиш принципи ҳамма молекулалар учун ҳам хос эмас. Шундай бирикмалар борки, уларда оддий боғ атрофида эркин бурилиш нисбатан қийин, бу ҳақда тегишли бўлимларда кўрсатилиб ўтилади.

2- расм.

### 3- §. Органик бирикмаларда кимёвий боғларнинг турлари

Кимёвий боғ ҳосил бўлиши учун атомлар орасида электронлар қайта тақсимланиши керак. Молекула ҳосил бўлганда қанча кўп энергия ажралиб чиқса, кимёвий боғ шунча мустаҳкам бўлади. Демак, кимёвий боғ ҳосил бўлиши учун ўзаро таъсирлашадиган атомларнинг жами (потенциал) энергияси камайиши керак. Атомларнинг ядролари ва электронлари ҳосил қилган электр майдонларнинг ўзаро таъсири натижасида кимёвий боғланиш, яъни молекулалар ҳосил бўлади.

1807 йилда инглиз физиги Дэви қарама-қарши зарядланган заррачаларнинг ўзаро электростатик тортишуви натижасида кимёвий боғ ҳосил бўлади, деган фикрни айтди. 1810 йилда эса моддаларнинг сувдаги эритмасини электролизга учратган швед олими Берцеллиус электрокимёвий назарияни яратди. Шунга мувофиқ атомларнинг баъзилари мусбат, баъзилари манфий зарядланган бўлади. Масалан, водород ва металл бирикмалари электролизга учраганда водород ва металл атомлари манфий кутби — катодда қайтарилади, металлмас элементлар атомлари эса мусбат кутби — анодда оксидланади. Демак, водород ва металл атомлари мусбат, металлмас элементлар атомлари эса манфий зарядлангандир.

Электрумусбат элементларнинг атомлари билан электрманфий элементларнинг атомлари ўзаро таъсирлашганда электростатик тортишув кучи вужудга келади. Бу куч таъсиридан кўп атомли система—молекулалар ҳосил бўлади. Берцеллиуснинг электрокимёвий назарияси аорганик кимёнинг ривожланишига катта ҳисса қўшди. Чунки кислота, туз ва асосларнинг сувдаги эритмаси электр токини ўтказиши (электролит эритмалар) ва шу сабабли электролизга учрайди.

1887 йилда Аррениус эритмада ионлар бўлишини амалда исботлади. Баъзи моддалар, масалан, водород хлорид, аммиак газ ёки қаттиқ ҳолатда молекулалардан, сувда эриганда эса сув билан реакцияга киришиб, ионлар ҳосил қилади:



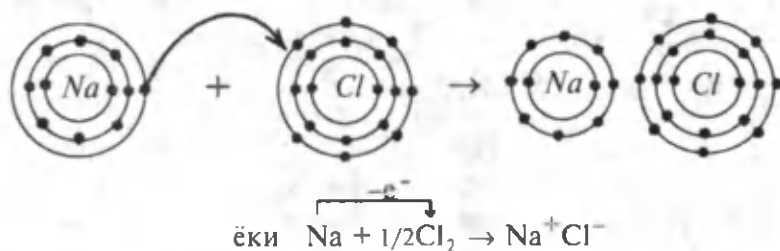
Кўпчилик моддалар масалан, металл гидроксидлари ва тузлар фақат сувда эриганда эмас, балки газ, қаттиқ ва қиздириб суюқлантирилган (суюқланма)да ҳам ионлардан иборат бўлади.

**Ионли боғланиш.** Ионли боғ яна *электровалент, гетерополяр* ҳамда *қутбли* боғланиш деб ҳам аталади. 1915 йилда Коссель молекулаларнинг ҳосил бўлиши ҳақидаги ўзининг *электровалент назариясини* яратди. Унга мувофиқ, ҳар қайси элементнинг атоми ўзининг сиртқи қават электронлари сонини инерт газлар каби саккизтага тўлатишга, яъни октет — барқарор электрон қават ҳосил қилишга интилади. Бунинг учун элементлар атомлари ўзининг валент электронини бошқа элемент атомига беради ёки улардан электрон қабул қилиб олади. Электрон берган атом мусбат, электрон қабул қилган атом манфий зарядланади. Ионларнинг заряди берилган ва қабул қилинган электронлар сонига тенг бўлади. Мусбат ва манфий зарядланган ионлар бир-бирига электростатик тортишади (Кулон кучи) ва молекула ҳосил бўлади.

Хоссалари тубдан фарқ қиладиган атомларнинг ўзаро таъсиридан электровалент (ионли, гетерополяр) кимёвий боғ ҳосил бўлади. Масалан, типик металл билан типик металлмаслар ўзаро реакцияга киришганда уларнинг атомлари орасида ионли боғланиш намоён бўлади. Типик металл — натрий типик металлмас—хлор билан реакцияга киришиб, NaCl молекуласини ҳосил қилишини кўрайлик. Натрий ўзининг ташқи M- электрон қаватидаги ягона валент электронини бериб, натрий катионини ҳосил қилса, унинг сиртқи L- электрон қаватида неон каби 8 та электрони бўлган барқарор электрон қават

ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам натрий валент электронини хлорга беради. Хлор атоми учун натрийнинг электронини қабул қилиш қулай. Чунки унинг сиртқи М- электрон қаватида 8 та электрон бўлиши учун битта электрон етишмайди. Хлор бу ягона электронни натрий атомидан олиб, хлор анион ҳосил қилади. Шунда унинг ташқи L- электрон қаватида аргон каби 8 та электрон бўлган барқарор қават ҳосил бўлади.

Қарама-қарши зарядланган натрий ва хлор ионлари бир-бирига тортилади, натижада NaCl молекуласи ҳосил бўлади. Бу ўзгаришни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



**Ковалент боғланиш.** Сувдаги эритмаси электр тоқини ўтказмайдиган органик моддалар Берцеллиуснинг электрохимёвий назариясига бўйсунмайди. Чунки бу эритмалар электролизга учрамайди (органик кислоталар ва уларнинг тузлари бундан мустасно).

Биринчи бор электрон назарияни органик моддаларга татбиқ этишга уринган Беркенгейм атомлар орасида кимёвий боғланиш битта электрон ҳисобига содир бўлади, деган фикрни айтган. У атомлар орасида кимёвий боғ ҳосил бўлиши учун бир атомдан иккинчи атомга электрон тўлиқ ўтиши шарт эмас, кўп ҳолларда валент электроннинг бир оз силжишининг ўзи кифоя, деган ғояни илгари сурди.

Кейинчалик бу ғоя америка олими Г. Льюис томонидан ривожлантирилиб, 1916 йилда *ковалент (гомеополяр) боғланиш назарияси* яратилди, яъни ҳар қайси элементнинг атоми ўзининг ташқи электрон қаватидаги электронлар сонини инерт газ—гелийга ўхшаш иккитага (*дулет*) ёки бошқа инерт газлар каби саккизта (*октет*)га етказишга интилади.

Ковалент боғланишда бир атомдан иккинчи атомга валент электронлар тўлиқ ўтмайди, балки икки атом учун умумий бўлган (умумлашган) бир ёки бир неча жуфт электрон ҳосил бўлади. Бунинг учун ҳар қайси элементнинг атоми ўзининг валент электронларини икки атом учун умумлаштиради. Бир хил турдаги ёки хоссалари (масалан, электрманфийлиги) бир-биридан унча

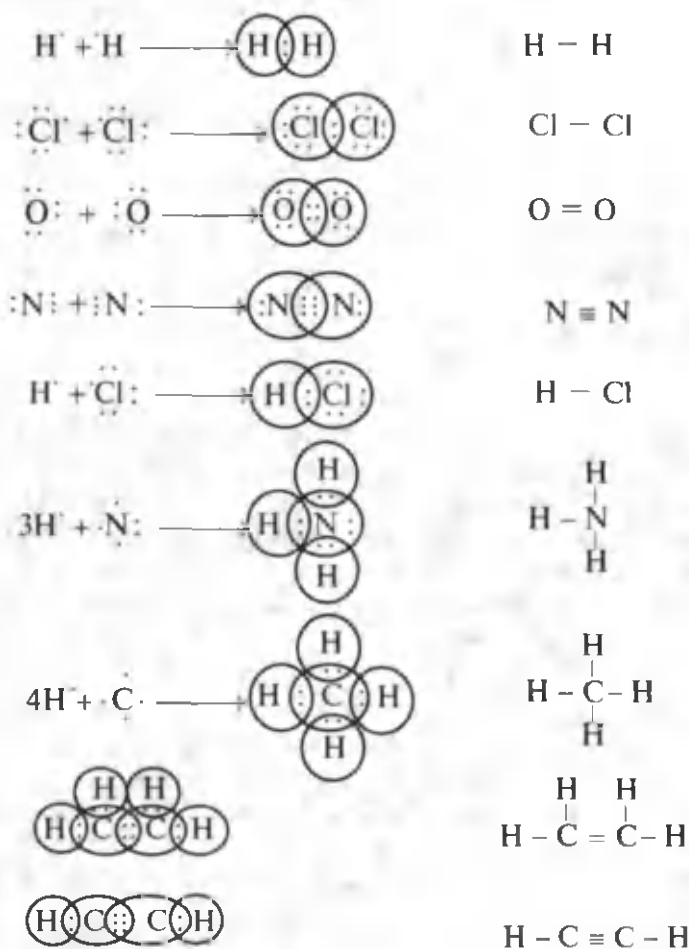


фарқ қилмайдиган атомлар ўзаро яқинлашиб молекула ҳосил қилади. Бунда улар орасида ковалент боғ ҳосил бўлади.

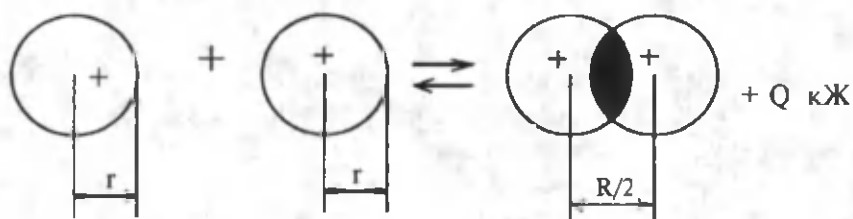
Ковалент боғда атомлар орасидаги ҳар бир жуфт электронни бир боғ (атомлар орасидаги (=) чизиқча) деб ҳисоблаш қабул қилинган. Маълумки, элементларнинг кимёвий симболи атрофида, шу элемент атомининг ташқи электрон қаватидаги валент электронлар нуқталар билан ифодаланади. Масалан, H, Cl, O, N ва C атомларининг тасвири қуйидагича:



Шу атомлар иштирокида уларнинг  $\text{H}_2$ ;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  ва  $\text{C}_2\text{H}_2$  молекулаларининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бундай атомларнинг электрон булути сиқилади, иккала атом ядролари орасида электронларнинг зичлиги қуюқлашади. Бу экзотермик жараён атомларнинг потенциал энергияси камайиши билан содир бўлади. Шунинг учун ҳам молекула термодинамик барқарор бўлади. Бу ҳол учун водород молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



$r$ — атом радиуси;  $R/2$ — молекуладаги атомнинг (ковалент) радиуси  $r > R/2$ .

Кўриниб турибдики, кимёвий боғ атомларнинг сиртқи электрон қаватидаги валент электронлар ҳисобига вужудга келади.

Спинлари бир хил бўлган электронлар умумлашганда молекула ҳосил бўлмайди. Чунки бу жараён эндотермик бўлиб, атомларнинг потенциал энергиясини оширади.

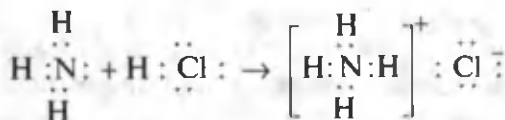
Молекуланинг барқарорлигини белгиловчи куч унинг умумий энергияси икки хил энергиянинг ўзаро нисбати: молекулани „жипсловчи“ (электронларнинг ядрога тортилиш энергияси) ва „ажратувчи“ (электронлар, уларнинг кинетик ва ядроларнинг ўзаро итарувчанлик энергиялари)нинг ўзаро нисбатидан келиб чиқади. Ишоралари ҳар хил бўлган бу энергиялар орасидаги фарқ қанча катта бўлса, молекула шунча барқарор бўлади. Масалан, водород молекуласи учун бу энергиянинг фарқи 430 кЖ/моль га тенг. Буни соддароқ қилиб — электронларнинг ядрога тортилиш кучи деса ҳам бўлади.

1927 йили квант механика назарияси асосида Лондон ва Гейтлерлар водород молекуласининг ҳосил бўлиш энергиясини ҳисоблаб, шундай хулосага келишди: *барқарор водород молекуласи ҳосил бўлиши учун, спинлари қарама-қарши бўлган электронлар ( $\uparrow\downarrow$ ) умумлашиб, жуфт электрон ҳосил қилиши керак.*

**Координатцион боғланиш.** Ковалент боғ фақат бир атомга тегишли бўлган электронлар жуфти ҳисобига ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, аммиак водород хлорид билан бирикиб аммоний хлорид ҳосил қилади:



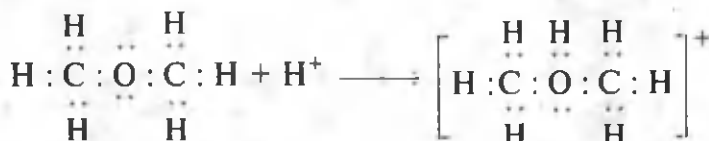
Аммиак таркибида азот атомининг бўлинмаган жуфт электрони борлиги сабабли иккита нейтрал молекула ўзаро бирикади.



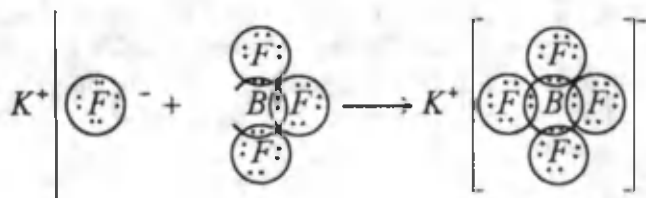
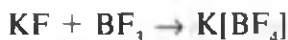
Азот ўзининг бўлинмаган жуфт электронини водород протони билан баҳам кўради.

Бир атомга тегишли бўлган бўлинмаган жуфт электрон ҳисобига вужудга келган ковалент боғнинг бундай тури *координатцион ёки донор-акцептор боғ* деб аталади.

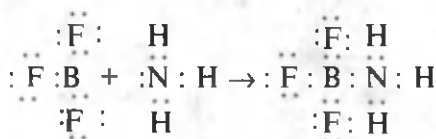
Аммоний хлорид молекуласининг ҳосил бўлишида азот атоми донорлик, водород протони акцепторлик вазифасини ўтайди. Худди шу йўл билан диметил эфир ва протондан оксоний ион ҳосил бўлади:



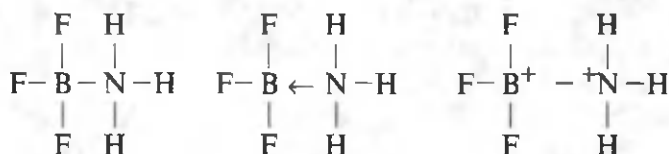
Фтор иони ўзининг тўрт жуфт электронининг бир жуфти ҳисобига борфториддаги бор атоми билан ковалент боғ ҳосил қилади. Чунки бор октет ҳосил қилиши учун унга иккита электрон етишмайди:



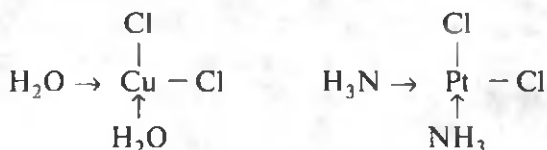
Агар координатцион боғ ионлар иштирокида эмас, балки атомлар ёки молекулалар иштирокида ҳосил бўлса, ҳосил бўлган янги боғ ўз табиати билан бошқа ковалент боғлардан қисман фарқ қилади. Масалан,  $\text{BF}_3$  нинг  $\text{NH}_3$  билан ўзаро таъсирлашуви қуйидагича:



Янги кимёвий боғ (B-N) азот атомига тегишли бир жуфт электроннинг иккита атоми орасида умумлашувидан ҳосил бўлади. Донор вазифасини ўтовчи азот атомида мусбат, акцептор вазифасини ўтаётган бор атомида эса манфий заряд тўпланиб, молекула қутбланади. Бундай координатцион боғланишнинг ҳосил бўлиш механизмини кўрсатиш учун кўпинча структур формулада чизиқча ўрнига кўрсаткич ( $\rightarrow$ ) белгиси қўйилади. Координатцион боғнинг қутбланганини ҳам қайд қилиш керак бўлганда тегишли атомнинг кимёвий симболи устига шу ионнинг заряди қўйилади:



1927 йилда Америка олими Сиджвик координатцион боғланиш назариясини яратди. Координатцион боғ металл комплекс бирикмаларда кўп учрайди:

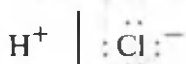


Элементларни яққол кўрсатиш учун фанга электрманфийлик тушунчаси киритилган. Айти элементнинг электрманфийлиги (X) унинг ионланиш энергияси E (нейтрал атомдан биринчи электрон узилиши учун сарфланган энергия) билан атомнинг электронга бўлган мойиллиги J (нейтрал атомга биринчи электрон бирикканда ажраладиган энергия) нинг йиғиндисига тенг:

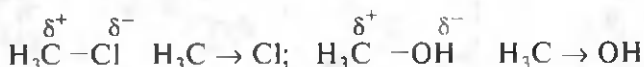
$$X = E + J$$

Электрманфийлиги ҳар хил бўлган атомлар ўзаро координатив ковалент боғ ҳосил қилганда, икки атом учун умумий бўлган жуфт электрон электрманфийлиги катта бўлган атом томон силжиган бўлади. Натижада бир атомда қисман ортиқча мусбат, иккинчи атомда қисман манфий заряд тўпланади. Шунинг учун молекула қутбланади.

Масалан, HCl молекуласидаги водород билан хлор атомлари орасидаги боғ ўз табиатига кўра ковалентдир. Аммо хлор атомининг электрманфийлиги ( $\text{Cl} = 2,83$  эВ) водород атомига ( $\text{H} = 2,1$  эВ) нисбатан ортиқ бўлгани учун улар орасидаги умумий жуфт электрон хлор атомига сурилади, натижада HCl молекуласи қутбланади:

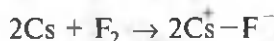


Органик модданинг молекуласи ҳам кўпинча қутбланган бўлади. Масалан, метил хлорид ёки метил спирт молекуласи қутбланган:



Икки элемент электрманфийлиги орасидаги фарқ қанча катта бўлса, ҳосил бўлган молекула шунча кўп қутбланган бўлади. Масалан, энг катта фарқ ( $3,3$  эВ) цезий билан фтор бирикиб, CsF ҳосил қилганда кузатилади.

Демак, Cs-F боғи ҳақиқий ионли боғланишдир:



Молекуланинг қутбсиз ёки қутбли бўлишига атомнинг турли категориядаги электронлари, масалан *s*- ва *p*- шаклининг ўзгариши, яъни гибридланиш ҳам жиддий таъсир кўрсатади. Бу қўшимча омил натижасида, баъзан молекулаларнинг қутбланганлиги даражаси ҳисобланганидан ортиқ ёки кам бўлади. Масалан, HCl молекуласининг қутбланиши ундаги ягона H-Cl боғнинг қутбланиши ҳисобига ортиқ, CO молекуласининг қутбланиш даражаси эса C=O боғнинг қутбланиши ҳисобига кам.

Моддаларнинг кўп хоссалари улар молекуласининг қутбланишига боғлиқ.

Қутбланган молекулалар *диполлар* деб аталади. Диполь узунлиги *h* (молекула қутблари орасидаги масофа) нинг зарядига кўпайтмаси *диполь моменти*ни беради:

$$\mu = h \cdot e^-$$

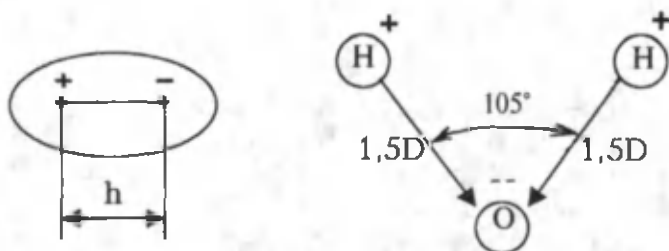
Диполь momenti молекуланинг кутбланиш даражасини ифодалайди. Диполь узунлиги тахминан молекула ўлчамига тенг ( $10^{-8}$  см= $\text{\AA}$ ), электрон заряди  $e^- = 4,8 \cdot 10^{-10}$  электростатик бирликка тенг бўлгани учун диполь momenti:

$$\mu = h \cdot e = 10^{-8} \text{ см} \cdot 10^{-10} \text{ элек. бир.} = 10^{-18} \text{ элек.бирлик.см.}$$

$10^{-18}$  — диполь momentининг бирлиги бўлиб, у Дебай (D) деб аталади. Диполь momenti йўналувчан (векториал) қийматга эга. Масалан, А–В боғнинг диполь momenti шартли равишда электрмусбат атомдан (А) электрманфий (В) атомга йўналган деб қабул қилинган, яъни  $A \rightarrow B$ . Қуйида айрим моддалар молекуласининг диполь momentлари берилган:

HCN	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HI
2,93D	1,84D	1,57D	0,38D

Сув молекуласининг кутбланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



$h$  — молекула кутблари орасидаги масофа; 1,5D — Н–О боғнинг диполь momenti;  $105^\circ$  — Н–О боғлари орасидаги „валент бурчак“.

Бир хил турдаги атомлар ўзаро реакцияга киришиб молекула ҳосил қилган бўлса (масалан,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ), молекула кутбланмайди. Бундай молекулаларнинг диполь momenti  $\mu = 0$  га тенг.

**Водород боғланиш.** Мусбат зарядланган водород протонида электрон қават бўлмайди. Чунки водород атомининг ядро заряди бирга тенг, яъни водород атоми ядросида битта протон, ядро атрофида битта электрон айланади. Водород атоми шу валент электронини берса, унинг электрон қавати йўқолади ва фақат протон қолади:



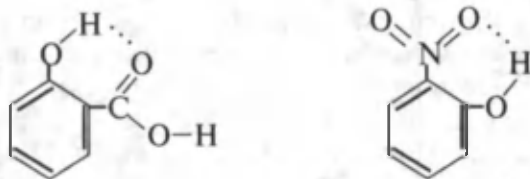
Водород протонининг электрон қавати йўқлиги учун, у бошқа элементлар атомларининг ион электрон қаватидан ита-

рилмайди, балки тортилади, оқибатда водород боғ, асо-сан, газ ва суюқликларда намоён бўлади. У электрманфий характердаги икки атом орасида вужудга келади. Масалан, водород атоми билан O, N, F атомлари орасида кўпроқ, водород атоми билан Cl ва S атомлари ўртасида камроқ водород боғ кучи намоён бўлади. Бу атомларда, албатта, бўлинмаган электрон жуфти бўлади.

Водород боғ спирт, феноллар, аммиак, бирламчи ва иккиламчи аминлар ва органик кислоталарда кўпроқ учрайди. Водород боғ энергияси одатдаги ковалент, электрвалент боғлар энергиясидан анча кам. Масалан, H—O ковалент боғнинг энергияси 456 кЖ/моль бўлса, водород билан кислород атоми орасидаги H...O водород боғнинг энергияси 25 кЖ/моль атрофида бўлади. Сув молекуласи қаттиқ ҳолатда ҳам ассоцилангандир. Муз эриганда ундаги барча водород боғларининг 15%, 40°Сга қадар қиздирилганда 50% гача водород боғлари узилади, сув буғида эса ассоциланган молекулалар бўлмайди.

Спиртлар қайнаш температурасининг углеводородларга нисбатан юқори бўлишига сабаб ҳам улар молекуласининг ассоциланганлигидадир. Спиртлар, аминлар ва карбон кислоталарнинг сувда эрувчанлигига сабаб, бу моддалар молекуласи сув молекуласи билан водород боғ ҳосил қилади.

Баъзан бир молекуланинг ичидаги H ва O атомлари орасида водород боғнинг ҳосил бўлиши, молекулани ҳалқасимон молекулалар структурасига ўхшаш ўзгаришларга олиб келади. Масалан, *орто*- оксибензой кислота ёки *орто*- нитрофенолда:



Шунинг учун бу молекулаларнинг кимёвий фаоллиги кам. *Мета*- ва *пара*- оксибензой кислота, *мета*- ва *пара*- нитрофенолда функционал группалар орасидаги масофа узайгани учун водород боғ ҳисобига ҳалқасимон кўринишдаги структуралар ҳосил бўлиши қийинлашади. Улар, одатда, молекулалараро водород боғ ҳосил қилади. Шу сабабли бу моддаларнинг учувчанлиги камайиб, қайнаш температураси ортади.

## Углероднинг валентлик ҳолати.

### $sp^3$ -, $sp^2$ - ва $sp$ - гибридланиш

Маълумки, молекуладаги айни бир атомнинг бошқа элемент атоми билан ҳосил қилган электрон жуфтлари сони *валентлик*, шу жуфтларни ҳосил қилишда айни элемент берган электрон сони *ковалентлик* деб аталади. Валентлик билан ковалентлик бир хил тушунчадек туюлади. Масалан, водород молекуласи атомларининг электрон жуфтлари сони у берадиган электрон сонига тенг. Лекин, баъзан ҳосил бўлган электрон жуфтлари сони берилган электронлар сонидан кўп ёки кам бўлади. Биринчи ҳолда кимёвий боғ бошқа атомнинг умумлашмаган жуфти ҳисобига, иккинчи ҳолда эса элемент ўзининг умумлашмаган электрон жуфтини боғ ҳосил қилиш учун сарфлаганда ҳосил бўлади. Демак, элементнинг ковалентлигини унинг сиртқи поғонасидаги тоқ спинли электронлар сони белгилайди. Шунинг учун водороднинг ковалентлиги ҳам, валентлиги ҳам бир хил — бирга тенг.

Иккинчи давр элементларидан углероднинг юқоридаги каби валентлиги ҳам ковалентлиги ҳам тўртга тенг.

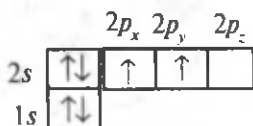
Квант-кимёвий назарияга мувофиқ, энергетик поғоналар (орбиталлар) даги поғоначалар, ўз навбатида, энергетик ячейкаларга бўлинади. Энергетик ячейкалар магнит квант сони билан белгиланади ва тўғри тўртбурчак ( $\square$ ) шаклида кўрсатилади. Ҳар бир энергетик поғонада бўладиган ячейкалар йиғиндиси бош квант соннинг квадрати  $n^2$  га тенг. Углерод атоми ядроси атрофида иккита энергетик поғона бўлганидан унинг бош квант сони  $n=2$ , ячейкалар сони эса  $2^2=4$  га тенг.

Маълумки, энергетик поғоналардаги максимал электронлар сони  $X_n$  бош квант сони квадратининг иккига кўпайтмасига тенг  $X_n=2n^2$ , яъни элементлар даврий системасидаги иккинчи давр элементларининг максимал электрон сони  $X_n=2n^2=8$ . Амалда ҳам шундай: неоннинг ташқи электрон поғонасида 8 та электрон жойлашган ( $Ne\ 2s^2, 2p^4$ ). Шундан углероднинг электрон конфигурацияси  $He\ 2s^2, 2p^2$ .  $s$ - поғоначаларда 1 та,  $p$ - поғоначаларда 3 та ячейка борлиги маълум. Ҳар ячейкада битта ёки иккита электрон бўлади. Агар иккита электрон бўлса, улар спинлари қарама-қарши йўналишда бўлади. У қуйидагича ифодаланади:  $\uparrow\downarrow$

Поғоначалардаги бўш ячейкаларга аввал биттадан электрон жойлашади, сўнгра ортиб қолган электронлар биринчи ячейкадан бошлаб тартиб билан жуфтлаша бошлайди. Шу



нуқтаи назардан, углерод атоми электронлари ячейкаларга қуйидагича жойлашади:



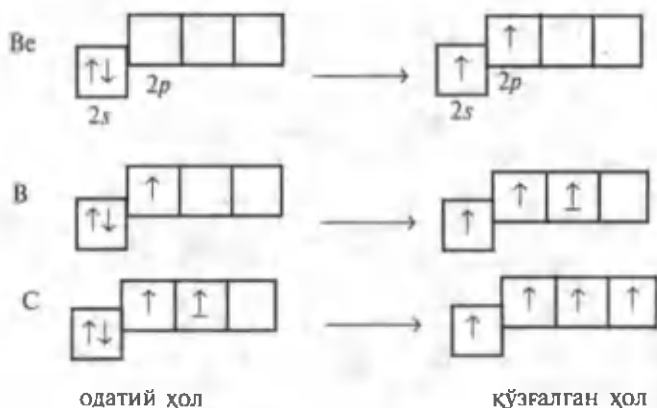
Электрон спинлари электроннинг ўз ядроси атрофида айланиши билан ўз ўқи атрофида ҳам айланишидан қарама-қарши йўналгандир. Чунки бир хил энергетик ҳолатга эга бўлган иккита электроннинг бири ўз ўқи атрофида соат мили йўналиши бўйича, иккинчиси унга тескари йўналишда айланади. Айти шу ҳол, яъни электронларнинг ўз ўқи атрофида айланиши *электрон спини* дейилади ва у миқдорий жиҳатдан спин квант сони билан ифодаланади. Углерод жойлашган иккинчи давр элементларидаги *ковалентлик* Li, N, O, F атомлари мисолида тажрибада кўрсатилганидек, ўз спинлари сонига мувофиқ келади: Li, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF. Бериллийда ковалентлик ноль, борда—бир, углеродда—иккига тенг бўлиши керак. Аммо амалда ковалентлик бериллийда икки, борда—уч, углеродда—тўртга тенг (3- расм). Чунки бу элементлар иштирок этадиган реакцияларда чиқадиган энергия s- орбиталдаги жуфтлашган электронларни p- орбиталларга ўтказиш учун етарли. Бошқача айтганда бериллий, бор ва углерод атомлари боғ ҳосил қилиш жараёнида „кўзғалади“.

Иккинчи давр элементларидаги валентлик (атрофида тутиб туриши мумкин бўлган электрон жуфтлари сони) тўртга тенг. Тутиб туриши мумкин бўлган жуфтлар сони дейилганда, икки атом ўртасида умумлашган электрон жуфтлар назарда тутилади. Юқорида айтилгандек, углероднинг валентлиги билан ковалентлиги тенг бўлиб, у тўртга тенг. У бошқа электрон жуфтни ўзига қабул қила олмайди (*октет* қоида). Азот битта жуфт ва учта тоқ электрон, кислород иккита жуфт, иккита тоқ электрон, фтор учта жуфт ва битта тоқ электрон бериш билан тўрт валентликни намоён қилиши мумкин (3- расм). Бунинг учун катта энергия талаб қилинади. Оддий шароитда иккин-

Li	↑			
Be	↑↓			
B	↑↓	↑		
C	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

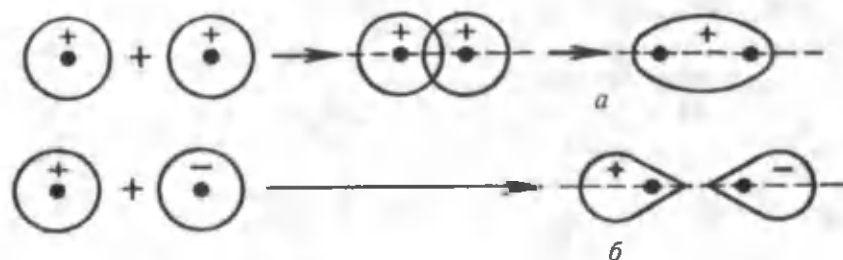
2s
2p

3- расм. Иккинчи давр элементлари электрон спинларининг s- ва p- орбиталларида жойлашуви.



чи давр элементларидан фақат углерод тўрт валентли бўла олади. Демак, углерод электронлари эквивалент қийматга эга бўлмаган турли атом орбиталларда (АО) бўлишига қарамай (икки электронли битта  $s$ - ва иккита  $p$ - орбиталлар), тўртта ўзаро тенг боғлар ҳосил қила олади. Бу ҳолат асосан органик бирикмаларда учрайди.

Органик бирикмаларда асосан  $\sigma$ - боғлар ( $\sigma$ - орбиталлар) мавжудлиги маълум, яъни бунда икки ва ундан ортиқ АО ларнинг ўзаро комбинациясидан молекуляр орбиталлар (МО) ҳосил бўлади (4- расм). Структуравий формулаларда  $\sigma$ - боғлар битта чизиқча билан, масалан  $C-C$  каби белгиланади. Агар углерод атомлари орасида яна бир боғ ҳосил қилиш имкони бўлса, у албатта  $\pi$ - боғ бўлади ва у амалда иккита чизиқча билан белгиланади  $C=C$ . Ҳосил бўлиши мумкин бўлган учинчи боғ ҳам  $\pi$ - боғ бўлади ва у  $C \equiv C$  кўринишда ёзилади. Аммо бунда  $\pi$ - боғли МО текисликдаги симметрияга эга бўлади.



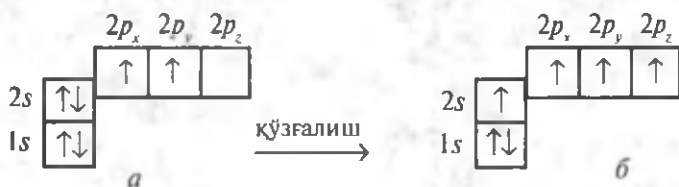
4- расм.  $s$ - орбиталларнинг бирикишидан ҳосил бўлган  $\sigma$ - боғ схемаси.  $a$  — боғловчи МО;  $b$  — ажралувчи МО.

$\sigma$ - боғли цилиндрик ва  $\pi$ - боғли текисликдаги симметриялар орасидаги келишмовчиликни *гибридланиш гипотезаси* билан тушунтириш мумкин. Бунинг учун турли энергетик қиймат ва турли симметрияга эга бўлган бир қанча АО лардан шунча сонли бир хил энергия ва бир хил симметрияга эга гибриланган орбиталлар ҳосил бўлади, деган тушунчани тан олиш керак. Гибридланиш фақат кимёвий боғ ҳосил бўлгандагина содир бўлади ва бу ҳол одатда қисман тўлган (тоқ спинли) АО лар орасида амалга ошади, яъни гибридланишдан олдин углерод атоми электрон спинлари кўзғалиши керак.

Кўзғалган битта  $s$ - ва  $p$ - орбиталларнинг бошқа орбиталлар билан ўзаро таъсиридан тўртта  $sp^3$ - гибриланган орбитал —  $sp^3$ - *гибридланиш* ҳосил бўлади. Гибриланган орбиталларнинг симметрия ўқлари орасидаги бурчак  $109^\circ 28'$  (5, 6- расмлар).

Шунга ўхшаш яна икки гибридланиш ҳолатлари маълум. Уларнинг биринчисида битта, иккинчисида иккита  $p$ - орбиталлар гибридланишда қатнашмайди.

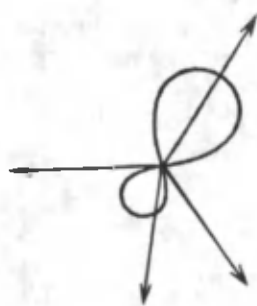
Биринчи ҳолда  $sp^2$ - *гибридланиш* амалга ошиб, учта  $sp^2$ - *гибрид* орбиталлар ҳосил бўлади. Уларнинг симметрия ўқи бир текисликда ётади. Улар орасидаги бурчаклар  $120^\circ$  га тенг (7-



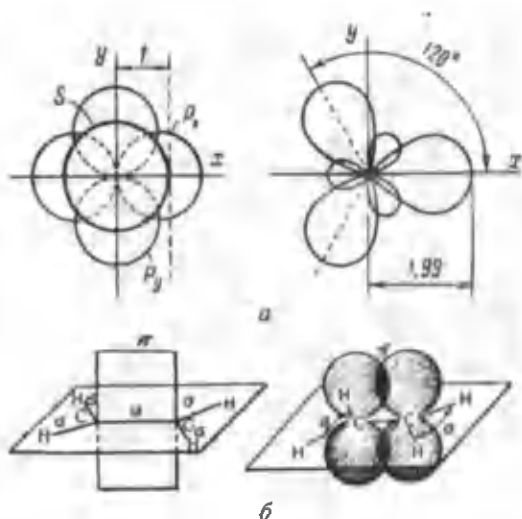
5- расм. Углерод атомининг электрон ҳолати: *a* — асосий ҳолати; *b* —  $sp^3$ - гибриланган ҳолати.

расм). Гибридланишда қатнашмаган  $p$ - орбитал ўқи гибриланган  $sp^2$ - орбиталларнинг учала ўқи текислигига перпендикуляр.

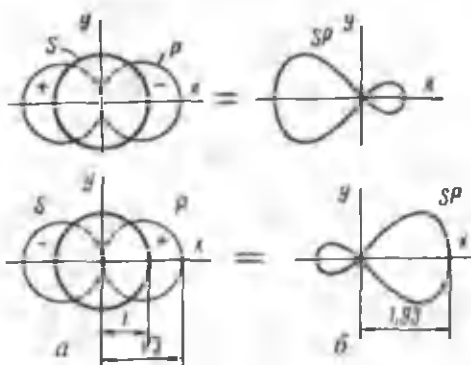
Иккинчи ҳолда  $sp$ - *гибридланиш* бўлади, яъни иккита бир-бирига перпендикуляр  $sp$ - орбиталлар гибридланишда қатнашмайди.  $sp$ - гибриланган орбиталларнинг симметрия ўқи бир тўғри чизиқда ётади (8, 9- расмлар). Бундай диагонални бурчак қиймати  $180^\circ$  бўлади.



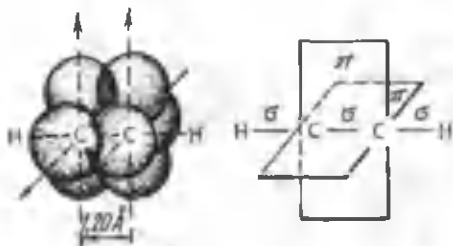
6- расм.  $sp^3$ - гибрид орбитал (тўрттадан биттаси).



7- расм. *a* —  $sp^2$ -гибрид орбиталларининг ҳосил бўлиши, *б* — этилен молекуласининг тузилиш схемаси.



8- расм.  $sp$ -гибридланишнинг схематик кўриниши: *a* —  $s$ - ва  $p$ -электрон орбиталларининг бирикиши; *б* —  $sp$ -гибридланган орбиталлар.



9- расм. Ацетилен молекуласининг схематик тузилиши.

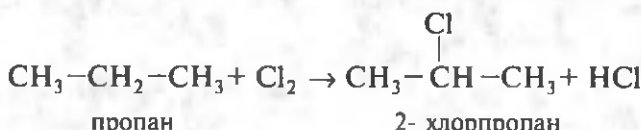
## 4- § Органик реакцияларнинг синфланиши

Органик бирикмалар турли хил кимёвий ўзгаришларга учрайди. Маълумки, кимёвий ўзгаришлар йўналиши органик бирикма таркиби, тузилиши ва реакция шароитига боғлиқ. Реакциялар молекула занжирининг бутунлиги ўзгармасдан ёки углерод занжири — карбозанжири ўзгариши билан содир бўлади. Кўпинча реакциялар карбозанжир бузилмасдан амалга ошади. Бу ҳол органик бирикмалар кимёвий ўзгаришларини ўрганишни анча соддалаштиради.

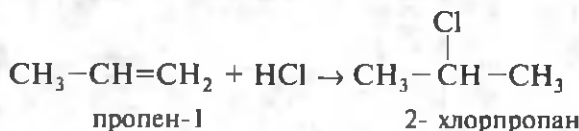
Карбозанжир бузилмасдан борадиган реакциялар қуйидагилар:

- а) алмашиниш;
- б) бирикиш;
- в) ажралиш;
- г) изомерланиш.

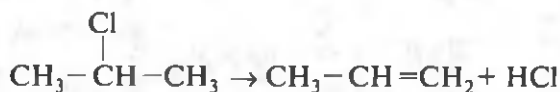
**Алмашиниш реакциялари** органик бирикмаларнинг асосий реакцияси бўлиб, ҳамма органик бирикмалар синфи ва қаторлари учун тааллуқлидир. Бу реакцияда углерод атомидан ташқари у билан боғланган барча атомлар алмашиниши мумкин:



**Бирикиш реакциялари** углерод-углерод, углерод — кислород, углерод — азот, азот — азот ва шунга ўхшаш ўзаро қўшбоғ, учбоғ орқали боғланган ёки органик молекула атомларида эркин электронлар жуфти ёхуд бўш орбиталлар бўлганда амалга ошади:

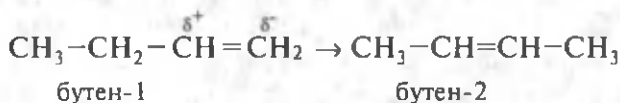


**Ажралиш реакциялари** нисбатан электрманфий қутбланган органик бирикмаларга хосдир. Бунда сув, водород галогенид, аммиак каби бирикмалар ажралиши кузатилади. Моддаларнинг ажралиш имконияти уларнинг ҳосил бўлиш энергиясига боғлиқ:



**Карбозанжир ўзгармасдан изомерланиш** кимёвий ўзгаришлар пайтида реакцияга мойил оралиқ фаол заррача, масалан,

карбон иони ҳосил бўлса, осон амалга ошади. Изомерланиш реакцияларига, айниқса, тўйинмаган углеводородлар мойил бўлади:

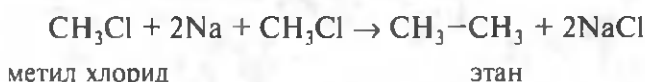


**Карбозанжир бузилмасдан борадиган реакциялар қуйидагилар:**

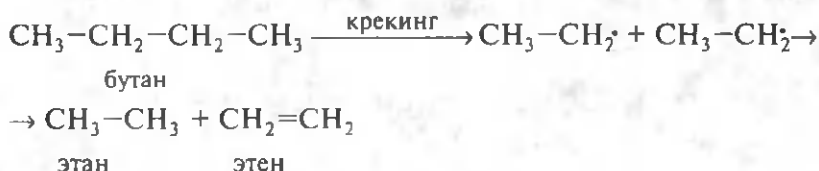
- 1) занжирнинг узайиши;
- 2) занжирнинг қисқариши;
- 3) занжирнинг изомерланиши;
- 4) ёпиқ занжирнинг ҳосил бўлиши — циклизация;
- 5) ёпиқ занжирнинг очилиши — дециклизация;
- 6) ёпиқ занжирнинг кенгайиши ёки торайиши.

Карбозанжирни узайтирадиган ёки қисқартирадиган махсус усуллар мавжуд.

**Занжирнинг узайиши** учун молекулалараро алмашиниш ёки бирикиш реакциялари амалга оширилади. Бунинг учун кимёвий реагентлар сифатида цианид кислота ва унинг тузлари, этилен оксид ва унинг гомологлари, углерод (II) ва (IV) оксид ва галогеналкиллардан фойдаланилади:

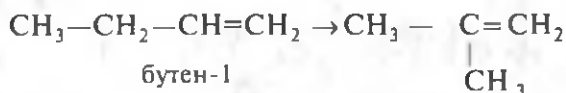


**Карбозанжирнинг қисқариши** крекинг, изомерланиш реакциялари каби жараёнлар билан амалга оширилади:

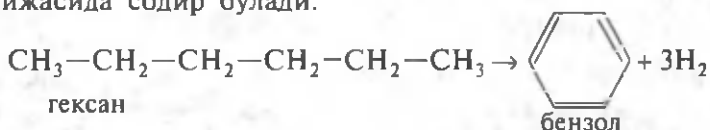


HCN, CO<sub>2</sub> ва ҳоказолар ажралиши билан борадиган карбозанжирнинг қисқариш реакциялари ҳам маълум.

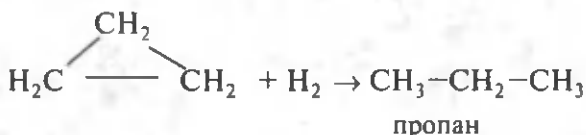
**Карбозанжирнинг изомерланиши** кўпинча оралиқ карбон ионлари ҳосил бўлиши билан амалга ошади:



**Очиқ занжирнинг ёпилиши** дегидрогенланиш, ажралиш реакциялари, айниқса, электр таъсирида борадиган реакциялар натижасида содир бўлади:



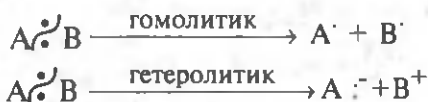
**Ёпиқ занжирнинг очилиш** имконияти циклдаги углерод атомлари сонига боғлиқ. Бу турдаги реакцияларга кўпинча гидрогенланиш ва оксидланиш реакциялари киради:



**Ёпиқ занжирнинг кенгайиши ёки торайиши** ҳам изомерланиш реакцияси каби оралиқ карбон ионлар ҳосил бўлишига боғлиқ. Ҳамма турдаги реакцияларнинг амалга ошиши, уларнинг механизмлари ва шароитларини ўрганиш органик кимё курсининг мазмунини ташкил қилади.

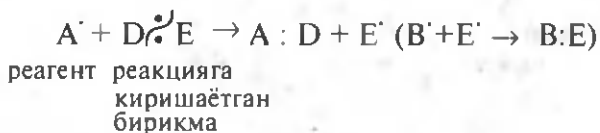
Кимёвий ўзгаришлар тенгламасида фақат реакцияга киришаётган молекулаларнинг бошланғич ва охири ҳолатлари берилади, аммо тенгламада кимёвий жараён қандай содир бўлиши, яъни кимёвий реакция механизми ҳақида ҳеч қандай белгили кўрсатма бўлмайди. Электрон назарияга кўра, кимёвий реакция механизми дейилганда органик бирикмалар атомлари ўзаро боғланган ковалент боғнинг қандай узилиши (бузилиши) билан борадиган реакция механизми назарда тутилади.

Ташқи кимёвий реагент таъсирида реакцияга киришаётган молекула, реакцияга киришишдан олдин ўзининг бўш электронли ковалент боғини узиб, реакцияга киришишга тайёр қисмларга ажралади. Бундай ажралиш икки хил — *гомолитик* ва *гетеролитик* бўлади:

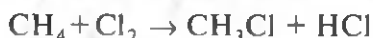


Шунга қараб, органик реакциялар *радикал* ва *ионли* реакция механизмлари туркумларига бўлинади.

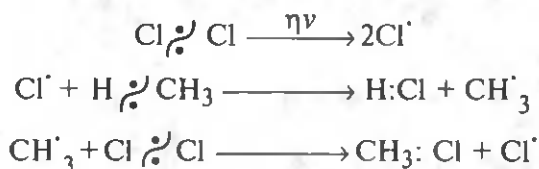
**Биринчи механизм** бўйича реакция борганда реакцияга киришаётган молекула ва реагентдаги биттадан (тоқ) электронлар жуфтлашади:



Реакциянинг бундай механизми *гомолитик* ёки *радикал* деб аталади, чунки жараён радикаллар ҳосил бўлишидан бошланади. Реагент нейтрал молекула ёки радикал ҳолида бўлиши мумкин. Масалан, метаннинг ёйилган нур таъсирида хлорланиш реакцияси:



Радикал механизм қуйидагича ифодаланади:

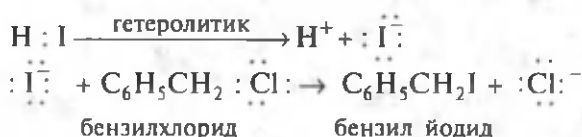


Кўриниб турибдики, бу алмашилиш реакциясида жараён занжирли равишда, радикаллар тугагунча давом этаверади.

**Иккинчи механизм** бўйича реакция борганда ажралиш жараёнида, реакцияга киришаётган молекуладаги жуфт электронлар бир-биридан ажралмайди ва янги кимёвий боғ шу электронлар ҳисобига вужудга келади:



Реакциянинг бундай механизми *гетеролитик* ёки *ионли механизм* деб аталади. Чунки жараён ионлар ҳосил бўлишидан бошланади. Реагент анион  $A^{-}$  реакцияга киришаётган молекуланинг углеродли қисмига хуруж қилиб, ўз жуфт электронини умумлаштириш ҳисобига янги молекула ҳосил қилади. Қуйидаги алмашилиш реакцияси бунга мисол бўла олади:

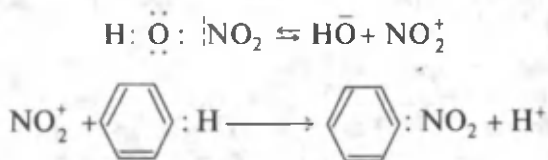


Радикал ёки ионли механизм нафақат алмашилиш, шунингдек, бирикиш, парчаланиш реакцияларида ҳам кузатилади. Ионли механизм бўйича борадиган реакциялар, ўз навбатида, таъсир қилувчи реагент табиатига қараб, яна икки турга бўлинади.



Ўз электрон жуфтани янги боғ ҳосил бўлишида баҳам кўрадиган реагентлар *нуклеофил* (мусбатсевар) реагентлар деб аталади. Бундай реагентлар иштирокида борадиган реакцияларни *нуклеофил алмашиниш* (бирикиш, парчаланиш) *реакциялари* деб аталади. Бундай реакцияларда, реакцияга киришаётган молекула электрофил (манфийсевар) табиат намоён қилади. Юқорида берилган йод анионининг бензилхлорид билан реакцияси нуклеофил алмашиниш реакциясига мисолдир.

Агар реагент янги кимёвий боғ ҳосил бўлишида электрон жуфт сарфламаса, бу турдаги *реакциялар электрофил алмашиниш* (бирикиш, парчаланиш) *реакциялари* деб аталади. Бундай реакцияларда реакцияга киришадиган молекула ўзининг *электродонорлик* (электрон берувчи) табиатини намоён қилади. Масалан, ароматик углеводородларни нитролаш реакцияси электрофил алмашиниш реакциясидир:

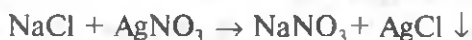


Кўп ҳолларда реагент табиатини аниқлаш қийин эмас. Нуклеофил реагентларда бўлинмаган электрон жуфти бўлади. Улар анионлар ёки нейтрал молекулалар бўлиши мумкин. Масалан:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{HO}\text{C}_2\text{H}_5$  ва ҳоказо. Аммо бўлинмаган электрон жуфти бўлган барча молекулалар ҳам нуклеофил реагентлар эмас. Реакциянинг боришида жараённинг термодинамик имкониятини эътиборга олиш керак. Шундай қилиб, нуклеофил реакциянинг бориши учун реагентда бўлинмаган электрон жуфти бўлиши шарт, аммо бу ҳали етарли эмас.

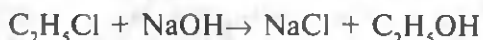
Электрофил реагентларга катионлар ва нейтрал молекулалар ҳам киради. Масалан:  $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Баъзан, таъсир қиладиган реагентнинг табиати ҳақида хулоса чиқариш, фақат эксперимент орқали ҳал этилади. Масалан, галогенлар молекуласи ионли механизм бўйича алмашиниш реакциясига киришганда электрофил табиатга эга бўлади, яъни галоген атоми молекулага жуфт электронсиз, мусбат зарядланган атом ҳолида киради. Галогеннинг иккинчи атоми эса анион ҳолда ажралади.

Типик органик бирикмалар молекуласи ковалент, типик аорганик бирикмалар молекуласи ионли боғ ёрдамида вужудга келиши, уларнинг нафақат физик, балки кимёвий хусусиятларида ҳам кескин фарқ борлигига сабаб бўлади.

Анорганик бирикмаларнинг сувдаги эритмасида (электролитларда) реакция жуда тез — одатда дақиқада ва кўпинча миқдоран унумли содир бўлади (85—90%). Масалан:



Органик бирикмалар эса реакцияларга анча секин киришади ва жуда камдан-кам ҳолларда реакция миқдоран амалга ошади:



Анорганик бирикмаларда электролитик диссоциланишдан ҳосил бўлган қарама-қарши зарядланган ионлар ўзаро тўқнашиб, реакцияга киришади. Шунинг учун, уларнинг тезлиги вақт бирлигида ионларнинг ўзаро тўқнашуви билан аниқланади. Маълумки, ионлар секундига  $10^{11}$  маротаба тўқнашади. Демак, анорганик реакциялар катта тезлик билан содир бўлади. Шуни ҳам ҳисобга олиш керакки, эритмаларда борадиган реакцияларнинг йўналиши ва тезлигига эритувчининг таъсири ҳам катта.

Ковалент боғли органик бирикмаларнинг реакцияга секин киришиш сабабини тушуниш учун бу реакциялар механизми моҳиятини аниқлаш керак. Кимёвий реакцияларнинг бориши умумий ҳолда иккита фактор: *система ички энергиясининг ўзгариши ва кимёвий ўзгариш тезлигига* боғлиқ.

Б и р и н ч и фактор термодинамик, и к к и н ч и фактор кинетик табиатга эга. Қайтмас реакцияларда кимёвий ўзгаришлар тезлиги, яъни кинетик фактор ҳал қилувчи аҳамиятга эга, термодинамик фактор эса иккинчи ўринда туради. Аммо катта тезлик билан борадиган қайтар реакциялар учун термодинамик фактор асосий роль ўйнайди. Чунки реакцияда мувозанат ҳолат қандай тезлик билан ўрнатилишининг аҳамияти йўқ, чунки у фақат тўғри ва тесқари реакциялар тезлик константалари нисбати билан аниқланади. Секин борадиган қайтар реакциялар учун иккала фактор ҳам роль ўйнайди.

Органик реакциялар камдан-кам ҳолларда мувозанат босқичига қадар боради. Шунинг учун мураккаб жараёнларнинг натижаси термодинамик факторга қараб эмас, кўпинча реакция кинетикаси билан аниқланади. Умумий ҳолларда иккала факторнинг ҳам таъсири бўлгани учун кимёвий реакциялар боришини ўрганиш ва талқин этиш қийинлашади.

Маълумки, кимёвий реакциялар бориши учун реакцияга киришадиган моддаларнинг молекулалари ўзаро тўқнашиши керак. Аммо ҳар қандай тўқнашувдан реакция содир бўлавермайди. Кимёвий реакцияларнинг бориши учун маълум миқдорда

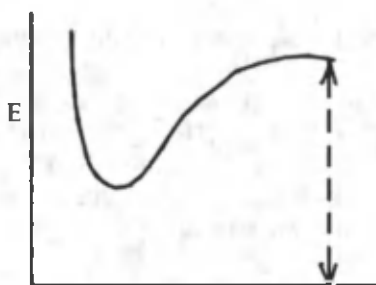
энергия керак. Бундай энергия реакциянинг *фаолланиш* (активацион) *энергияси* [E] деб аталади. Қўзғалган ҳолатда ўзида фаолланиш энергиясидан кам бўлмаган энергия сақлаган молекулалар тўқнашувида кимёвий реакция содир бўлади. Молекуладаги атомлар маълум масофада турганда, молекула минимал энергия жамғармасига эга бўлади. Аслида атомлар аниқ белгиланган масофада турмайди, балки молекуланинг энг кам энергия сарфига мос келадиган, маълум тебранма ҳаракатга эга бўлган жойда бўлади. Атомлар орасидаги масофа ўзгарганда молекуланинг потенциал энергияси кўпаяди: атомлар бири-бирига яқинлашганда энергия кескин ортади, атомлар бири-биридан узоқлашганда энергия аста-секин, молекулаларнинг атомларга ажралиши энергиясига тенг бўлганига қадар ортиб боради. Термохимёвий ҳисоблашлар натижаси шуни кўрсатадики, кўпчилик ҳолларда органик реакцияларнинг фаолланиш энергияси, уларнинг реакцияга киришувчи қисмларга ажралиши энергиясидан кам бўлади. Демак, органик реакциялар ионлар ёки эркин радикаллар ҳосил бўлмасданоқ бошланади. Масалан, HI нинг температура таъсиридан парчаланиш реакциясидаги фаолланиш энергияси 196 кЖ (44 ккал), диссоциаланиш энергияси эса 316 кЖ (71 ккал) га тенг.



Органик реакцияларнинг ўзига хос табиати — *ўтиш ҳолати* ёки *фаол комплекслар* назарияси билан тушунтирилади.

10- расмда икки атомли молекуланинг энергетик ҳолати, атомлар орасидаги масофа функцияси тарзида берилган.

11- расмда эса экзотермик реакцияларда, реакцияга киришадиган система энергиясининг ўзгариши кўрсатилган. *а*- нуқтада реакцияга киришадиган компонентлар бир-биридан олислиги, реакция бошланмаганлиги кўрсатилган, *б*- нуқтада эса



10- расм. Икки атомли молекуланинг энергетик ҳолати.



11- расм. Экзотермик реакцияларда реакцияга киришадиган система энергиясининг ўзгариши.

реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиши туггани ва атомларнинг ўзаро таъсири тўхтагани ифодаланган. *a* - система *b*- ҳолга ўтишидаги фаолланиш энергияси *E* га тенг. *Q* — реакция иссиқлиги. *b*- нуқта — реагент ва реакцияга киришадиган молекуланинг ўтар ҳолати деб аталади. Система *a*- ҳолатдан *b*-ҳолатга ўтиши учун олган энергияси — фаолланиш энергиясига тенг бўлади.

Реакция тезлиги фақат фаолланиш энергиясига боғлиқ эмас. Аррениус тенгламасига асосан, реакциянинг тезлик константаси *K* икки ўзгарувчининг миқдор функциясидир, яъни фаолланиш энергияси *E* ва эҳтимоллик фактори *P* функциясидир. Бундан ташқари, у тўқнашиш тезлиги *Z* га ҳам пропорционал:

$$K = PZe^{-E/RT}$$

*R* — газларнинг универсал доимийси.

*e* — натурал логарифм асоси.

Органик бирикмалар реакциялари тезлиги, уларнинг тартиби ва кинетик муаммоларининг ечими ҳақида, „Физик кимё“ курсида батафсил маълумотлар бериллади.

## 5- §. Органик бирикмаларнинг синфланиши

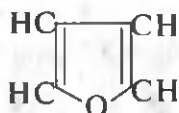
Органик бирикмаларнинг ҳаддан ташқари кўплиги ва хилма-хиллиги уларнинг аниқ илмий асосланган синфланишга эга бўлишини тақозо этади. Органик бирикмаларнинг ҳозирги замон синфланиши кимёвий тузилиш назариясига асосланади. Углерод занжирининг тузилишига кўра, органик бирикмалар уч гурпуга бўлинади.

**I. Ациклик бирикмалар** — молекуласи таркибида углеродлар ўзаро чизиқли ёки тармоқланган очик занжир ҳосил қил-

ган бирикмалар. Улар, шунингдек, алифатик ёки очик занжирли бирикмалар ҳам дейилади:

**II. Карбоциклик бирикмалар**—молекуласидаги углерод атомлари ўзаро бирикиб, ёпиқ занжир ҳосил қилган бирикмалар.

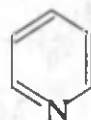
**III. Гетероциклик бирикмалар**—ёпиқ занжирли молекулада углероддан ташқари яна бошқа элементлар атомлари бор бирикмалар.



фуран



тиофен



пиридин

Ҳар учала гурппадаги органик бирикмалар ўз таркиби ва тузилишига қараб яна янги синфларга бўлинади. Тузилишига кўра:

1. Тўйинган бирикмалар.
2. Тўйинмаган бирикмалар.
  - 2.1. Тўйинмаган бир қўшбоғли бирикмалар — алкенлар ва улар ҳосилалари.
  - 2.2. Тўйинмаган икки қўшбоғли — алкадиенлар ва уларнинг ҳосилалари.
  - 2.3. Тўйинмаган учбоғли бирикмалар — алкинлар ва уларнинг ҳосилалари.
3. Углеводородлар.
4. Галогенли бирикмалар.
5. Гидроксил сақловчи бирикмалар: спиртлар, феноллар.
6. Карбонил группали бирикмалар: альдегид ва кетонлар.
7. Карбоксил сақловчи бирикмалар — карбон кислоталар.
8. Эфирлар: оддий ва мураккаб эфирлар.
9. Олтингугурт сақловчи бирикмалар: сульфокислоталар, сульфонлар ва ш.ў.
10. Азот сақловчи бирикмалар: нитробирикмалар, аминлар ва ш.ў.
11. Аралаш функцияли бирикмалар.
12. Элементорганик бирикмалар.
13. Металлорганик бирикмалар.

Кўриниб турибдики, органик бирикмалар синфланишига углеводородлар занжири асос қилиб олинган. Бунинг сабаби углеводородлар органик бирикмалар ичида энг оддийсидир. Кўпчилик органик бирикмалар молекуласи таркибининг асосий қисмини углеводород радикаллари ташкил қилади. Угле-

водородлар молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларини бошқа атом ёки атомлар группаси (функционал группалар)га алмаштирилганда органик бирикмаларнинг бошқа синфлари ҳосил бўлади. Бир синфдаги органик бирикмалар кимёвий ўзгаришларининг асосий йўналишини водородга алмашилган ўринбосарлар ва функционал группалар белгилайди.

Углеводородлар ва уларнинг бир хил ўринбосар ёки функционал группа тутган ҳосилалари гомологик қаторни ташкил этади.

Кимёвий хоссалари ўхшаш, аммо тузилиши бир-биридан ўзаро  $-\text{CH}_2-$  группага фарқланадиган бирикмалар қатори *гомологик қатор* деб аталади.

Гомологлар кимёвий хоссаларидаги ўхшашлик органик бирикмаларнинг табиатан узвийлигини ва уларнинг хоссаларини ўрганишни бирмунча оддийлашишига олиб келади.



### *Савол ва топшириқлар*

1. Радикаллар назариясининг ижобий томонлари ва камчиликларини изоҳлаб беринг.
2. Органик моддалар тузилиши ҳақидаги ҳозирги замон назариясининг моҳияти нималардан иборат?
3. Кимёвий боғланишнинг қайси турларини биласиз? Ковалент боғ табиатини мисолларда изоҳланг.
4. Углерод атомининг органик бирикмалар ҳосил қилишидаги  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ -гибридланишнинг вужудга келиши ҳақида нималарни биласиз?
5. Органик моддалардаги изомерия ҳодисасининг қандай турларини биласиз? Мисолларда изоҳланг.
6. Карбозанжир узилмасдан борадиган реакция турларига мисоллар келтиринг.
7. Карбозанжир бузилиши билан борадиган реакцияларга қайси реакциялар киради?
8. Радикал ва ионли реакциялар деб қандай реакцияларга айтилади? Мисоллар келтиринг.
9. Органик реакциялар анорганик реакциялардан нималар билан фарқ қилади?
10. Органик бирикмалар тузилиши ҳақидаги „Типлар назарияси“ нимадан иборат? Сиз қайси типларни биласиз? Мисоллар келтиринг.

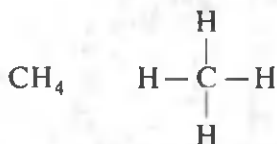
Молекуласи углерод ва водороддан иборат органик бирикмалар *углеводородлар* деб аталади. Улар тузилишига қараб икки хил бўлади: очиқ занжирли — *ациклик*, ёпиқ занжирли — *карбоциклик*. Углеводородлар молекуласидаги водород атомларини бошқа атомлар группасига (Cl, OH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, COOH ва ш.ў.) алмаштириш орқали шу қатордаги органик бирикмаларнинг бошқа синфларини ҳосил қилиш мумкин.

Шунинг учун ҳам 1889 йилда К.Шорлеммер органик кимёни *углеводородлар ва улар ҳосиллари кимёси* деб таърифлаган. Очиқ ва ёпиқ занжирли углеводородлар, ўз навбатида, тўйинган ва тўйинмаган бирикмалар группасига бўлинади.

### III.1. ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКАНЛАР, ПАРАФИНЛАР)

Углерод атомлари бир-бири билан оддий боғ орқали боғланган ва бўш қолган валентлари ҳисобига водород атомлари билан боғланган бирикмалар — *тўйинган углеводородлар* группасини ташкил қилади.

Углерод атомлари ўзаро ковалент боғланиб углерод — углерод занжирини ҳосил қилиш хоссасига эга. Алканларнинг энг оддий вакили метандир:



Метан таркибидаги водород атомининг бири —CH<sub>3</sub> метил радикалига алмашса, яъни молекула бир гомологик фарқ — CH<sub>2</sub>— га ошса, тўйинган углеводородларнинг янги гомологик аъзоси — этан ҳосил бўлади; худди шунингдек пропан, бутан, пентан ва ҳ.к. алканлар гомологик қатори пайдо бўлади:

CH<sub>4</sub> метан

CH<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub> этан

CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> пропан

CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> бутан

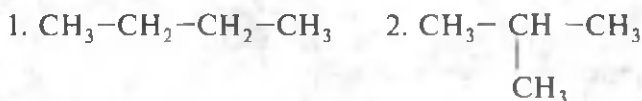
CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> пентан ва ҳ.к.

Гомологик қатордаги углеводородларнинг ҳаммаси  $C_nH_{2n+2}$  умумий формуласига эга ( $n$  — молекуладаги углеродлар сони).

Шунинг учун ҳам барча тўйинган углеводородларни кўпинча *метан* қатори углеводородлари деб ҳам атайдилар.

Маълумки, кимёвий хоссалари ўхшаш, аммо бир-биридан ўзаро  $-CH_2-$  гурпулага фарқланадиган углеводородлар қатори *гомологик қатор* дейилади. Айрим аъзоларини эса *гомологлар* деб аталади.

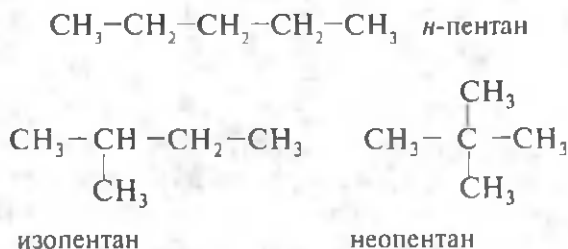
**Изомерия.** Алканларнинг тўртинчи аъзоси бутан учун икки хил тузилиш формуласи тўғри келади, яъни уларнинг сифат (углерод + водород) ва миқдор ( $C_4H_{10}$ ) таркиби бир хил, бинобарин, молекула массаси ҳам бир хил, аммо тузилиш формуласи ҳар хил:



Бу ҳол *изомерия ҳодисаси* деб аталади. Демак, сифат ва миқдор таркиби бир хил, аммо тузилиши ҳар хил, физик ва кимёвий хоссалари бир-биридан фарқланадиган органик бирикмалар *изомерлар* деб аталади.

Алканларда изомерия ҳодисаси  $C_4H_{10}$  таркибга эга углеводороддан бошланади. Унинг иккита изомери бор: нормал бутан, изобутан.

$C_5H_{12}$  таркибга эга бўлган углеводороднинг учта изомери бор:



Модданинг тузилиш формуласи атомларнинг фазода ёки текисликдаги ҳақиқий ҳолатини эмас, балки кимёвий боғланиш тартибини акс эттиради. Маълумки, моддаларнинг хоссаларини уларнинг молекуласи таркиби ва тузилиш формуласи белгилайди. Демак, ҳар қайси изомер ўзининг муайян физик ва кимёвий хоссаларига эга, молекула массаси ортиши билан изомерлар сони ҳам ортиб боради. Масалан,  $C_6H_{14}$  —



гександа 5 та,  $C_7H_{16}$  — гептанда 9 та,  $C_{13}H_{28}$  таркибли углеводородда 802 та,  $C_{14}H_{30}$  да 1858 та изомер бўлиши мумкин.

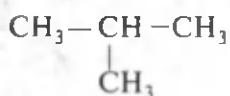
## 1- §. Алканларнинг номланиши ва изомерияси

Алканлар ва уларнинг барча изомерларига „ан“ қўшимча билан тугайдиган ном берилган. Аслини олганда, органик бирикмаларнинг уч хил номланиши мавжуд.

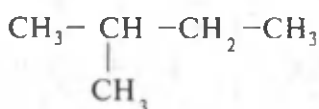
**Тарихий (эмпирик ёки тривиал) номланиш.** У органик моддаларнинг биринчи бор нимадан олингани, қардан олингани, ранги, ташқи кўринишини ёки бирон ғайритабиий хоссаларини эътиборга олиб тасодифан берилган номлардир. Алканларнинг дастлабки тўрт аъзоси номи тасодифан танланган: метан, этан, пропан ва бутан.

Кейинги гомологлар номи ўзагида грек сонларининг номи бор:  $C_5H_{12}$ — пентан („пента“— беш), гексан, гептан, октан, нонан, декан ва ҳ.к.  $C_9H_{20}$ —нонан номи ўзаги лотинча,  $C_{11}H_{24}$ —ундекан ўзаги лотинча ва грекча сонлар номидан олинган.

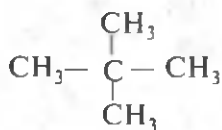
Нормал тузилишга эга бўлган углеводородлар молекуласи тармоқланмаган бўлади. Молекуласи тармоқланган барча углеводородлар *изотузилишдаги бирикмалар* дейилади. Масалан, бутан ва пентаннинг тармоқланган изомерлари ва тарихий мавжуд номлари қуйидагича:



изобутан



изопентан



неопентан

**Рационал номланиш.** Бунга, асосан, барча тўйинган углеводородлар метаннинг ҳосиласи, яъни метаннинг бир ёки бир неча водороди радикалларга алмашинишдан ҳосил бўлган углеводородлар деб қаралади. Радикаллар номи углеводородлар номидаги „ан“ қўшимчасини „ил“ га алмаштириб ҳосил қилинади:



$C_3H_8$  пропан

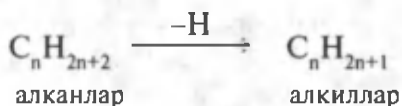
$C_4H_{10}$  бутан

$-C_3H_7$  пропил

$-C_4H_9$  бутил

$-C_5H_{11}$  таркибли радикал пентил номи билан бирга *амил* деб ҳам аталади.

Алканлар номи „ан“ билан тугагани учун ҳамма бир валентли тўйинган радикалларнинг умумий номи *алкиллар* бўлади.



$C_n H_{2n+1}$  радикали одатда R билан белгиланади.

Радикалдаги углерод атоми бошқа яна битта углеводород радикали билан боғланган бўлса, яъни  $R-CH_2-$  *бирламчи*, иккита радикал билан бўлса  $(R)_2CH-$  *иккиламчи* (радикаллар бир хил ёки ҳар хил бўлиши мумкин  $R'-CH-R''$ ), учта радикал билан—*учламчи* бўлади.

Пропандан иккита радикал ҳосил қилиш мумкин:

$CH_3-CH_2-CH_3$  — пропан

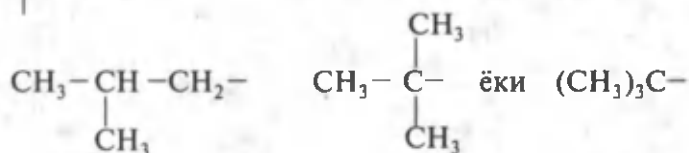
$CH_3-CH_2-CH_2-$  — бирламчи (нормал) пропил

$CH_3-\underset{|}{CH}-CH_3$  — иккиламчи (изопропил) радикали

$C_4H_{10}$  — бутандан қуйидаги радикалларни ҳосил қилиш мумкин:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$  бирламчи (нормал) бутил

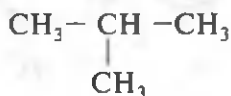
$CH_3-\underset{|}{CH}-CH_2-CH_3$  иккиламчи бутил (изобутил)



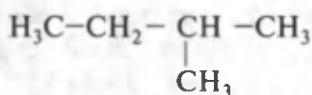
бирламчи изобутил

учламчи бутил

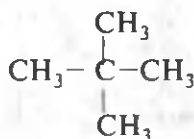
Шунга кўра, изобутан ва изопентаннинг **рационал** номла-нишга асосан номлари:



триметилметан

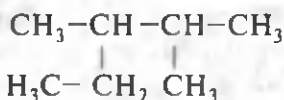


диметилэтилметан

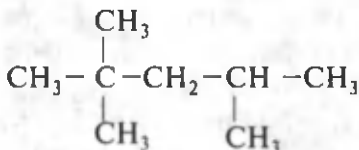


тетраметилметан

Қуйидаги тузилишга эга бўлган тўйинган углеводородларнинг рационал номлари:



метилэтилизопропилметан



триметил бирламчи изобутилметан

„Рационал“ сўзи латинча бўлиб, „ratio“—идрок демакдир.

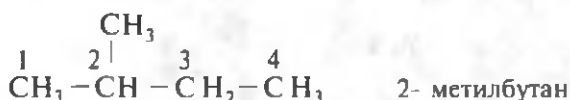
Рационал номланиш таркиби ва тузилиши унча мураккаб бўлмаган углеводородларни номлашда қўл келади. Мураккаб тузилишга эга бўлган углеводородларни рационал номлаш қийин. Бунда у чалкашликларга сабаб бўлади, яъни баъзан бир хил молда турлича номга эга бўлиб қолади.

Шунинг учун органик бирикмалар номларини ягона илмий систематик номенклатурага солиш ниятида 1889 йил Женева шаҳрида ўтказилган жаҳон кимёгарлари Халқаро кенгашида „Женевача номлаш“ қабул қилинди ва 1957 йилдан бошлаб кимёгарларнинг халқаро қурултойларида Женевача номланишга вақт-вақти билан маълум ўзгаришлар киритилиб турилди. Ҳозирги кунда бу номланиш „Расмий номенклатура“ номи билан машҳур. Баъзи адабиётларда уни „систематик“, „халқаро“ номланиш деб ҳам атайдилар.

**Расмий номланиш.** Молекуласи тармоқланмаган, яъни нормал тузилишдаги углерод занжирига эга бўлган барча тўйинган углеводородлар  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  расмий номланишда одатдагича грек сонларининг номи ўзагига „ан“ қўшимчаси қўшиб номланади.

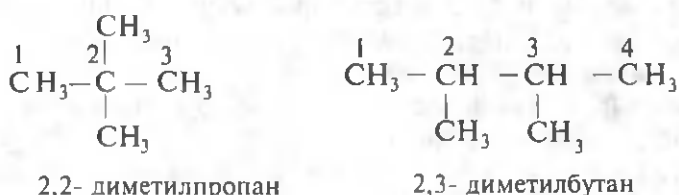
Расмий номланиш тамойилига асосан барча изобирикмаларни нормал тузилишдаги углеводородлар ҳосиласи, яъни нормал углеводородлар таркибидаги бир ёки бир неча водород атомлари радикалларга алмашган деб қаралади ва молекула тузилиш формуласидан нормал тузилишдаги энг узун угле-

род занжири танланади ва рақамланади. Рақамлаш ўринбосар яқин турган занжир учидан бошланади. Номланганда аввало ўринбосарлар тутган углерод рақами, кейин ўринбосар номи ва охирида *n*- тузилишдаги узун занжир номи аталади. Масалан, қуйидаги изопентаннинг расмий номи:

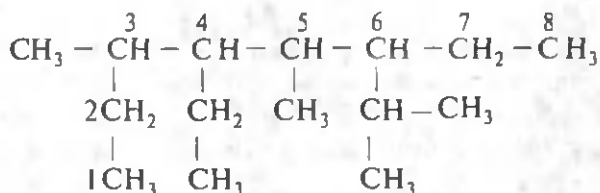


Изопентан узун занжирида тўртта углерод бўлгани учун *n*-бутаннинг ҳосиласи деб қаралади, рақамлаш чап томондан бошланади, чунки метил радикали тутган углерод чап томондан занжир учига яқин. Демак, унинг номи 2-метилбутан.

Агар *n*-занжирда бир хил радикаллар бир нечта бўлса, бундай изобирикмаларни номлашдан олдин ўринбосарлар қайси углеродларда эканини кўрсатувчи сонлар бир-биридан вергул билан ажратилади, сонлар ва ном орасига чизиқча қўйилади:



Нормал занжирда турли хил радикаллар бўлса, бундай изоалканни номлаш оддий радикалдан мураккабига қараб давом этади:

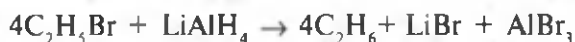


3,5-диметил-4-этил-6-изопропилоктан

Агар тармоқланган алкан таркибида бир хил узунликдаги иккита углерод занжири бўлса, одатда рақамлаш ўринбосарлари кўп бўлган занжир бўйлаб амалга оширилади:



Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари литийалюминийгидрид таъсирида ҳам осон қайтарилади:



1.3. *Спиртлар, альдегидлар, кетонлар, кислоталар ва аминларни қайтариш.*

Водород йодид қиздирилганда парчаланишидан атомар водород ҳосил бўлади ва у бошқа бирикмаларни ҳам қайтаради:



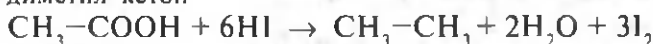
этил спирт



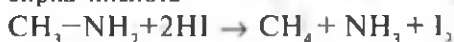
сирка альдегид



диметил кетон



сирка кислота

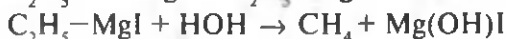


метил амин

1.4. *Металлорганик бирикмаларни гидролизлаш:*

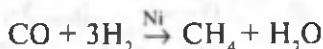


Шунингдек, галогеналкилларга магний метали таъсиридан магнийорганик бирикма — Гриньяр реактиви  $R-Mg-X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) ҳосил бўлади. У сув таъсирида гидролизланиб алканларга айланади:



1.5. *Углерод (II) оксидни гидрогенлаш.*

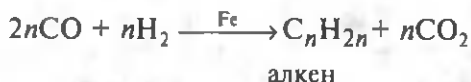
Углерод (II) оксиднинг водород билан аралашмаси никель катализатори иштирокида 250—300°C га қадар қиздирилса метан ҳосил бўлади:



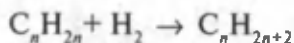
Бу реакциядан юқори алканларни синтез қилишда углерод (II) оксид юқори температурада кобальт ёки темир катализаторлари иштирокида водород билан қайтарилади. Бу синтетик бензин— „синтин“ олиш усулидир:



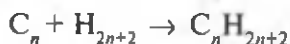
алкан



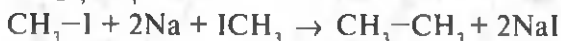
Ҳосил бўлган алкенлар кейинчалик гидрогенланади:



Шу каби углероднинг водород билан бевосита бирикишидан ҳам парафинлар ҳосил бўлади:

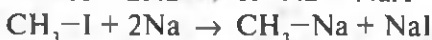


II.1. Галогеналкиллarga натрий метали таъсиридан алканлар олиши — Вюрц реакцияси:

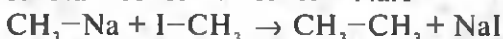


Реакция механизми қуйидагича:

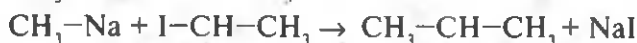
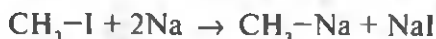
биринчи босқичда металлорганик бирикма ҳосил бўлади.



Металлорганик бирикма яна галогеналкил билан таъсирлашиб, алканга айланади:



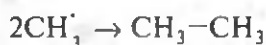
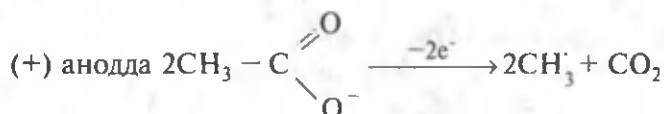
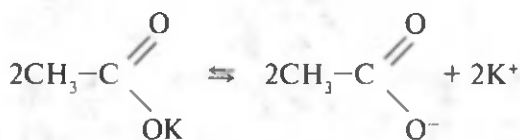
Вюрц реакциясининг аҳамияти углеводородларни синтез қилиш билан тугамайди, балки углеводородларнинг тузилиш формуласини аниқлашда ҳам катта аҳамиятга эга. Галогеналкиллари радикаллари танлаш орқали исталган тузилишдаги алканни Вюрц реакцияси ёрдамида синтез қилиш мумкин. Масалан, изобутан синтез қилишда метил ва изопропил йодидлар аралашмасига натрий таъсир эттириш керак:



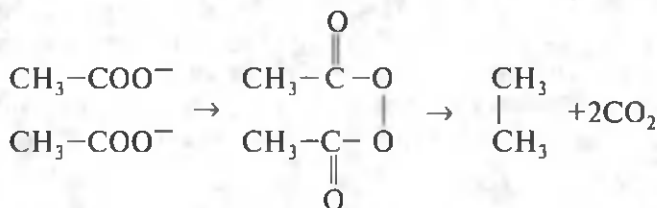
Реакциянинг иккинчи босқичида метил йодид ёки изопропил йодид ўзининг натрийли ҳосиласи билан реакцияга киришиб этан ва 2,3-диметилбутан ҳосил қилиши ҳам мумкин.

II.2. Бир асосли органик кислоталар тузларини электролиз қилиш — Кольбе реакцияси.

Эритмадаги бир асосли органик кислоталар тузларининг электролизи жараёнида металл ионлари катодга бориб эркин металлгача қайтарилади. Аммо натрий ва калий металлари актив бўлгани учун одатдаги шароитда сув билан ишқор ҳосил қилади. Кислота қолдиғи—аниони эса ўз зарядини йўқотиб  $\text{CO}_2$  ва R радикалига парчаланadi. Икки радикал ўзаро бирикиб алкан ҳосил қилади:

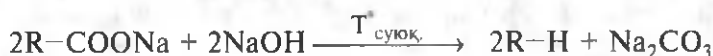


Органик моддалар таркибидан  $\text{CO}_2$  нинг ажралиши билан борадиган барча реакцияларни *декарбоксиллаш* реакциялари деб аталади. Кольбе реакцияси натижасида анодда пероксидлар ҳосил бўлишини ҳисобга олсак, реакция тенгламасини қуйидагича ифодалаш ҳам мумкин:



### III.1. Карбон кислоталар тузларини декарбоксиллаш.

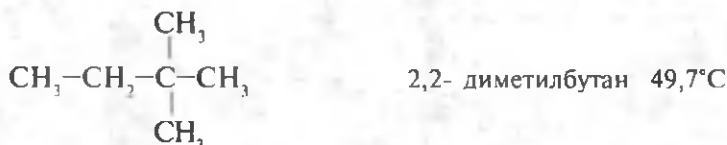
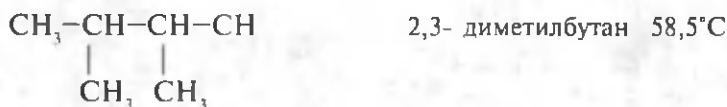
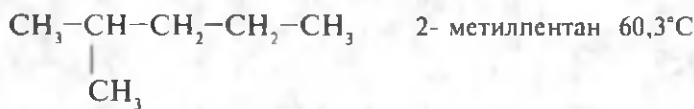
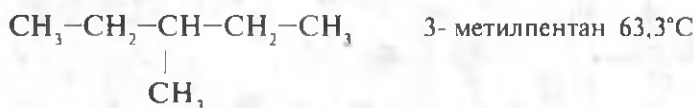
Карбон кислоталар тузларини қуруқ гидроксидлар билан уларнинг суюқланиш температурасида декарбоксиллаш реакциясини ўтказиб ҳам алканлар олса бўлади:





**Физик хоссалари.** Алканлар гомологик қаторидаги дастлабки тўрт аъзо одатдаги шароитда газ, таркибида углеродлар сони  $C_5-C_{15}$  бўлганлари — суюқлик,  $C_{16}$  ва ундан ортиқ углерод атомига эга алкан молекулалари — қаттиқ молекулалардир. Алканлар молекуляр массаси ортиб бориши билан уларнинг қайнаш, суюқланиш температураси ва зичлиги ортиб боради. Изоалканларнинг қайнаш температураси нормал тузилишдаги углеводородларникидан паст.

Молекула қанча сертармоқ бўлса, қайнаш температураси шунча пасаяди. Масалан, гексан ( $C_6H_{14}$ ) нинг бешта изомери нинг қайнаш температураси қуйидагича:



Алканлар гомологик қаторидаги нормал углеводородларнинг суюқланиш температураси ортишига қараб, уларни икки гурпуга бўлиш мумкин: тоқ ва жуфт сонли углерод тугган углеводородлар.

Тоқ сонлилар қаторида жойлашган алканлар жуфт қатордагиларга қараганда суюқланиш температурасининг ортиши камроқ бўлади.

Газ ва қаттиқ ҳолатдаги алкан ҳидсиз, суюқ, учувчан, қуйи гомологларда ўзига хос бензин ва керосин ҳиди бўлади. I- жадвалда алканларнинг баъзи физик хоссалари келтирилган:

## Баъзи алканларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқ. температура- си, °С	Қайнаш температура- си, °С	Зичлиги, $d_{20}^4$	Нур синдириш кўрсаткичи	Агрегат ҳолати
Метан	$\text{CH}_4$	-182,5	-161,6	0,416*	—	газ
Этан	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	-183,3	-88,6	0,546**	—	газ
Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-187,7	-42,1	0,503*	1,3378	газ
n- Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-138,4	-0,5	0,584***	1,3326	газ
n- Пентан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-129,7	36,1	0,626	1,3575	уюқ
n- Гексан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-94,3	68,7	0,6260	1,3740	—
n- Гептан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-90,5	98,5	0,684	1,3838	уюқ
n- Октан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-56,8	125,7	0,7032	1,3974	уюқ
n- Нонан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	-53,7	150,8	0,718	1,4056	уюқ
n- Декан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	-29,7	174,0	0,730	1,4120	уюқ
n- Ундекан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	-25,6	195,8	0,740	1,4192	уюқ
n- Пентидекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	+10,0	205(15мм)	0,765	1,4313	мойсимон
n- Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	+36,4	—	0,777****	—	қаттиқ
n- Гектан	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	+115,2	—	0,901****	—	қаттиқ

\*— қайнаш температурасида, \*\*—100°С да,

\*\*\*—0°Сда, \*\*\*\*— суюқланиш температурасида.

### 3- §. Кимёвий хоссалари

Алканлар одатдаги шароитда кимёвий реакцияларга киришмайди. Шунинг учун ҳам уларга *парафинлар* деган ном берилган (лотинча: *parum offinis* — мойиллиги йўқ). Масалан, парафинларга одатдаги шароитда концентрланган ишқор, концентрланган сульфат кислота ва оксидловчилар ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) деярли таъсир этмайди.

Парафинларнинг реакцияга фаолсизлигига сабаб ковалент С—С ва С—Н боғлар деярли кутбланмаган, *гетеролитик* ажралишга мойил эмас. С—С ва С—Н боғлар ҳосил бўлиш энергияси катта қийматга эга, яъни 350 ва 415 кЖ/моль. Шу сабабли бу боғларнинг *гомолитик* ажралиши ҳам нисбатан қийин.

Шундай бўлса ҳам, парафинлар унча юқори бўлмаган температурада молекуласи таркибидаги водородини турли атомларга гомолитик алмашади. Бу *металеиңсия* ҳодисаси деб аталади.

#### 1. Галогенлар таъсири.

Алканлар фтор билан жуда фаол реакцияга киришади, хлор билан ёруғ нур таъсирида, одатдаги температурада, бром билан ёруғлик ва иситиш таъсирида реакцияга киришади. Молекуладаги водородлар бирин-кетин галогенга алмашинади:



Метаннинг хлорлаш реакциясини маълум бир модда ҳосил бўлиши билан тўхтатиб бўлмайди. Одатда, моддалар аралашмаси ҳосил бўлади.

Парафинларнинг галогенланиш реакциясини Н.Н. Семёнов мукамал текширган. Реакция радикал занжирли механизм бўйича боради:



Парафинлар, жумладан, метан фтор билан шиддатли реакцияга киришади, кўпинча реакция портлаш билан тугайди.

Реакция экзотермик бўлиб, 435 кЖ/моль иссиқлик ажралади. Бу энергия C—H боғини узиш учун керак бўлган энергиядан 22 кЖ/моль кўп. Шунинг учун метанни фторлаш реакцияси суюқ муҳитда (эритувчида) олиб борилади. Алканлар билан йод реакцияси қайтар, жуда қийин амалга ошади:

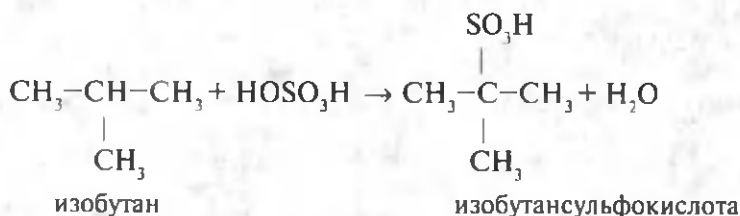


Реакция охирига қадар бориши учун ҳосил бўлаётган водород йодидни реакция муҳитидан чиқариб туриш керак. Масалан, муҳитга симоб (II) оксид қўшиш мумкин:

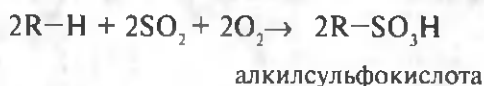
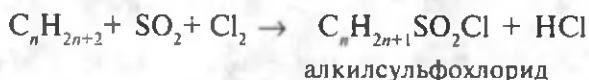


## 2. Сульфат кислота таъсири (сульфолаш реакцияси).

Парафинлар, айниқса, таркибида учламчи углероди бўлган изоалканлар тутувчи сульфат кислота иштирокида қиздирилса, сульфолаш реакцияси содир бўлади:



Саноатда сульфолаш реакцияси сульфоҳлорлаш ва сульфо-оксидлаш реакцияси ёрдамида амалга оширилади:

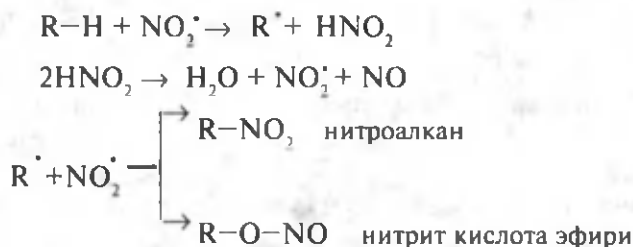


Бу реакциялар ёруғлик ёки катализаторлар иштирокида олиб борилади.

Алкилсульфокислоталарнинг аҳамияти шундаки, улар бошқа функционал группаларга (—Cl, —OH, —CN ва ҳ.к.) осон алмашинади. Шу сабабли сульфоқислоталардан кўпгина органик синтезлар олиб боришда оралиқ маҳсулот сифатида фойдаланилади.

Шунингдек, алкиларилсульфокислоталарнинг ишқорий ме-



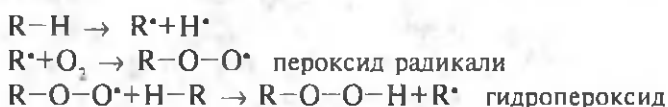


#### 4. Кислород ва оксидловчилар таъсири.

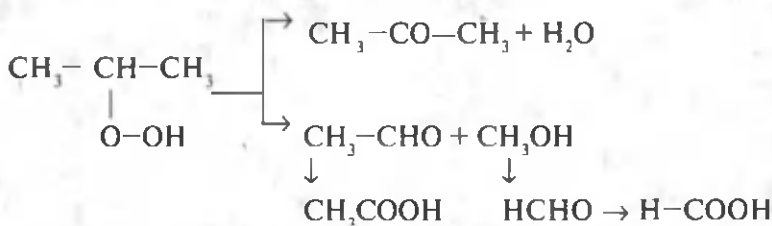
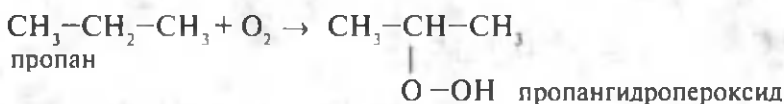
Алканларга одатдаги шароитда кислород ва кучли оксидловчилар ( $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $HNO_3$  ва б.) деярли таъсир этмайди. Парафинлар юқори температурада ( $100 - 160^{\circ}C$ ) оксидланади ва реакция охиригача борганда тўйинган карбон кислоталар ҳосил бўлади. Одатда қуйи молекулали алканлар юқори молекулали парафинларга қараганда қийин оксидланади.

Алканлар оксидланганда улар молекуласидаги  $-C-C-$  боғи узилади ва молекула таркибида углеводородга қараганда углерод атомларининг сони кам бўлган органик кислоталар ҳосил бўлади. Демак, парафинларнинг оксидланиши парчаланиш реакциясидир.

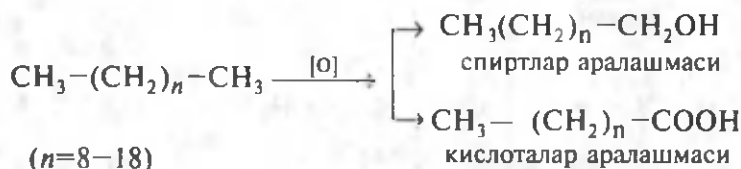
Алканлар оксидланганда, аввало, органик гидропероксидлар ҳосил бўлади. Уларнинг юқори температурада парчаланишидан эркин радикаллар пайдо бўлади:



Масалан, пропаннинг оксидланиши қуйидагича боради.



Демак, алканларни оксидлаб, саноат миқёсида спирт, альдегид, кетон ва кислоталар олинади:

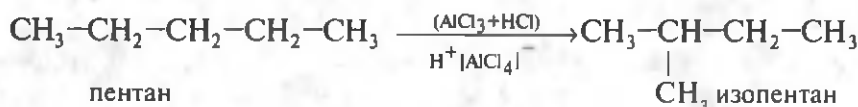


### 5. Юқори температура таъсири.

Алканлар ҳавосиз муҳитда ~ 300—400°С атрофида нисбатан барқарор бўлиб, ундан юқори температурада парчаланadi. Метан бошқа алканларга қараганда қиздиришга барқарор. У фақат 800°С дан бошлаб сезиларли парчаланadi. Метан парчаланганда ацетилен, этилен, водород ҳосил бўлади.

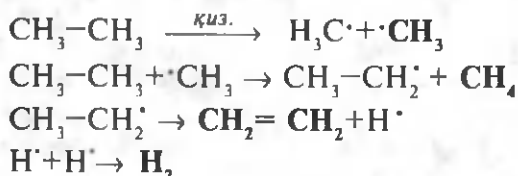
Алканларнинг юқори температурада парчланиши *крекинг* деб аталади (*крекинг*—инглизча *парчланиш* дегани). Крекинг жараёни 450—550°С да олиб борилади. Техникада юқори температурали крекингни (550—650°С ва ундан юқори) *пиролиз* дейилади.

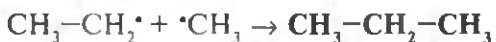
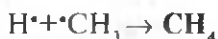
Крекинг жараёнининг бориши, крекингга учраётган алкан табиати, ҳосил бўлаётган моддалар таркиби, температура, босим ва вақтга боғлиқ бўлади. Молекула массаси қанча катта бўлса, алканлар шунча тез парчаланadi. Молекуласи қанча тармоқланган бўлса, унинг парчланиши учун шунча паст температура керак бўлади. Парчланишга ҳар хил катализаторлар турлича таъсир кўрсатади, масалан, алюминий хлорид иштирокида изомерланиш:



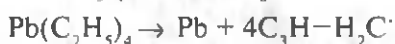
платина иштирокида эса ароматик углеводородлар ҳосил бўлади.

Крекингнинг саноатда аҳамияти катта, чунки парчланишдан ҳосил бўлган моддалар кимё саноати учун хом ашёдир. Шу сабабли крекинглашдан техникада кенг фойдаланилади. Бу жараёнинг механизми мураккаб. Реакциянинг дастлабки маҳсулоти — эркин радикаллар. Улар ўзаро ва бошқа молекулалар билан таъсирлашади. Масалан, этан крекингга учратилса, қуйидаги моддалар ҳосил бўлиши мумкин:





Радикаллар ҳақидаги тушунчани кимёга биринчи марта 1785 йилда Лавуазье киритган. Эркин радикаллар ҳосил қилиш устида олиб борилган илмий изланишлар кўпинча муваффақиятсиз чиқди. Эркин радикаллар пайдо бўлишини аниқ кўрсатувчи дастлабки далил 1929 йилда Ф. Панет томонидан тетраметил, тетраэтил қўрғошинни газ фазада парчалаш орқали ҳосил қилинди. Бунда металл-углерод орасидаги кучсиз боғ узилади:



Тажириба натижасида метил радикали 0,006 сек давомида мавжуд бўлиши исботланди. Шу нарса қатъий аниқланганки, иссиқлик, фотохимёвий ва электронлар кўчиши билан содир бўладиган парчаланиш реакцияларидан радикаллар пайдо бўлади.

#### 4- §. Алканларнинг табиатда учраши.

##### Нефть ва уни қайта ишлаш

Тўйинган углеводородлар табиатда газ, суюқ ва қаттиқ ҳолатда кенг тарқалган. Масалан, табиий газлар, нефть ва тоғ муми—*озокерит*.

**Табиий газлар**, асосан, метан(85—95%) ва унинг гомологлари этан, пропан, бутан ва қисман пентандан иборат. Одатда, табиий газлар босим остида бир жойдан иккинчи жойга юборилаётганда уни қуйи( $\text{C}_3-\text{C}_7$ ) гомологлардан ажратилади. Акс ҳолда улар суюқланиб, газ қувурларда тўпланиб қолиши мумкин. Табиий газлар таркибида азот, карбонат ангидрид, гелий (15% гача) ва водород сульфид газлари ҳам бўлади. Табиий газларнинг кўп қисми эркин ҳолда газ конларида, анча қисми нефть билан биргаликда, қисман унда эриган ҳолда бўлади. Табиий газлар арзон ёнилғи бўлиши билан бирга, хўжалик эҳтиёжлари учун турли хил маҳсулотлар олишда муҳим хом ашёдир.

**Нефть** — қора-қўнғир тусли, ўзига хос ҳидли, мойсимон суюқлик бўлиб, табиатда кенг тарқалган. Зичлиги 0,73—0,93 г/см<sup>3</sup>. Нефть газ, суюқ ва қаттиқ углеводородлар: очиқ занжирли (алканлар), алициклик (нафтенлар) ва ароматик бирикмалардан иборат мураккаб аралашмадир. Беш ва олти аъзоли циклоалканлар нефть таркибида кўп бўлгани учун Марковников уларни нафтенлар деб аташни таклиф қилган.



Нефть таркибида ўртача 82,2—87,7% углерод ва 11,8—14,1% водород бўлади. Унинг таркибида углеводородлардан ташқари, нафтен, карбон кислоталар, олтингугуртли ва азотли бирикмалар ҳам бўлади. Нефтни иқтисодиётдаги аҳамияти ниҳоятда катта, чунки ундан турли хил маҳсулотлар (синтетик каучук, кимёвий тола, пластмасса ва ш.ў.), ичдан ёнар двигател(юргиз-гич)лар учун суюқ ёқилғи ва машиналарга сурков мойлари олинади.

Кимё саноатининг 50 фоиздан ортиқ маҳсулотлари нефтдан олинади. Нефть таркибидаги углеводородларни ажратиб олиш учун у турли усуллар билан қайта ишланади. Нефтни қайта ишлашнинг асосий усули **фракцион ҳайдашдир**.

Нефтдаги углеводородларнинг молекула массаси 16 дан (метан) ~1800 гача бўлиши мумкин. Шу сабабли нефть ҳайдалганда аввал учувчан енгил фракциялар ажралганидан унинг қайнаш температураси тўхтовсиз ортиб боради. Газ ҳолатидаги углеводородлар одатдаги температурада суюқ углеводородларда эриган бўлади ва қисман „нефть гази“ ҳолатида ажралиб чиқади. Нефть таркибидаги молекула массаси юқори бўлган углеводородларни тоза ҳолда ажратиб олиш қийиндир, чунки уларнинг изомерлари кўп, хоссалари бири-бирига яқин. Газ хроматография усулининг кашф этилиши мураккаб нефть фракциялари анализини бирмунча содда-лаштирди. Аммо нефтдан қайнаш температураси ~250°C гача бўлган 100 дан ортиқ тоза углеводородлар ажратиб олинган. Одатда нефть қуйидаги фракцияларга ажралади:

1. Қайнаш температураси 25—150°C да *газолин-бензин* фракцияси ( $C_5-C_{10}$ ). Бу фракциядан:

1.1 Қайнаш температураси 40—70°C, зичлиги 0,64—0,66 г/см<sup>3</sup> бўлган *енгил бензин* ёки петролей эфир олинади. Петролей эфир асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

1.2 Қайнаш температураси 70—120°C; зичлиги 0,70 г/см<sup>3</sup> бўлган *ўртача бензин* (ҳақиқий бензин).

1.3 Қайнаш температураси 120—140°C; зичлиги 0,73—0,77 г/см<sup>3</sup> бўлган *оғир бензин* ёки лигроин. Бу фракция аҳоли орасида „солярка“ номи билан машҳур, дизель моторлар учун ёқилғи.

2. Қайнаш температураси ~170—270°C бўлган *керосин* фракцияси ( $C_{10}-C_{15}$ ). Керосин махсус усуллар билан тозалангандан кейин реактив моторлар учун ёқилғи сифатида ишлатилади.

3. Қайнаш температураси ~220—360°C бўлган *соляр мойи* фракцияси ( $C_{12}-C_{20}$ ).

Нефтни фракцион ҳайдалганидан кейинги қолдиғи *мазут* дейилади. У нефтнинг 40—50 фоизини ташкил қилади. Мазут-

дан сурков мойлари (вазелин, салидол), парафин олинади. У, шунингдек, ёқилғи ва крекинглаш учун хом ашё сифатида ишлатилади. Мазут (қорамой) нинг турли фракциялари ҳайдалиб бўлгач, қолган қолдиқ *гудрон* деб аталади. Гудрон — асфальт тайёрлашда хом ашё сифатида ишлатилади. Тез сурьатлар билан ортиб бораётган ёқилғига бўлган талабни нефтни ҳайдаш усули билан ажратиб олинаётган бензин миқдори қондира олмай қолди, чунки бунда 10–20% бензин олинади, холос. Шу сабабли нефтни фракциялаш технологиясини ўзгартиришга, яъни бензин фракциясини юқори температурада қайнайдиغان нефть ҳисобига оширишга тўғри келади. Нефздан олиндиغان бензиннинг миқдори крекинг ва пиролиз жараёни ҳисобига оширилади. Бунинг натижасида нефть таркибидаги молекула массаси катта бўлган углеводородлар (масалан, керосин ёки мазут фракциясидаги) парчаланиб, қуйи молекулали углеводородлар (бензин фракцияси) ҳосил бўлади. Крекинг ва пиролиз жараёнида нефтдаги углеводородлар молекуласи парчаланishi билан бир қаторда, дегидрогенланиш, циклланиш, полимерланиш, изомерланиш каби реакциялар ҳам амалга ошади. Эндиликда *каталитик крекинглаш* усули ривожланмоқда. Катализаторлар сифатида алюминий хлорид, алюминий силикатлар кўп ишлатилади. Нефтни термик крекинглашга қараганда каталитик крекинглаш фойдалироқ, чунки бу усул билан олиндиغان бензинда октан сони катта бўлган изотузилишдаги углеводородлар миқдори кўп. Бензиндаги углеводородлар молекуласи тузилишига қараб, мотор ёқилғисининг сифати ўзгаради. Моторнинг детонацияга мойиллиги бензин таркибидаги *n*-гептан миқдорига пропорционалдир. Техникада бензиннинг сифати унинг таркибидаги 2,2,4-триметилпентан—*изооктан* миқдорига қараб аниқланади, яъни *изооктанда октан сони* 100, *n*-гептанда эса 0 деб олинган. Масалан, 76 маркали бензинда 76% *изооктан* ва 24% *n*-гептан бўлади. Бензин таркибида *изооктан* миқдори *n*-гептанга нисбатан қанча кўп бўлса, бензиннинг сифати шунча яхши бўлади (2-жадвал).

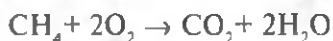
Нефтни бевосита ҳайдаш билан олинган бензинда октан сони 50–60 атрофида бўлади. Бундай бензин мотор ёқилғиси учун яроқсиздир. Нефздан ажратиб олинган бензин сифатини, яъни октан сонини ошириш учун у платина ёки оксидли катализаторлар иштирокида қиздирилади. Бунда бензин таркибидаги нормал углеводородлар изоалканларга айланади. Бензиннинг октан сонини ошириш учун, шунингдек, гидроформинг ва платформинг усуллари ҳам кенг қўлла-

Углеводородлар сони	Тузилиш формуласи	Октан сони
н - гексан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	26
2,2- диметилбутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	96
н - гептан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0
2,2,3,- триметилбутан (триптан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	104
н - октан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0
2,3- диметилгексан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	79
2,2,4- триметилпентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100

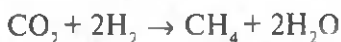
нилади. Гидроформингда оксидли катализаторлар билан юқори октанли бензин ва цетанли дизель ёқилғилари ишлаб чиқарилади. Нефть конлари кам бўлган мамлакатларда (масалан, Германияда) бензинни кўмирдан олиш усули ишлаб чиқилган. Бунинг учун кўмирнинг сурков мойидаги суспензиясидан темир катализаторида  $400^{\circ}\text{C}$  ва  $200\text{--}300$  атм босимда водород ўтказилади. Кўмир гидрогенланиб углеводородлар аралашмаси—*синтетик бензин*—*синтин* ҳосил бўлади. Синтин таркибидаги углеводородларнинг кўп қисми нормал углеводородлардан иборат бўлгани учун октан сони паст бўлади. Синтетик бензинни ёқилғи сифатида ишлатишдан кўра, юқори молекулали парафинлар олишда ишлатган маъқул. Юқори молекулали парафинларнинг суюқланиш температураси баланд бўлади, шу сабабли улар электротехникада ишлатилади. Парафинларни оксидаб таркибида кислороди бор органик моддалар (спиртлар, альдегидлар, кетонлар, кислоталар) синтез қилинади.

### 5- §. Тўйинган углеводородларнинг айрим вакиллари

**Метан  $\text{CH}_4$**  — рангсиз, ҳидсиз газ. Сувда оз, спиртда бирмунча яхши эрийди. Ҳаво ва кислород билан аралашмаси ёқилганда кучли портлайди. Аммо алангаланиш температураси анча юқори. Метан оқиш-кўкимтир аланга чиқариб ёнади:

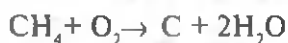


Табиий газлар ва нефть билан чиқадиған газларнинг асосий қисмини метан ташкил қилади. Метан *ботқоқ газ*и ҳам дейилади. Чунки ботқоқларда қолиб кетган ўсимликлар қолдиғи (целлюлоза) ҳавосиз жойда бактериялар таъсирида парчаланишидан узлуксиз метан ҳосил бўлади. Бу биокимёвий жараённи текшириш кутилмаган ихтиронинг очилишига олиб келган, яъни углерод (IV) оксид қайтарилганда метан ҳосил бўлиши мумкинлиги кўрсатилди:



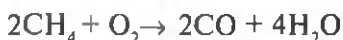
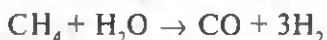
Ўсимлик ва ҳайвонлар қолдиқларининг ҳавосиз жойда биж-ғишидан метан ҳосил бўлиши усулидан фойдаланиб, йирик ша-ҳарларнинг канализация сувлари ва органик чиқиндилари зар-рарсизлантирилади. Олинадиған метаннинг анча қисми ёқилғи

сифатида ишлатилади. Метан *кон гази* деб ҳам аталади. Кўмир қазиб олинadиган конларда, кўмир таркибидаги моддаларнинг секин парчаланишидан метан ҳосил бўлади. Ёритувчи газ таркибининг анча қисмини ҳам метан ташкил қилади. Кўмир ёки нефтни пиролизлаб олинadиган ёритувчи газ таркибининг 50% ини водород, 34% ини метан, 8% ини углерод (II) оксид, 4% ини тўйинмаган углеводородлар, 4% ини азот ва 1% ини углерод (IV) оксид ташкил қилади. Ёғоч, торф ва кўмир қуруқ ҳайдалганда ҳам метан ҳосил бўлади. Метан саноатда ва рўзгорда қулай, арзон ҳамда кўп калорияли ( $35800 \text{ кЖ/м}^3$ ) ёқилги ва кимё саноатида қимматбаҳо хом ашёдир. Метандан, ацетилен, хлорли ҳосилалар ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) метил спирт, чумоли альдегид, нитрометан ва ҳоказолар олинади. Метан махсус қурилмада ҳаво етиштирмай ёқилса, ҳосил бўлган

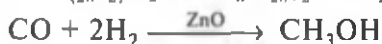
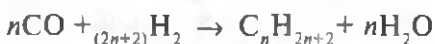


техник углерод (қора қурум) автошиналар ишлаб чиқаришда қимматбаҳо хом ашёдир.

Метан юқори температурада ( $700\text{--}850^\circ\text{C}$ ) никель катализаторлигида сув буғи билан конверсияга учратилса ёки  $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$  да кислород билан чала оксидланса, таркибида водород ҳам бор ис гази аралашмаси—*синтез гази* олинади:



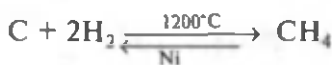
Синтез гази синтетик углеводородлар, синтетик метил спирт олишда ишлатилади:



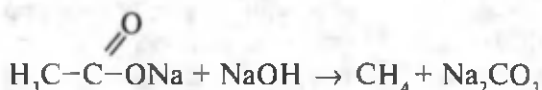
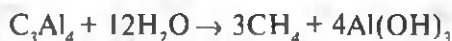
Метан конверсияси натижасида ҳосил бўладиган водород, аммиак синтез қилиш ёки ш.ў. соҳаларда ишлатилади. Метан дастлаб углерод сульфид билан водород сульфид аралашмасини мис устида қиздириб олинган (1856, Бертелло):



Метаннинг иқтисоддаги аҳамияти ниҳоятда катталигини назарда тутиб, олимлар уни сунъий йўл билан синтез қилиш мумкинлигини ҳам кашф этганлар (1897):



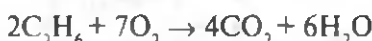
Лабораторияда метан алюминий карбидга сув таъсир эттириб ёки сирка кислотанинг натрийли тузини ўювчи ишқор билан аралашмасини суюқлангунча қиздириб олинади:



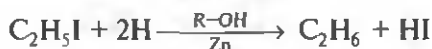
**Этан**  $\text{C}_2\text{H}_6$  — рангсиз, ҳидсиз газ. Сувда деярли эримади, спиртда нисбатан яхши эрийди. 1 ҳажм абсолют спиртда 1,5 ҳажм этан эрийди. 46 атм босимда  $4^\circ\text{C}$  да суюқланади. Қиздирилганда ( $575-650^\circ\text{C}$ ) водород ва этиленга парчланади:



Хира ёруғлик чиқариб ёнади:



Метан каби, ер қатламидан табиий газ ва нефть билан биргаликда чиқадиган йўлдош газлар таркибида учрайди. Шунингдек, кўмирни қуруқ ҳайдаш, нефть крекинги ёки пиролизда ажраладиган газлар таркибида ҳам бўлади. Лабораторияда этил йодиднинг спиртдаги эритмасига рух кукуни таъсир эттириб олинади:



Техникада этиленни каталитик гидрогенлаш орқали олинади:



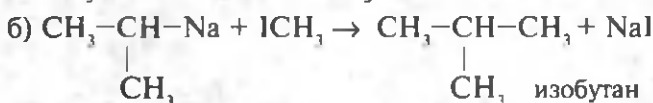
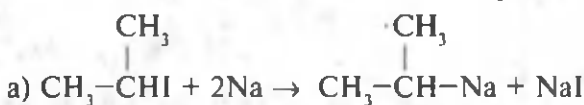
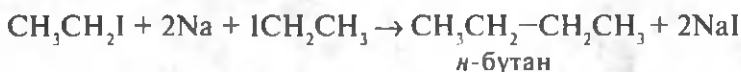
Табиий газлар таркибида этаннинг миқдори кўп бўлган ҳолларда ундан ёқилги сифатида фойдаланилади. Этан қисман совитгичларда, кўпгина кимёвий моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

**Пропан**  $\text{C}_3\text{H}_8$  — табиий газлар таркибида кўп миқдорда бўлади. Нефтни ҳайдаб бензин олиш жараёнида ажралиб чиқадиган газлар таркибида учрайди. Лабораторияда пропил (ёки изопропил) йодидни мисланган рух билан қайтариб олиш мумкин:

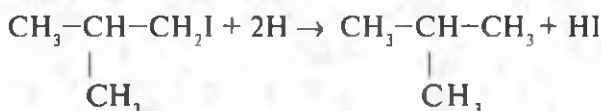


Пропан этанга қараганда ёруғроқ аланга бериб ёнади. Табиий газлар конденсатланганда ажраладиган пропаннинг бутан билан аралашмаси ёқилғи сифатида ишлатилади. Бу рўзгорда ёқилғи сифатида ишлатиладиган суюқ баллонлардаги газдир. Пропан турли нефть-кимёвий синтезлар учун хом ашё манбаи ҳисобланиб, паст температурали эритувчи сифатида ҳам кўп ишлатилади. Пропанни пиролизлаш, оксидлаш, хлорлаш, нитролаш катта амалий аҳамиятга эга. Уни каталитик дегидрогенлаб пропилен, ундан аллил хлорид, глицерин, изопропил спирт ва ҳоказолар олинади. Пропилендан эса полипропилен синтез қилинади. Нитропропандан аминлар олинади.

**Бутан**  $C_4H_{10}$  нинг иккита изомери мавжуд — нормал бутан ва изобутан. Иккаласи ҳам табиий газ ва нефть таркибида учрайди. Уларнинг тузилиши Вюрц реакцияси бўйича синтез қилиниб исботланган:



Изобутан, шунингдек, изобутил йодидни қайтариб ҳам олинади:



Нефтнинг бутан-бутилен фракцияси дегидрогенланса, бутадиен-1,3 (дивинил) олинади. Дивинил полимерланишидан синтетик каучук ҳосил бўлади.

**Пентан, гексан ва гептанлар.** Пентаннинг учта, гексаннинг бешта ва гептаннинг тўққизта изомери маълум. Гептан изомерларининг структура формулалари қуйидагича:

	Қайнаш температураси, °C
1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ n-гептан	98,3
2. $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$ 2-метилгексан	90,0

3.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3- метилгексан	91,8
4.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2- диметилпентан	78,9
5.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,3- диметилпентан	86,0
6.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3- диметилпентан	89,7
7.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,4- диметилпентан	80,8
8.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3- этилпентан	93,3
9.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,2,3- триметилбутан	80,9

**Октанлар** ичида техникада кўпроқ аҳамиятлиги 2,2,4-три-метилпентандир. У одатда *изооктан* деб аталади. Бу углеводород мотор ёқилғиларининг детонацияга қарши хоссаларини аниқ-лашда стандарт бўлиб хизмат қилади (*октан сони*). Шартли ра-вишда изооктанда октан сони 100 бўлиб, нефть саноати жуда кўп миқдорда изооктан ишлаб чиқаради. Бензин сифатини оши-ришда, масалан, авиацион бензинларга изооктан қўшилади.



**Юқори молекулали парафин углеводородлар** нефтнинг жуда қийин учувчан қисмини ташкил қилади. Савдодаги парафинлар таркибидан қуйидаги углеводородлар ажратиб олинган:  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{31}H_{64}$ ,  $C_{32}H_{66}$ ,  $C_{34}H_{70}$ ,  $C_{35}H_{72}$ .

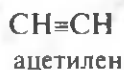
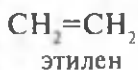
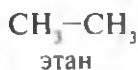


### Савол ва топшириқлар

1. Углеводородлар қайси белгиларига қараб синфларга ажратилади?
2. Парафинлардаги бирламчи, иккиламчи, учламчи, тўртламчи углеводородлар сақловчи бирикмаларга мисоллар келтиринг.
3. Гексаннынг барча изомерларини ёзиб, расмий ном билан номланг.
4. Алканларнинг олиниш усулларининг қайси турларини биласиз?
5. Вюрц реакциясининг содир бўлиш механизми нимадан иборат?
6. Нима учун ва қайси ҳолларда Вюрц реакцияси пайтида аралашма ҳолдаги углеводородлар ҳосил бўлади?
7. Декарбоксиллаш реакциясининг моҳияти нимадан иборат?
8. Молекула массасининг ортиб бориши билан парафинлар суюқланиш температураси орасида қандай боғланиш бор?
9. Парафинлардаги қайси углеводородга бириккан водород энг фаол ҳисобланади?
10. Қаттиқ ёқилғидан суюқ ёқилғи қандай усулда олинади?
11. Мотор ёқилғилари, уларнинг октан сони ҳақида нималарни биласиз?

### III.2. ТҶЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР. БИР ҚЎШБОҒЛИ ТҶЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКЕНЛАР, ОЛЕФИНЛАР)

Углеводород занжирида углеводород атомлари ўзаро оддий боғдан ташқари қўш ёки учбоғ орқали боғланган бўлса, улар *тўйинмаган углеводородлар* дейилади. Тўйинмаган углеводородлар молекуласи таркибида углеводород атомларининг сони тегишли тўйинган углеводород билан тенг бўлса ҳам водород атомларининг сони қўшбоғ ва учбоғ ҳисобига икки ёки тўрт водород атомига кам бўлади. Масалан:



Молекуласида бир қўшбоғ бўлган углеводородларнинг дастлабки вакили этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  бўлгани учун, уларнинг ҳам-

масини яна *этилен қатори углеводородлари* деб ҳам аталади. Қўшбоғ ҳосил бўлиши учун ҳар қайси углерод атоми ўзининг иккитадан валент электронларини ковалент боғ ҳосил қилиш учун сарфлайди. Яъни



Иккала боғнинг энергетик қиймати бир хил эмас. Одатдаги C—C  $\sigma$ - боғ энергияси  $E=350$  кЖ/моль,  $\pi$ - боғ C=C энергияси  $E=610$  кЖ/моль, яъни икки оддий боғ энергиясидан 90 кЖ/моль кам. Этилен углеводородларнинг гомологик қаторида ҳам унинг қўшни аъзоларидаги фарқ —CH<sub>2</sub>— га тенг.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> этилен, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> пропилен, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> бутилен,  
C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> амилен ва ҳоказо.  
Алкенларнинг умумий формуласи C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.

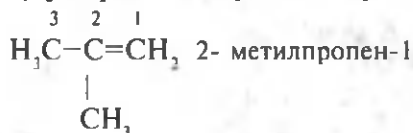
### 1- §. Изомерияси ва номланиши

Этилен қатори углеводородларда изомерия бутилендан бошланади. У уч ташкил этувчига эга: қўшбоғ ўрни, изотузилиш, фазовий жойлашув. Масалан, бутилен C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> да учта изомер бўлиши мумкин:

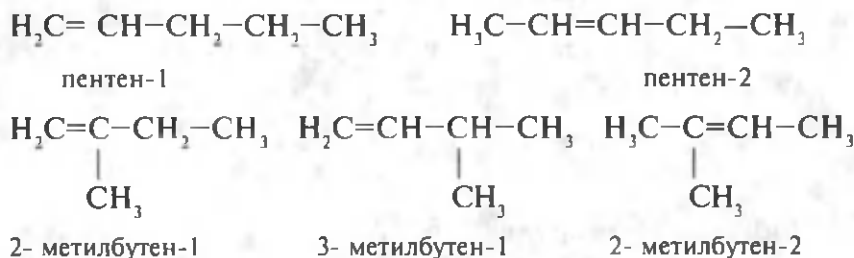
а) қўшбоғнинг занжирдаги ўрнига мувофиқ:



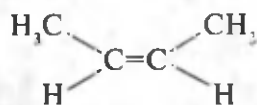
б) углерод занжирининг тармоқланиши ҳисобига:



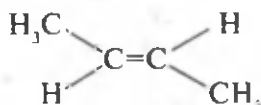
Углеводород молекуласида углерод атомларининг сони ортиши билан изомерлар сони ортиб бориши маълум. Масалан, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> пентенда (амилен) 5 та изомер бўлиши мумкин:



в) молекуладаги атом группаларининг фазода қандай жойлашганлигига қараб, изомериянинг бу турини *стереоизомерия* ёки *геометрик изомерия* дейилади:

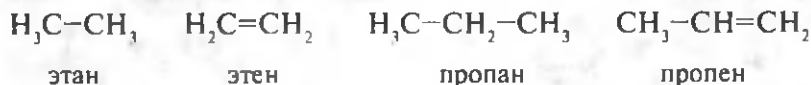


цис-изомер



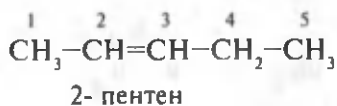
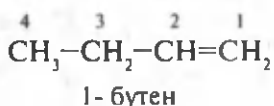
транс-изомер

Расмий (ИЮПАК) номенклатурага мувофиқ, нормал алкенларга тегишли тўйинган углеводородлар номидаги „ан“ қўшимчасини „ен“ га алмаштириб номланади.

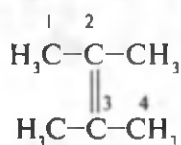
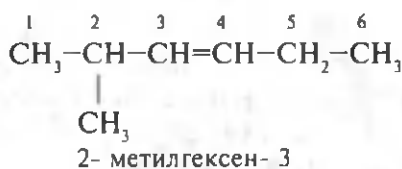
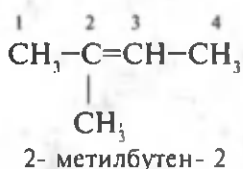


Алкенлар молекуласи тармоқланган ёки узун занжирли бўлса, уларни номлаш қуйидаги тартибда бўлади:

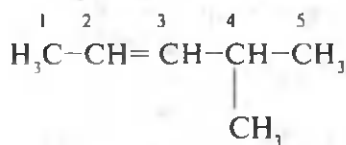
1. Молекуладаги қўшбоғли энг узун занжир танланади ва ундаги углеродлар рақамланади.
2. Рақамлаш занжирнинг қўшбоғга яқин учидан бошланади.
3. Ном олдига (ёки кейин) қўшбоғ турган углероддаги рақам қўйилади.



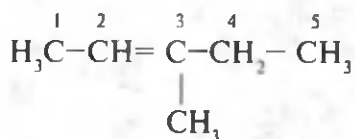
Занжир тармоқланган ва қўшбоғ занжирнинг ўртасида бўлса, рақамлаш ўринбосар яқин томонидан бошланади:



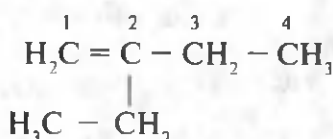
2,3- диметилбутен- 2



4- метилпентен- 2



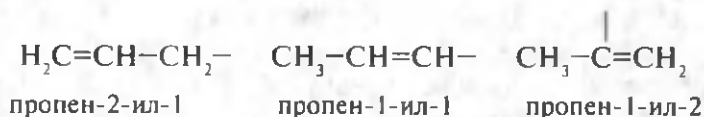
3- метилпентен- 2



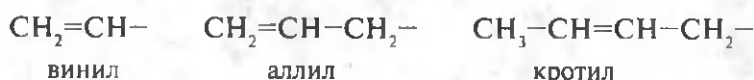
2- этилбутен- 1

Алкенларнинг олефинлар деб номланишига сабаб этиленга хлор бирикканда мойсимон модда, дихлорэтан ҳосил бўлади. Маҳсулот дастлаб, лотинча *gaz olefinat* дейилган, маъноси — *мой-симон газ*.

Алкенларнинг бир валентли қўшбоғли радикаларини систематик номенклатурага мувофиқ алкенлар номига „ил“ қўшимчаси қўшиб аталади:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  этенил. Зарур бўлганда радикал ва қўшбоғ тутган углерод атомлари рақамлар билан кўрсатилади:



Қўшбоғли бир валентли радикаллардан баъзилари тарихан мавжуд — эмпирик номига ҳам эга:

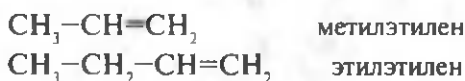


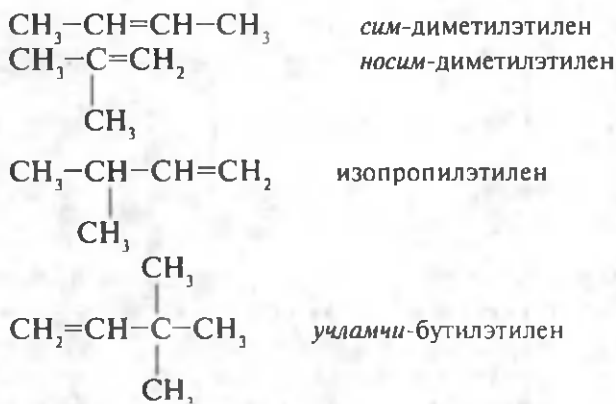
Рационал номенклатурага мувофиқ, алкенлар тўйинган углеводородлар номидаги „ан“ қўшимчаси ўрнига „илен“ қўшиб аталади:



Бу қоидадан  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  таркибли углеводород холироқ, чунки уни пентилен эмас, балки *амшлен* деб ҳам аталади.

Рационал номенклатурага асосан, этилен қаторидаги углеводородлар этиленнинг ҳосилалари, яъни этилендаги водород атомлари алкил радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар деб қаралади. Керак бўлса қўшбоғга нисбатан ўринбосарларнинг симметрик ёки носимметрик жойлашганлиги ҳам кўрсатилади:

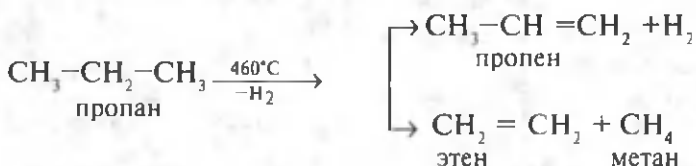
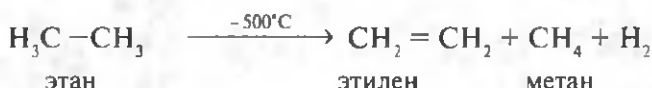




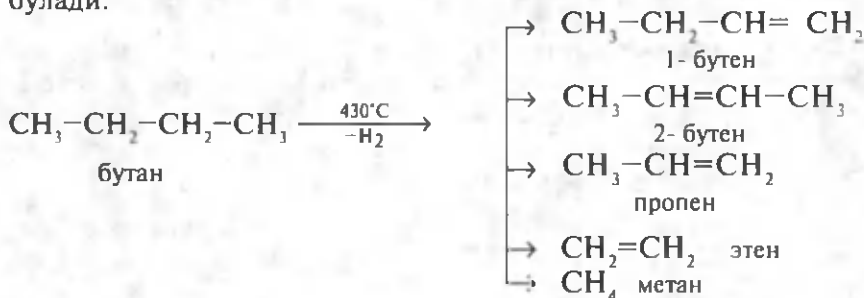
## 2- §. Олиниш усуллари

**1. Алканларни крекинглаш** алкенлар олинишининг асосий саноат усулидир. У реакциялар йўналиши, ҳосил бўладиган олефинлар нисбати, улар молекуласининг тузилиши, температура ва катализаторлар табиатига боғлиқ. Углеводород занжир, узайган сари крекинглаш температураси пасайиб боради.

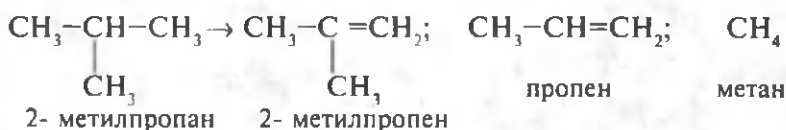
Масалан:



Бутан крекингланганда қуйидаги углеводородлар ҳосил бўлади:



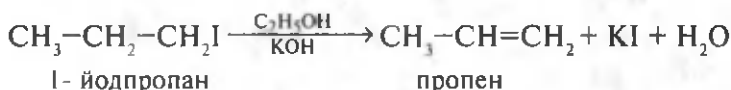
Крекинг пайтида *n*- бутан изомерланиб, 2- метилпропанга айланиши ҳам мумкин. Ундан 2- метилпропен, пропен ва метан ҳосил бўлади:



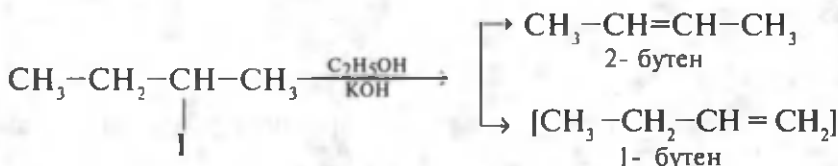
Крекинг жараёни катализатор таъсирида алканлар таркибидан водороднинг ажралиши билан боради. Шунинг учун бу ҳол *каталитик дегидрогенланиш* деб аталади.

Катализатор сифатида баъзи оғир металллар оксидлари ишлатилади. Саноатда юқори температурали (550–650°C) крекингни *пиролиз* дейилади. Крекинг ва пиролизга нефть таркибидаги газ ва суюқ углеводородлар учратилади. Бунда одатда алкенларнинг арашмаси ҳосил бўлади.

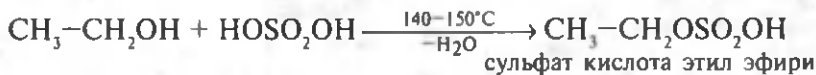
**2. Галогеналканларни дегидрогалогенлаш.** Моногалогеналкиллар таркибидан галогенводороднинг ажралиши асослар ёрдамида олиб борилади. Масалан, галогеналкиллар ўючи калийнинг спиртдаги эритмаси билан қиздирилса (ўючи натрий спиртда нисбатан ёмон эрийди), алкенлар ва қисман оддий эфирлар ҳосил бўлади:



2- йодбутан дегидрогалогенланганда кам гидрогенли углеводдан сув учун водород ажралиши натижасида асосан 2- бутен, қисман 1- бутен ҳосил бўлади:



**3. Спиртларнинг дегидратланиши.** Спиртлар таркибидан сув ажралиши суюқ фазада сув тортиб олувчи модда (масалан, конц. сульфат кислота) ёки газ фазада катализатор иштирокида қиздирилганда содир бўлади. Сульфат кислота иштирокида спиртлар дегидратланиши икки босқичда боради:





C=C боғ узунлиги (0,134 нм) C—C боғ узунлиги (0,154 нм)га нисбатан қисқа. Аммо C=C боғнинг энергияси (610 кЖ/моль) иккита оддий C—C боғлар энергияси қўшилмаси (750 кЖ/моль) кучидан паст. Бундан ташқари,  $\pi$ - ҳолатдаги электронлар осон қутбланади. Қўшбоғ учун бирикиш реакцияларининг хослиги шу билан тушунтирилади.

### 3- §. Физик ва кимёвий хоссалари

Одатдаги температурада алкенлар гомологик қаторининг дастлабки уч вакили—этилен, пропилен, бутилен—газ, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>—амилендан C<sub>18</sub>H<sub>36</sub> гача—суюқлик, C<sub>19</sub>C<sub>38</sub> дан бошлаб қаттиқ моддалардир. Занжирда углерод атомларининг сони ортган сайин алкенлар қайнаш температураси ва зичлиги ортиб боради. Молекуласи тармоқланмаган алкенларнинг қайнаш температураси, тармоқланган алкенларникига нисбатан юқори бўлади. Занжир қанча кўп тармоқланган бўлса, алкенлар қайнаш температураси шунча пасая боради (3- жадвал). Олефинлар сувда ёмон эрийди ва ҳавода тутаб ёнади.

Жадвалдан кўриниб турибдики, алкенлар қайнаш температураси тегишли алканларга яқин бўлиб, зичлиги эса катта. Алкенларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги, тегишли алканларга қараганда 170 кЖ/моль кам. Хусусан, этиленнинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги —60 кЖ/моль, яъни этилен эндотермик бирикмадир.

**Кимёвий хоссалари.** Алкенлар кимёвий реакцияларга мойил, чунки молекуласида қўшбоғ бор. Шунинг учун тўйинган углеводородларга қараганда реакцияларга тез киришади. Алкенлар учун аввало бирикиш ва полимерланиш реакциялари хос. Шунингдек, улар алмашиниш, оксидланиш, изомерланиш ва бошқа турдаги реакцияларга ҳам кириша олади.

**I. Бирикиш реакциялари.** Олефинлар молекуласидаги қўшбоғнинг (C=C) табиати бир хилмаслиги ҳақида айтиб ўтилган эди. Бирикиш реакциялари қўшбоғдаги  $\delta$ - боғга нисбатан кучсиз бўлган  $\pi$ -боғнинг узилиши ҳисобига ва ҳар қайси углерод атомига биттадан бир валентли атом ёки атомлар группаси бирикиши билан содир бўлади.

Бирикиш реакцияси углерод атомларига бирикадиган молекула табиати, эритувчининг қутбланганлиги, температурага қараб радикал ёки ионли механизм бўйича амалга ошади.

Радикал реакцияларга озод радикаллар ташаббускор бўлади. Ионли реакциялар *электрофиль* (электронга мойил — электрон қабул қилувчи) ёки *нуклеофиль* (ядрони севувчи — ўз электронини берувчи) реагентлар билан боради. Алкенлар ионли реакциялари  $\pi$ - боғнинг осон қутбланиши ва реакция олдидан

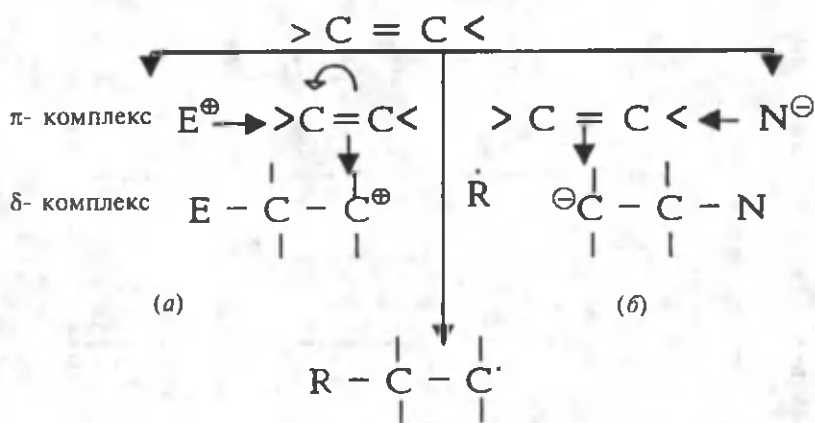


## Баъзи олефинларнинг физик-кимёвий доимийлари

Номи	Формуласи	Температура		Зичлик $d_4^{20}$
		Қайнаш, °C	Суюқланиш, °C	
Этен (этилен)	$H_2C=CH_2$	-103,9	-165,5	0,570*
Пропен (пропилен)	$CH_3CH=CH_2$	-47,7	-185,2	0,610*
Бутиленлар (4 та изомер)				
Бутен-1	$CH_3CH_2CH=CH_2$	-6,5	<-190	0,626*
Цис-бутен-2	$CH_3CH=CHCH_3$	+3,73	-139,3	0,630*
Транс-бутен-2	—	+0,96	-105,8	
2- метилпропен (изобутен)	$(CH_3)_2C=CH_2$	-6,6	-140,7	0,627*
Амиленлар (6 та изомер)				
Пентен-1	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	+30,1	-165,2	0,643
Цис-пентен-2	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	37	-151,4	0,650
Транс-пентен-2	—	35,8	-140,2	0,648
2-метилбутен-1	$CH_3CH_2-C=CH_2$   $CH_3$	31	-137,6	0,650
2- метилбутен-2 (триметилэтилен)	$(CH_3)_2CH=CH-CH_3$	38,6	-133,8	0,660
3- метилбутен-1 (изопропилэтилен)	$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	20,1	-168,4	0,630

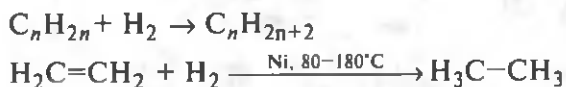
\* қайнаш температурасида

$\pi$ - комплекс ҳосил бўлиши билан бошланади. Электрофиль ( $E$ ) механизмли бирикиш реакцияларида карбокатион ( $a$ ), нуклеофиль ( $N$ ) бирикиш реакцияларида карбоанион ( $b$ ) ҳосил бўлади. Энг оддий электрофиль реагент — протон, энг оддий нуклеофиль реагент — гидрид-ион ва гидроксил анионлардир. Карбоанионлар ( $a$  ва  $b$ ) гидрид-ион ( $H^-$ ) ёки протон ( $H^+$ ) ни бириктириб олиб барқарор нейтрал молекулага айланади:

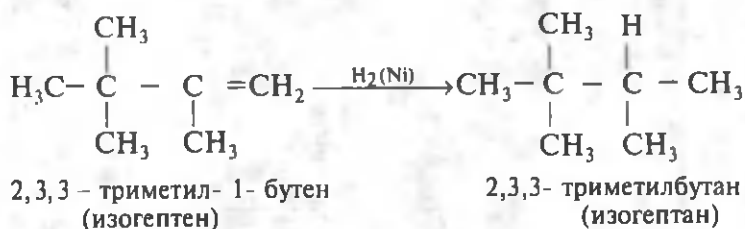


Алкенлар учун аввало бирикиш реакциялари хос.

**Водороднинг бирикиши (гидрогенлаш).** Алкенлар гидрогенланданда алканлар ҳосил бўлади:

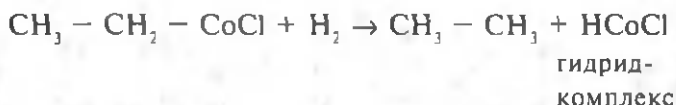


Реакция юқори температура ва катализаторлар, масалан, майдаланган никель иштирокида боради. Водород катализатор сиртига адсорбланиб фаоллашади ва қўшбоғ ўрнига бирикади. Бундай жараён *каталитик гидрогенланиш* ёки *қайтарилиш реакцияси* дейилади. Алкенлар аралашмасини каталитик гидрогенлаш орқали мотор ёқилғилари синтез қилинади:

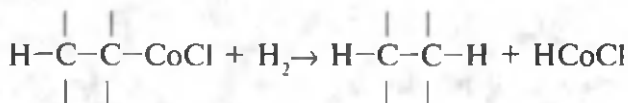
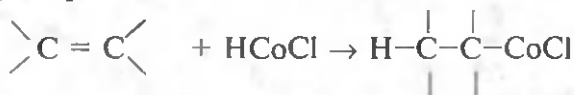


Алкенларни гидрогенлашда *гомолитик катализнинг* аҳамияти катта. Чунки реакция юмшоқ шароитда (30–50°C, 3–5 ат) яхши унум билан боради. Гомолитик катализ  $MeX_n$  турдаги органик комплекс катализаторлар (бунда  $Me = Ni, Co, Cu, Fe$ ;  $X$ — галоген;  $n = 2, 3$ ) билан металлорганик қайтарувчилар (Алк.) $_3Al$ ,  $(CH_3CH_2O)_3B$  иштирокида амалга оширилади. Металлорганик бирикма билан водород ўзаро таъсирлашиб гидрид-комплекс ҳосил қилади ва  $H : H$  орасидаги ковалент бог узилиб водороднинг фаоллиги ошади.

а) водороднинг фаоллашуви:

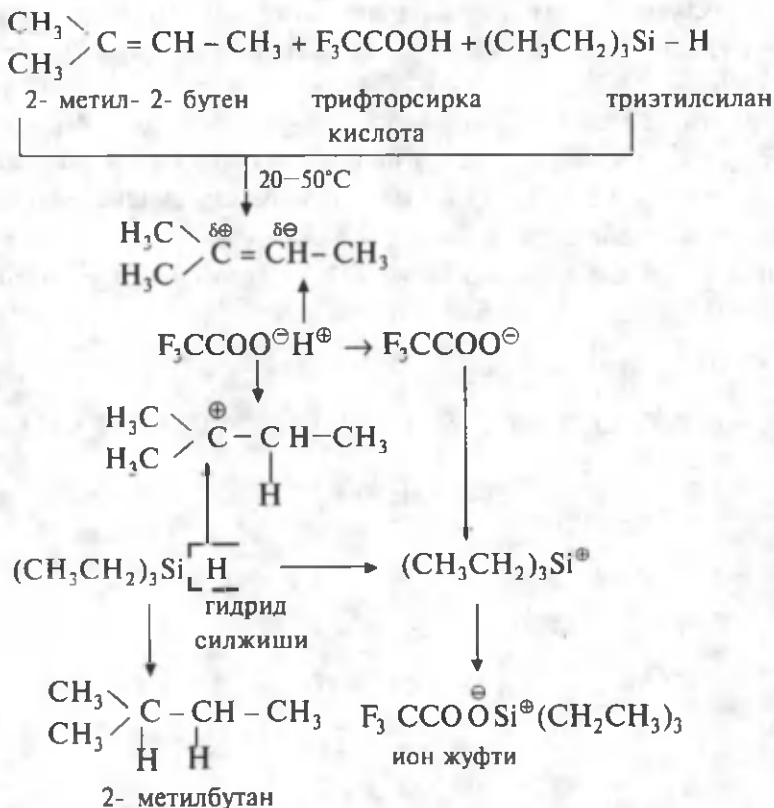


б) гидрогенлаш:

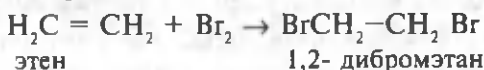


Ионли гетеролитик гидрогенлаш, протон ва гидрид-ионни бирин-кетин гидрогенланадиган моддага бириктиришдан иборат. Демак, бу реакция амалга ошиши учун протон ва гидрид-ионлар донори бўлиши керак. Шунда гидрид жуфт ҳосил бўлади. Гидрид жуфт ҳосил бўлишига мисол қилиб трифторсирка кислота — протон донори, триэтилсилан-гидрид-ион донорларини кўрсатиш мумкин.

Бу икки модда бир-бирига нисбатан амалда инерт. Биринчиси кучли кислотали, иккинчиси кучли гидрогенлаш хусусиятига эга:



**Галогенларнинг бирикиши (галогенлаш).** Алкенларга галогенлар бирикишидан тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари ҳосил бўлади:



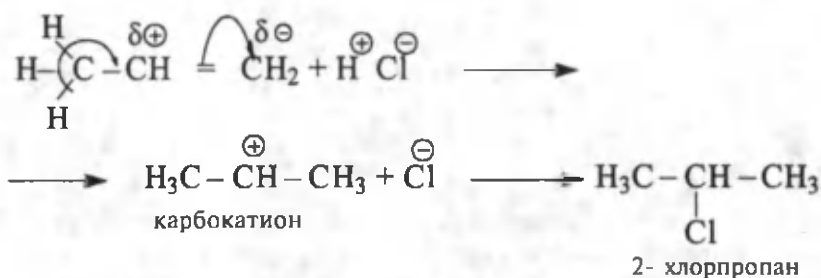
Галогенлардан хлор осон, йод қийинроқ бирикади. Фтор жуда тез, баъзан алангаланиб бирикади. Бром бирикиши қўшбоғ учун сифат реакциясидир: бромли сув алкенлар таъсирида рангсизланади. Қўшбоғли углерод атомларидаги алкил радикаллар узая борган сари бромнинг бирикиши осонлашади.

Умумий формуласи  $\text{RCH}=\text{CHCH}_3$  бўлган тўйинмаган углеводородлар хлор билан қиздирилганда хлор алмашиниш реакциясига киришади:

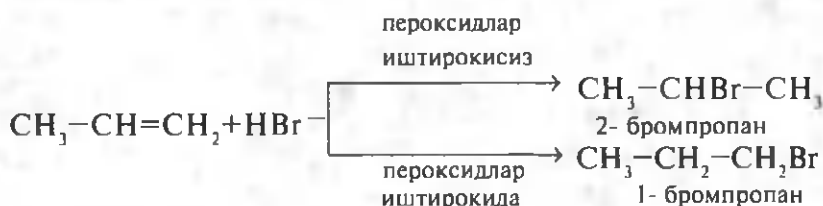


**Водородгалогенидларнинг бирикиши (гидрогалогенлаш).** Алкенларга водородгалогенидлар бирикишидан галогеналкиллар ҳосил бўлади:



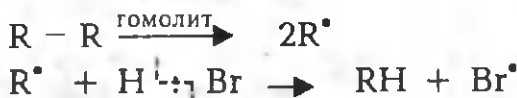


Аммо М. Хараш (1938 й.) радикаллар манбаи — пероксидлар иштирокида алкенлар гидрогалогенланганда реакция Марковников қоидасига тескари йўналишда бориши ҳам мумкинлигини аниқлади („Пероксид эффекти“). Масалан, мутлақо тоза пропиленга ҳаво кирмайдиган ерда HBr таъсир эттирилса, реакция Марковников қоидасига мувофиқ, ультрабинафша нур ва кислород ёки пероксидлар иштирокида эса Марковников қоидасига тескари йўналишда боради:

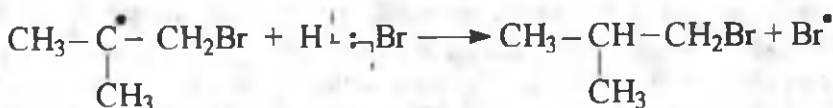
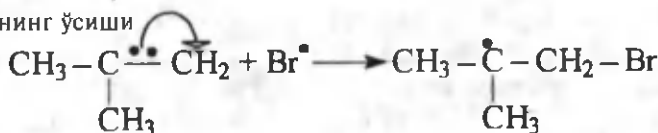


Хараш эффектнинг моҳияти реакция механизми ўрганилгандан кейин аниқланди. Бунда реакция радикал механизмга мувофиқ борар экан.

Реакциянинг бошланиши:



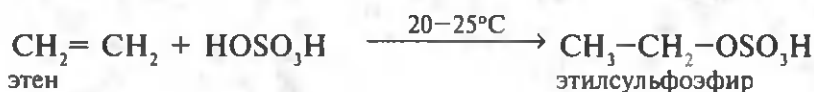
занжирнинг ўсиши



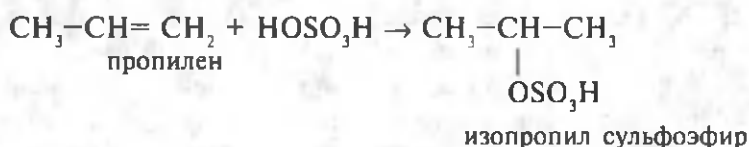
2- метил-1-бромпропан

Муҳитдаги эркин радикал водород бромидни гомолитик ажралишга мажбур қилади, сўнгра бром радикал таъсирида 2-метилпропендаги  $\pi$ - боғ электронлари бир-бирдан ажралиб бром-радикал билан ковалент боғ ҳосил қилади. Ҳосил бўлган эркин алкил радикал эса водород бромид билан реакцияга киришади ва барқарор 2-метил-1-бромпропан ҳосил бўлади. Бундай гомолитик ажралиш маҳсули  $\text{Br}^{\cdot}$  янги босқич занжир реакцияни бошлаб, давом эттиради.

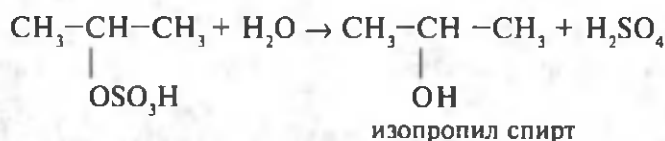
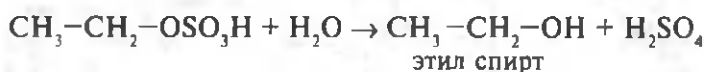
**Сулфат кислотанинг таъсири.** Сульфат кислотанинг алкенлар билан ўзаро таъсирдан алкилсульфоэфир ҳосил бўлади:



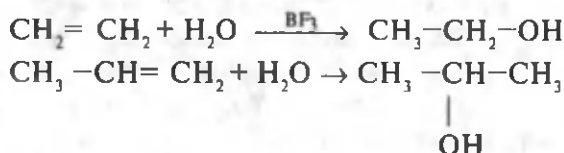
Бу реакция ёрдамида газлар аралашмасидан алкенлар ажратиб олинади. Носимметрик алкенларга сульфат кислотанинг бирикиши Марковников қоидасига мувофиқ боради:

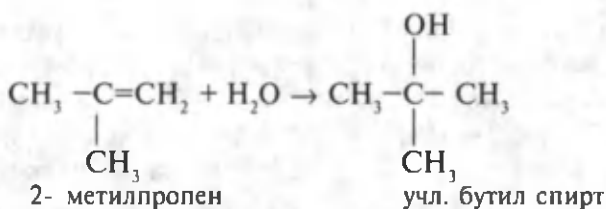


Алкил, изоалкилсульфоэфир осон гидролизланади. Реакциядан фойдаланиб, саноат миқёсида турли спиртлар синтез қилинади:

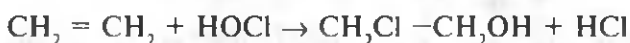
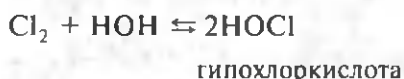


**Сувнинг бирикиши (гидратация).** Сув катализаторлар ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ) иштирокида носимметрик алкенлардан иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳосил қилади:





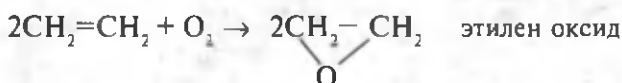
**Гипогаалоген кислоталарнинг бирикиши.** Алкенларга хлор ёки бромнинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилса, галоген гидрин ҳосил бўлади:



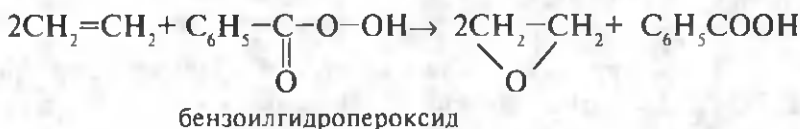
Галоидгидринлар синтез технологияда оралиқ маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди.

**2. Оксидланиш реакциялари.** Алкенлар ҳаво кислороди таъсиридаёқ оксидлана бошлайди. Умуман тўйинмаган углеводородлар оксидловчилар таъсирига чидамсиз. Алкенларнинг оксидланиши, аввало, занжирдаги қўшбоғ ҳисобига боради. Бунда реакция шароити ва реагентлар табиатига қараб турли кислородли маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Ҳаво кислороди билан катализаторлар (Ag ёки Au) иштирокида 150–350°C да олефинлар оксиди ҳосил бўлади:

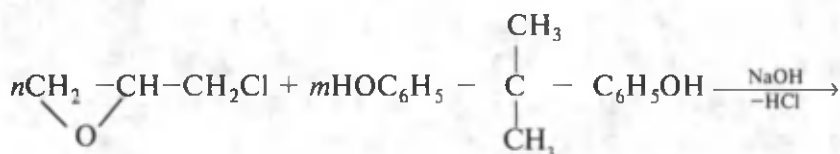


Бу реакцияни паст температурада гидропероксидлар билан ҳам амалга оширса бўлади (*Прилежаев реакцияси*, 1909 й.):



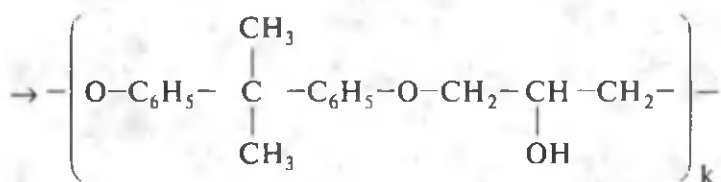
Этилен оксидлари ва уларнинг ҳосилалари *эпоксидирикмалар* деб ҳам аталади. Улардан бири — хлоргидрин ёрдамида саноатда юқори молекулали эпоксид смолалар олинади. Эпоксидлар — полиэфирлар бўлиб, эпихлоргидриннинг кўп атомли спиртлар билан конденсациясидан ҳосил бўлади:



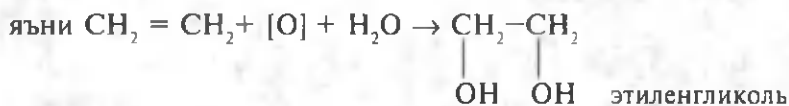
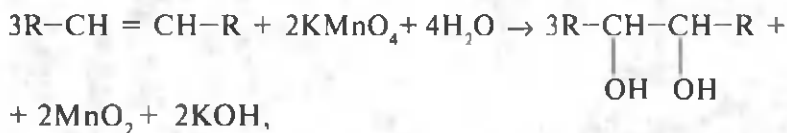


эпихлоргидрин

дифенилолпропан



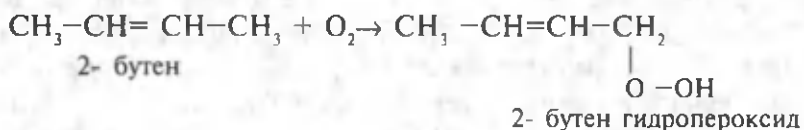
Алкенлар  $\text{KMnO}_4$  ёки  $\text{CrO}_3$  ning сувдаги эритмаси билан ишқорий ёки нейтрал муҳитда оҳишта оксидланса икки атомли спирт— гликолар ҳосил бўлади (Вагнер реакцияси, 1895 й.):



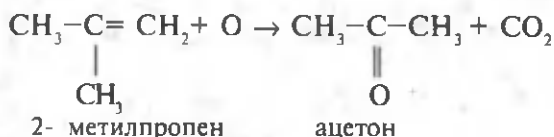
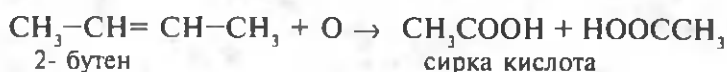
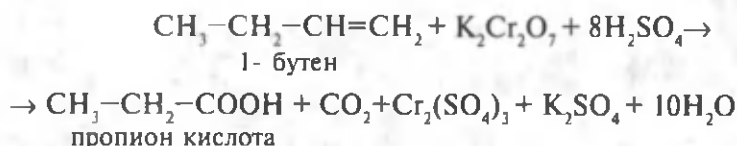
Алканларга нисбатан алкенлар  $\text{KMnO}_4$  таъсирида осон оксидланади. Масалан,  $\text{KMnO}_4$  ning совуқ сувдаги эритмаси алкенлар таъсиридан тез рангсизланади (*Байер реактиви*).

Шунинг учун аналитик кимёда ушбу реакциядан алкенларни сифат анализи билан очишда фойдаланилади.

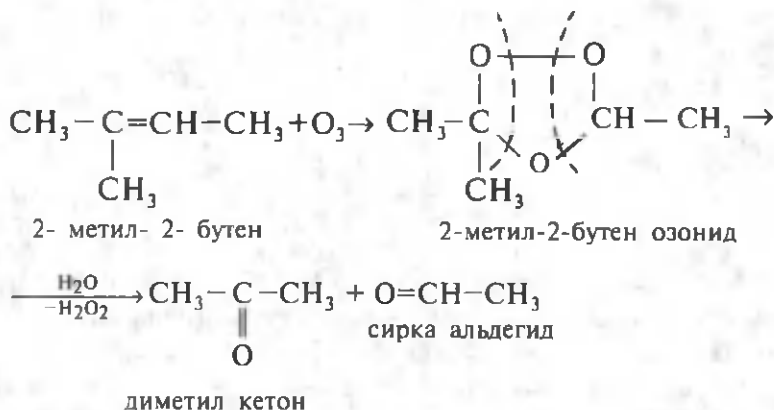
Алкенлар суюқ фазада ҳаво ёки кислород билан оксидланганда, оксидланиш қўшбоғ ҳисобига эмас, балки унга қўшни углерод атомига йўналади ва тўйинмаган пероксид бирикма ҳосил бўлади:



Алкенларга кучли оксидловчилар қиздириб таъсир эттирилса, карбон кислоталар, кетонлар ёки карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Ушбу реакция ёрдамида занжирдаги қўшбоғнинг ўрнини аниқлаш мумкин. Масалан:

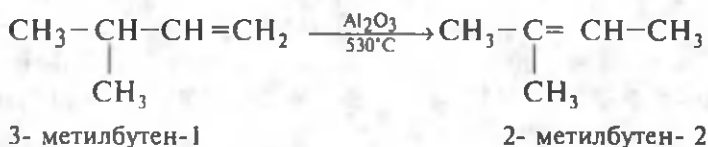


Алкенлар озон таъсирида қўшбоғ ҳисобига озонидлар ҳосил қилади. Озонидлар сув таъсирида парчаланиб, альдегид, кетон ва водород пероксид ҳосил қилади (Ц.Гарриес, 1904 й.):



Молекуласида қўшбоғ бўлган мураккаб табиий бирикмалар молекуласининг тузилишини аниқлашда (масалан, табиий каучукнинг) озонланиш реакцияси катта аҳамиятга эга.

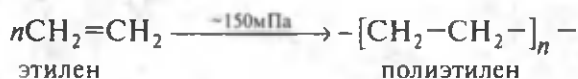
**3. Изомерланиш реакциялари.** Алкенлар турли хил катализаторлар (кислоталар, рух тузлари, алюминий оксиди ва ҳоказо) иштирокида қиздирилганда, улар молекуласидаги қўшбоғ (баъзан алкил радикаллар ҳам) бир углерод атомидан бошқасига кўчиб, изомер бирикмалар ҳосил қилади:



#### 4- §. Алкенларнинг полимерланиш реакциялари

Тўйинмаган углеводородлар полимерланиш реакциясига мойил. Қўшбоғ узилиши ҳисобига молекулалар ўзаро бирикиб, юқори молекулали бирикмалар ҳосил қилиши *полимерланиш реакцияси* дейилади. Полимерланишга мойил бўлган қуйи молекулали моддалар *мономерлар* дейилади. Мономерларнинг полимерланишидан юқори молекулали макромолекула (*макро* — катта)— полимер (*поли* — кўп) ҳосил бўлади.

Мономерларни полимерлаш: 1) қиздириш — термополимерлаш; 2) ёруғлик, ультрабинафша нур таъсирида — фотополимерлаш; 3) радиоактив нурлар, рентген — радиация таъсирида полимерлаш; 4) пероксид (эркин радикалли) бирикмалар таъсирида—радикал полимеризация; 5) катализаторлар таъсирида — каталитик полимерлаш; б) босим остида полимерлаш билан амалга оширилади. Масалан:

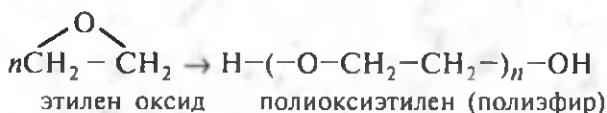


$n$  — полимерланиш даражаси.

Полимерланиш даражаси макромолекулада оддий (элементар)  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ҳалқа неча марта такрорланганини ифодалайдиган катталиқ. Полимер турли полимерланиш даражасига эга бўлган полимер гомологлар аралашмасидан иборат бўлгани учун,  $n$ -полимернинг ўртача полимерланиш даражасини ифодалайди. Полимернинг молекуляр массаси макромолекуладаги оддий молекула массасининг полимерланиш даражаси  $n$ -га кўпайтмасидан иборат. Жумладан, полиэтилен учун:

$$M = -[\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n \quad M = 28^n \cdot n$$

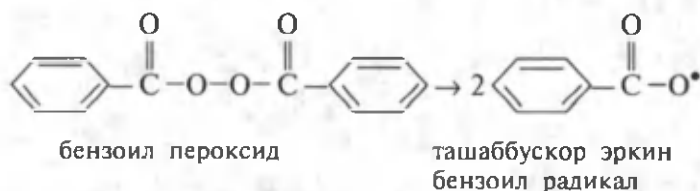
Масалан, юқори босим остида олинган полиэтиленнинг молекуляр массаси одатда 20000 дан 40000 гача бўлади. Демак,  $n = 700-1500$  га тенг. Полимер этиленнинг баъзи циклик бирикмаларини полимерлаб ҳам олинади:



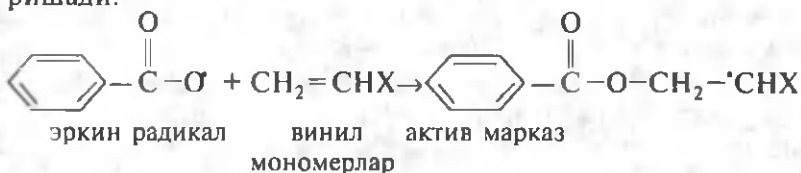
Полимерланиш реакцияси натижасида олинган полимерлар таркиби мономерлар таркиби билан бир хил бўлса ҳам, полимерлар ўз физик ва кимёвий хоссалари билан мономерлардан тубдан фарқ қилади.

Юқори молекулали бирикмалар асосан икки усул: *полимерланиш* ва *поликонденсатланиш* реакциялари орқали олинади. Ҳар қандай полимерланиш жараёни уч босқичдан: ташаббусланиш (фаол марказ пайдо бўлиши), занжирнинг ўсиши ва узилишидан иборат. Фаол марказнинг қандай пайдо бўлиши (ташаббусланиш усули)га қараб, полимерланиш икки турга бўлинади: 1) занжирли; 2) босқичли.

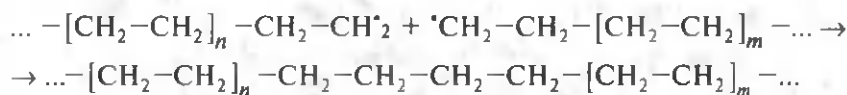
Занжирли полимерланиш (*радикал* босқичли полимерланиш) *ионли механизмга* мувофиқ боради. Занжирли полимерланиш: иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша, рентген ва радиоактив нурлар таъсирида ёки пероксид, азо- ва диазобирикмалар иштирокида бошланади. Занжирли полимерланишнинг ташаббускори бўлган эркин радикаллар нисбатан барқарор пероксид бирикмалар парчаланишидан ҳосил бўлади. Бу ташаббусланиш босқичи қуйидагича бўлиши мумкин:



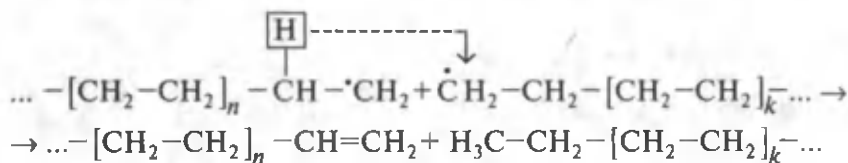
Эркин радикал мономер молекуласи билан реакцияга киришади:



Радикал полимерланиш реакцияларининг тезлиги жуда катта. Ҳосил бўлган актив марказлар асосида ўсаётган полимер занжирлари (занжирнинг ўсиши) мономернинг жуда кўп молекулаларини бир дақиқада бириктириб олади. Ниҳоят полимернинг ўсаётган икки макрорадикали ўзаро бирикиб, занжир ўсиши тўхтайтиди. Занжирнинг бундай узилишига *рекомбинацион усул* дейилади:



Икки ўсиб борувчи макрорадикал қайта тақсимланишидан ҳам занжирли ўсиш тўхтайтиди. Бундай *занжирнинг узилиши диспропорцион усул* дейилади:

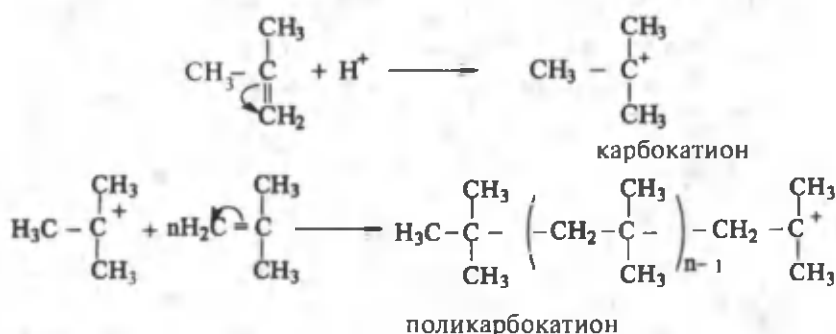


Ўсаётган занжир мономер тозамаслиги туфайли ундаги бегона моддалар билан реакцияга киришиши натижасида ҳам узилиши мумкин. Шу сабабли полимерларни синтез қилишда мономерларнинг тозаллиги муҳим аҳамиятга эга.

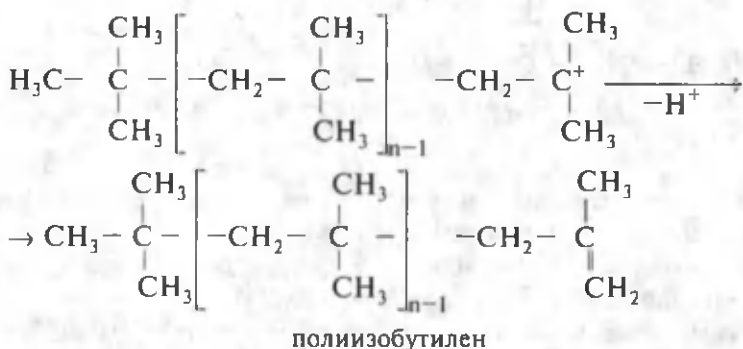
Аммо паст молекулали олигомерлар синтез қилиш керак бўлиб қолганда занжирни узувчи махсус моддалар мономерларга аралаштирилади. Бу жараёнга *теломеризация* мисол бўла олади. Эркин радикаллар пайдо бўлиши билан борадиган полимерланиш *радикал полимерланиш* дейилади.

Полимерланиш мусбат ёки манфий ион ташаббусида ҳам бошланади. Бундай полимерланишни *ионли (каталитик) полимерланиш* дейилади. Изобутиленнинг сульфат кислота таъсирида ионли полимерланишини кўрайлик. Ташаббусланиш кислота протонининг қўшбоғдаги π-электронлар билан боғланишидан бошланади. Бунда мономер мусбат органик ион (*карбокатион*) ҳосил қилади.

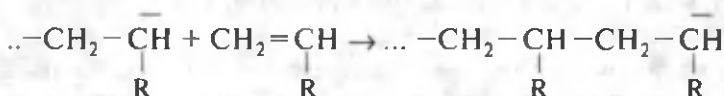
**Катион полимерланиш.** Карбокатион, ўз навбатида, яна мономер молекуласи билан бирикади — димер карбокатион ҳосил бўлади ва ҳоказо (занжирнинг ўсиши):



Занжирнинг узилиши қўшни углерод атомларининг бирдан протон ажралиб полимер чиқишидан содир бўлади. Поликарбокатиондан ажралган протон кислота анионига қайтадан бирикади:

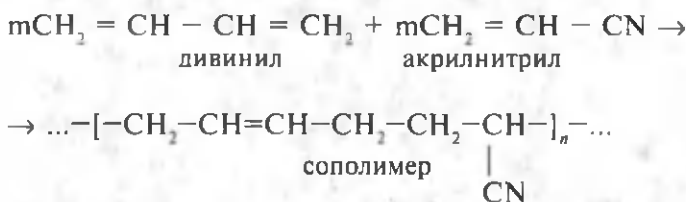


Полимерланиш уч валентли манфий углерод иони (карбo-анион) ташаббуси билан ҳам бошланиши мумкин:



Бу турдаги полимерланиш *анион полимерланиш* дейилади. Мономерлар полимерланишида улар молекуласининг тузилиши ҳам катта роль ўйнайди. Одатда изоалкенлар нормал тузилишдаги алкенларга қараганда полимерланишга қийин киришади.

Полимерланишга фақат биргина мономер эмас, балки икки ва ундан ортиқ мономерлар ҳам киришиши мумкин. Бундай полимерланишни *сополимерланиш* (биргаликда полимерланиш) ва ҳосил бўлган полимерни *сополимер* дейилади:



Дивинилнинг акрилнитрил билан сополимерланишидан олинган СКН маркали сополимер кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. Бундай синтетик каучук бензин, керосин, нефть мойларига чидамлилиги билан алоҳида аҳамиятга эга.

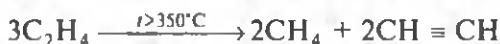
Мономерларни полимерланишдан сақловчи моддаларни *ингибиторлар* дейилади. Ингибиторларнинг амалий аҳамияти ниҳоятда катта. Ингибиторлар сифатида кўп атомли феноллар, айниқса, гидрохинон, нитробирикмалар, ароматик амин-

лар ҳамда аорганик моддалар — олтингургурт, йод, мис, темир, хром ва калций тузлари ишлатилади.

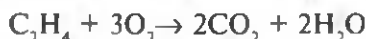
## 5- §. Энг муҳим вакиллари

Куйи алкенлар (этилен, пропилен ва бутиленлар) олишнинг асосий саноат манбаи табиий газ ва нефтдир. Нефтни қайта ишлаш заводларида крекинг ва пиролизга учратилганда ҳосил бўладиган қўшимча газлар аралашмасидан этилен, пропилен ва бутиленлар турли усуллар ёрдамида ажратиб олинади.

**Этилен  $C_2H_4$ .** Алкенларни олишнинг умумий усулларидан ташқари, кўпгина органик моддалар қуруқ ҳайдалганда ҳам бир оз миқдорда этилен ҳосил бўлади. Шунингдек, у табиий ва ёритувчи газлар таркибида ҳам бир оз бўлади. Этилен рангсиз газ, ҳаво билан аралашмаси портлаш хусусиятига эга. Сувда кам, органик эритувчиларда нисбатан яхши эрийди ( $0^\circ C$  сувда 0,25 ҳажм, спиртда 3,59 ҳажм этилен эрийди). Қиздирилганда  $350^\circ C$  га қадар барқарор, юқори температурада метан ва ацетиленга парчаланadi:



Жуда юқори температурада углерод ва водородга қадар парчаланadi, ҳавода ёнади:



Этиленни кислород билан ёқиб, металларни кавшарлаш мумкин.

Этилен кўпгина органик маҳсулотларни (полиэтилен, этанол, хлорэтан, дихлорэтан, этиленхлоргидрин, этилен оксид ва гликол) синтез қилишда ишлатилади.

**Пропилен  $C_3H_6$ .** Асосий қисми изопропилбензолни синтез қилишга сарфланади. Изопропилбензолдан фенол ва ацетон олинади.

Изопропилбензолда октан сони юқори бўлгани учун уни мотор ёқилғилари таркибига ҳам қўшиш мумкин. Пропилендан изопропил спирт  $CH_3-CH(OH)-CH_3$ , ундан эса глицерин  $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$  синтез қилинади. Шунингдек, пропилендан акрилнитрил  $CH_2=CH-CN$ , синтетик ювувчи моддалар (алкиларилсульфанатлар) ва полипропилен олина-

ди. Тоза пропилен одатдаги температурада газ,  $-47,4^{\circ}\text{C}$  да қайнади,  $-185,2^{\circ}\text{C}$  да суюқланади.

**Бутиленлар  $\text{C}_4\text{H}_8$ .** Нефтни крекинглаш ва пиролизлашда ҳосил бўладиган газлар аралашмасидан бутан-бутиленлар фракцияси ажратиб олинади.

Бутан-бутиленлардан иборат газлар аралашмасига 58–60% ли сульфат кислота таъсир эттириб, тоза изобутилен  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$  ажратиб олинади.



Изобутиленни изопрен билан сополимерлаб бутил-каучук олинади. Изобутилен полимерланишидан полиизобутилен синтез қилинади. Олигоизобутиленни гидрогенлаш орқали изооктан олинади. Қолган нормал тузилишдаги бутан-бутиленлардан иборат газлар аралашмасини  $500-600^{\circ}\text{C}$  да катализаторлар ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) иштирокида дегидрогенланганда *n*-бутиленлар ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) билан бир қаторда, синтетик каучук олиш учун зарур хом ашё дивинил (бутадиен-1,3)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ҳам ҳосил бўлади.



### *Савол ва топшириқлар*

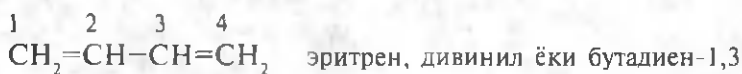
1. Алкенлардаги қўшбоғ узунлиги ва унинг табиати ҳақида нималарни биласиз?
2. Нима сабабдан бир хил сондаги углерод сақловчи алкенларда изомерлар сони алканларга нисбатан кўп? Мисоллар келтиринг.
3. Алкенларда *цис*- ва *транс*- изомерларнинг ҳосил бўлишига асосий сабаб нима?
4. Алкенлар кимёвий хоссаларидаги Марковников қоидаси ва Хараши эффектини мисолларда тушунтиринг.
5. Спиртларни дегидратлаш пайтида қайси ҳолларда алкен ва қайси ҳолда эфир ҳосил бўлади?
6. Гидрогенлашда ишлатиладиган „Реней никели“ катализатори ҳақида нималарни биласиз?
7. Нима учун Pt ва Pd лар энг самарадор гидрогенлаш реакцияси катализатори ҳисобланади?
8. Озонлаш реакцияси нима ва унинг қандай амалий аҳамияти бор?
9. Алкенларнинг полимерланиш реакциялари қайси механизмлар билан боради? Мисоллар келтиринг.
10. Полиэтилен қайси усуллар билан олинади? Ўзбекистонда полиэтилен ишлаб чиқариш ҳақида нималарни биласиз?



### III.3. ИККИ ҚЎШБОҒЛИ ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКАДИЕНЛАР, ДИЕН УГЛЕВОДОРОДЛАР, ДИОЛЕФИНЛАР)

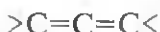
#### 1- §. Синфларга бўлиниши

Молекуласида икки қўшбоғи бор тўйинмаган углеводородлар *алкадиенлар* дейилади. Диенлар молекуласидаги углерод атомларининг сони тегишли алканлар билан тенг бўлганда, водород атомларининг сони тўрттага кам бўлади. Шунинг учун  $C_nH_{2n-2}$  диенларни номлаш учун, тегишли алканлар номидаги „ан“ қўшимчаси „адиен“ га алмаштирилади. Масалан, диенларнинг тарихий номи аллен бўлган биринчи вакили  $CH_2=C=CH_2$  расмий номенклатурада *пропадиен* деб аталади. Диенларнинг иккинчи гомологи  $C_4H_6$  нинг иккита изомери бор: биринчиси алленнинг бевосита изомери—метилаллен, иккинчиси эса дивинилдир:

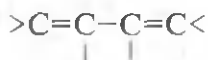


Диен углеводородлар уч турли бўлади:

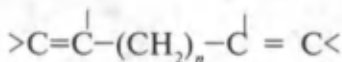
1. *Кумуляцион* — қўшбоғлари ёнма-ён жойлашган, яъни *зич қўшбоғли* диенлар:



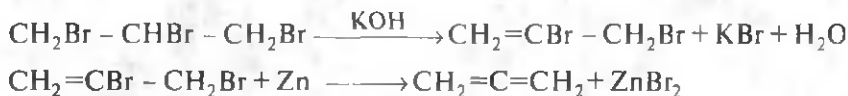
2. *Конъюгацион* — қўшбоғлари бир оддий C—C боғ воситасида узвий боғланган, яъни *узвий боғлиқ* диенлар:



3. *Изоляцион* — боғлари бир-биридан икки ёки ундан ортиқ оддий C—C боғлар билан ажралган, яъни *айрим қўшбоғли* диенлар:



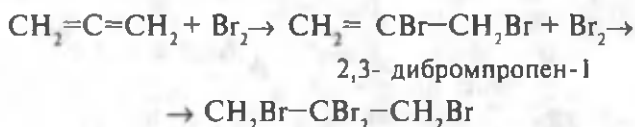
*Зич қўшбоғли (кумуляцион) диенлар.* Биринчи вакили аллен (пропадиен) 1,2,3- трибромпропанга, аввало, ўювчи калий, кейин—рух кукуни таъсир эттириб олинади:



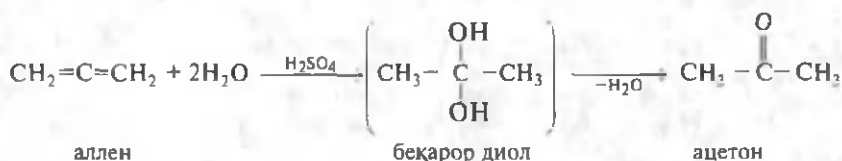
Аллен одатдаги температурада газ, қайнаш температура-си—34,3°С. Кимёвий хоссалари метилацетиленга ўхшаш. Натрий метали билан эфирда қиздирилганда изомерланиб, метилацетиленга айланади:



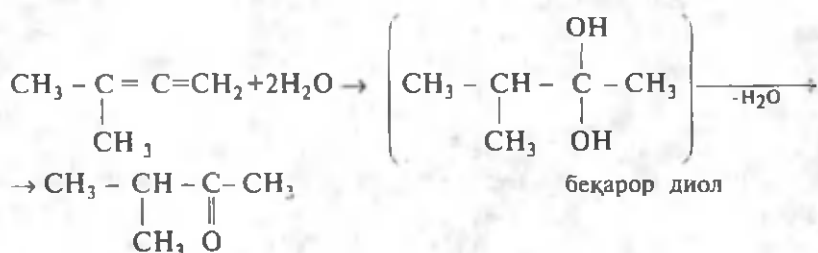
Аллен учун биринчи навбатда, бирикиш ва полимерланиш реакциялари хос. Аллен таркибидаги қўшбоғлар бирин-кетин ёки бирданига бирикиш реакцияларига киришиши мумкин. Масалан, алленга бром таъсир эттирилганда аввало 2,3-дибромпропен-1, кейин 1,2,2,3-тетрабромпропан ҳосил бўлади:



Аллен сульфат кислота иштирокида сув буғи билан ҳайдалса, сув бириктириб ацетон ҳосил қилади:



Аллен гомологларидан осон олинадигани носимметрик диметилаллен:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Унинг расмий номи 3-метилбутадиен-1,2, оксидланишидан—ацетон, сув бириктиришидан метилизопропил кетон ҳосил бўлади:



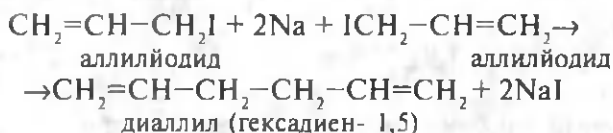
Аллен босим остида 140°С га қадар қиздирилганда димер  $(\text{C}_3\text{H}_4)_2$ , тример  $(\text{C}_3\text{H}_4)_3$ , тетрамер  $(\text{C}_3\text{H}_4)_4$  ва полимер қаторларни ҳосил қилади. Димери циклик тузилишга эга:



Умуман 1,2- диенлар нисбатан беқарор, саноатда аҳамияти кам ва оз ўрганилган бирикмалардир.

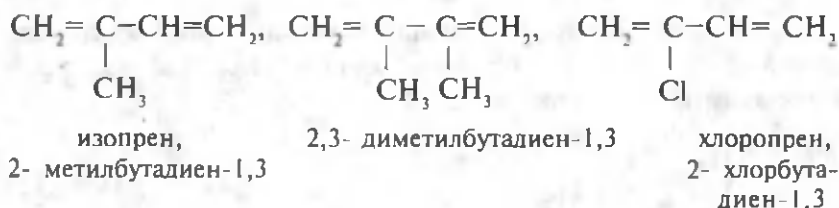
**Айрим қўшбоғли диенлар.** Улар барча кимёвий хоссалари билан оддий алкенларга ўхшайди, чунки қўшбоғлар бир-бирдан олисда жойлашгани учун ўзаро таъсири кам.

Реакция шароити ва углеводородлар тузилишига қараб, қўшбоғлардан биттаси ёки иккаласи ҳам бирикиш реакцияларига киришади. Айрим қўшбоғли диенлардан энг осон олинадигани диаллилдир:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



## 2- §. Узвий боғланган қўшбоғли (конъюгацион) диенлар

Диенлар ичида бу хил 1,3- диенлар ҳам назарий, ҳам амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Масалан, дивинил (бутадиен-1,3)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ва унинг айрим ҳосилалари:

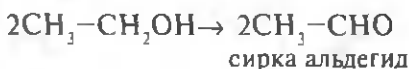


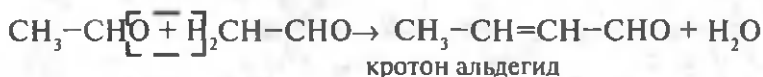
Бу диенлар полимерланишидан катта техник аҳамиятга эга синтетик каучуклар, улардан эса резиналар олинади.

**Олиниши. 1.** Этил спиртидан каталитик дегидратлаш орқали биринчи марта саноат миқёсида 1930- йилда дивинил синтез қилинган:

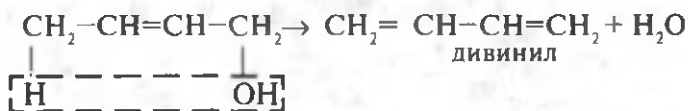
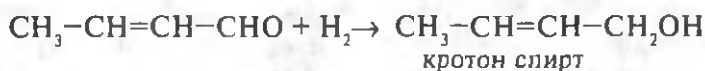


Реакция натижасида 1,3- бутадиендан ташқари бутен-2, сирка альдегид, диэтил эфир ва бошқа бирикмалар ҳам ҳосил бўлади. Реакция механизми қуйидагича:

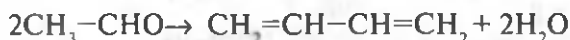




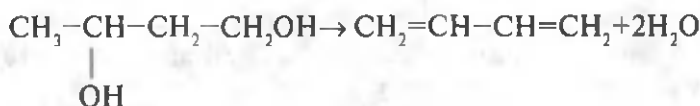
Кротон альдегид муҳитдаги водород билан қайтарилишидан кротон спирт, у дегидратланиб дивинил ҳосил бўлади:



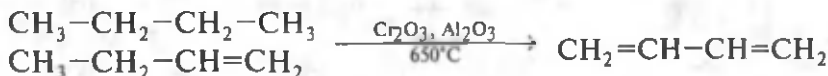
2. Сирка альдегиднинг конденсатланишидан:



3. Диолларнинг дегидратациясидан:

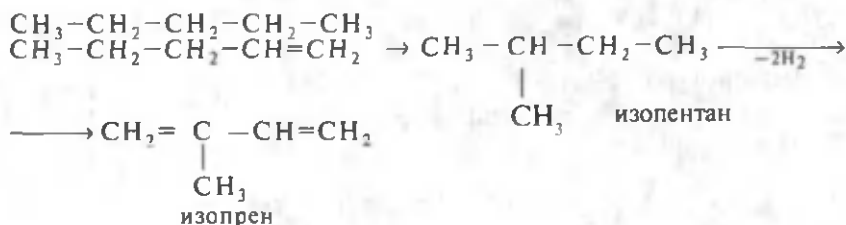


4. Дивинил олишнинг замонавий усули нефтни қайта ишлаш жараёнида ҳосил бўладиган бутан-бутилен аралашмасини каталитик дегидрогенлашдир:

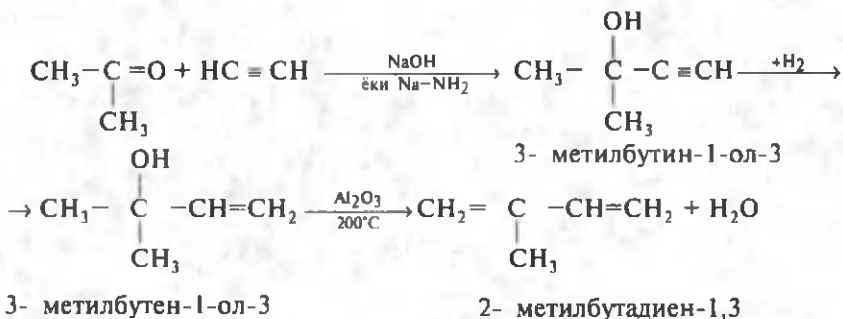


2- метилбутадиеен-1,3 (изопрен) биринчи марта табиий каучукни қуруқ ҳайдаб олинган.

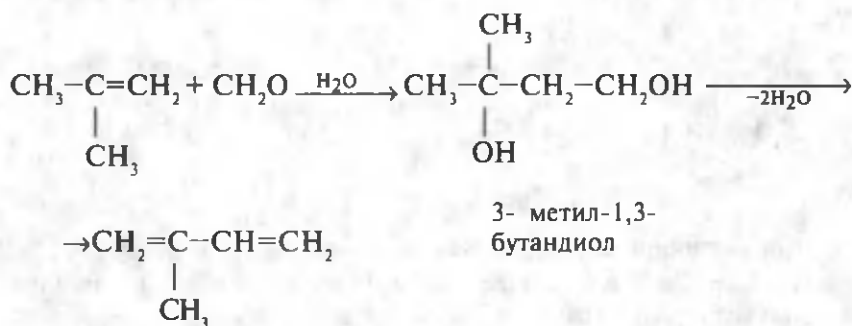
Изопрен саноатда нефтнинг пентан-пентилен фракцияси изомерланиши ва каталитик дегидрогенланиши орқали олинади:



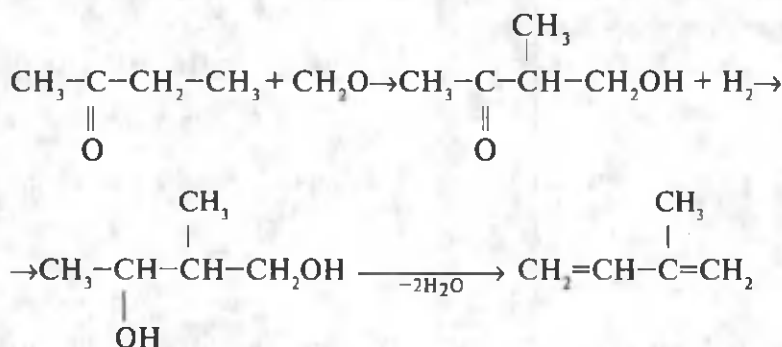
**5. Изопренни Фаворский усули** бўйича ацетилен билан ацетон аралашмасини ўювчи натрий ёки натриамид иштирокида қиздириб олиш ҳам мумкин:



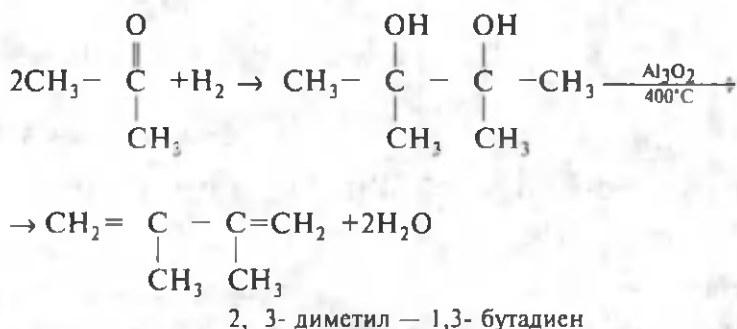
Изобутиленнинг формальдегид билан конденсатланишидан ҳосил бўладиган диолни дегидратлашда ҳам изопрен ҳосил бўлади.



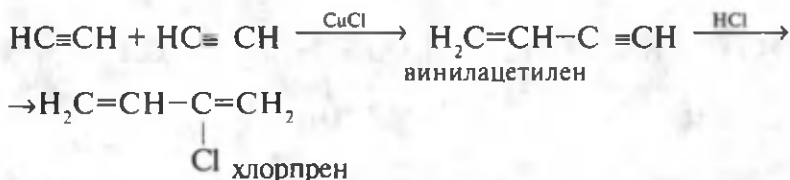
Метилэтилкетоннинг формальдегид билан конденсатланишидан ҳам изопрен олиш мумкин:



6. 2,3- диметил-1,3- бутадиен ацетондан 2,3- диметил-2,3-бутандиол (пинакон) олиб, уни катализатор  $Al_2O_3$  иштирокида  $400^\circ C$  гача қиздириб, дегидратлангач ҳосил бўлади:

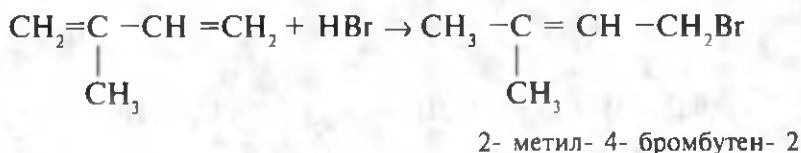
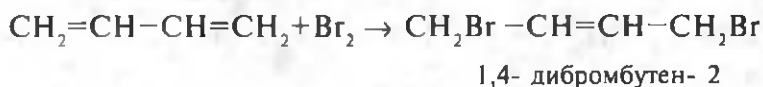


7. Дивинилнинг хлорли ҳосиласи 2- хлорбутадиен-1,3 (хлорпрен) ни вилацетиленга водород хлорид бириктириб олилади:

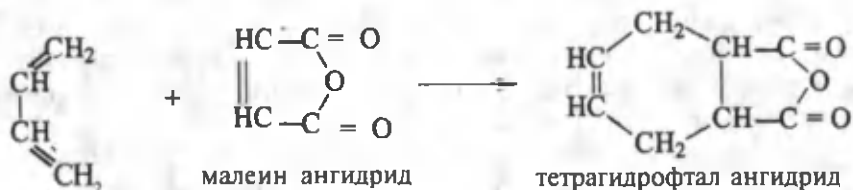


**Конъюгацион диенлар табиати.** Конъюгацион диенлар (1,3-диенлар) алкенларга хос реакцияларга киришиши билан бир қаторда ўзига хос кимёвий хоссаларга ҳам эга:

1. Бирикиш реакцияси узвий боғлиқ қўшбоғларнинг биринчи ва тўртинчи атомларида боради (1,4- бирикиш), иккинчи ва учинчи углеродлар орасида янги қўшбоғ вужудга келади—конъюгация содир бўлади.

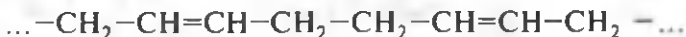
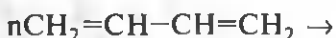


2. Конъюгацион диенлар малеин кислота ангидриди билан осон ва миқдоран бирикади:

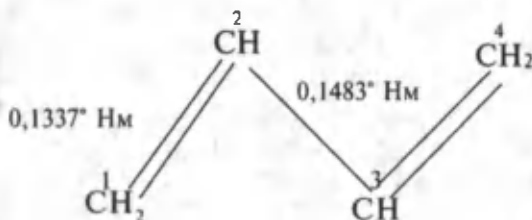


Бу реакциядан фойдаланиб газлар аралашмасидаги 1,3- диенлар миқдори аниқланади (Дильс-Альдер реакцияси, 1928 й.). Бу реакция „Диен синтези“ ҳам дейилади. Шунингдек, бу реакция 1,3- диенларни очиш усулидир.

3. Конъюгацион 1,3- диенлар учун полимерланиш реакциясига мойиллик кучли. Масалан, 1,3- бутадиеен катализатор, қуёш, ультрабинафша нурлар таъсирида полимерланиб, синтетик каучук ҳосил қилади:



Турли физик-кимёвий усуллар билан 1,3- диенлар тузилишини ўрганиш, квант-механик ҳисоблашларни қўллаш уларнинг ўзига хос хусусиятлари ва моҳиятини тўлиқ изоҳлаб берди. Рентгенографик анализ ва электронлар дифракцияси билан ядролар орасидаги масофа ва валент бурчаклар қиймати аниқланди. 1,3- бутадиеен энергетик жиҳатдан, асосан, барқарор *транс*-тузилишда бўлади. *Транс*- тузилишга қараганда 12,8 кЖ/моль ортиқча энергияга эга бўлган *цис*-конфигурация муҳитда атиги 2% ни ташкил қи.тади. C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> боғнинг узунлиги одатдаги стандарт  $\text{H}_3\text{C} - \frac{0,154 \cdot \text{Hm}}{\text{Hm}} - \text{CH}_3$  боғдан қисқароқ. Шу сабабли C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> боғда қўшимча куч мавжуд:

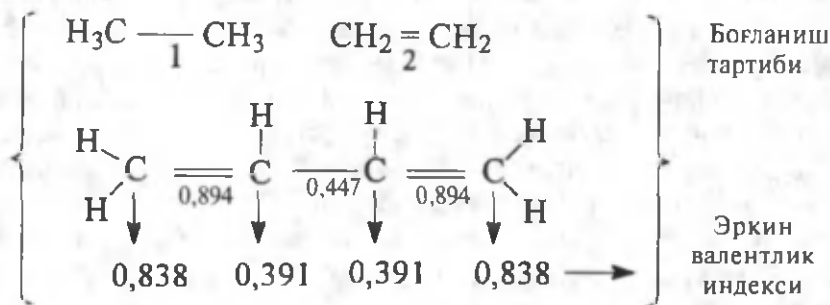


Органик кимёда ядролар орасидаги масофанинг абсолют қиймати эмас, балки бир турдаги боғлар узунлигини ўзаро солиштириш муҳим аҳамиятга эга. Чунки органик бирикма-

лар тузилишига қараб боғлар узунлиги ўзгаради. Шунинг учун ҳар хил органик бирикмаларда бир турдаги боғлар узунлигини бир-бирига солиштириш орқали бирикмалар тузилиши ҳақида тегишли маълумотлар олинади.

Бирикмалар тузилишини ўрганишда молекуляр орбитал (МО) усули билан масалага янгича ёндашиш мумкин бўлди. Бу усул ёрдамида қуйидагилар аниқланади:

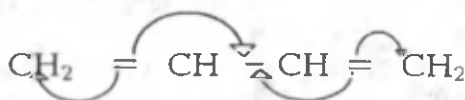
Текширилаётган молекуладаги ҳар бир „боғ тартиби“, яъни оддий боғдан четланиш даражаси ҳисобланади. Шартли равишда боғланиш тартиби углерод-углерод боғ учун этанда 1, этиленда 2, ацетиленда 3 деб олинади. Бу қийматлар атомлар орасидаги масофанинг ярмидаги электронлар зичлигига пропорционалдир. Ядролараро масофа ўзгарганда боғлар тартибининг қиймати ҳам ўзгаради. Боғ тартиби асосида „*атомнинг боғланганлик даражаси*“ топилади. Унинг ўлчами углерод атомининг нисбий тўйиниш ёки эркин валентлик индексини ифодалайди. Углерод атомининг нисбий тўйиниши бутадиенни радикаллар билан реакцияга киришиш имкониятини аниқлашда муҳим роль ўйнайди. 1,3- бутадиен учун бу қийматлар унинг молекуляр диаграммасида берилган:



Шундай қилиб, 1,3- бутадиенда қўшбоғлар оддий боғдан бир оз фарқ қилади. Оддий боғнинг табиати қўшбоғникига яқинлашади. Биринчи ва тўрттинчи углерод атомлари ўртадаги (2,3) углерод атомларига қараганда тўйинмаган. Шу сабабли 1,3- диенлар 1,4- бирикиш реакциясига мойил. Бу ҳолни эркин валентлик индекси катталиги ҳам кўрсатиб турибди. 1,3- диенларда икки қўшбоғ электрон тузилишининг ўзаро узвий таъсирида бўлиши уларда ўзига хос физик-кимёвий хоссалар намоён бўлишининг сабабидир. Буни *конъюгатцион — узвий боғлиқлик эффекти* дейиш мумкин, яъни  $-\text{HC} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-$  система ўзини бир бутун — яхлит системадек тутаяди. 1,3- ди-



енлардаги электронлар булутининг ўзаро таъсирини бирмунча соддалаштириб, қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бунда молекула яхлитлиги  $\pi$ -боғлар ҳосил қилувчи  $p$ -электронлар булутининг силжиши шаклида ифодаланган. Бутадиенда углерод-углерод боғларнинг ўзаро тенглашувини кўрсатадиган бўлсак



Реакцияга киришадиган реагент таъсирида қўшбоғларнинг бир-бирига узвий боғлиқлиги кучаяди — динамик эффект. Электрофиль ва нуклеофиль реагентлар таъсирида электронлар булутининг зичлиги қайта тақсимланади, диен молекуласи қутбланади, карбокатион ва карбоанион вужудга келади. Эркин радикаллар диенларни тўйинмаган радикалларга айлантиради.

Молекуляр-орбитал усули билан ҳисоблашлар, шунингдек, атомда  $\pi$ -электрон зичлиги, яъни электрон молекуланинг қайси қисмида зичлашиши эҳтимолини топиш имкони беради. Бу эса ионли механизм бўйича борадиган реакциялар учун муҳим аҳамиятга эга.

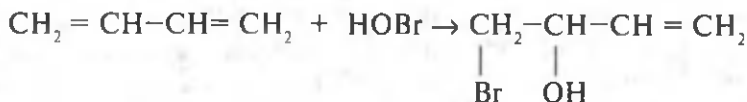
Ядролараро масофанинг ўзгаришига фақат қўшбоғларнинг ўзаро узвий боғлиқлигигина эмас, шунингдек, бир, икки ва учбоғ билан боғланган углерод атомларида электронлар булутининг гибридланиш ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) хусусияти ҳам таъсир кўрсатади. Демак, бутадиен молекуласидаги оддий  $C_2-C_3$  боғининг қисқаришига иккита омил: қўшбоғларнинг ўзаро узвий боғлиқлиги (конъюгация) ва гибридланиш таъсир кўрсатади.

1,3-диенларнинг термодинамик хоссаларини текшириш шуни кўрсатдики, 1,3-бутадиен молекуласининг ҳосил бўлиш энергияси, худди шу таркибга эга, узвий боғ бўлмаган диенларга қараганда ортиқ, яъни 1,3-бутадиен энергетик жиҳатдан барқарор. 1,3-бутадиеннинг аниқ ҳосил бўлиш энергияси 3286,5 кЖ/моль. Оддий ва қўшбоғлар энергиясининг йиғиндиси эса 3269,3 кЖ/моль. Демак, термодинамик жиҳатдан 1,3-бутадиен молекуласи барқарор, чунки унинг молекуласи ҳосил бўлиши учун 17,2 кЖ/моль ортиқча энергия сарф бўлади.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига асосан, органик бирикмаларда кимёвий ўзгариш эркин энергия йиғиндиси кам

бўлган бирикмалар ҳосил бўлиш томонига қараб йўналади. Шунинг ҳам айтиш керакки, 1,3- диенларга бириктириш реакцияси фақат 1,4 углерод атомларида эмас, шу каби 1,2 углерод атомларида ҳам содир бўлади.

Гипогалоген кислоталар ва уларнинг эфирлари, асосан 1,2-углерод атомларига бирикади:



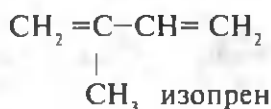
### 3- §. Табиий ва синтетик каучуклар

**Табиий каучук** тропик мамлакатларда ўсадиган турли дарахтларнинг сутсимон шираси. — латексдан олинади. Латекс таркибида одатда 55–60% сув ва 35–40% каучук бўлади. Масалан, Жанубий Америкада ўсадиган гевея, гваюлла дарахтлари ва Марказий Осиёда ўсадиган кўк сағиз, тов сағиз ўсимликларидан каучук олинади. Жанубий америкаликлар гевея дарахтининг ширасини „Као чо“ — „кўз ёши“ деб атайдилар. Каучук — юмшоқ, ёпишқоқ, кўпгина органик эритувчиларда тез бўкувчан, механик таъсирга бардошлиги кам, аморф масса. Шу сабабли каучук бевосита техникада ишлатилмайди. Тоза табиий каучук осон оксидланади. Аммо латекс таркибидаги чет моддалар (аминлар) унинг оксидланишига бирмунча қаршилик кўрсатади. Каучукнинг дастлабки қайишқоқлиги узоқ сақланиб қолмайди, балки у аста-секин қотади ва мўрт бўлиб қолади. Каучукка олтингугурт билан ишлов берилганда (вулканизация, 1839 й. Гудбир), унинг физик-кимёвий хоссалари тубдан ўзгаради. Бунда резина ҳосил бўлади. Табиий каучукнинг кимёвий тузилишини тадқиқотчилар узоқ ўргандилар ва бу муаммо узил-кесил ечилди: каучук юқори молекулали тўйинмаган углеводород  $\text{C}_x\text{H}_y$  дан иборат. Унинг молекуляр массаси 150000—500000 атрофида. Демак, табиий каучук ҳар хил юқори молекулали углеводородлар аралашмасидан иборат, яъни у *полидисперс* полимердир. Каучукнинг ўртача молекула массаси унинг эритмасини қовушқоқлиги ёки осмотик босимини ўлчаш орқали аниқланган (~350000). Каучук макромолекуласи жуда узун, тартибсиз ўрамли, чигал ҳолатда бўлиб, шаклини тўхтовсиз ўзгартириб туради. Молекуланинг бу хусусияти унинг қайишқоқ бўлишини таъминлайди. Паст температурада (–60°C) унинг қайишқоқлиги йўқолади, қаттиқ ва мўрт массага айланади. Чунки бундай шароитда унинг қайишқоқлигини таъминловчи молекулаларнинг тартибсиз (хаотик) ҳаракати ка-

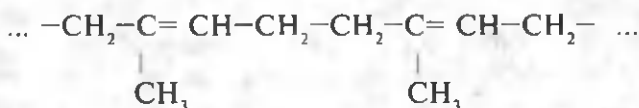
маяди. Қўшни занжирларнинг ўзаро тортишиш кучи молекуланинг кинетик энергияси миқдоридан анча кичрайдди. 1904 йилда Гарриес каучукни  $(C_5H_8)_n$  гидрогенлаб  $(C_5H_{12})_n$  таркибли полиалкан, озонлаб  $(C_5H_8O_3)_n$  таркибли озонид, уни парчалаб 95% левулин альдегид ҳосил қилди:



Реакциялар ёрдамида каучук молекуласидаги қўшбоғлар ўрни аниқланди. Каучук қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган маҳсулотлар таркибидан Фарадей изопренни ажратиб олишга эришди:

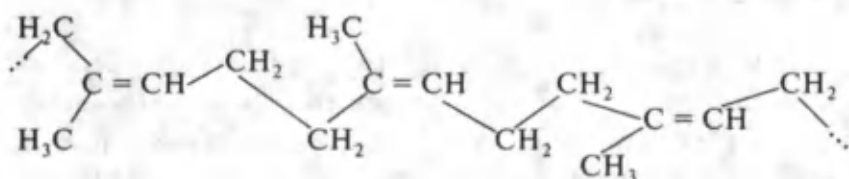


1931 йилда Штаудингер каучукни полиизопрен тузилишга эга деган гипотезани таклиф қилди.



Каучукни озонлаб ҳосил бўлган озонидни левулин альдегидгача парчаланиши гипотеза тўғрилигини кўрсатди.

Табиий каучукнинг рентгенструктура анализи полиизопрен занжири, асосан, фазовий *цис*-1,4- тузилишда бўлишини кўрсатди:



**Каучукни вулканизация.** Табиий ва синтетик каучукларни бевожита техникада ишлатиб бўлмайди, чунки улар термик ва механик барқарор, органик эритувчиларда бўкади ёки эриб кетади. Каучукка олтингугурт билан ишлов берилса, унинг физик-кимёвий хоссалари тубдан яхшиланиб, резина ҳосил бўлади. Каучук вулканизацияда унинг микромолекуласидаги қўшбоғлар узилиб, олтингугурт билан кўндаланг дисульфид боғ ҳосил қилади.

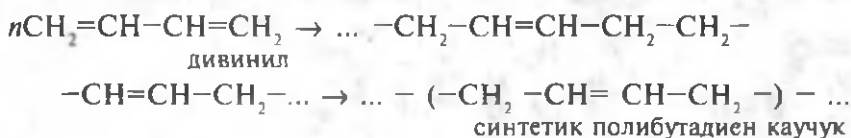
Вулканизация учун олтингугурт билан қиздириш шарт эмас. Эркин радикаллар таъсирида ҳам юқоридаги натижаларга эришиш

мумкин, яъни радикални вулканлаш натижасида ҳам полимер занжирлар ўзаро кўндаланг боғланади. Бунда резина ҳосил бўлади.

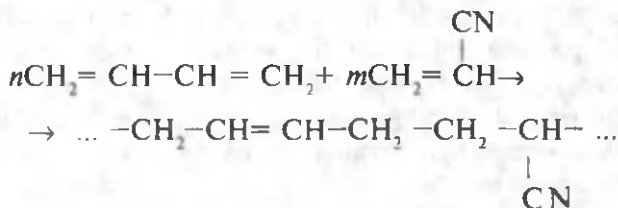
Полиизопрен занжирлари орасида олтингугурт „кўприк-лари“ сони ортиб бориши натижасида қаттиқ модда — *эбонит* ҳосил бўлиши мумкин ( $S = 32\%$ ). Техникада вулканлаш жараёнининг аҳамияти ниҳоятда катта.

Резина макромолекуласида қўшбоғларнинг мавжудлиги, уни ҳаво кислороди ва атмосфера озонига сезгир қилиб қўяди, яъни резина аста-секин оксидланади. Узун углерод занжир парчаланadi. Резина ўзининг хоссаларини йўқота боради ва хизмат муддати қисқаради (резина тез „қарийди“). Унинг олдини олиш учун, вулканлашдан олдин каучукка антиоксидантлар, ингибиторлар, масалан, алдоль- $\alpha$ -нафтиламин қўшилади. Ҳиндистонда ва Малайзияда ўсадиган ўсимликлар ширасидан каучукни бир тури — *гуттаперча* олинади. Гуттаперча молекуласи ҳам *транс*-1,4 тузилишдаги полиизопрендан иборат, аммо каучукка нисбатан калтароқ.

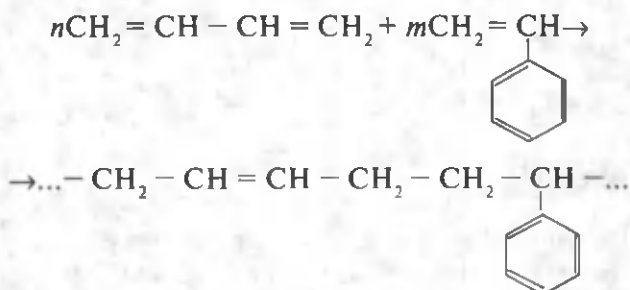
Табиий каучукнинг муҳим техник аҳамияти, бир қатор мамлакатларда иқтисодий жиҳатдан фойдалироқ бўлган табиий манбаларнинг йўқлиги, кимёгар олимлар олдида турган — хоссалари билан табиий каучукдан қолишмай, балки устун турадиган синтетик каучуклар олиш усуллари излаб топиш мумаммоси 1931 йилда Лебедев томонидан муваффақиятли ҳал қилинди. 1932 йилдан бошлаб Лебедев усули бўйича саноатда синтетик каучук олина бошланди. Синтетик каучук олиш конъюгацион диенлар (дивинил, изопрен, хлорпрен ва ҳоказо) полимерланиш реакциясига учратилади:



Синтетик каучукнинг техник хоссаларини яхшилаш учун, дивинилни бошқа мономерлар масалан, акрилонитрил ёки стирол билан биргаликда сополимерланиш реакциясига учратадилар. Дивинилнинг акрил кислота нитрили билан сополимерланишидан ҳосил бўладиган синтетик каучук СКН номи билан аталади:



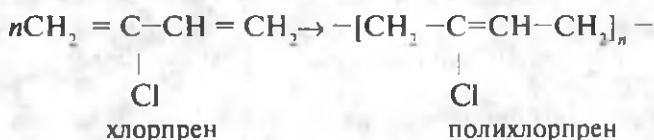
СКН дан олинадиган резина бензин, керосин ва бошқа эритувчиларга чидамлидир. Дивинилнинг стирол билан сополимерланишидан ҳосил бўладиган синтетик каучук СКС (Германияда буна—S, АКШ—GRS) номи билан аталади:



Каучукнинг техник хоссалари яхшиланишида ҳар қайси мономернинг ўзига хос таъсири бор. Шу сабабли техникада кўпинча сополимерлар ишлатилади.

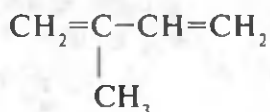
#### 4- §. Айрим вакиллари

**Бутадиен-1,3** ёки **дивинил**  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  одатда газ,  $-4,5^\circ\text{C}$  да суюқланади. Юқорида айтиб ўтилган усуллар билан олинади. Унинг хлорли ҳосиласи — 2- хлорбутадиен-1,3 ёки хлорпрен. Одатда ўзига хос ҳидли суюқлик, қайнаш температураси  $59,4^\circ\text{C}$ , зичлиги  $0,9533 \text{ г/см}^3$ . Хлорпрен дивинилдан осонроқ полимерланиб, полихлорпрен каучук ҳосил қилади:

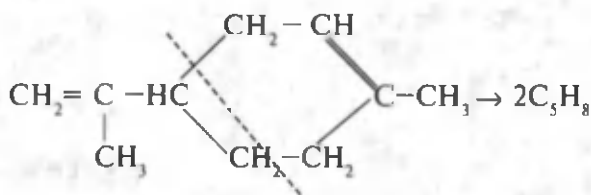


**Полихлорпрен** — неопрен. У муҳим физик-кимёвий хоссаларга эга. Масалан, атмосфера, қуёш нури, турли хил мойлар, эритувчилар ва кимёвий реагентлар таъсирига чидамли ҳамда ёнмайди. Бу билан у табиий каучукдан анча устун туради. Шу сабабли техникада кўп ишлатилади.

#### 2- метилбутадиен- 1,3 ёки изопрен

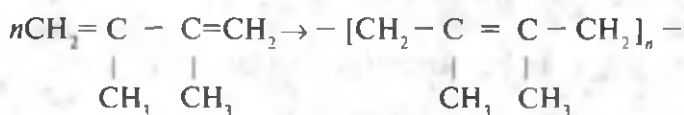


суюқлик, 34°С да қайнайди. Биринчи марта табиий каучукни қуруқ ҳайдаб олинган. Саноатда юқорида келтирилган усуллар билан олинади. Лабораторияда скипидарни пиролизга учратиб олиш мумкин:



Изопреннинг полимерланишидан хоссалари ва тузилиши билан табиий каучукка яқин синтетик каучук олинади.

**2,3 - Диметилбутадиен**  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$  — суюқлик, қайнаш температураси +68,7°С, зичлиги 0,731 г/см<sup>3</sup>. Осон полимерланади ва метилкаучук ҳосил бўлади:



### Саволлар ва топшириқлар

1. Диен углеводородлардаги қўшбоғлар ўрни уларнинг кимёвий хоссаларига таъсир қиладими?
2. Нефть газларидан 1,3- диенлар қайси усул билан олинади?
3. Конъюгацион диенлардаги қўшбоғларнинг ўзаро таъсирлашуви нимадан иборат?
4. 1,3-диенларнинг тузилишини қайси реакция ёрдамида аниқлаш мумкин?
5. Синтетик каучук биринчи марта нимадан, қандай қилиб синтез қилинган?
6. Синтетик каучуклар фақат углеводородлардан олинadими? Тегишли мисоллар келтиринг.
7. Каучукни вулканлаштириш жараёни нимадан иборат?
8. Синтетик каучук сифатини яхшилаш учун нималардан фойдаланилади?
9. Каучукнинг эскириш сабаблари нимада ва унга қарши нималар қилинади?
10. Икки молекула ацетонни конденсатлаш йўли билан қайси диенни синтез қилиш мумкин? Тегишли реакция тенгламаларини келтиринг.

### III.4. УЧБОҒЛИ ТҮҲЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКИНЛАР, АЦЕТИЛЕН ҚАТОРИ УГЛЕВОДОРОДЛАРИ)

#### 1- §. Изомерияси, номланиши ва олиниш усуллари

Ацетилен қатори углеводородлар молекуласида учбоғ бўлиши билан характерланади. Алкинлар ўзига хос органик бирикмалар синфини ташкил қилади. Кимёвий реакцияларга жуда мойил. Қатордаги углеводородларнинг биринчи аъзоси ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  молекуласидаги водород атомларини одатдагича алкил радикалига алмашинишидан унинг гомологик қатори ҳосил бўлади.



Умумий формуласи  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

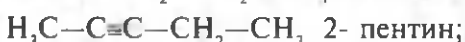
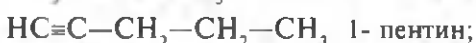
**Изомерияси ва номланиши.** Алкинлар занжирнинг тармоқланиши ва учбоғнинг ўрнига қараб изомерлар ҳосил қилади. Гомологик қаторнинг учинчи вакили  $\text{C}_4\text{H}_6$  дан бошлаб изомерлар ҳосил бўлади:

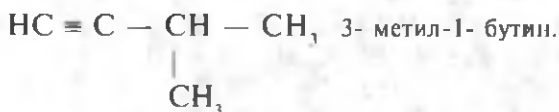
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  этилацетилен,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  диметилацетилен.

Рационал номенклатурага мувофиқ, ацетилен гомологлари номланганда ацетилен номи асос қилиб олинади ва гомологлар ацетилендаги водород атомлари алкил радикалларга алмашган ҳосилалар деб қаралади. Масалан,  $\text{C}_5\text{H}_8$  таркибли алкинларнинг рационал номлари қуйидагича:



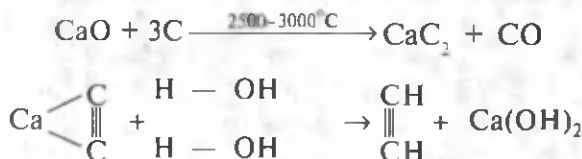
Расмий номланишида ацетилен қаторидаги углеводородлар тегишли алкан номидаги „ан“ қўшимчасини „ин“ га алмаштириб аталади.





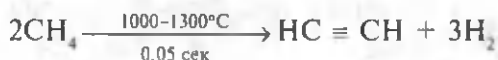
Учбоғ ўрнини кўрсатувчи рақамни алкин номи олдиға ёки охириға қўйиш мумкин: 1- бутин ёки бутин-1.

**Олиниши.** 1. Саноатда ацетилен кальций карбидга сув таъсир эттириб ёки метанни пиролизга учратиб олинади:



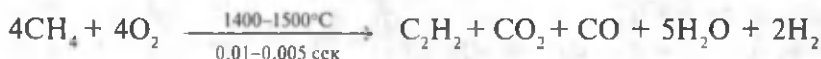
Бу усулда ацетилен олиш учун жуда кўп электр энергия талаб қилинади: 1 кг ацетилен олиш учун 1 кВт энергия сарфланади.

Ацетиленни биринчи марта Дэви калий карбиддан (1831 й.), Вёлер кальций карбиддан (1862 й.) олдилар. Метандан ацетилен жуда юқори температурада олинади:

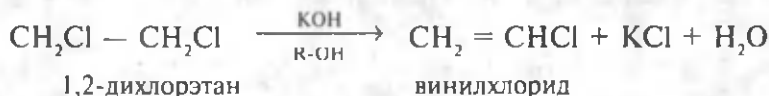


Саноатда ана шу термокрекинг усули кенг тарқалган.

2. Ацетилен олишнинг яна бир усули метанни (99%) кислород (98%) билан юқори температурада чала оксидлаш (ёндириш)дир:



3. Дегидрогалогенлаш алкинлар олишнинг умумий усулидир. Бунда тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларига ишқорнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилади. Галоген атомлари бир-бирига қўшни углеродда ёки бир углерод атомида бўлиши керак. Одатда, реакция икки босқичда боради: дастлабки босқичда алкенларнинг моногалогенли ҳосиласи, сўнгра алкинлар ҳосил бўлади:







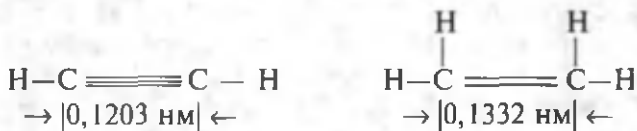
## Алкинларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Солиш тирма оғирлиги, $d_{20}^4$
Этин (ацетилен)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-81,8	-81	0,656*
Пропин (аллилен, метилацетилен)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-102,7	-23,2	0,670*
Бутин-1 (этилацетилен)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-125,7	+8,5	0,678**
Бутин-2 (диметилацетилен)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	+27,0	0,6910
Пентин-1 (пропилацетилен)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-105,7	+40,2	0,691
Пентин-2 (метилэтилацетилен)	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-101,0	56,1	0,710
3-метилбутин-1 (изопропилацетилен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	28	0,665
Гексин-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-131,9	71,3	0,7155
Гептин-1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	-80,9	99,7	0,7328
Октин-1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-79,3	126,2	0,7461

\* — қайнаш температурасида

\*\* — 0°С температурада

ацетиленда углеродларнинг ўзаро боғланиш даражаси этиленга нисбатан кучли, бундай боғ мустақкам ва калтароқ бўлади:



Шу сабабли  $\pi$ -электронлар ядролар орасидаги фазода кўпроқ тўпланади, ядролар ташқарисида электронлар зичлиги нисбатан кам. Иккинчи томондан, ацетилен молекуласи чизиқли тузилишда бўлгани учун, нуклеофиль реагентларни ядрога яқинлашиши учун қулай.

Учбоғ занжир учида бўлганда кислотали хосса намоён бўлади, чунки этан, этилен ва ацетилен қаторида углерод атомлари гибридланишидаги ўзгариш ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) ацетилендаги электрофилли кислоталиликни оширади.

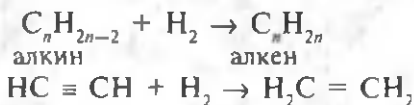
5- жадвал

**Этан, этилен, ацетилен тузилиши ва гибридланиш доимийликлари**

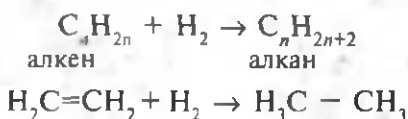
Углеводородлар	Гибридланиш	Углерод электроманфийлиги	Углерод атом радиуси, нм	C—H, A <sup>+</sup> Боғ ядролари орасидаги масофа, нм	C—H боғ диполь momenti, Д	Кислотавий диссоциланиш константаси, Ka.
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	sp <sup>3</sup> -	2,50	0,0722	0,1102	0,307	<с 10 <sup>-40</sup>
C <sub>2</sub> H=CH <sub>2</sub>	sp <sup>2</sup> -	2,69	0,074	0,1081	0,629	~10 <sup>-40</sup>
CH≡CH	sp-	2,75	0,069	0,1064	1,05	10 <sup>-22</sup>

$sp$ -гибридланиш C ≡ H боғда  $\delta$ -электронларни силжишга ундайди. Натижада C—H боғ кутбланади, ядролар орасидаги масофа қисқаради, диполь момент ошади — водороднинг протон ҳолатда ажралиши осонлашади.

**1. Гидрогенлаш.** Алкинларга водород бирикиши икки босқичда: бир молекула водород бирикиб, алкен:



иккинчи босқичда алкан ҳосил бўлади:

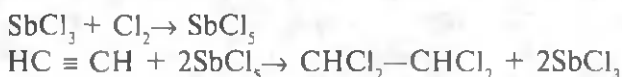


Алкинлар платина, палладий, осмий (лабораторияда) ва никель „скелет“ (саноатда) катализаторлари иштирокида газ ҳолатда; водород ёки спиртли муҳитда натрий метали таъсирида гидрогенланиди. Актив металллар таъсирида спиртдан ажралаётган атомар водород кучли қайтарувчидир.

**2. Галогенлар ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) ҳам алкинларга осон бирикади** — аввало алкенларнинг дигалогенли ҳосилалари, сўнгра алканларнинг тетрагалогенли ҳосилалари ҳосил бўлади:



Газ фазада ацетиленга хлор бирикиши жуда шиддатли бориб, портлаши мумкин. Шу сабабли реакцияни суяқ фазада — тетрахлорэтанда, уч хлорли сурма катализатори иштирокида олиб борилади:



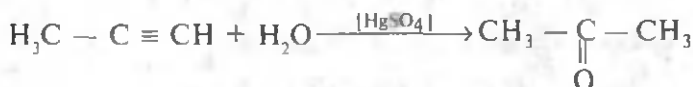
**3. Гидрогалогенлаш.** Водород галогенидлар алкинларга бевосита ёки катализаторлар ( $Cu_2Cl$ ,  $HgCl_2$  ва б.) иштирокида бирикади:



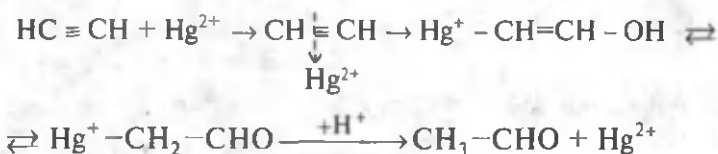
Алкинларга галоген ва водородгалогенидлар бирикиши ша роитга қараб электрофиль ёки радикал механизм бўйича бориши мумкин. Электрофиль механизм асосида носимметрик молекуларга бирикиш Марковников қондасига мувофиқ, радикал механизмда эса Марковников қондасига тескари (*Караш эффекти*) йўналишда боради.

**4. Гидратация.** Алкинларга катализатор, масалан,  $HgSO_4$  (*Кучеров, 1881 й.*) иштирокида кислотали муҳитда сув осон бирикади.

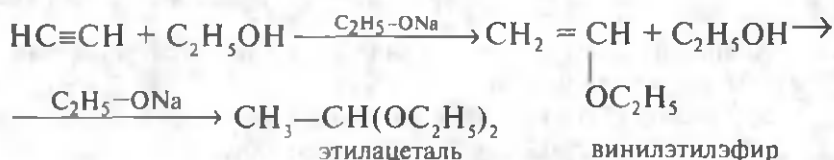
Ацетиленга сув бирикишидан сирка альдегид, гомологла- ридан эса кетонлар ҳосил бўлади:



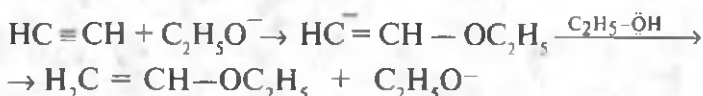
Саноатда сирка альдегид ацетилендан шундай олинади. Реакция механизми қуйидагича:



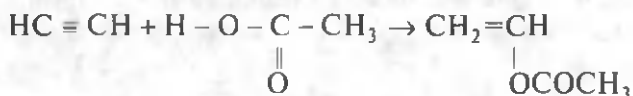
**5. Спиртларнинг бирикиши.** Алкинларга спиртлар алкогоятлар иштирокида бирикади. Бунда винил эфирлар ва ацеталлар ҳосил бўлади:



Алкогоятлар иштирокида спиртлар бирикиши типик нуклеофиль реакция:

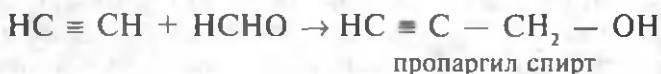


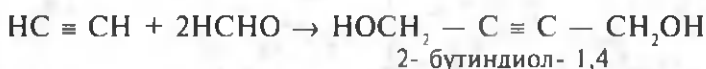
**6. Карбон кислоталар бирикишидан мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.** Масалан, ацетиленга сирка кислота бирикишидан — винилацетат мономери ҳосил бўлади:



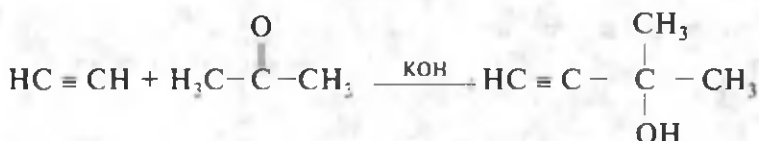
Органик бирикма молекуласига винил қолдиғи киритиш — *виниллаш реакцияси* дейилади. Виниллаш реакциясидан фойдаланиб, турли хил мономерлар синтез қилинади. Винил мономерлар полимерланиш реакциясига анча мойил. Улардан иқтисодиётда кенг фойдаланиладиган полимерлар олинади.

**7. Альдегид ва кетонларнинг бирикиши.** Алкинларга альдегид ва кетонлар бирикишидан ацетилен қатори спиртлар ҳосил бўлади. Масалан, катализаторлар (Cu, Sb) иштирокида ацетиленга чумоли альдегиднинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилиб саноатда пропаргил спирт ва бутиндиол олинади (Репе-пе усули, 1842).



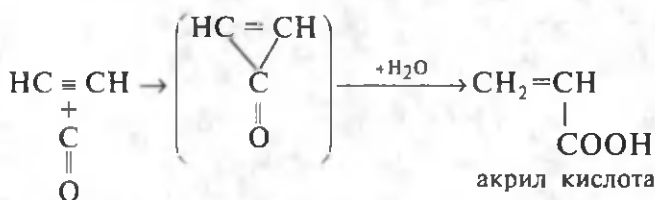


Ўювчи калий катализаторлигида алкинларга кетонлар ҳам бирикади:



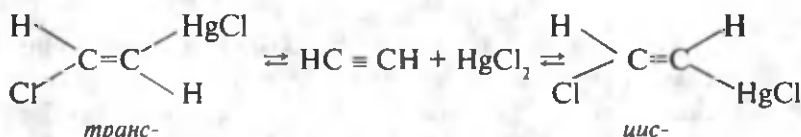
Алкинларга альдегид ва кетонларнинг бирикишини кўпинча *алкинол синтез* дейилади.

**8. Углерод (II) оксиднинг бирикиши.** Бунда сув иштирокида тўйинмаган карбон кислоталар ҳосил бўлади:

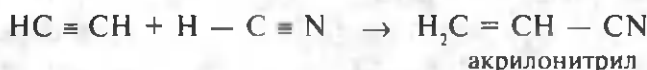


Ушбу реакция спирт эритмасида олиб борилса, акрил кислотанинг тегишли эфири ҳосил бўлади.

**9. Галогенли тузларнинг бирикиши.** Баъзи металлларнинг галогидли тузлари ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  ва б.) ацетиленга бирикади. Масалан:



**10. Цианид кислотанинг бирикиши.** Мис тузлари иштирокида ацетилен муҳим мономер — акрилонитрилни (акрил кислота нитрили) ҳосил қилади:

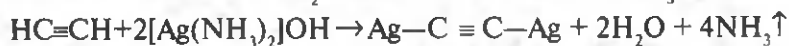


**11. Оксидланиш.** Алкинлар алкенлар каби учбоғ ҳисобига осон оксидланиб, карбон кислоталар ҳосил қилади. Оксидловчилар сифатида калий перманганат, калий бихромат, нитрат кислота, озон ва бошқалар ишлатилади. Алкинларнинг оксидланиш реакциясидан, асосан, уларнинг тузилишини аниқлашда фойдаланилади:



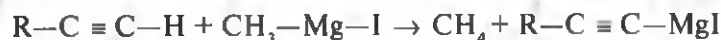
Алкинларнинг ўзига хос реакциялари орасида алмаши-ниш реакцияси алоҳида эътиборга лойиқ. Негаки ўта тўйинма-ган алкинлар амалда фақат бирикиш (тўйиниш) реакцияла-рига киришиши „керак“. Алмашиниш реакциялари ичида са-ноат аҳамиятига эгаси — металл ионлари билан алмашинувдир.

**12. Металлаш — ацетиленидларнинг ҳосил бўлиши.** Алкин-лар водородлари металлларга алмашинишидан ацетиленидлар ҳосил бўлади:

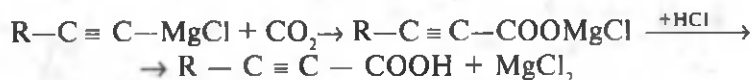
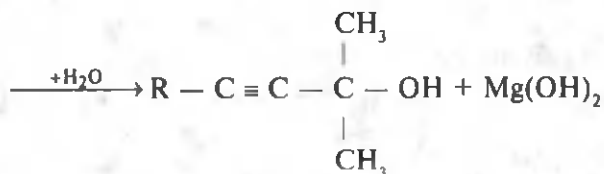
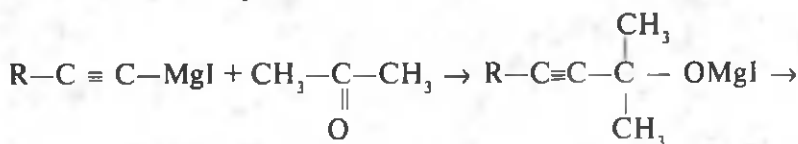


Бунда ацетилен кучли кислота каби реакцияга киришади. Оғир металлларнинг ацетиленидлари ( $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ) беқарор портловчан моддалар. Ацетиленидлар бошқа металлорганик бирикмалар каби галогенли ҳосилалар, альдегидлар, кетон-лар,  $\text{CO}_2$  билан нуклеофиль алмашиниш ёки бирикиш реак-цияларига киришиб, кислород тутган муҳим бирикмалар — спиртлар ва кислоталарни ҳосил қилади.

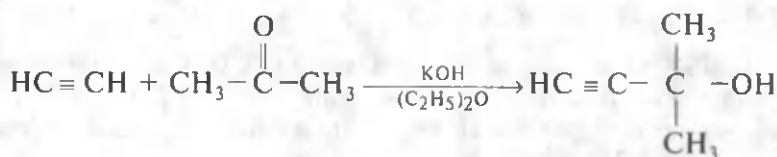
Кўпинча бундай реакциялар учун аралаш магний ацети-ленид ишлатилади:



Гриньяр  
реактиви



Бу турдаги синтезлар қуруқ КОН иштирокида абсолют эфирда бажарилади:



3- метилбутин-1-ол-3

Шу каби реакция суюқ аммиакда натрий ацетиленид таъсирида ҳам содир бўлади.

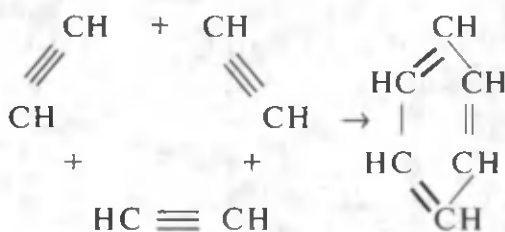
**13. Алкин водородларининг галогенга алмашиниши.** Алкинларнинг гипохлоритлар билан ўзаро таъсири натижасида ацетилен водородлари галогенларга ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) алмашиниши мумкин:



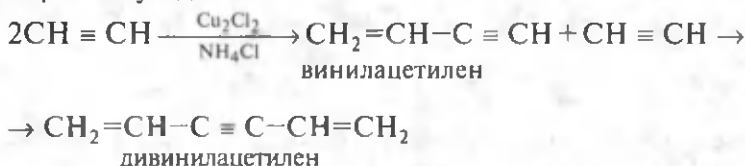
Ҳосил бўлган бирикмалар ниҳоятда беқарор, ҳавода алангланади.

**14. Полимерланиш.** Алкинлар турли йўналишларда полимерланади:

а) активланган кўмир ёки яхшироғи никель-карбонил  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  иштирокида ацетилен қиздирилса, бензол ҳосил бўлади:



б) ацетилен мис ва аммоний хлорид тузлари таъсирида полимерланишидан, асосан, винилацетилен ва дивинилацетилен ҳосил бўлади:



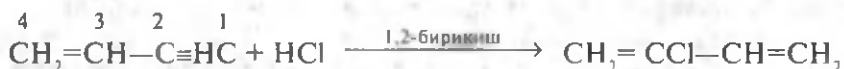
Полимерланиш давом этса, *купрен* номли полиалкен ҳосил бўлади.



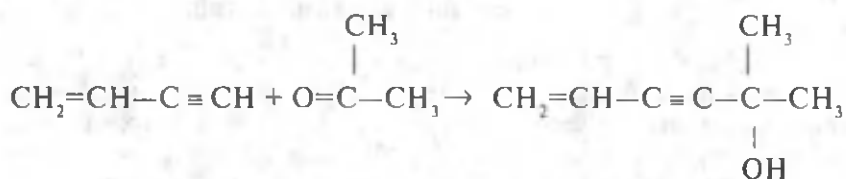
### 3- §. Энг муҳим вакиллари

**Ацетилен** саноат аҳамиятига эга бўлган энг муҳим алкинدير. Ацетилен — рангсиз, ҳидсиз газ, қайнаш температураси — 83,6°С, суюқланиш температураси — 81,8°С. Ҳаво билан портловчи ара-лашма ҳосил қилади. Ацетилен саноатда кальций карбиддан ёки табиий газ (масалан, метанни) пиролизлаб олинади. Ҳавода ту-таб, тоза кислородда кўз қамаштирадиган аланга чиқариб ёнади. Ёнганда (айниқса, кислородда) жуда кўп иссиқлик ажратади, температура 3000°С гача кўтарилади. Шунинг учун ацетилен тех-никада автоген пайвандлаш ва металл қирқишда кенг ишлати-лади. У пластмассалар, синтетик каучук, турли хил эритувчилар ва ш. ў. олишда кенг кўламда ишлатилади. Ацетиленнинг элемен-тар таркибга қадар парчаланиш иссиқлиги 227 кЖ/моль, эти-ленники 52,4 кЖ/моль, этанники эса 84,6 кЖ/моль га тенг. Шу-нинг учун ацетилен пўлат баллонларда босим остида сақланади ва ташилади (баллонлар ацетон шимдирилган адсорбент билан тўлдирилган бўлади, чунки ацетилен ацетонда яхши эрийди).

**Винилацетилен.** Саноат миқёсида олинadиган ацетилен-нинг анча қисми винилацетилен синтези учун сарфланади. Бундан ташқари, метан электрокрекингга учратилганда аце-тилен билан бир қаторда, қўшимча маҳсулот ташқарисида оз миқдорда винилацетилен ҳам ҳосил бўлади. Винилацетилен газ, қайнаш температураси +5°С, бирикиш реакцияларига осон киришади. Водород хлорид бирикишидан саноат учун муҳим мономер — хлорпрен ҳосил бўлади:



Хлорпреннинг полимерланишидан саноатда хлорпрен ка-учук—*наирит* олинади. Винилацетилен *Дильс—Альдер* реакци-ясига киришмайди, аммо кетонлар (масалан, ацетон) билан бирикиб, учбоғли учламчи спирт ҳосил қилади:



5- метилбутен- 1- ин- 3- ол- 5

Бу спирт техникада елим („*Назаров елими*“) сифатида иш-латилади. Винилацетиленнинг кетонлар билан ҳосил қилган

спиртлари турли хил кимёвий реакцияларга кириша олади. Улардан турли хил органик синтезларда оралиқ модда сифатида фойдаланилади.



### **Савол ва топшириқлар**

1. Алкинларда углерод атоми қайси гибридланиш ҳолатида бўлади?
2. Таркибида бешта углерод сақловчи алкиннинг барча изомерларини ёзиб, расмий ном билан номланг.
3. Саноатда ацетилен нимадан, қандай усул орқали олинади?
4. Республикамизда ацетилендан фойдаланиб қайси моддалар, қайси жойда ишлаб чиқарилади?
5. Нима учун ацетилен ҳавода тутаб ёнади?
6. Ацетилен асосида қандай реакциялар ёрдамида синтетик каучук олиш мумкин?
7. Ацетилен гомологларида қайси водород кислотали хоссага эга?
8. Учбоғ ҳисобига полимерланиш реакциялари борадими? Мисоллар келтиринг.
9. Қандай тузилишга эга бўлган алкинларни Гриньяр реактиви ёрдамида миқдор анализ қилиш мумкин? Жавобингизни изоҳланг.
10. Винил ацетиленнинг амалий аҳамиятига тегишли мисоллар келтиринг.

## **III.5. ЁПИҚ ЗАНЖИРЛИ УГЛЕВОДОРДЛАР (КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР)**

Ёпиқ занжири фақат углерод атомларидан ташкил топган бирикмалар *карбоциклик* бирикмалар дейилади. Улар ўз навбатида, *алициклик* ва *ароматик* қаторга бўлинади. Алициклик бирикмалар кимёвий хоссалари жиҳатидан алифатик (очиқ занжирли углеводородлар) қаторига яқин туради. Молекуласида бир ёки бир неча бензол ҳалқа тутган бирикмалар *ароматик бирикмалар* дейилади.

### **III. 5.1. АЛИЦИКЛИК БИРИКМАЛАР**

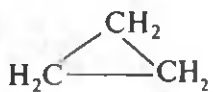
#### **I- §. Синфланиши ва номланиши**

Алициклик бирикмаларнинг молекуласи бир, икки, уч ва кўп ҳалқали бўлиши мумкин. Шунга кўра, улар бир ядроли ёки моноциклик, икки ядроли — бициклик, уч ядроли — трициклик ва кўп ядроли — полициклик бирикмалар деб фарқланади.

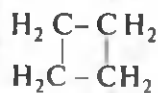
Бир ядроли алициклик бирикмаларнинг синфланиши асосида метилен ҳалқачалардан ташкил топган, таркиби цикло —  $C_nH_{2n}$  га мос келадиган ва фақат оддий  $\delta$  - боғлар ёрдамида ёпиқ ҳалқа ҳосил қиладиган углеводородлар ётади.

Бу турдаги углеводородларни бир вақтлар ҳалқадаги метилен группалар сонига қараб — триметилен (циклопропан), тетраметилен (циклобутан), умуман, алициклик қаторни — полиметилен углеводородлар деб ҳам аталган.

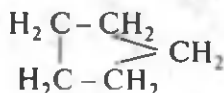
Ҳозир уларни, асосан, расмий номенклатура бўйича, яъни тегишли тўйинган углеводород номи олдига „цикло“ сўзи қўшиб аталади:



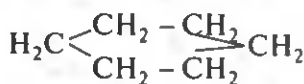
циклопропан  
(триметилен)



циклобутан  
(тетраметилен)



циклопентан  
(пентаметилен)

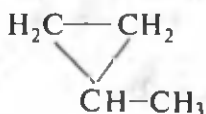


циклогексан  
(гексаметилен)

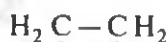
Шунинг учун эмпирик формуласи  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  бўлган ёпиқ ҳалқали углеводородлар *циклопарафинлар*, *циклоалканлар* ёки қисқача *цикланлар* дейилади.

Беш ва олти аъзоли тўйинган алициклик углеводородлар нефть таркибида учрайди. Шунинг учун улар кўпинча *нафтенлар* деб ҳам аталади.

Цикланлар гомологлариининг номи ёпиқ (цикло) номи олдига радикал номини қўшиб аталади:

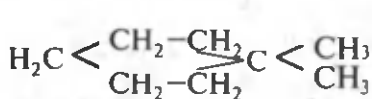


метилциклопропан

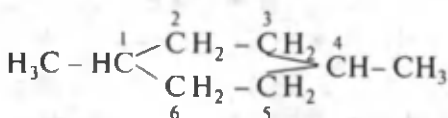


этилциклобутан

Ҳалқада ўринбосар сони биттадан ортиқ бўлса, уларнинг турган ўрни рақамлар билан ифодаланади. Ҳалқадаги битта углероднинг ўзида иккита бир хил ўринбосар бўлса, кўпинча 1,1-рақамлари ўрнига *гем* қўшимчаси ишлатилади (гем—лот. *эгизак*):

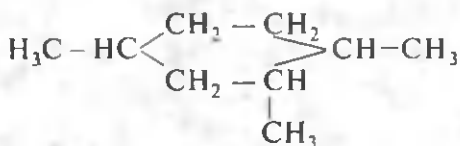


1,1- диметилциклогексан  
*гем*- диметилциклогексан

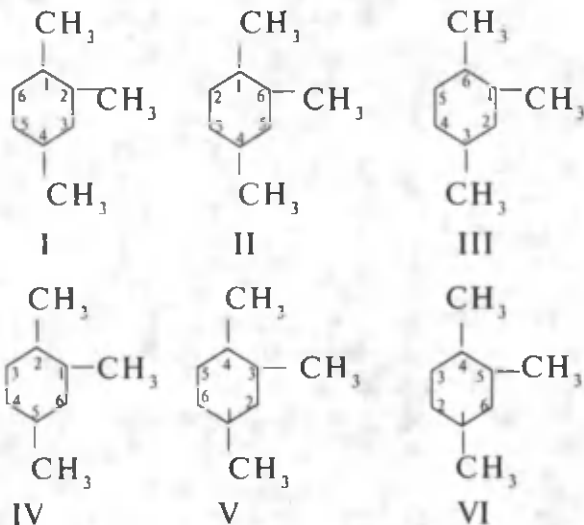


1,4- диметилциклогексан

Агар цикланлар занжирида ўринбосарлардан кўп бўлса, уларни номлаш ҳалқадаги ўринбосар тутган углерод атомлари рақамлари йиғиндиси энг кичик сонга тенг бўлишини таъминлаш керак. Қуйидаги таркибли

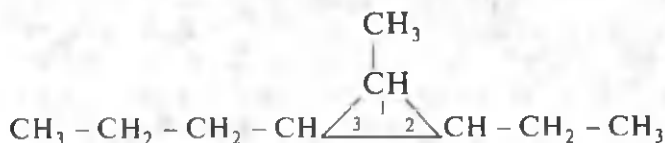


триметилциклогексанни 6 хил тартибда номерлаш мумкин:



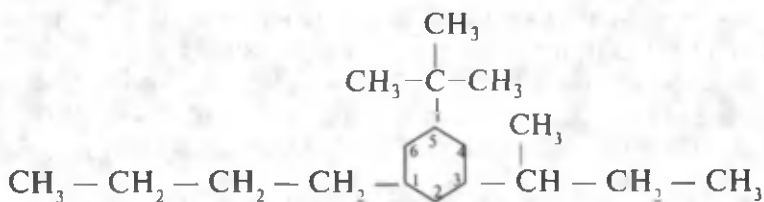
Шу 6 хил рақамлаш усулларида фақат биттасида, яъни I формулада метил радикаллари билан бириккан ҳалқадаги углерод атомлари номерлари йиғиндиси энг кичик ( $1+2+4=7$ ) сонга тенг. Демак, бу бирикмани фақат 1,2,4-триметилциклогексан деб номлаш мумкин.

Агар алициклик углеводородлар ён занжири ҳар хил узунликда бўлса, энг кичик рақам энг калта занжирга берилади:



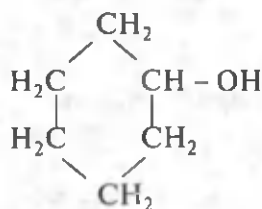
1- метил-2- этил- 3- пропилциклопропан

Ён занжирда углерод атомларининг сони бир хил, аммо радикалларнинг тузилиши ҳар хил бўлса, рақамлаш энг оддий алкилдан бошланиб мураккабига қараб давом эттирилади:

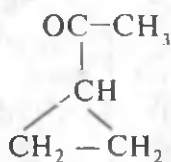


1- н-бутил-3-цикл.-бутил- 5- уца.-бутилциклогексан

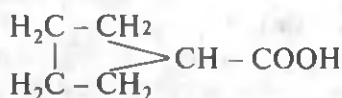
Алициклик углеводородлар ҳосилалари номенклатураси алканлардаги умумий қоидага асосланади:



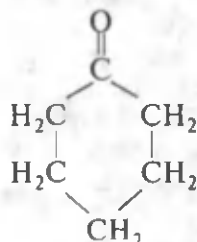
циклогексанол



метилциклопропилкетон

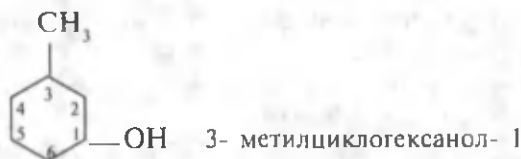


циклопентан  
карбон кислота

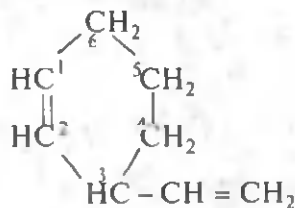
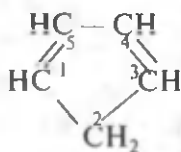
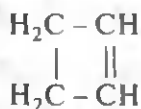


циклогексанон

Агар ҳалқада ҳар хил функционал группа бўлса, рақамлашни шу бирикманинг асосий хоссаларини белгиловчи функционал группадан бошланади:



Алициклик углеводородлар тўйинмаган бўлиши ҳам мумкин. Ҳалқасида қўшбоғ бўлган углеводородларни номлаш учун цикланлардаги „ан“ қўшимча „ен“, „диен“ га алмаштирилиб аталади:



**Икки ядроли (бициклик) бирикмалар.** Ҳар бир янги ҳалқа бирикиши иккита водород атоми камайиши ҳисобига боради. Шунинг учун икки ядроли бирикмалар умумий формуласи цикло— $C_nH_{2n-2}$  га мос келади. Ҳалқаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашишига қараб, қўш ҳалқали углеводородлар бешта турга бўлинади:

1) ҳалқалар углерод атомларидан иборат занжир орқали бириккан;

2) ҳалқалар бевосита C—C боғи орқали бириккан;

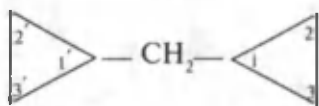
3) ҳалқалар бир умумий углерод атомига эга (спиранлар, спироцикланлар);

4) ҳалқалар икки умумий углерод атомига эга (конденсатланган ядроли цикланлар);

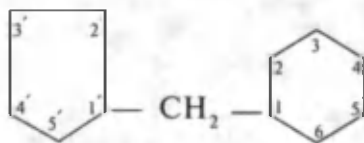
5) ҳалқалар уч ва ундан ортиқ умумий углерод атомларига эга (кўприкли цикланлар).

Икки ядроли цикланлар учун умумий номенклатура йўқ. Ҳар қайси турдаги бирикмалар учун ўзига хос номлаш системаси мавжуд.

Ҳалқалари бир-бири билан углерод атомларидан иборат занжирлар орқали бириккан биринчи турдаги цикланлар номенклатурасида рационал ва расмий цикланлар номидан ҳосил бўлган радикаллар номи асос қилиб олинади. Масалан, *дициклопропилметан* (I) ва *циклогексилциклопентилметан* (II):



I



II

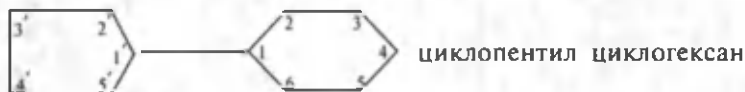
Берилган тасвирдан кўриниб турибдики, битта ҳалқанинг углерод атомлари штрихли сонлар билан рақамланади. Агар ҳалқалар бир хил бўлмаса ҳам, одатда, кичик цикл штрихли сонлар билан белгиланади.

Ҳалқалар бевосита C—C боғи орқали бириккан қўш ҳалқали иккинчи тур цикланларни номлаш учун қуйидаги тартибда иш кўрилади: агар цикллар бир хил бўлса, иккала радикалнинг номи қўшиб аталади. Масалан, *бициклогексил* ёки *дициклогексил*:



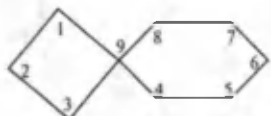
Бу хил бирикмаларни ён занжирли моноцикланлар деб қараш мумкин. Унда юқоридаги бирикма — *циклогексилциклогексан* деб аталади.

Агар ҳалқалар бир хил бўлмаса, иккинчи усул қўлланилади:



Бундай ҳолларда ҳам кичик ҳалқа штрихли сонлар билан рақамланади.

Спиранлар (учинчи тур) номенклатураси тамомила бошқача тартибда тузилади. Улардан бирида ҳар қайси ҳалқа номи алоҳида аталиб, икки циклнинг номлари „спиро“ қўшимчаси билан бирлаштирилади:

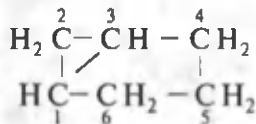


циклобутан-спиро-циклогексан

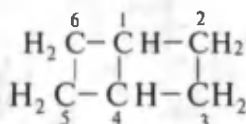
Углеродларни рақамлаш кичик ҳалқадан бошланиб, умумий углерод атоми билан тугатилади.

Бошқача номенклатурада ҳалқадаги углерод атомларининг умумий сони асос деб олинади ва „спиро“ қўшимчаси олдинга қўчирилади, ундан кейин қавс ичида ҳар қайси ҳалқадаги умумий углеродлар билан бириккан атомлар сони ёзилади. Масалан, бу қоидага мувофиқ, юқоридаги спираан спиро- [3,4]-нонан деб аталади.

Молекуласи бир неча циклнинг конденсатланишидан ҳосил бўлган тўртинчи ва бешинчи тур алициклик бирикмалар номенклатураси спираанларнинг иккинчи хил номланишини эслатади, фақат бунда „спиро“ қўшимчаси „бицикло“ га алмаштирилади:



бицикло-[3,1,0]-гексан



бицикло-[4,1,0]-гексан

(0)—рақами икки ҳалқа учун умумий С—С боғи орасида бошқа атом йўқлигини кўрсатади.

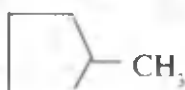
## 2- §. Изомерияси

Алициклик бирикмалар гомологлари ва ҳосилаларида ўзига хос изомерия ва стереоизомерия турлари учрайди.

1. Таркиби бир хил, ammo циклари турлича бирикмалар изомерияси ёки *ядровий изомерия*. Масалан,  $C_6H_{12}$  таркибли алициклик бирикма куйидаги ядровий изомерлар ҳосил қилади:



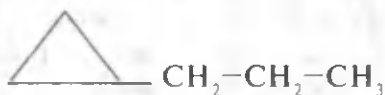
циклогексан



метилциклопентан

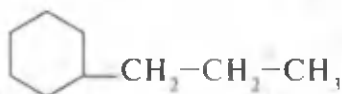


этилциклобутан

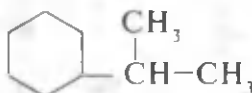


пропилциклопропан

2. Ён занжир изомерияси:

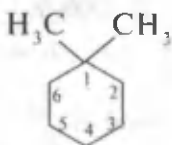


пропилциклогексан

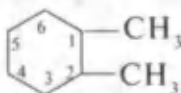


изопропилциклогексан

3. Ўринбосарлар ҳолат изомерияси. Масалан, диметилциклогександа ўринбосарлар куйидаги ҳолатларда бўлиши мумкин:

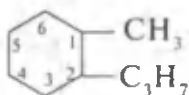


1,1- диметилциклогексан

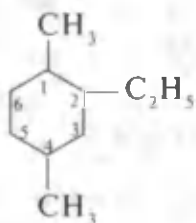


1,2- диметилциклогексан

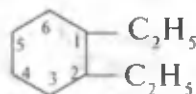
4. Ядродаги радикаллар сони изомерияси. Бунда бир хил таркибга эга циклан ҳосилалари ўринбосарлардаги углерод атомлари сони билан фарқланади. Масалан,  $C_{10}H_{20}$  да:



1- метил-2- пропил-циклогексан



1,4- диметил-2-этил-циклогексан

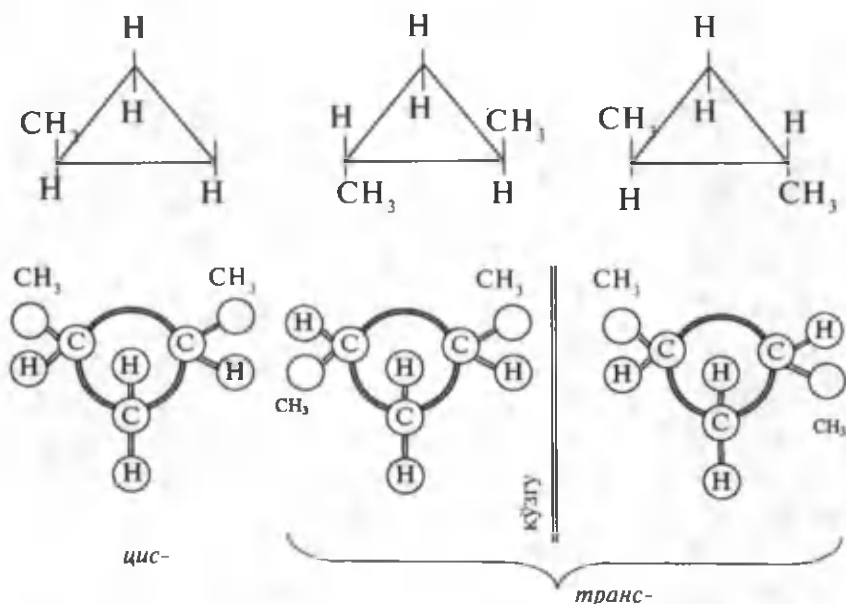


1,2- диэтилциклогексан



5. Ҳалқа ён занжирдаги ўринбосарларнинг фазода жойлашиши билан боғлиқ изомерия — *циклостереоизомерия*.

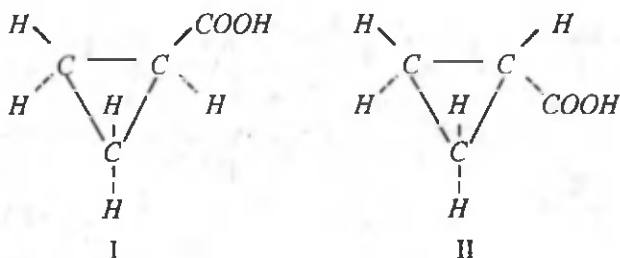
Ҳалқада битта ўринбосар бўлса стереоизомерия мавжуд бўлмайди, иккита ўринбосар бўлганда *геометрик* ва *кўзгу* (оптик фаол) *изомерия* бўлиши мумкин (12- расм).



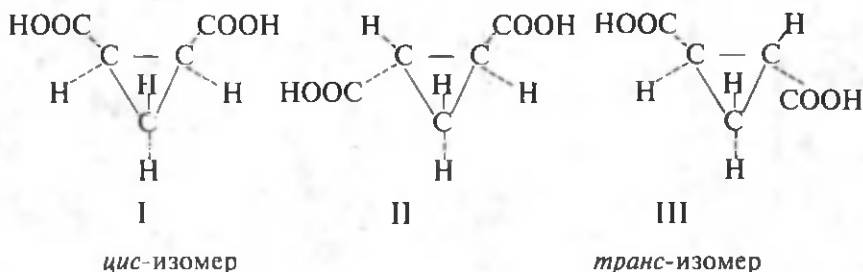
12-расм. 1,2- диметилциклопропаннинг *цис-* ва *транс-* ҳолати ва *транс-* изомернинг „кўзгудаги акс“ изомерлари.

Ён занжир ўринбосарлари бўлган цикланларда, ўринбосарларнинг ҳалқа текислигининг бир томонида ёки турли томонида жойлашишига қараб пайдо бўладиган стереоизомерия— *цис- транс-* изомериядир. *Гем* — жойлашувидан ташқари, ҳамма ҳолатларда стереоизомерия бўлади.

Стереоизомериянинг *цис-транс-* тури ташқи кўринишидан тўйинмаган бирикмалардаги геометрик изомерияга ўхшаб кетса ҳам, аслида моҳиятан фарқ қилади, яъни ўринбосарларни ҳалқа текислигининг бир томонидан иккинчи томонига ҳалқадаги бир  $\sigma$ -боғни узмасдан кўчириб бўлмайди. Масалан, циклопропанда учала углерод бир текисликда ётади; ўринбосарлар шу текисликнинг усти ёки тагида жойлашиши мумкин. Циклопропанда битта водород атоми, масалан, карбоксил гурпулага алмашинса, ҳосил бўлган циклопропанмонокарбон кислотада стереоизомерия мавжуд бўлмайди, чунки бу кислота учун имконияти бўлган иккита формула айнан бир хилдир:



Циклопропандаги иккита водород иккита карбоксил гурпуага алмашинса, у ҳолда иккала карбоксил группанинг биттаси ҳалқа текислиги устида, иккинчиси тагида жойлашган бўлиши мумкин. Шунга кўра, циклопропан—1,2- дикарбон кислота иккита стереоизомер (*цис-* ва *транс-*) ҳосил қилади:



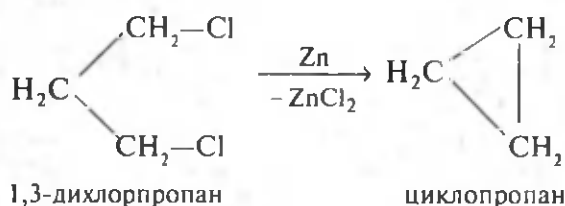
Аммо бу иккита стереоизомерлардан *транс*-изомер икки хил—кўзгудаги аксга ўхшаш конфигурацион шаклда мавжуд (II ва III) бўла олади.

Циклопропан—1,2- дикарбон кислотанинг *транс*-изомерида кўзгу изомерия мавжуд бўлгани учун, улар кристалларидан антиподларни ажратиб олиш мумкин.

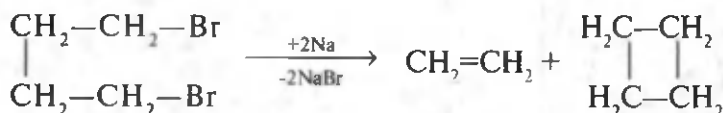
### 3- §. Олиниш усуллари

Циклоалканлар (асосан, циклопентан ва циклогексанлар) ва шу углеводородларнинг кислородли ҳосилалари (нафтен кислоталар) оз миқдорда баъзи нефтлар таркибида бўлади. Масалан, Боку нефти таркибининг қарийб 80 %ини циклик углеводородлар ташкил қилади. Улар қайнаш температуралари орасидаги фарқ яқин бўлгани учун, нефтни ҳайдаб цикланлар олиш анча қийин. Шунга қарамай, циклогексан ва метилциклогексан саноатда нефтни ҳайдаб олинади. Алициклик бирикмалар олишнинг кўпгина синтетик умумий ва махсус усуллари маълум.

**Умумий усуллар. 1. Дигалогенли ҳосилаларни циклик дигалогенлаш.** Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларига натрий ёки рух таъсир эттирилади. Бунда галоген атомлари бошқа-бошқа углерод атомларида бўлиши шарт. Бу усул циклопропан, унинг гомологлари ва ҳосилаларини синтез қилишда қўлланилади:

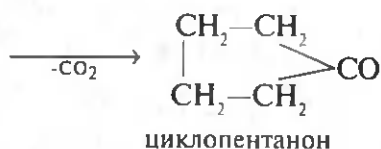
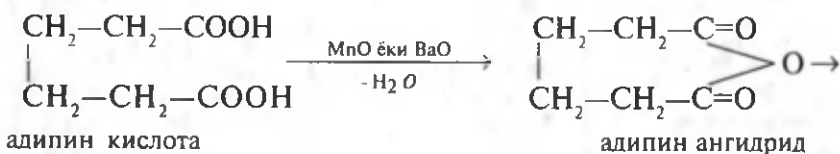


Бу усулда тўрт, беш ва олти аъзоли ҳалқалар ҳосил бўлиши қийин, чунки улар хом ашёларининг парчаланиш реакцияси тезлиги циклланиш тезлигидан катта. Масалан, 1,4-дибромбутанга натрий таъсир эттирилганда, у 7% циклобутанга ва асосан этиленга айланади:

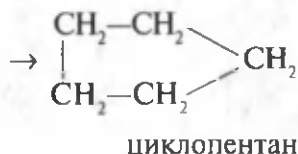
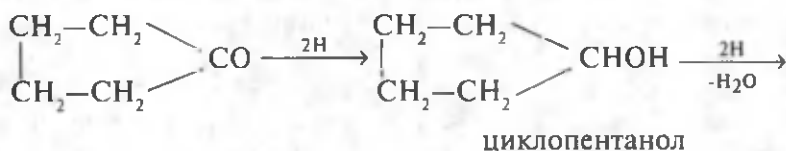


**2. Дикарбон кислоталардан:** а) уларни баъзи металл оксидлари (MnO, BaO) иштирокида қиздириб; б) кальцийли тузларни қуруқ ҳайдаб олиш мумкин.

Бу усуллардан беш ва олти аъзоли ҳалқалар ҳосил қилишда фойдаланилади:

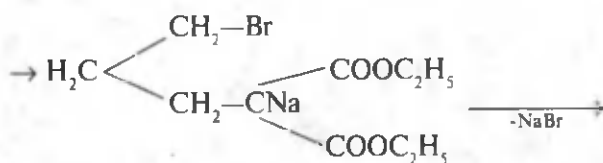
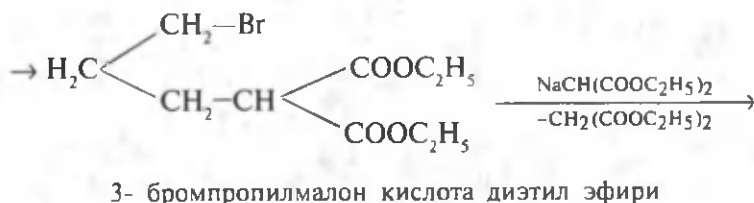
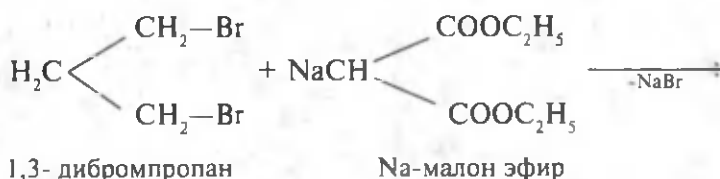


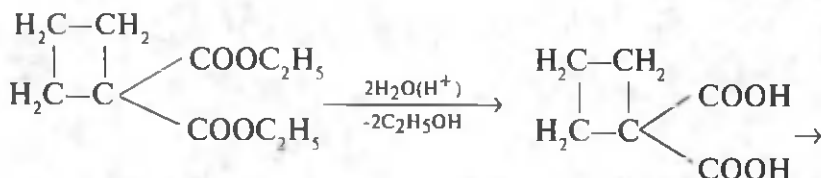
Ҳосил бўлган циклик кетонни турли усуллар билан қайтариб, тегишли циклан олинади:



Саккиз, тўққиз ва ўн аъзоли цикланлар ўзига мос кетонлардан, у эса дикарбон кислоталарнинг торий тузларини паст босимда қуруқ ҳайдаб олинади.

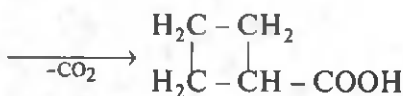
**3. Дигалогенли ҳосилаларни натриймалон эфири билан конденсатлаш.** Бу усул тўрт, беш ва олти аъзоли цикланлар олиш учун қулай:





циклобутан-1,1-дикарбон  
кислота диэтил эфири

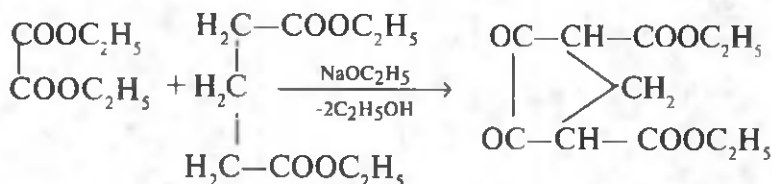
1,1-циклобутандикарбон  
кислота



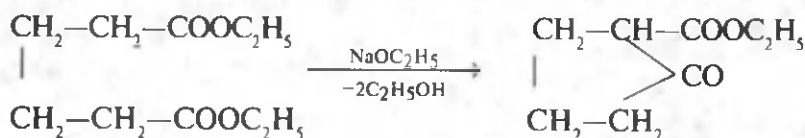
циклобутанкарбон кислота

**4. Дикарбон кислоталар мураккаб эфирларини алкоголятлар таъсирида конденсатлаш.**

а) молекулалараро конденсатлаш:

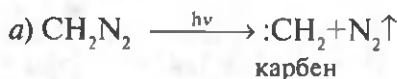


б) ички молекуляр конденсатлаш:



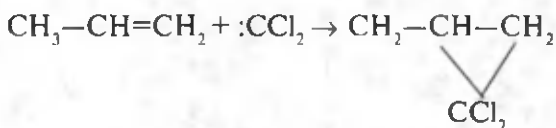
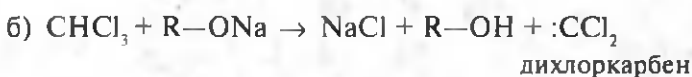
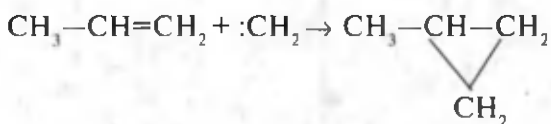
**Махсус усуллар.** Бу усуллар фақат маълум катталиқдаги цикланлар олишда қўлланилади.

1. Уч аъзоли цикланлар кўпинча этилен ва ацетилен қатори аъзоларига *карбен* бириктириб олинади:

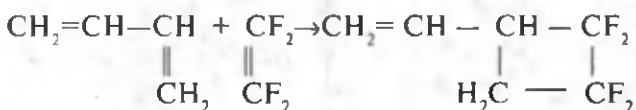


дiazометан

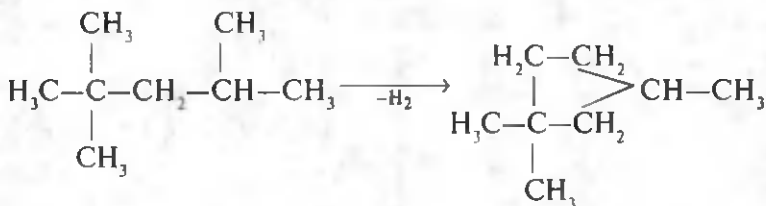
карбен



2. Тўрт аъзоли цикланлар тўйинмаган бирикмаларга тетрафторэтилен бириктириб олади:

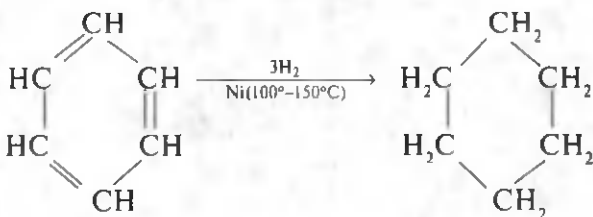


3. Беш аъзоли цикланлар парафинлардан бевосита Pt катализатори таъсирида олиниши мумкин (дегидроциклизация):

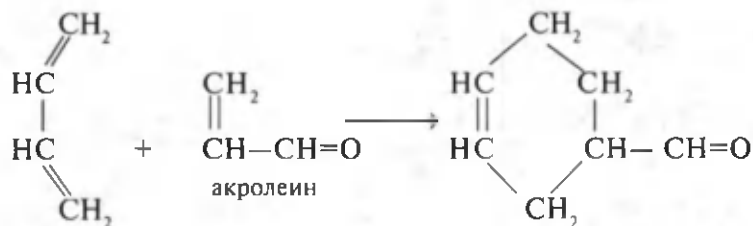
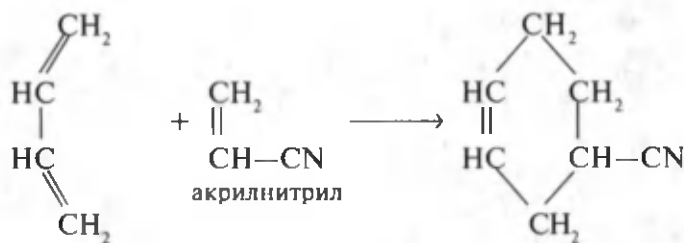


2,2,4- триметилпентан      1,1,3- триметилциклопентан

4. Олти аъзоли цикланлар тегишли ароматик углеводородларни гидрогенлаб олинади:



ёки диен синтез орқали ҳосил қилинади. Реакция ёрдамида турли хил ўринбосарларга эга бўлган циклогексан ҳосиллари олинади:



Диен ҳам ашёни *диен-компонент*, алкен ҳосилаларни *диенофиллар* деб аталади. Диен— компонент сифатида 1,3-бутадиен ва унинг гомологлари, диенофиллар сифатида малеин ангидрид, акрилнитрил, акрил альдегид, нитроэтилен ва ш.ў. олиш мумкин.

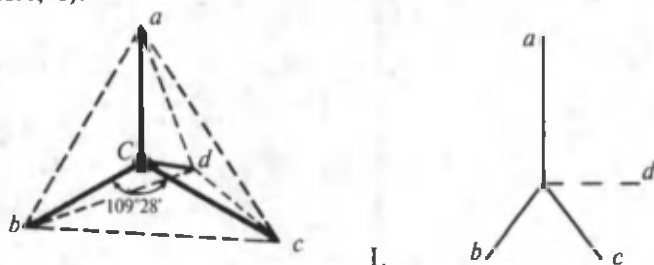
5. Ҳалқасида 10,20,30 ва ундан ортиқ углерод атомлари бўлган цикланларни Ружичка дикарбон кислоталарнинг торий тузларини қуруқ ҳайдаб синтез қилган.

#### 4- §. Циклоалканлар тузилиши. Байернинг таранглик назарияси

Цикланлар ҳалқасида углеродлар сони ҳар хил бўлган бирикмалар мавжудлиги аниқлангандан кейин, цикларнинг нисбий барқарорлиги қандай бўлади, деган савол туғилди. Ёпиқ ҳалқанинг барқарор ёки беқарор бўлиши сабабларини тушунтириб бериш учун 1885 йилда А. Байер ўзининг „*Таранглик назарияси*“ни яратди. Бу назария уч, тўрт ва беш аъзоли цикларда қўлланилади.

Байер ўзининг „*таранглик назарияси*“ни яратишда ҳалқадаги углеродлар бир текисликда ётади, деб фараз қилди. Байернинг фикрига мувофиқ, углерод атомларининг валент боғлари йўналиш бурчаги Вант-Гофф ва Ле-Бельнинг (1874) углерод атоми тетраэдрик моделидаги нормал бурчак қиймати  $109^{\circ}28'$  дан фарқ қилса, ҳалқада ички таранглик пайдо бўлади. Бу ҳолда бурчакдан оғиш қанча катта бўлса, ҳалқада ички таранглик шунча кўпаяди.

Бинобарин, циклнинг осон ёки қийин ҳосил бўлиши ва унинг нисбий барқарорлиги бурчакдан оғиш ўлчамига боғлиқ (13-расм, I).



13-расм, I. Углерод атомининг тетраэдрик модели.

Бурчак оғиши ўлчами  $109^{\circ}28'$  билан тўғри кўпбурчак ички бурчаги ўлчами орасидаги айирманинг ярмига тенг деб ҳисобланади. Масалан, тўғри учбурчакнинг ҳар қайси бурчаги  $60^{\circ}$  бўлгани учун, уч аъзоли циклопропан ҳалқасининг бурчак оғиши:

$$(109^{\circ}28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ}44' \text{ га тенг бўлади.}$$

Тўғри тўртбурчакнинг ҳар қайси бурчаги  $90^{\circ}$ . Демак, циклобутан ҳосил бўлганда бурчак оғиши:

$$(109^{\circ}28' - 90^{\circ}) : 2 = 9^{\circ}44' \text{ га тенг.}$$

Шунингдек, беш аъзоли цикланда бурчак оғиши:

$$(109^{\circ}28' - 108^{\circ}) : 2 = 0^{\circ}44' \text{ ва ҳоказо.}$$

Демак,

циклопропан...  $+24^{\circ}44'$ ; циклобутан...  $+9^{\circ}44'$ ;

циклопентан...  $+0^{\circ}44'$ ; циклогексан...  $-5^{\circ}16'$ ;

циклогептан...  $-9^{\circ}33'$ ; циклооктан...  $-12^{\circ}51'$ ;

бурчак оғиши қийматларига эга.

Шундай қилиб, Байер гипотезасига мувофиқ, цикллар тuzилиши ясси бўлганда таранглик уч аъзолдан (энг кўп таранг) беш аъзоли (энг кам таранг) га қараб камайиб боради, сўнгра яна кўпаяди. Агар Байер ҳақ бўлса, уч аъзоли ҳалқалар энг беқарор, беш аъзоли ҳалқалар энг барқарор бўлиб, кўп аъзоли ҳалқалар барқарорлиги циклогександан бошлаб тартиб билан камайиб бориши керак. Аммо кўп аъзоли ҳалқалар анча барқарорлиги кейинроқ маълум бўлди. Масалан, циклогептадеканон  $400^{\circ}\text{C}$  гача қиздирилганда ҳам парчаланмайди. Байер-



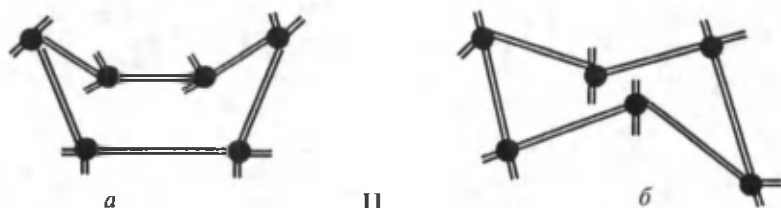
часига ўн беш аъзоли циклдан иборат *мускон кетони*  $C_{15}H_{28}O$  уч аъзоли ҳалқалар сингари беқарор бўлиши керак эди, чунки уларнинг бурчак оғиши деярли бир хил қийматга эга ( $-23^{\circ}16'$  ва  $+24^{\circ}44'$ ). Амалда эса мускон кетони барқарор бирикмадир. Шунингдек, Байер тахминига кўра, циклогександан бошлаб кўп аъзоли ҳалқаларда ички таранглик ортиб бориши туфайли битта метилен ( $CH_2$ ) гурпуага тўғри келадиган нисбий ёниш *иссиқлиги* тобора ортиб бориши керак эди. Яъни:



Ваҳоланки, юқори цикланларнинг ҳаммаси учун бу қиймат  $\sim 660\text{кЖ}$  га тенг, циклогексаннынг битта метилен группасига тўғри келадиган ёниш *иссиқлиги* қиймати нормал тузилишдаги углеводородлардан фарқ қилмайди.

Демак, кўп аъзоли ҳалқалар алоҳида ортиқча энергияга эга эмас. Бу факт ҳам Байер назариясига зид. Байер назариясига зид бўлиб чиққан фактларни Х.Саксе ва Э.Мор ўзларининг тарангмас цикллар назарияси билан ҳал қилишга мувофиқ бўлдилар.

**Тарангмас цикллар назарияси.** 1890 йилда Х.Саксе олти ва етти аъзоли ёпиқ ҳалқалар ясси бўлиши шарт эмас, деган фикрни айтди. Башарти циклик системаларни ташкил этган углерод атомларининг ҳаммаси бир текисликда бўлиши шарт эмас, деб тасаввур этилса, олти ва ундан кўп аъзоли ҳалқалар моделини тузиб, уларда ички таранглик бўлмаслигини кўрсатиш мумкин. Олти ва ундан кўп аъзоли цикланларнинг барқарорлигига сабаб, бу ҳалқаларда таранглик йўқлигида, чунки ёпиқ ҳалқани ташкил этган углеродларнинг ҳаммаси Байер тахминига қарши бир текисликда ётмайди. Аммо Х.Саксенинг бу фикрига 1918 йилда Э.Мор яна қайтди ва циклогексан молекуласи бир текисликда ётмай, балки ички тарангликсиз „эгар ва кресло“ кўринишида бўлади, деган фикрни билдирди (13- расм, II ).



13- расм, II. Циклогексан молекуласининг конформацион модели:

*a*—„эгар“, *b*—„кресло“ конформацияси.

Байер, Саксе ва Мор назариялари ёпиқ занжирли бирикмалар молекуласининг нисбий барқарорлиги, фақат углерод атомларининг валент бурчаги, нормал тетраэдрик бурчакка нисбатан оғиши натижасида циклда пайдо бўладиган ички тарангликка боғлиқ, деган ғоя асосига қурилган.

Кейинги текширишлар натижаси, алициклик бирикмалар молекуласининг геометрик тузилиши ва нисбий барқарорлиги нафақат „Байер таранглиги“ да, шунингдек, бошқа кучлар таъсирида ҳам бўлишини кўрсатди. Бу кучларга қуйидагилар киради:

1. Яқинлашаётган атомларнинг ўзаро итарилиши билан боғлиқ таранглик.

2. Атомлар орасидаги масофанинг ўзгариб туриши билан боғлиқ таранглик.

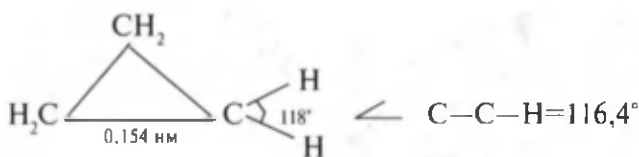
3. Молекуланинг энг энергетик мақбул *конформация* ҳолатидан оғиши туфайли ҳосил бўладиган *торсион таранглик*.

Агар цикланларнинг водород атомлари ёки уни алмаштирган группалар ясси ҳолда бўлса, улар энг энергетик номақбул—„тўсиқли“ *конформация*да туриши лозим бўлади.

Шунинг учун ҳар қандай бирикма молекуласи энергия жиҳатидан ўзаро фарқ қиладиган, мақбулроқ *конформация*ларда туради. *Конформация* молекуланинг турли геометрик, фазовий шакли бўлиб, улар атомларининг оддий боғлар атрофида айлана олиш имконияти туфайли бир-бирига ўтиб турадиган ҳолатдир. Органик моддаларнинг физик ва кимёвий хоссалари ҳамда уларнинг *конформация*си ўзаро узвий боғлиқдир. Циклогексан молекуласи тузилишини ўрганиш *конформацион тасаввурлар*нинг яратилишига асос бўлди.

Циклоалканлар ичида циклопропан ва унинг ҳосилалари алоҳида ўрин тутади, улар тўйинмаган бирикмаларга хос хоссаларни намоён қилиш билан бирга (водород, водород гологенидлар билан цикл очилиши ҳисобига бирикиш реакциялари), алкенларга хос баъзи реакцияларга (озонланиш, полимерланиш) киришмайди.

Электронграфик текширишлар циклопропанда ядролар орасидаги масофа ва валент бурчаклар қиймати қуйидагича эканлигини кўрсатди:

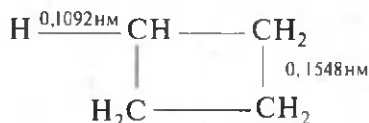


Циклопропан расман тўйинган бирикма бўлганидан, углерод атомлари унда  $sp^3$ -гибридланиш ҳолатида бўлади. Аммо тузилишининг ўзига хослиги, углерод атомларининг валент йўналиши одатдаги тетраэдрик шаклдан фарқ қилишидадир. Бу  $sp^3$ -гибридланиш орбиталлари қатъий бир ҳолатда эмаслиги, углерод—углерод ва углерод—водород боғларгибридланиши расмий  $sp^3$ - ва  $sp^2$ -дан фарқ қилишини кўрсатади. Бундан чиқадиган хулоса—циклопропандаги C—C боғлар ўзининг табиатига кўра  $s$  ва  $p$ -боғлар табиати оралиғидаги ўзига хос боғ эканлигидадир.

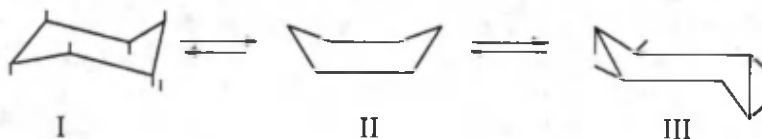
Циклобутан ва циклопентан ҳалқалари тузилишини электрон дифракция ва инфрақизил спектроскопия усуллари билан текшириш, уларнинг молекуласи ясси эмаслиги, яъни бир текисликда ётмаслиги, бунинг натижасида, албатта, битта углерод бу текисликдан узлуксиз чиқиб туришини кўрсатди.

Шу сабабли ҳалқа тебранма ҳаракатда бўлади. Натижада қўшни углеродлардаги водородларнинг „тўсиқлиги“ камаяди, натижада таранглик сусаяди.

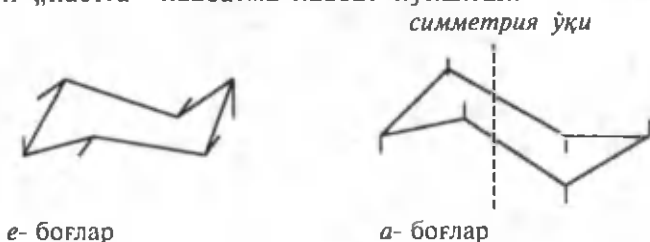
Электронграфик текширишлар циклобутандаги углерод-углерод боғлар ядролари орасидаги масофа, очиқ занжирли углеводородларга қараганда катта бўлишини кўрсатди. Эҳтимол бу ўзаро бевосита боғланмаган, углерод атомларининг ҳалқа бўйлаб бир-бирини итаришидандир.



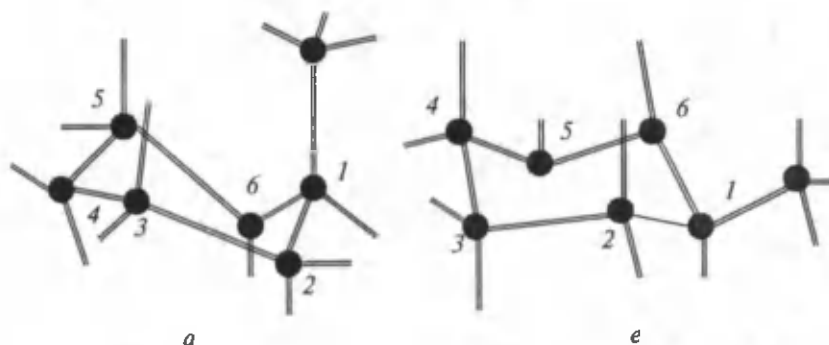
Циклогексан ҳалқаси ясси бўлмаган 2 хил „кресло“ ва „эгар“ шаклида мавжуд бўлгандагина унинг молекуласида одатдаги валент бурчаклар сақланади. Аммо циклогексаннын „кресло“ ва „эгар“ шаклларидаги таранглик бир хил эмас—„кресло“ конформациясидаги таранглик кучланиши „эгар“ никидан 20,9 кЖ/моль кам. Шу сабабли циклогексан асосан (I) ва (III) конформер ҳолатида мавжуд. Бунинг устига ёпиқ ҳалқа оралиқ конформер (II) ҳосил бўлиши билан бири иккинчисига узлуксиз ўтиб туради:



Циклогександа 12 та C—H боғлар борлиги маълум. Масалан, „кресло“ конформациясида бу боғлар икки хил сифатли группага бўлинади. Олтитаси ҳалқадан радиал (молекула четига) йўналган. Уларни *экваториаль* (*e*-боғлар) дейилади: Не. Қолган олтитаси бир-бирига ва симметрия ўқиغا қатъиян параллел йўналган. Уларни *аксиаль* боғлар (*a*-боғлар) дейилади: На. Булардан учтаси ҳалқа текислигидан „юқорига“, қолган учтаси „пастга“ навбатма-навбат йўналган:



Агар водородлардан бири катта ҳажмли функционал группага, масалан,  $\text{CH}_3$  га алмаштирилса, бу ўринбосар аксиал ёки экваториаль ҳолатларни эгаллайди:



**14- расм.** Метилциклогексан молекуласининг „кресло“ шакли модели:

*a*-  $\text{CH}_3$  аксиаль; *e*-  $\text{CH}_3$  экваториаль ҳолатлар.

Агар ўринбосар учун икки ҳолатдан қайси бирини танлаш имкони бўлса, у, албатта, экваториаль ҳолатга йўналади, бу электрон дифракцияни ўлчаш орқали аниқланган. Бу ўринбосар жойлашиши билан ёпиқ ҳалқа *инверсияси* (бирининг иккинчисига узлуксиз айланиши) тугайди, деган гап эмас. Масалан, метилциклогександа инверсия тезлиги 1 секундда  $10^6$  тебраниш билан давом этади. Аммо мувозанат пайтида экваториаль шакл кўпроқ бўлади, чунки унга фазовий қийинчилик нисбатан кам.

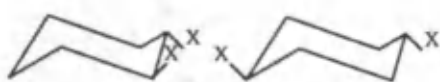


*a*- конформер

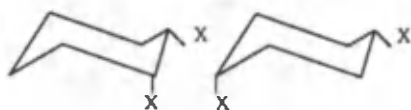


*e* - конформер

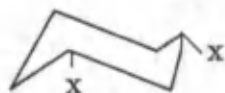
Молекулада бир турдаги ўринбосарлардан бир нечта бўлса, одатда, бу ўринбосарлар бир-биридан энг узоқда жойлашган ҳолатда, барқарор бўлади, чунки бир хил зарядли, шунингдек, нейтрал ўринбосарлар бир-биридан қочади. Масалан, 1,2- ва 1,4- диалмашган циклогексанлардан *транс*-изомер *цис*-изомерларга қараганда барқарор, 1,3-алмашган қаторда эса *цис*-изомер барқарор. Бундай энергетик нисбатан барқарор конформерда 1,2- ва 1,4-*транс*-диалмашган циклогексанлардаги икки ўринбосар экваториаль, *цис*-изомерларда эса ўринбосарлардан бири аксиаль бўлиши билан тушунтирилади. 1,3- диалмашган циклогексанлар қаторида юқорида айtilганларга тескари қонуният қарор топади. Циклогексаннинг диалмашган барқарор конформерлари:



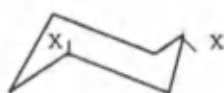
1,2- ва 1,4- *транс*-изомерлар



1,2- ва 1,4- *цис*-изомерлар



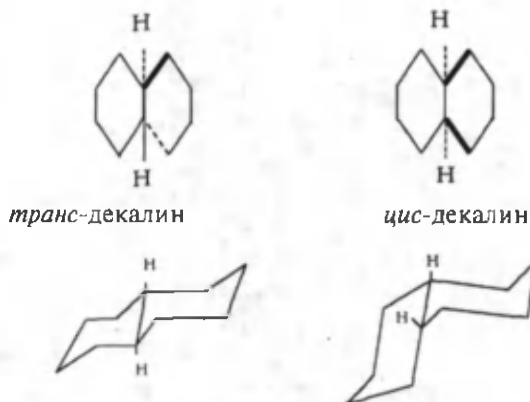
1,3- *цис*-изомер



1,3- *транс*-изомер

Мураккаб цикллар циклогексан каби валент бурчаклар йўналиши нормал тетраэдрик бурчакдан деярли оғишмай ҳосил бўлади ва шунинг учун барқарордир.

Декагидронафталин—декалин(циклогексан конденсатланишидан ҳосил бўлган) иккита конформацион изомерга эга. Бу изомерлар циклогексан ҳалқаларининг фазода бир-бирига нисбатан жойлашиши билан боғлиқ. Иккала изомер ҳам „кресло“ конформациясида бўлади. Барқарор *транс*-декалинда иккала ҳалқа учун умумий бўлган углеродлардаги водород атомлари ҳар хил томонда, беқарор *цис*-декалинда эса бир томонда жойлашган:



Декалиннинг *транс*- ва *цис*- конформацион изомерлари.

### 5- §. Физик ва кимёвий хоссалари

Циклоалканларнинг қайнаш ва суюқланиш температураси, шунингдек, зичлиги тегишли алканларга қараганда юқори бўлади. Ҳар қайси гомологик қатор чегарасида физик хоссаларнинг умумий ўзгариши қонуниятлари очиқ занжирли бирикмаларга ўхшаш бўлади.

6- жадвал

Алканлар ва циклоалканларнинг қиёсий физик хоссалари

Бирикмалар	T, °C <sub>суюқ</sub>	T, °C <sub>қайнаш</sub>	Зичлиги, d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Пропан	-187,1	-42,2	0,5824 <sup>1</sup>
Циклопропан	-126,9	-33	0,688 <sup>1</sup>
Бутан	-136	-0,5	0,5788 <sup>1</sup>
Циклобутан	-80	13	0,7038
Метилциклопропан	-177,2	0,7	0,6912 <sup>2</sup>
Пентан	-129,7	36,1	0,6263
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7460
Метилциклобутан	-149,3	36,8	0,6931
Этилциклобутан	-149,4	34,5	0,677
Гексан	-94,0	68,8	0,6594
Циклогексан	6,5	80,7	0,7781
Метилциклопентан	-142,2	71,9	0,7488
Этилциклобутан	-142,9	71,5	0,7450
Пропилциклобутан	—	68,5	0,7120 <sup>3</sup>
Бицикло-(3,1,0)гексан	—	79,5	0,8144

<sup>1</sup> Қайнаш температурасида, <sup>2</sup> -20,0°C да, <sup>3</sup> 16,7°C да.

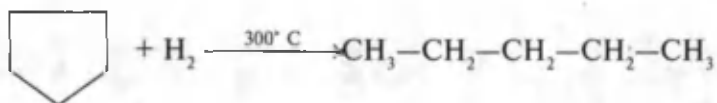
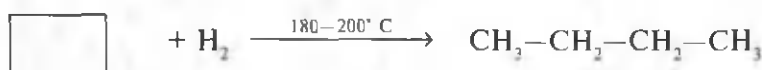
Циклоалканлар ИҚ—спектрлари алканлар ИҚ—спектрларига ўхшаш бўлади. Аммо спектрларда занжир учларидаги  $\text{CH}_3$ —группанинг валент тебранишлари учун хос бўлган  $1380 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш бўлмайди.

**Кимёвий хоссалари.** Циклоалканларда кимёвий ўзгаришлар, асосан, уч йўналишда боради:

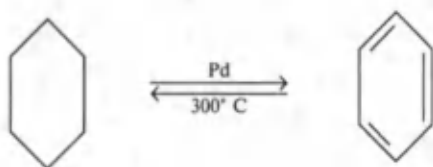
1. Циклдаги водородларнинг алмашилиши.
2. Циклнинг очилиши.
3. Циклнинг торайиши ёки кенгайиши.

Айтиб ўтилган реакция турларига бўлган мойиллик, биринчи навбатда, ҳалқанинг нисбий барқарорлигига боғлиқ. 3—6 аъзоли циклоалканлар ҳалқаларнинг барқарорлиги жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади. Уч аъзолилар энг беқарор, беш ва олти аъзоли ҳалқалар барқарор.

**1. Каталитик гидрогенолиз (ҳалқадаги С—С боғ узилиши ҳисобига водород бирикиши).** Катализаторлар ( $\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Os}, \text{Ni}$ ) иштирокида, юқори температурада уч, тўрт ва беш аъзоли ҳалқаларга водород бирикиб, тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. Циклопропан, циклобутан, циклопентан қаторида гидрогенолиз тезлиги камайиб боради:

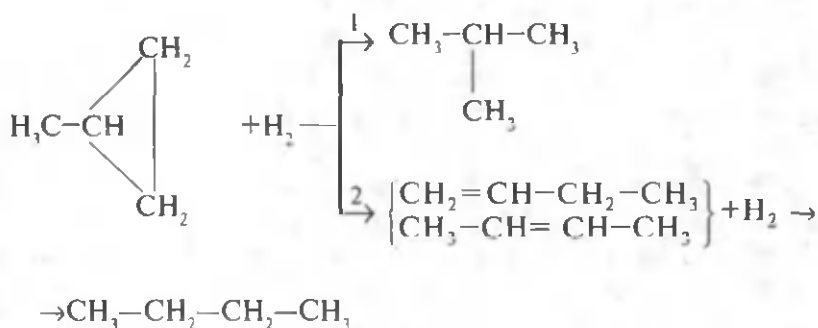


Бундай шароитда циклогексан ҳалқаси дегидрогениб, бензолга айланади:

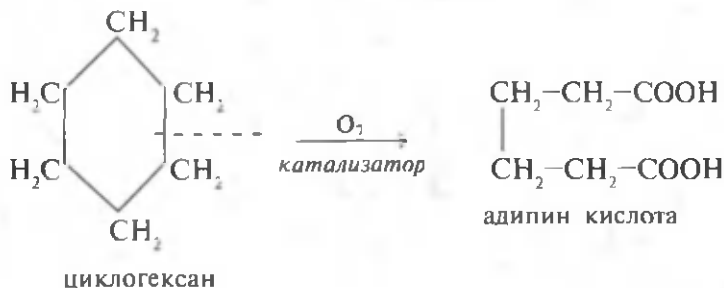


Алкилциклопропанлар катализатор табиатига қараб икки йўналишда гидрогенланади: 1) платина иштирокида кўп гидрогенланган С—С боғ узилиб, водород бирикади;

2) силикагел, алюминий силикатлар иштирокида аввало ҳалқадаги энг кам гидрогенланган углеродли боғ узилади ва изомерланиш ҳисобига алкенларга айланади, алкенлар гидрогенланади:



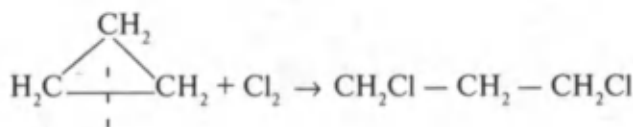
**2.Оксидловчилар таъсири.** Кучли оксидловчилар билан икки асосли карбон кислоталар ҳосил бўлади:



Циклоалканлар оксидланишидан ҳосил бўладиган икки асосли кислоталар молекуласи таркибидаги углерод атомларининг сони ҳалқадаги углерод атомларининг сонига тенг бўлади.

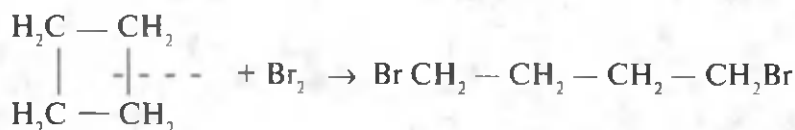
**3. Галогенлаш.** Ҳалқанинг катта-кичиклигига қараб, циклоалканлар галогенлар билан турлича реакцияга киришади.

Уч аъзоли ҳалқа галогенлар таъсирида очилади:





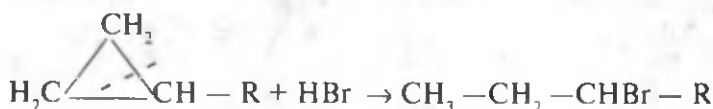
Циклобутанга бром фақат юқори температурада бирикади.



Циклопентан ва ундан юқори циклоалканларга галогенлар таъсир эттирилганда одатдаги алмашилиш реакцияси содир бўлади:

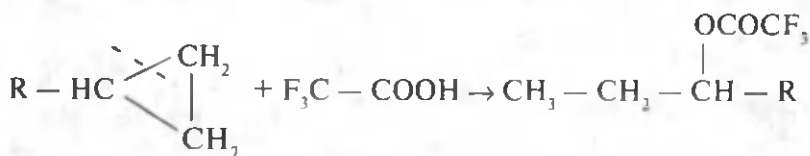


**4. Гидрогалогенлаш.** Водород галогенидлар циклопропан ва унинг гомологлари ҳалқасини очиб юборади:



Циклопарафинларнинг циклопентандан юқориси бу реакцияга киришмайди.

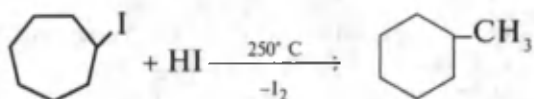
**5. Минерал кислоталар таъсири.** Кислородли кислоталар таъсирида циклопропан ҳалқаси очилиб, спирт ва мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Реакция юқоридагидек Марковников қондасига мувофиқ боради:



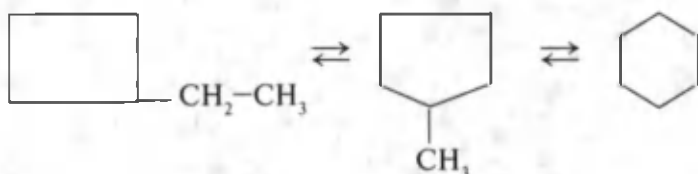
Ҳалқасида углерод бештадан кўп бўлган цикланлар кислоталар билан реакцияга киришмайди.

**6. Цикл торайиши ёки кенгайиши билан борадиган ўзгаришлар.**

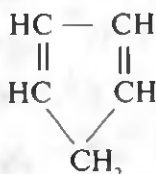
Алициклик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири шундаки, цикллар бир-бирига айлана олиши мумкин. Масалан, йодциклопентанга водородйодид таъсир эттирилса, кутилганидек циклогептан эмас, метилциклогексан, йодциклогександан—метилциклопентан ҳосил бўлади:



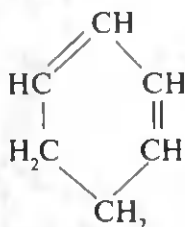
Этилциклобутан совуқда алюминий хлорид таъсирида дастлаб метилциклопентанга, сўнгра циклогексанга айланади, қиздирилганда эса бу изомерланиш реакцияси тескарисига йўналади:



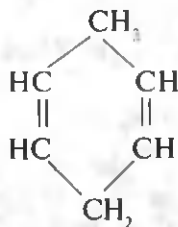
**Тўйинмаган циклик бирикмаларнинг ўзига хослиги.** Уч аъзоли циклопропандан бошлаб, ҳар қандай ёпиқ ҳалқада қўшбоғ беш аъзоли ҳалқага фақат узвий боғлиқ ҳолатда кириши мумкин. Циклобутадиеен ниҳоятда беқарор, цикlopентадиен барқарор бирикма:



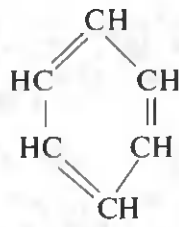
Олти аъзоли ҳалқада иккита қўшбоғ узвий боғлиқ (конъюгацион) ва айрим қўшбоғли (изоляцион) ҳолатда бўлиши мумкин, учта қўшбоғ эса фақат узвий боғлиқ ҳолатдагина бўлади:



1,3- циклогексадиен



1,4- циклогексадиен



1,3,5- циклогексатриен  
(бензол)

Учбоғ назарий жиҳатдан ҳар қандай ҳалқада бўлиши мумкин. Аммо, фақат циклооктиндан бошлаб улар барқарор. Қўш

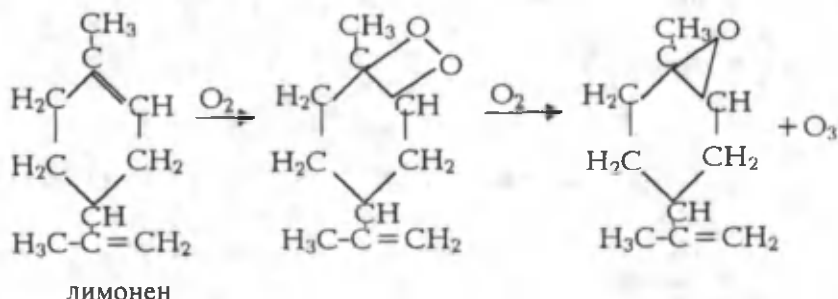
ва учбоғли цикллар кимёвий жиҳатдан тегишли очиқ занжирли углеводородлардан фақат реакция пайтида изомерланиши билангина фарқ қилади.

## 6- §. Терпенлар

Табиий бирикмаларнинг терпенлар деб аталувчи катта бир гуруҳи ҳам алициклик бирикмалар қаторига киради. Улар тўйинмаган углеводородлар бўлиб, умумий формуласи  $(C_5H_8)_n$ . Бу ерда  $n$  қиймати 0 дан 8 гача бўлиши мумкин.  $C_{10}H_{16}$  формулага тўғри келувчилари *терпенлар*;  $C_{15}H_{24}$  — *сескви (бир ярим) терпенлар*,  $C_{20}H_{32}$  — *дигтерпенлар*,  $C_{30}H_{48}$  — *тритерпенлар*;  $C_{40}H_{64}$  — *тетратерпенлар* дейилади. Бу бирикмаларнинг молекулалари изопрен кўринишида тузилган. Ҳар бир бирикманинг молекуласини  $n$  та изопрен скелетига бўлиш мумкин. Шунинг учун уларни *изопреноид* бирикмалар қаторига ҳам киритилади, демак, табиий каучук *политерпен* ҳисобланади.

Терпенларнинг гидроксилли, карбонилли бирикмалари ва бошқа ҳосилалари ҳам бор. Терпенлар, сесквитерпенлар ва дигтерпенлар игнабаргли дарахтлар қаторида турли хушбўй ўсимликлар, масалан, райҳон, ялпизлардан олинган кўпчилик эфир мойларда учрайди.

Терпенлар таркибида кўшбоғ борлиги учун улар тўйинмаган углеводородларга хос барча реакцияларга киришади. Терпенларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири уларнинг оксидланишидир. Масалан: ўрмонда игнабаргли дарахтлардан ажралиб чиқаётган эфир мойлар ҳаво кислороди билан оксидланиб, молекуляр кислородни озонга айлантиради. Шунинг учун ўрмонларнинг ҳавоси ёқимли ва нафас олишга енгил бўлади.



лимонен

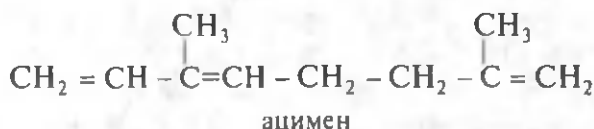
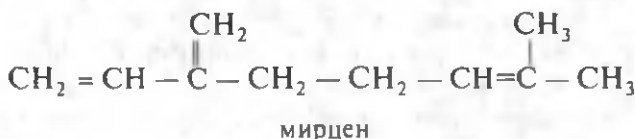
Ўсимлик барглари ва гул япроқларидан турли хил усуллар билан эфир мойлари олинади: сув буғи билан ҳайдаш ёки

эритувчилар ёрдамида экстракциялаб олиш шулар қаторига киради. Терпенлар, *сапонинлар* ҳамда *тетратерпенлар* табиатда кўп учрайдиган *каротиноидлар* таркибида бўлади.

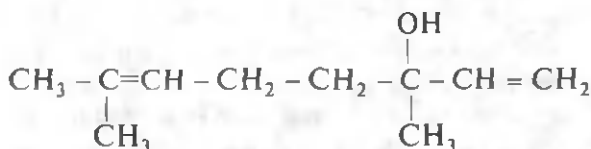
**Терпенлар, асосан, қуйидаги тўрт гурпуага бўлинади:**

1. Алифатик.
2. Моноциклик.
3. Бициклик.
4. Трициклик терпенлар.

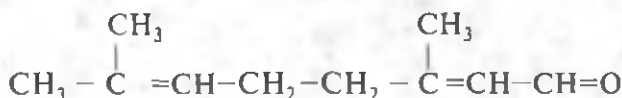
**1. Алифатик терпенлар.** Бу гурпуа терпенларига: хмель (қулмоқ) нинг эфир мойи таркибида учрайдиган *мирцен* ва райҳон баргларида учрайдиган унинг ҳидини берувчи *ацимен* киради:



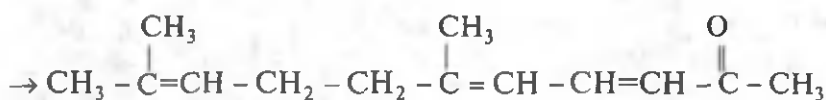
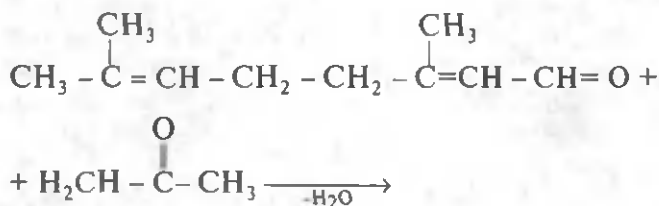
Атиргул мойида учрайдиган, унинг ҳидини берувчи *терпенгераниол* — спиртдир:



Эвкалипт мойида бўладиган *цитраль* — карбонил гурпуали терпендир:



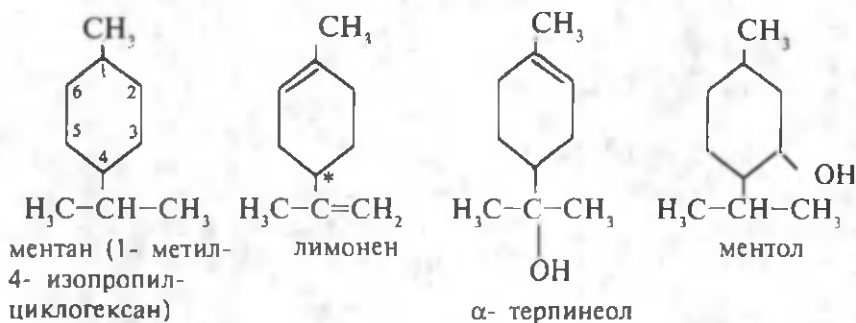
Бу моддаларни бирдан иккинчисини олиш мумкин. Масалан: линалоол — кислота таъсирида *гераниол*гача изомерланади. Ўз навбатида, гераниол оксидланиб, *цитраль* ҳосил қилади. Цитрал ацетон билан конденсатланса, бинафша ҳидга эга бўлган *ионон* ҳосил бўлади:



ионон (тўйинмаган кетон)

Бу моддалар, асосан, атир-упа саноатида ишлатилади. Уларни қисман озиқ-овқат саноатида ҳам ишлатиш мумкин. Цитрал — витамин А синтезида асосий хом ашёдир.

**2. Моноциклик терпенлар.** Бундай терпенларни, асосан, ментаннинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Шунинг учун уларни *ментан қатори терпенлари* дейилади.

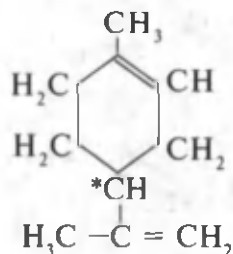


Бу группа терпенларидан табиатда энг кўп тарқалганлари лимонен, терпинеол ва ментолдир.

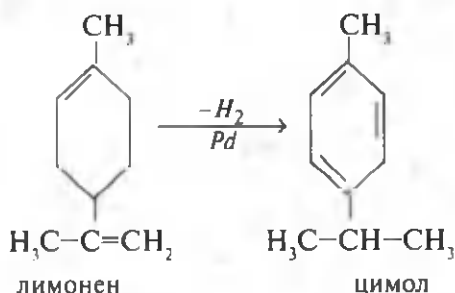
*Лимонен* молекуласида *асимметрик* углерод атоми бор (\* билан белгиланган), демак, унинг D ва L- изомерлари ҳамда ратцемати (D+L) бор.

D- лимонен лимон мойи, зира мойи ва бошқа эфир мойларида учрайди. Лимондаги хушбўй ҳид лимонен ҳидидир.

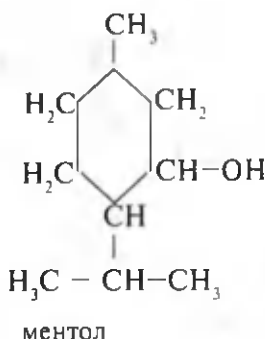
L- лимонен арча мойларида учрайди.



Рацемат лимонен (дипентен) Pt ёки Pd катализаторлари иштирокида 300°Сда дегидрогенланса, ароматик углеводород—*цимол* ҳосил бўлади.

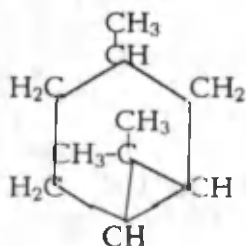


**Ментол** 42,5°С да суюқланадиган, 213°Сда қайнайдиган ялпиз ҳидли кристалл модда. Ментол ялпиз эфир мойидан олинади.

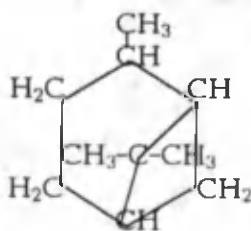


Ментол атир-упа ва озиқ-овқат саноатида ишлатилади.

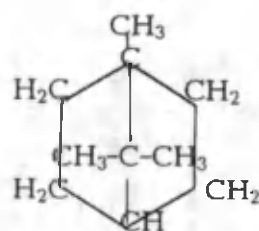
**3. Бициклик терпенлар.** Бициклик терпенлар молекуласида иккита циклик группа бор. Бициклик терпенларга *каран*, *пинан*, *камфан* группалари киради:



каран

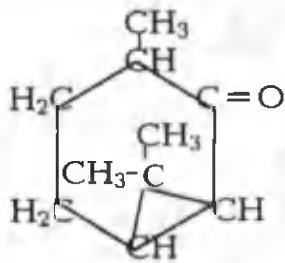


пинан



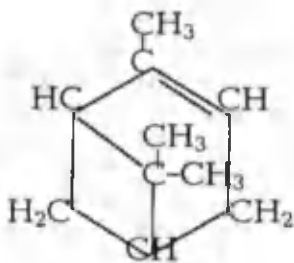
борнан

Бу турдаги моддалар *n*-ментаннинг ҳосилаларидир. *Каран* группасининг энг муҳим вакили *карон*дир. У камфора ва ялпиз ҳидли қуюқ суюқлик. Карон табиатда учрамайди, синтез билан олинган.

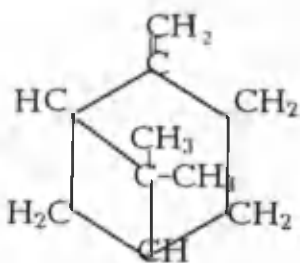


карон

*Пинан группаси.* Пинан табиатда учрамайди. У  $\alpha$ - ва  $\beta$ -пиненларни гидрогенлаб олинади.  $\alpha$ - ва  $\beta$ - пиненлар терпентин мойида 70—90% гача бўлади.



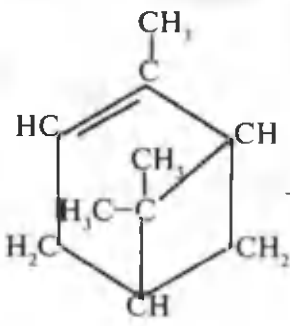
$\alpha$ - пинен



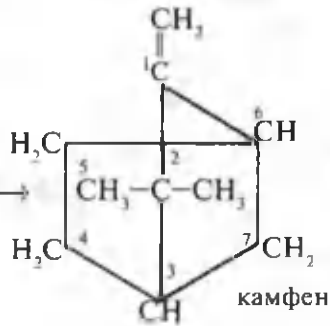
$\beta$ - пинен

Скипидар игнабаргли дарахтлар қатронини сув буғи билан ҳайдаб олинади. Ҳайдалгандан кейин қолган қатрон—*канифол*дир. Скипидар ўзи эритувчи сифатида ва терпенгидрат, камфара олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Пинен боғлари қизиган тупроқ ( $Al_2O_3$ ) устидан ўтказилса, изомерланиб, камфен ҳосил бўлади:

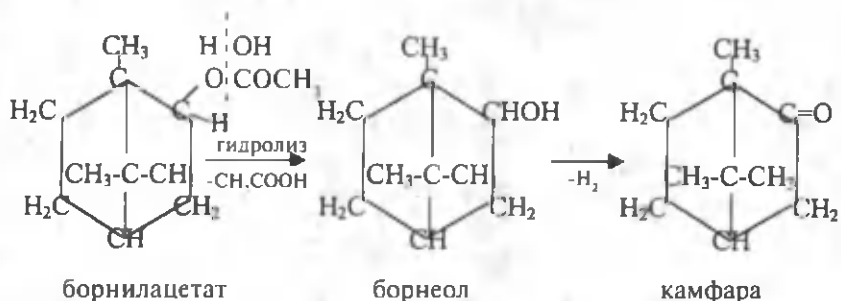


изомерланиш



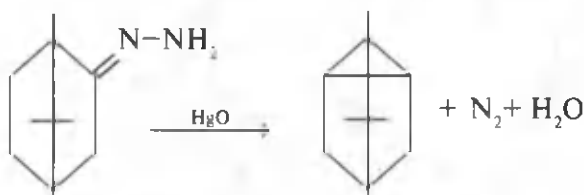
камфен

**Камфан группаси.** Бу группанинг энг асосий вакили *борнеол спиртдир*. Борнеол камфара дарахти (Борнео ороли) таркибида ҳамда розмарин мойида учрайдиган кристалл бирикма. Сибирда ўсадиган пихта дарахти мойи таркибида борнилацетат бўлади. Борнилацетатдан *борнеол*, ундан камфара олинади:

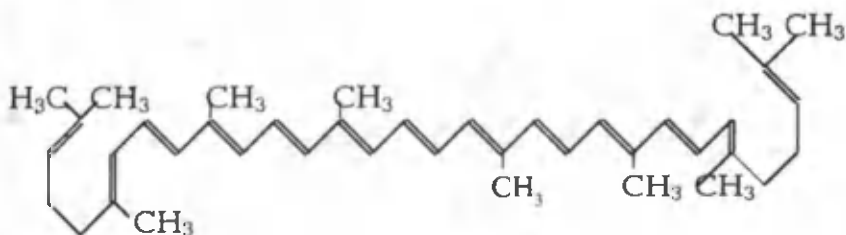


*Камфара* 179°Сда суюқланувчи кристалл модда. Камфара пластик массалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Масалан, *целлулоид* олиш учун нитроцеллюлозага камфара қўшилади.

**4. Трициклик терпенлар.** Уларнинг энг оддий вакили трициклен. Трициклен камфара гидразонини оксидлаб олинади:



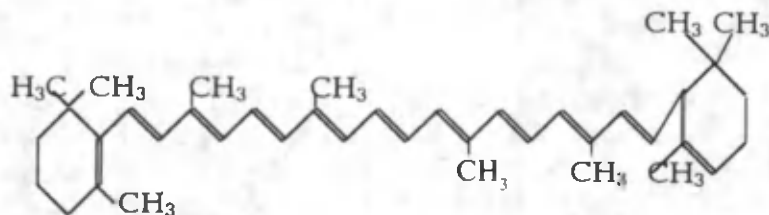
**5. Тетратерпенлар** (каротиноидлар). Бу группага *каротин* деб аталувчи табиий моддалар киради. Уларнинг умумий формуласи  $C_{40}H_{56}$ . Каротинлар табиий пигментлардир. Улар сариқдан то қизил ранггача бўлади. Масалан, *ликопин*:





Помидор ва наъматак мевасидаги ранг, асосан, унинг таркибидаги ликопинга боғлиқ. Ликопин молекуласи кетма-кет жойлашган 8 та изопрен скелети йиғиндисидан иборат.

Каротиннинг 3 хил изомери бор:  $\alpha$ - ,  $\beta$ - ва  $\gamma$ - . Каротинларнинг ликопин молекуласидан фарқи шундаки, каротинда 1 ёки 2 та олти аъзоли циклик бирикмалар бўлади:



Каротин қизил сабзи, гуллар, мевалар, сут ҳамда сариёғ таркибида бўлади. Каротиндан витамин А ҳосил бўлади. *Витамин А* нинг тузилиши ҳам каротинларнинг тузилишига ўхшаш. Витамин А сут, ёғ, балиқ мойи, тухум сариғи ва шунга ўхшашларда бўлади.



### Савол ва топшириқлар

1. Алициклик бирикмалар ароматик бирикмалардан нимаси билан фарқ қилади?
2. Циклик углеводородларни номлаш пайтида углерод атомлари қайси тартибда рақамланади?
3. Циклопарафинлардаги геометрик изомерларнинг ҳосил бўлишининг асосий сабаби нимада? Мисоллар келтиринг.
4. Цикллаш реакцияси деб қандай реакцияга айтилади? Мисоллар келтиринг.
5. Циклоалканлар тузилиши ҳақидаги Байернинг „Таранглик“ назарияси нимага асосланган?
6. Конформация деганда нимани тушунасиш? Циклогексаннинг конформацион формула шакллари келтиринг.
7. Терпенлар қайси синф моддаларига киради? Улар кўпроқ табиатда ўсимликларнинг қайси қисмларида бўлади?
8. Каротиноидлар деб қайси моддаларга айтилади? Улар қаерларда учрайди?

## III.5.2. АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

### 1- §. Умумий тушунчалар. Бензолнинг тузилиши

Молекуласи бир ёки бир неча бензол ҳалқасидан ташкил топган карбоциклик бирикмалар *ароматик углеводородлар*дир. Уларни шунингдек, *аренлар* ҳам дейилади.

Бензол қаторидаги бирикмаларнинг айрим вакиллари хушбўй табиий бирикмалардан ажратиб олингани учун, улар „*ароматик бирикмалар*“ деб аталган. Улардан маълум қисмигина хушбўй, кўпчилиги ҳидсиз, ҳатто қўланса ҳидлиги ҳам бор. Ҳалқасида бир, икки қўшбоғи бўлган циклогексен ва циклогексадиендан циклогексатриен (бензол)га ўтилганда изолистик қатор сифат ўзгаришида сакраш содир бўлади: „оз-оздан миқдор ўзгариши сифат ўзгаришига сакраб ўтади“, яъни бензол ва унинг ҳосилалари циклогексен ва циклогексадиен ҳосилаларидан тузилиши ва хоссалари билан тамомила фарқ қилади.

Ароматик бирикмаларнинг энг оддий вакили бензол ҳалқасининг ўзига хос тузилиши, унинг ароматиклик табиатида намоён бўлади. Яъни улар тўйинмаган углеводородлар осон намоён қиладиган хоссаларга эга эмас:

1. Бензол ҳалқаси одатдаги шароитда турли оксидловчилар таъсирига бардошли, алкенлар катализаторлар иштирокида ҳатто ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади.

2. Ёпиқ ҳалқадаги қўшбоғлар бирикиш реакцияларига алкенларга ўхшаш осон киришмайди.

3. Ёпиқ ҳалқадаги водородлар расман тўйинмаган углеродда турган бўлса ҳам тўйиниш реакциясига киришмай, электрофил алмашиниш реакцияларига (галогенлаш, нитролаш, сульфолаш, алкиллаш, ациллаш ва ш.ў.) осон киришади.

Ароматик бирикмалардаги баъзи ўринбосарларда ўзига хос хоссалар намоён бўлади. Жумладан, ароматик гидроксилли бирикмалар кислотали хоссага эга; аминли бирикмаларда асос хоссаи кучсизланган; ҳалқадаги галоген алмашиниш реакцияларига жуда қийин киришади ва ҳоказо.

Бу хоссаларнинг ҳаммаси ароматик углеводородларнинг *кимёвий аломатлари*дир. Уларнинг муҳим *физик аломати* қуйидагича: маълумки, очиқ занжирли системалар  $\pi$ -электронлар сони бир хил бўлган ёпиқ занжирли — циклик бирикмаларга ўтганда, албатта, энергия кўпаяди. Гексадиендан гексатриен

(бензол)га ўтганда эса  $\pi$ -электронлар энергияси камаяди. Бу бензолда „ароматиклик“ табиати пайдо бўлганини кўрсатади. 1,3,5,7-октатетраен циклооктатетраенга айланганда  $\pi$ -электронлар энергияси ўзгармайди. Шунинг учун циклооктатетраен ароматикмас.

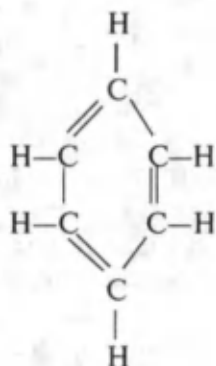
Демак, ациклик углеводородлардан циклик бирикмаларга ўтилганда  $\pi$ -электронлар энергияси ўзгармаса, ҳосил бўлган ҳалқада ароматиклик бўлмайди. Цикл ҳосил бўлишида  $\pi$ -электронлар энергияси кўпайса, ёпиқ ҳалқа *антиароматик* бўлади. Масалан, 1,3-бутадиен циклобутадиенга айланганда ҳам  $\pi$ -электронлар энергияси кўпаяди. Демак, циклобутадиен — антиароматик система.

Ароматикликнинг бошқа аломатлари ҳам бор — ёпиқ ҳалқанинг ясси тузилганлиги, ядромагнитавий резонанс спектрларида ўзига хос кимёвий силжиш борлиги, квантокимёвий ҳисобларга асосан ароматик циклда  $4n+2$   $\pi$ -электронлар мавжудлиги, бундаги  $n = 1, 2, 3, \dots$  қийматларга эга бўлиши ва ҳоказо.

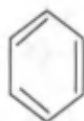
1825 йилда Фарадей кокс газидан углерод ва водороддан таркиб топган суюқ модда ажратиб олган. Шу модданинг айнан ўзини 1834 йилда Митчерлих бензой кислотани қуруқ ҳайдаб олишга муваффақ бўлди ва унинг молекуласи таркибида 6 та углерод ва 6 та водород борлигини буғининг зичлигидан аниқлади. Либих бу моддани бензол деб аташни таклиф қилди:



1865 йилда Кекуле бензол учун қуйидаги формулани таклиф қилди:



ёки



Кекуле формуласига асосан, бензол молекуласи олти аъзоли углерод ҳалқасидан ҳосил бўлади. Ҳалқадаги углерод атомлари орасида оддий боғ қўшбоғ билан навбатлашиб келади, углерод атомларининг тўртинчи валент боғи водород билан бирикиши учун сарфланган. Бензол учун Кекуле формуласини қабул қилган олимлар биринчи марта ёпиқ ҳалқали бирикмалар мавжуд бўлиш имконияти борлигини тан олдилар.

Кекуле формуласига мувофиқ, бензолга алициклик бирикмаларнинг хусусий кўриниши деб қараб, очиқ занжирлилар учун қабул қилинган номенклатурага асосан, бензолни циклогексатриен -1,3,5 деб номлаш керак эди. Аммо бензол ва унинг ҳосилалари ўзига хослиги билан қўшбоғли очиқ занжир ва циклик бирикмалардан бутунлай фарқ қилади. Бу „ароматиклик“ хусусиятлар ҳақида юқорида айтиб ўтилган эди. Шу сабабларга кўра, ароматик бирикмалар алоҳида қаторга ажратилган.

Шуни ҳам айтиш керакки, баъзи бензол ҳалқаси йўқ бўлган алициклик ва кўпчилик гетероциклик бирикмалар ҳам ароматиклик намоён қилади.

Ароматик бирикмалар назарияси учун асосий муаммо бензолнинг тузилишидир, яъни қайси формула бензол ҳалқаси тузилишини ҳаммадан кўра тўғри акс эттиради. Бундан ташқари, назария ароматик бирикмаларнинг ўзига хос қуйидаги ароматиклик табиатини тушунтириб бериши керак:

1. Ациклик тўйинмаган бирикмаларга қараганда, бензол ҳалқасини ўзига хос „тўйинганлиги“.

2. Циклогексен ва циклогексадиендан бензолга ўтишнинг охириги босқичида физик-кимёвий хоссалар миқдорий ўзгаришининг сифат ўзгаришига сакраб ўтиши.

3. Бензолнинг ўзига хос физик-кимёвий хоссалари (ҳалқадаги атомларнинг бир текисликда ётиши, углерод—углерод боғлар узунлигининг ўзаро тенглиги, баъзи термокимёвий таснифлар ва ш.ў.).

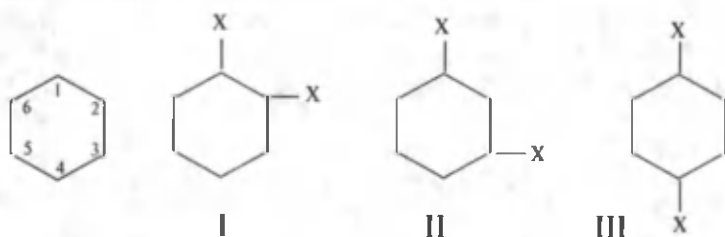
4. Ациклик гидроксил сақловчи бирикмаларга қараганда, ароматик гидроксилли бирикмаларда кислотали хоссанинг кучайиши, аминли бирикмаларда асосли хоссанинг кучсизланиши.

5. Ароматик ядрога алмашиниш реакциялари амалга ошаётганда уларнинг маълум қонуниятларга бўйсунуши ва ҳоказо.

6. Ароматик галогенли бирикмаларнинг алмашиниш реакцияларига кам мойиллиги.

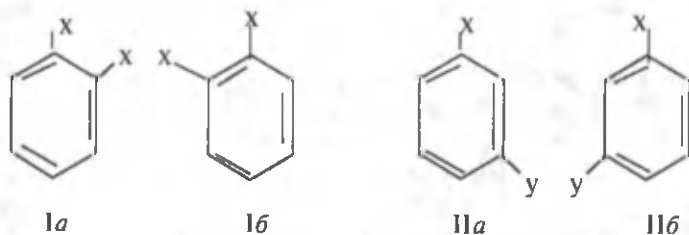
Бензол учун Кекуле формуласи қарор топганига қадар бензолнинг битта водороди алмашган ҳосилаларида изомерлар

мавжуд эмаслиги, икки алмашган ҳосилалари эса уч хил изомер шаклларда мавжуд бўла олиши аниқланган эди. Биринчи ҳолатдан чиқадиган хулоса: бензол ҳалқасидаги 6 та водород атомлари (шунингдек, углерод атомлари) тенг қийматли, яъни улардан қайси бири бирор ўринбосарга алмашинишидан қатъи назар, айнан бир модда молекуласи ҳосил бўлади. Биринчи ва иккинчи ҳолатларни бирга қўшиш мумкин, яъни фақат ҳар қайси углеродда водород атоми бўлгандагина бензол молекуласи олтига СН нинг ўзаро бирикишидан ҳосил бўлади ва унинг тузилиши  $C_6H_6$  формуласи билан ифодаланadi. Агарда оддий ва қўшбоғларнинг жойлашиши ҳисобга олинмаса, икки ўринбосарлиларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиши уч хил 1,2; 1,3 ва 1,4 бўлади:



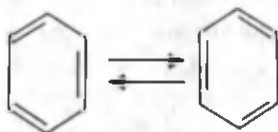
1,2- ҳолат 1,6- ҳолатга, 1,3- ҳолат 1,5- ҳолатга айнан ўхшашдир, 1,4- ҳолатнинг ўхшаши йўқ. 1,2- ҳолатни *орто*-, 1,3- ни *мета*- ва 1,4- ни *пара*- ҳолат деб аташ қабул қилинган, тегишли изомерлар эса *орто*-, *мета*- ва *пара*- изомерлар дейилади. Изомерларнинг қисқартирилган белгиси *o*-, *m*- ва *p*-.

Кекуле формуласига асосан, қўшбоғнинг ўрни билан фарқ қиладиган икки *орто*- изомер (Ia, Ib) ва бензол ҳалқасидаги икки водород икки хил ўринбосарга алмашинган бўлса, иккита *мета*- изомер ҳосил бўлишини кутиш мумкин эди (IIa, IIб):



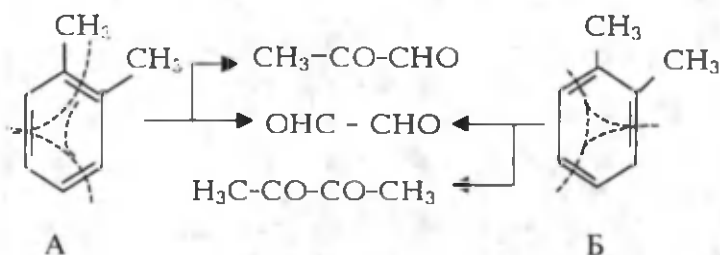
Аслида бундай изомерлар йўқ. Бу қарама-қаршилиқни Кекуле бензол ҳалқасидаги қўшбоғлар муайян бир жойда ҳаракатсиз турмайди, балки углеродлар орасида доимий кўчиб

юради (*асцилляция гипотеза*), 1a ва 1б ҳамда IIa ва IIб формулалар айнан бир модда молекуласининг икки фазовий ҳолатини ифодалайди деб тушунтирди:



Бензол ҳалқасида асцилляциянинг содир бўлишини *o*-ксилolni озонланиш реакциясига учратиб олинган маълумотлар тасдиқлади. Масалан, *бензол* озонланганда триозонид, унинг парчланишидан уч молекула глиоксал ҳосил бўлади.

*o*-ксилol озонланганида унинг молекуласи А ҳолатда бўлса, бир молекула глиоксал ва икки молекула метилглиоксал, Б ҳолатда бўлса, икки молекула глиоксал ва бир молекула диацетил ҳосил бўлиши мумкин эди:



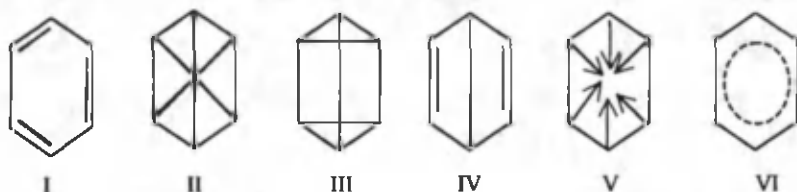
Амалда эса учала маҳсулотнинг аралашмаси ҳосил бўлади, яъни *o*-ксилolга ҳам А, ҳам Б формулалар тўғри келади. Демак, бензол ҳалқасидаги қўшбоғлар углерод атомлари атрофида доимий кўчиб, *осцилланиб* юради.

Бензолнинг уч ва тўрт алмашинган ҳосилаларида ҳам учтадан изомер мавжуд, беш ва олти алмашинган ҳосилаларида эса изомерлар йўқ.

А. Кекуле формуласи бензол молекуласининг тузилишини бирмунча тўғри ҳал қилса-да, ўзига хос — „ароматиклик“нинг баъзи хоссаларини тушунтира олмайди. Жумладан, бирикиш реакцияларига қийин киришиш, оксидловчилар таъсирига бардошлилик, ёпиқ ҳалқадаги барча углеродлар орасидаги масофанинг тенглиги 0,140 нм, ваҳоланки оддий С—С орасида 0,154 нм ни, қўш С=С орасида 0,132 нм ни ташкил этиши ва ш.ў. Шунингдек, Кекуле формуласи бўйича бензолни алициклик бирикма — циклогексатриен -1,3,5 деб қаралса, унинг

ёниш иссиқлиги қиймати 3464 кЖ бўлади, ваҳоланки бензолнинг ёниш иссиқлиги 3298 кЖ га тенг.

Демак, бензол молекуласи термодинамик жиҳатдан циклогексатриенга қараганда барқарор. Бензол учун Кекуле формуласи (I) дан бошқа формулалар ҳам таклиф қилинган. Улар ичида диққатга сазоворлари: Клауснинг (1867 й.) диагональ (II), Ладенбургнинг (1869 й.) призматик (III), Дьюарнинг (1867 й.) хиноид (IV), Армстронг ва Байернинг (1887 й.) марказга йўналиш (V) ва Тиленинг (1899 й.) конъюгацион (VI) формулалари:



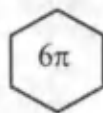
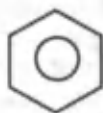
Бу формулаларнинг ҳар қайсиси ҳам маълум чегарада бензолнинг ҳақиқий тузилишини ифодалайди, аммо уларнинг бирортаси ҳам бензолнинг асл кимёвий хоссаларини тўғри акс эттира олмайди. Масалан, Клаус формуласи (II) икки ва уч алмашган бензол ҳосилалари сонини олдиндан тўғри айтиб беролмайди ва ҳоказо.

Бензол тузилишини ифодаловчи бирмунча қулай формулани (VI) Тиле таклиф қилган. Унда қўш ва оддий боғлар ўзаро узвий боғлиқ система, улар маълум даражада тўйинган, аммо узвий боғлиқ бўлмаган системаларга қараганда барқарор ва яхлит — бир бутун система каби ишлайди.

Ҳозирги вақтда бензол молекуласининг ҳақиқий тузилиши тўлиқ аниқланган деса бўлади. Текширишнинг физикавий ва кимёвий усуллардан биргаликда фойдаланиш бензол молекуласининг ҳақиқий тузилишини аниқлашга имкон берди. Бензол тузилишини аниқлашда *рефрактометрия*, *диполь моментни аниқлаш*, *магнит хоссаларни ўрганиш*, *ультрабинафша ва инфракизил спектрлар*, *нурнинг комбинацион тарқалиш спектрлари*, *рентгенограмма ва электронограмма*, *термодинамик* ва ҳоказо усуллардан кенг фойдаланилди.

Хулоса қилиб шуни айтиш мумкин: бензол молекуласида алоҳида оддий ва алоҳида қўшбоғлар йўқ, углерод атомлари орасида боғ ҳосил қилувчи электронлар булути ҳамма углеродлар ўртасида бир хил тақсимланган, олтига углероднинг кимёвий мойиллиги бир хил, яъни  $\pi$ -боғлар электрон булутлари *делокаллашган*.

Бензол молекуласи тасвирида ҳамма углерод атомлари орасидаги боғлар айнан бир хиллигини (эквивалент) назарда тутиш учун сўнгги йилларда илмий адабиётларда бензол ядроси куйидаги кўринишларда ифодаланмоқда:

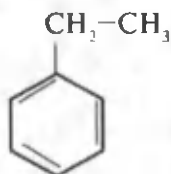


Бензол ҳалқасига ўринбосар киритилса, электронлар симметрияси бузилади.

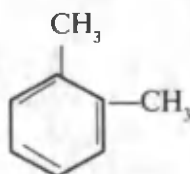
## 2- §. Бензол қатори углеводородлари, тузилиши, номланиши

Бензол— $C_6H_6$  ароматик углеводородларнинг энг оддий вакили унинг молекуласидаги водород атомлари алкил радикалларга алмашган ҳосилалари—*алкил бензоллар* дейилади ва улар ўзига хос гомологик қаторни ташкил қилади.

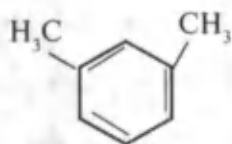
Бензол қаторидаги ароматик углеводородларнинг умумий формуласи  $C_nH_{2n-6}$  (бунда  $n \geq 6$ ). Бензолнинг биринчи гомологи— метилбензол ёки толуол  $C_7H_8$  ( $n=7$ ), бошқа бир водороди алмашинган ҳосилалари каби толуолда изомерлар бўлмайди, чунки бензол ҳалқасидаги барча углерод атомлари тенг қийматлидир. Иккинчи гомологи  $C_8H_{10}$  ( $n=8$ ) тўртта изомер ҳолда мавжуд бўлиши мумкин: этилбензол ва учта 1,2-; 1,3-; 1,4- диметилбензол ёки *орто*-, *мета*-, *пара*- ксилоллар:



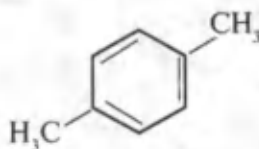
этилбензол



*орто*-ксилол,  
(1,2- диметилбензол)



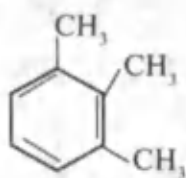
*мета*-ксилол,  
(1,3- диметилбензол)



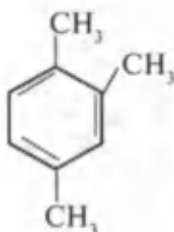
*пара*-ксилол,  
(1,4- диметилбензол)



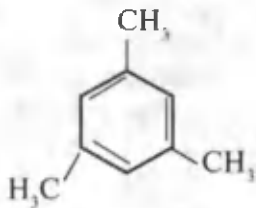
Учинчи гомологи ( $n=9$ )  $C_9H_{12}$  куйидаги изомерлар ҳолида мавжуд бўлиши мумкин:



сафқатор-;  
1,2,3- триметил-  
бензол (гемимелитол)

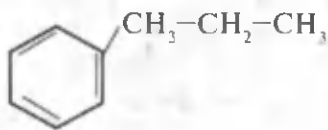


носимметрик-;  
1,2,4- триметил-  
бензол (псевдокумол)

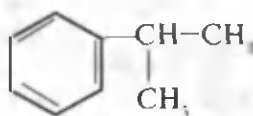


симметрик-;  
1,3,5- триметил-  
бензол (мезитилен)

Ён занжирдаги алкил радикали тармоқланиши билан боғлиқ иккита изомер:



пропилбензол



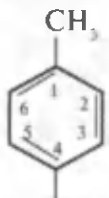
изопропилбензол

Бензол ҳалқасидаги радикалларнинг сони билан боғлиқ учта изомер:

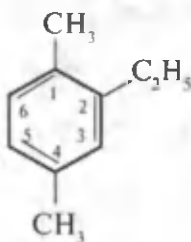
$CH_3-C_6H_4-C_2H_5$  орто-, мета- ва пара- метилэтилбензоллар.

Демак,  $C_9H_{12}$  таркибли бензол гомологида радикалларнинг ядрогаги сони — ядровий изомерия, ён занжирдаги—структурвий изомерия ва ён занжир катта-кичиклиги—ҳолат изомериясига эга саккизта изомер бўлиши мумкин.

Ароматик углеводородлар тарихан мавжуд (толуол, ксилл, мезитилен, цимол, стирол) ва расмий номенклатура бўйича номланади. Расмий номланишга мувофиқ, барча ароматик бирикмалар бензолнинг водороди алмашган ҳосилалари деб қаралади ва ўринбосарларнинг сони бирдан ортиқ бўлса, уларнинг ўрни рақамлар билан кўрсатилади:

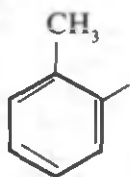


$H_3C-CH(CH_3)_2$

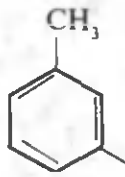


1- метил- 4- изопропилбензол (цимол)      1,4- диметил- 2- этилбензол

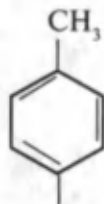
Бензолнинг бир валентли радикали  $C_6H_5-$  *фенил* деб аталади. Гомологларнинг радикаллари эса тегишли углеводороднинг номи ўзагига *-ил* қўшимчасини қўшиб (толил-, ксилл-, мезитил- ва ш.ў.) аталади ва ён занжир номидан олдин *о,- м,- п-* ҳарфлар ёки рақамлар билан кўрсатилади. Масалан, толуолдан учта радикал ҳосил қилиш мумкин:



*о*- толил (2- толил)

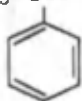
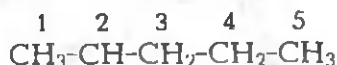


*м*- толил (3- толил)

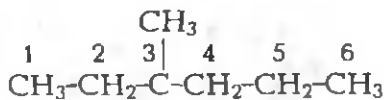


*п*- толил (4- толил)

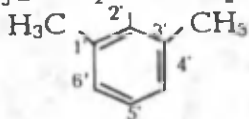
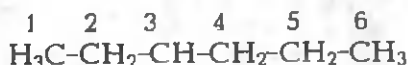
Умуман ароматик радикаллар *Аг* — *ариллар* дейилади. Бензолнинг ён занжири юқори гомологлари кўпинча ароматик углеводородларнинг номи билан эмас, балки ён занжирнинг номи билан аталади, яъни парафин углеводородларнинг ҳосилалари деб қаралади. Масалан:



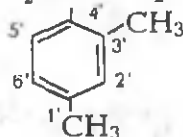
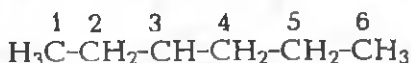
2- фенилпентан



3- метил- 3- *п*- толилгексан



3- (*м*- ксилл- 2')- гексан



3- (*м*- ксилл- 4')- гексан

### 3- §. Ароматик углеводородларнинг олиниш усуллари

#### 1. Табiiй манбалардан олиниши.

Ароматик углеводородлар муҳим амалий аҳамиятга эга бўлган ғоят кўп сонли моддаларни (полимерлар, бўягичлар, доривор, хушбўй таъмли бирикмалар, портловчи моддалар ва ҳоказо) олиш учун дастлабки хом ашёдир.

Яқин кунларгача улар тошкўмир қатронидан олинар эди. Тошкўмир кокслаш ўчоқларида ҳаво киргизмасдан 1000—1300°C гача қиздирилса, уч хил агрегат ҳолатидаги моддалар аралашмаси: углерод ва кулдан ташкил топган қаттиқ модда—кокс, суюқ — тошкўмир қатрони ва кокс гази ҳосил бўлади. Бу жараянни тошкўмирни қуруқ ҳайдаш дейилади. 1т тошкўмир коксланганда 75—80% кокс, 2,5—3,5% қатрон, 0,2—0,4% аммиак, 0,8—1,5% бензол ва 300 м<sup>3</sup> газ ҳосил бўлади.

Кокс металлургияда металл оксидларини қайтариб, соф металл олишда ишлатилади. Кокс кимё заводларида тошкўмир қатрони ва кокс газини қайта ишлаб, бошқа моддалар ҳам олинади.

Тошкўмир қатрони турли углеродлар, шунингдек, кислород ва азот тутган моддаларнинг мураккаб аралашмасидир. Қатронни дастлаб 5 та фракцияга ажратилади:

а) 170°C гача — *енгил мой*, деярли углеводородлардан ташкил топган;

б) 170—230°C гача — *ўртача мой*, кўп миқдори феноллардан ташкил топган;

в) 230—280°C гача — *оғир мой*, ундан нафталин ажратиб олинади;

г) 280—340°C гача *антрацен мойи*;

д) қолдиқ — *куйинди* кўринишда ишлатилади.

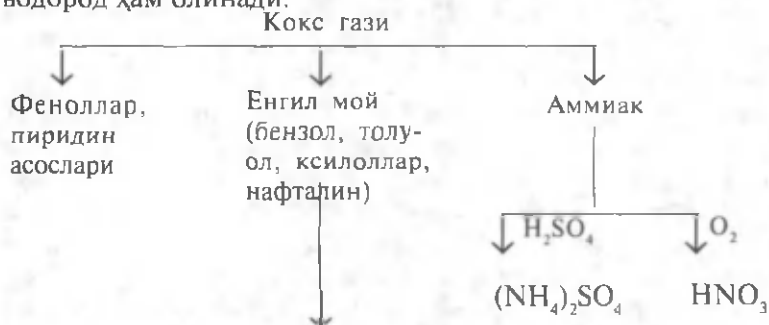
Фракцияларнинг ҳар қайсиси дастлаб азотли — асос хоссали бирикмаларни ажратиш учун кислота билан, кислота хоссали таркибни ажратиш учун ишқор билан ишланади.

Амалий жиҳатдан энг аҳамиятлилиги биринчи ва иккинчи фракциялардир. Алоҳида фракцияларни янгидан ҳайдаб ёки қайта кристаллаб соф углеводородлар: бензол, толуол, ксилоллар, нафталин, антрацен, фенантрен, фенол, крезол, дифенил ва ҳоказолар олинади.

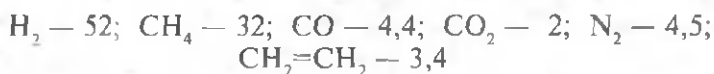
*Тошкўмир смоласининг* 1000 кг дан ўртача: 16 кг бензол, 2,5 кг толуол, 0,3 кг ксилол, 20—60 кг нафталин, 5—20 кг антрацен, 500—600 кг куйинди олинади.

Кокс газидан 30—50% метан ва 30—50% водород бўлади. Кокслаш температураси қанча юқори бўлса, газ аралашмасида водород шунча кўп, метан шунча кам бўлади. Кокс газининг таркибида, шунингдек, аммиак, карбонат ангидрид, ис газининг, водород цианид, тўйинмаган углеводородлар ҳам бўлади. Кокс газидан бир қатор қимматбаҳо маҳсулотлар: энгил мой, ундан тошкўмир бензолининг асосий қисми, фенол ва пиридин асослари олинади. Кокс газининг аммиак ва ароматик углеводородлардан тозалашда дастлаб сув билан, сўнгра оғир мой билан ювилади. Ҳосил бўлган аммиакли сувдан аммиак ажратиб олинади. Аммиакни оксидлаб, нитро кислотага айлантирилади, ундан маъдан ўғитлар олинади.

Тозаланган газ реакторни юқори температура билан таъминлаб туриш учун ёқилғи бўлиб хизмат қилади. Кокс газидан метан ва водород ҳам олинади.



Қайта ишланган кокс газининг таркиби, ҳажмий %:



Ароматик бирикмаларнинг муҳим манбаларидан яна бири нефтдир.

Айрим нефтлар, масалан, Урал ва Марказий Осиё нефтлари таркибида кўп миқдорда (40—60%) ароматик углеводородлар бўлади. Ароматик углеводородларни улар таркибидан ҳайдаб ёки кимёвий усул билан ажратиб олиш мумкин.

Ароматик углеводородларнинг манбаларига ўсимликларнинг эфир мойлари ҳам кирилади. Эфир мойлар таркибида ароматик спиртлар, альдегидлар, кетонлар, кислоталар ва уларнинг эфирлари бўлади. Эфир мойларидан ажратиб олинган айрим ароматик углеводородлар хушбўй моддалар олишда ишлатилади. Табиий эфир мойларининг кўпчилиги таркибий қисмларга ажратилмасдан атир-упа, совун ишлаб чиқаришда ишлатилади.

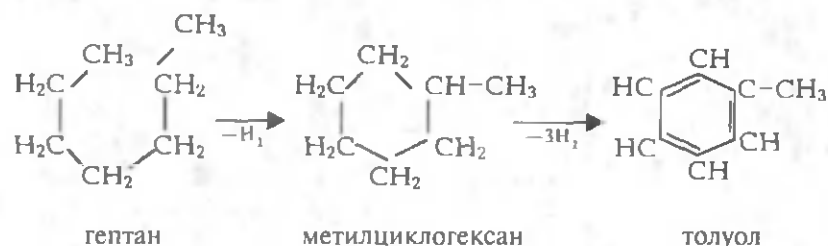
## 2. Синтетик усуллар.

### 2.1. Нефтни ароматлаш.

Умуман олганда, ароматик углеводородларни ҳар қандай нефтдан олиш мумкин. Юқори температура ва катализатор иштирокида бошқа синфдаги углеводородлар қисман ароматик углеводородларга айланади. Бу жараёни *нефтни ароматлаш* дейилади. Ароматлаш 700—900°C да олиб борилади. Температуранинг катализатор анча пасайтиради (500°C). Ароматлаш натижасида беш ва олти аъзоли циклоалкан —нафтенлар дегидрогенланади:

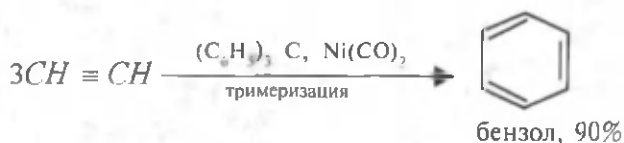


2.2. *Тўйинган углеводородларни ароматлаш (дегидроцикллаш)* молекуласида углеводород атомларининг сони 6 дан кам бўлмаган тўйинган углеводородлар хром оксиди иштирокида 500°C да ёки Pt иштирокида 300°C да дегидроциклланади:



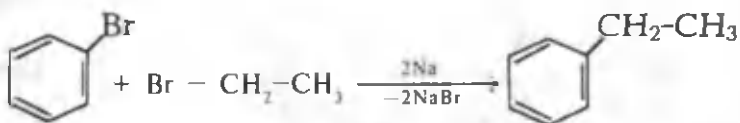
### 2.3. Ацетилен углеводородларни ароматлаш.

Бертело (1876 й.) чўғ ҳолидаги найдан ацетилен утказиб, Зелинский (1927 й.) ацетиленни активланган кумир устидан утказиб, Реппе (1948 й.) никель карбонили катализаторлигида бензол ва унинг ҳосилаларини олишга муваффақ бўлганлар:



### 2.4. Бензол гомологларининг синтези.

Фиттиг (1864 й.) биринчи марта бензол гомологларини Вюрц реакциясидан фойдаланиб синтез қилди:

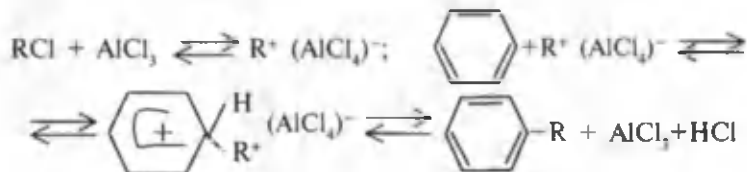


2.5. *Фридель—Крафтс—Густавсон усули (1877 й.)*. Усул фақат ароматик углеводородлар гомологик қатори синтезига хос. Бензолга  $\text{AlCl}_3$  катализаторлигида галогеналкиллар, алкенлар ёки спиртлар таъсиридан бензол гомологлари ҳосил бўлади:



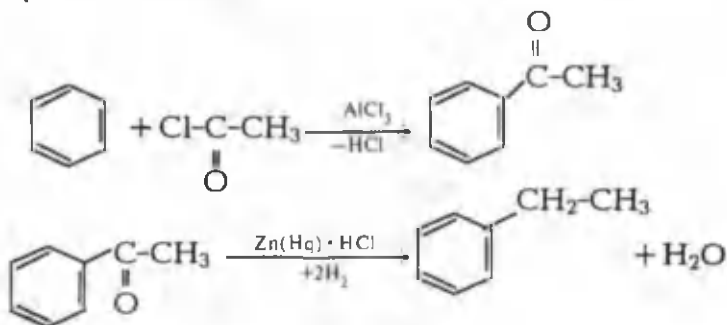
Катализатор сифатида  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ҳамда  $\text{HF}$  лардан фойдаланса ҳам бўлади.

Фридель—Крафтс—Густавсон реакциясининг механизми қуйидагича: галогеналкил алюминий хлорид билан комплекс ҳосил қилади. Унинг бензол ядросига таъсиридан беқарор карбоний ион вужудга келади, ниҳоят карбоний ион протон бериб, барқарор бензол гомологига айланади:



Бензол ҳалқасига бевосита алкил, ацил радикаларини киритиш реакциялари алкиллаш ва ациллаш ҳам дейилади.

2.6. *Тегишли ароматик кетонларни қайтариб* (Клеменсен усули); ароматик кетонлар эса Фридель—Крафтс бўйича ациллаб ҳосил қилинади:



#### 4- §. Физик ва кимёвий хоссалари

**Физик хоссалари.** Ароматик углеводородлар ўзига хос ўткир ҳидли, рангсиз, одатда суюқ, камдан-кам қаттиқ ҳолатда бўлади. Изомер бирикмаларининг қайнаш температураси кам фарқ қилади. Радикаллар ўзаро яқинлашган сари изомерлар қайнаш температураси ортиб боради. Шунинг учун *орто*- ва *мета*- изомерлар қайнаш температураси *пара*- изомерларга қараганда юқори бўлади. Бир катта ён занжирга эга бўлган изомерга қараганда бир неча кичик радикалли изомер анча юқори температурада қайнайди. Ўринбосарлари *изо*- тузилишли вакилларга нисбатан, ўринбосарлари нормал тузилишдаги изомерларнинг қайнаш температураси юқори бўлади. Ҳар қайси янги  $-\text{CH}_2-$  группа модда қайнашини тахминан  $30^\circ\text{C}$  га оширади. Ароматик углеводородлар сувда эримайди, ўзи яхши эритувчи ҳисобланади, заҳарли. Зичлиги ва синдириш кўрсаткичи алифатик ва алициклик углеводородларга нисбатан анча юқори. Ароматик углеводородлар таркибида углероднинг фоиз миқдори кўп бўлгани учун, улар тутаб ёнади. Айрим ароматик углеводородларнинг физик хоссалари 7- жадвалда берилган.

7- жадвал

Ароматик углеводородларнинг физик хоссалари

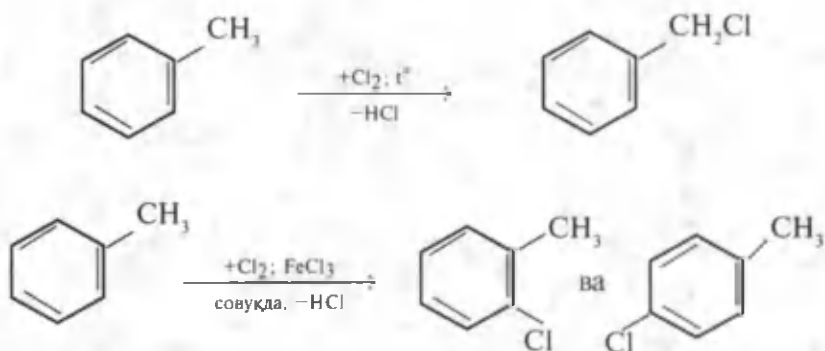
Номи	Формуласи	Суюқла- ниш темпера- тураси, $^\circ\text{C}$	Қайнаш темпера- тураси, $^\circ\text{C}$	Зичлиги, $d_4^{20}$
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	5	80	0,8791
Тулуол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	-95	111	0,8670
<i>о</i> -ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-25	144	0,8802
<i>м</i> -ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-48	139	0,8642
<i>п</i> -ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	13	138	0,8610
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	-94,4	136	0,8673
<i>н</i> -пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7$	-99,2	159,5	0,8620
<i>изо</i> -пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-96,0	152,4	0,8618
1,2,3-триметил- бензол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	-25,4	176,1	0,8944
<i>н</i> -бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_9$	-88,0	183,3	0,8601
<i>изо</i> -бутилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-51,5	172,8	0,8532

Ароматик углеводородларнинг ультрабинафша спектрларида 180—300 нм, ИҚ—спектрларида 1600—1500 см<sup>-1</sup> соҳаларда ароматик ҳалқага хос ютулиш чизиқлари намоён бўлади. Шунингдек, бензол ядроси билан бириккан ўринбосарларнинг ҳолати ва сонига қараб, ИҚ—спектрларда 2000—1600, 1225—950, 900см<sup>-1</sup> ва қуйи соҳаларда ҳам ютилиш чизиқлари пайдо бўлади. ЯМР—спектрларда бензол ҳалқаси протонлари 6,4—8,2 м.ул. кимёвий силжиш билан характерланади.

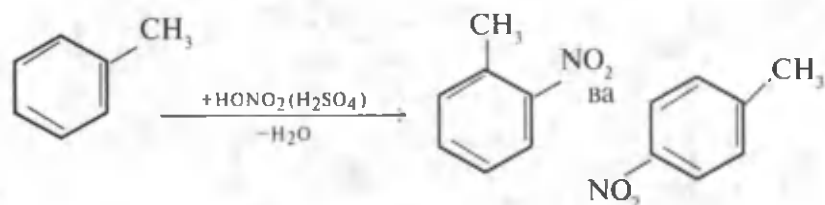
**Кимёвий хоссалари.** Бензол қаторидаги ароматик углеводородлар—аренлар бензол молекуласининг тузилиши билан боғлиқ бўлган ўзига хос кимёвий хоссаларга эга. Жумладан, аренлар бирикиш реакцияларига нисбатан алмашиниш реакцияларига осон киришади, шунингдек, бензол ҳалқаси оксидловчилар таъсирига чидамли.

#### А. Алмашиниш реакциялари

1. *Галогенлаш.* Аренларга галогенлар таъсир эттирилганда шароитга қараб бензол ҳалқасидаги ёки ён занжирдаги водород алмашинади:

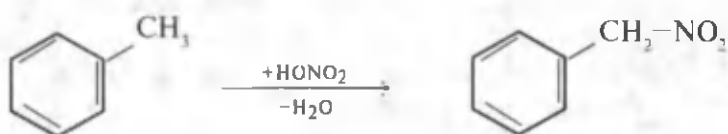


2. *Нитролаш.* Нитроловчи аралашма ( $HNO_3 + H_2SO_4 = 1:1$ ) таъсиридан *o*- ва *p*-нитротолуол ҳосил бўлади:

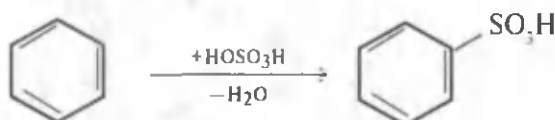




Ён занжирли гомологларга суяқ  $\text{HNO}_3$  таъсир эттирилганда ён занжир водороди атомлари нитроланади:



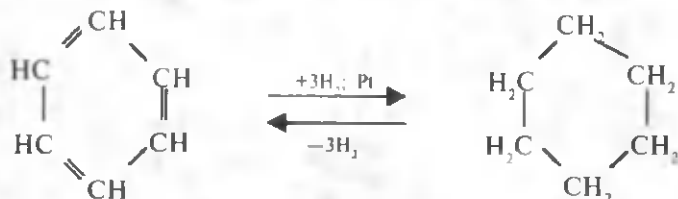
3. *Сульфолаш*. Концентрланган сульфо кислота таъсирида бензосульфон кислота ҳосил бўлади:



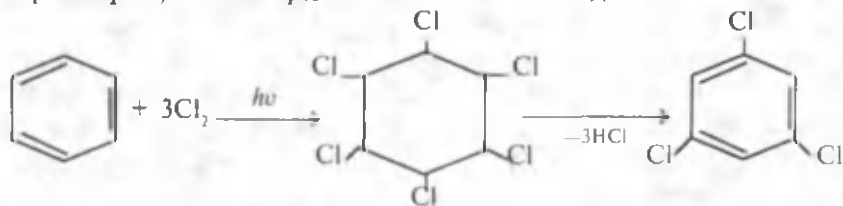
4. *Алкиллаш ва ациллаш. Фридель—Крафтс реакцияси* (бензол гомологлари олиниши бўлимига қаранг). Юқоридаги реакциялар (галогенлаш, нитролаш, сульфолаш, алкиллаш, ациллаш) ҳаммаси табиатига кўра электрофилъ алмашিনিш реакциялари бўлиб, аренларнинг тегишли ҳосилаларини олишда катта аҳамиятга эга.

## Б. Бирикиш реакциялари

1. *Гидрогенлаш*. Аренларга водород юқори температура ва катализаторлар иштирокида бирикади:

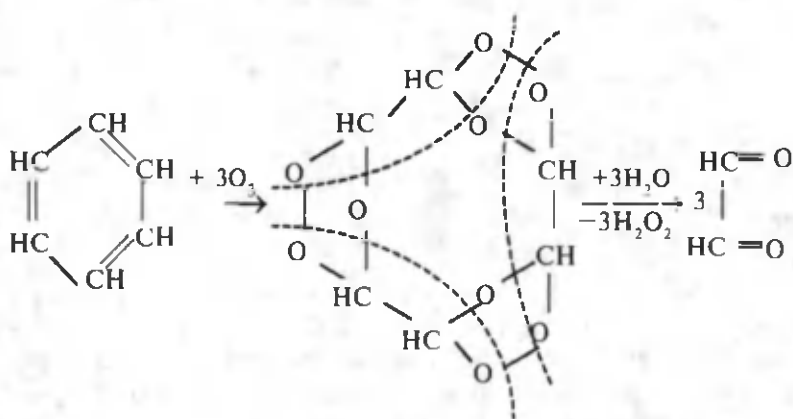


2. *Галогенлаш*. Куюш нури таъсирида бензол хлорни ҳам бириктириб, гексахлорциклогексанга айланади:



Ҳосил бўлган гексахлорциклогександан уч молекула водород хлорид ажралади ва сим-трихлорбензол ҳосил бўлади.

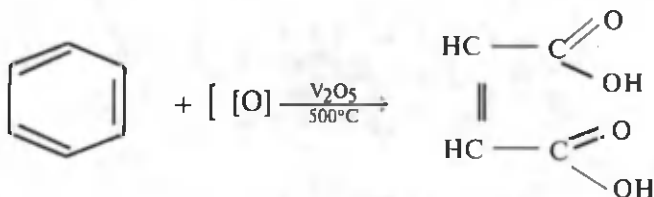
3. *Озонлаш.* Тўйинмаган бирикмалар каби бензол озон бириктириб, ўта кучли портловчи — триозонид ҳосил қилади. Унга сув таъсир эттирилса, парчаланиб, уч молекула глиоксаль ва водород пероксид ҳосил бўлади:



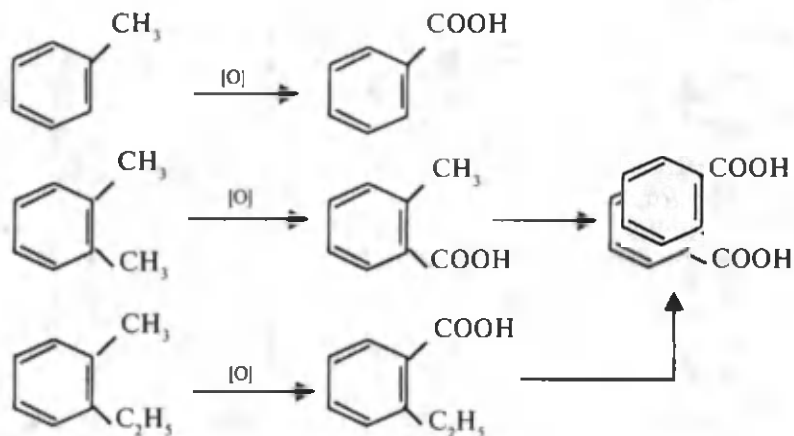
### В. Бензол ва унинг гомологларининг оксидланиши

Одатдаги температурада ҳатто кучли оксидловчилар ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$  ва ш.ў.) ҳам бензолга таъсир этмайди.

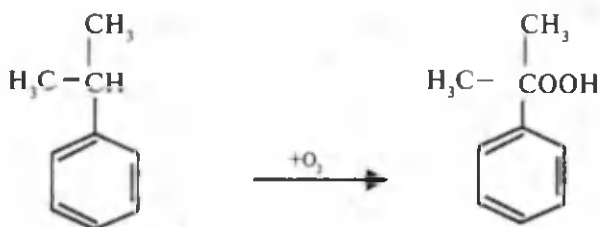
1. *Бензол юқори температура ва катализатор ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланса, малеин кислота ҳосил бўлади:*



2. *Бензолга қараганда унинг гомологлари осон оксидланади.* Гомологларнинг ён занжири узун ёки қисқа бўлишидан қатъи назар, улар оксидланганда ароматик кислота ҳосил бўлади. Ядрога бир неча ўринбосар бўлганда, оксидловчиларни танлаш билан узун-қисқа занжирларни бирин-кетин оксидлаш мумкин. Бу реакция ароматик углеводородлар тузилишини аниқлашда хизмат қилади:



3. Алкилбензоллар ҳаво кислороди билан оксидланганда дастлаб гидропероксидлар ҳосил бўлади. Реакцияга бензол ҳалқасига нисбатан  $\alpha$ -ҳолатдаги углерод атоми киришади:



Изопропилбензол катализатор иштирокида оксидланганда дастлаб гидропероксид, у парчаланиб ацетон ва фенол ҳосил бўлади.

## 5- §. Муҳим вакиллари

**Бензол**  $C_6H_6$  рангсиз, учувчан суюқлик, ўзига хос ҳидли,  $80,1^\circ C$  да қайнайди. Кўпчилик органик моддалар учун жуда яхши эритувчи, кимё саноатида жуда кенг қўламда ишлатилади.

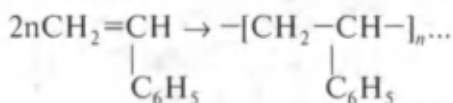
**Толуол** (метилбензол)  $C_6H_5-CH_3$  рангсиз суюқлик, ўзига хос ҳидга эга,  $110,6^\circ C$  да қайнайди. Биринчи марта табиий толутан бальзамини ҳайдаб олинган. Асосан, кучли портловчи модда—тринитротолуол (тротил, тол) синтез қилишда, анилин, синтетик ювувчи моддалар ишлаб чиқаришда, шунингдек, озиқ-овқат ва атир-упа саноатида кенг ишлатилади.

**Ксилоллар** (диметилбензоллар)  $C_6H_4(CH_3)_2$  рангсиз, ўзига хос ҳидли суюқлик. Ксилол учта (*орто*-, *мета*- ва *пара*-) изо-

мерлар ҳолида учрайди. Техник ксилол учала изомерлар аралашмасидан иборат бўлиб, 138—142°C да қайнайди. Ундан эритувчи сифатида кенг фойдаланилади ва октан сони катта бўлгани учун (120 ортиқ) мотор ёнилғилар таркибига киради. Кейинги йилларда ксилолнинг алоҳида изомерлари, айниқса *n*-ксилол синтетик тола—*лавсан* (терилен) ишлаб чиқаришда ярим маҳсулот — *терефтал кислота* синтез қилишда ишлатилади. Аминокислоталар детонацияга қарши модда сифатида мотор ёнилғиларига қўшилади. Фойдаланиладиган ксилолнинг 90% нефтни қайта ишлашдан ҳосил бўладиган маҳсулотлардан олинади. Ксилоллар (*орто*-, *мета*-, *пара*-) бир-биридан боқичма-боқич музлатиш билан ажратилади.

**Этилбензол**  $C_6H_5-C_2H_5$  рангсиз суюқлик, 136,1° да қайнайди. Бензолни  $AlCl_3$  катализатори иштирокида этилен билан алкиллаб олинади. Этилбензолдан стирол (винилбензол)  $CH_2=CH-C_6H_5$  олинади.

**Стирол**  $CH_2=CH-C_6H_5$  146°C да қайнайдиган суюқлик, алкенларга қараганда галоген, водород галогенид, спиртларни қўшбоғ ҳисобига осон бириктиради, сақланганда ва катализаторлар таъсирида полимерланиб қаттиқ полистиролга айланади. Полимерланиш қуйидаги схема бўйича боради:



*n*- полимерланиш даражаси  $n = 5000$  гача бўлиши мумкин. Полистиролдан иқтисодда кенг фойдаланилади. Ундан турли хил пластмассалар олинади. Бутадиен билан ҳосил қилган сополимери—бутадиенстирол каучук (ССК) номи билан резина ишлаб чиқаришда ишлатилади.

**Изопропилбензол** (кумол)  $C_6H_5-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$  бензолни  $AlCl_3$  иштирокида пропилен билан алкиллаб олинади. Изопропилбензол фенол ва ацетон олишда муҳим саноат хом ашёсидир. Шунингдек, октан сони катта бўлгани учун мотор ёнилғиларига қўшилади.

## 6- §. Ароматик ядрога алмашилиш қоидалари

Ароматик углеводородларнинг функционал группалар сақловчи ҳосилалари, одатда алмашилишда қўлланиладиган қуйидаги реакциялар ёрдамида олинади.

Бромлаш:



Алкиллаш:



Ациллаш:



Нитролаш:



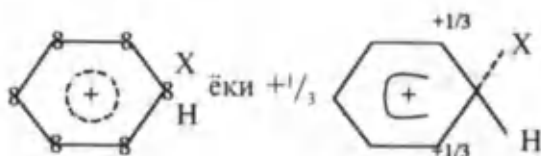
Сульфолаш:



Ушбу реакциялар электрофиль ўрин алмашилиш реакциялари бўлиб, ўз механизмига кўра қутбли-босқичли реакциялардир. Реакциянинг биринчи босқичида тезда  $\pi$ -комплекс ҳосил бўлади.  $\pi$ -комплекс аста-секин  $\sigma$ -комплексга ўтади.  $\pi$ -комплекснинг  $\sigma$ -комплексга ўтиш босқичи ароматик ўрин алмашилиш реакциясининг тезлигини белгилайди:



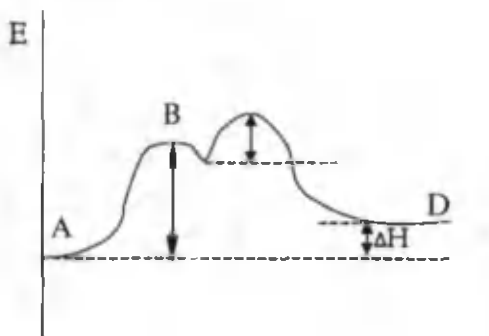
$\sigma$ -комплекс — ароматик структурасидан айрилган бешта углерод атомларининг ядролари таъсирида тўртта  $\pi$ -электронлари *делокаллашган* (муайян жойи ўзгарган) катиондир.  $\sigma$ -комплекс ҳосил бўлганда олтинчи углерод атоми  $sp^2$ - ҳолатдан  $sp^3$ - ҳолатга ўтиб, тетраэдрик симметрияга эга бўлади. Икки ўринбосар X ва H ҳалқа текислигига перпендикуляр бўлган текисликда ётади:



$\sigma$ - комплекснинг ҳосил бўлиши унча катта энергия талаб қилинмайди, чунки бу системанинг узвий боғлиқлик энергияси (108,7 кЖ/моль) бензол ҳалқасининг узвий боғлиқлик энергиясидан (150,7кЖ/моль) катта фарқ қилмайди.

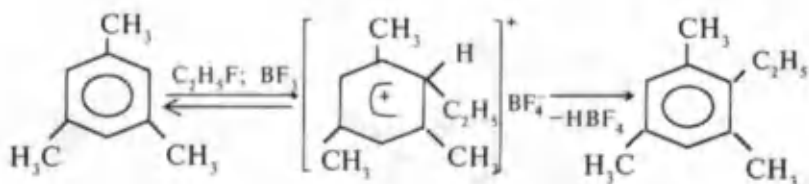
15- расмда электрофилъ ўрин алмашиниш реакцияси системасининг энергия ўзгариши схемаси берилган. Реакциянинг биринчи босқичида кам энергия сарфи билан  $\pi$ - комплекс ҳосил бўлади, сўнгра анча кўп фаолланиш энергияси билан  $\sigma$ - комплекс ҳосил бўлади.  $\sigma$ - комплекс, ўз навбатида, озроқ энергия сарфлаб, реакция маҳсулотига айланади.

A— бошланғич модда;  
 B—  $\sigma$ - комплекс;  
 D— ўрин алмашиниш реакцияси маҳсулоти;  
 $\Delta H$ — реакциянинг ис-  
 сиклик эффекти

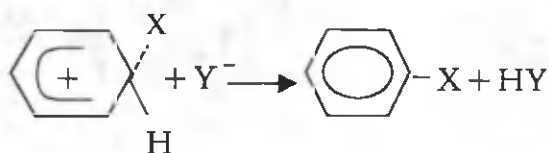


15- расм. Электрофилъ алмашиниш реакцияси системасида энергия ўзгариши.

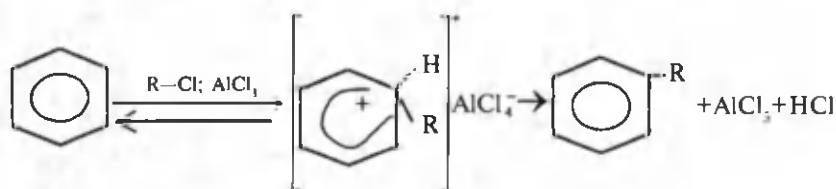
$\sigma$ - комплекс ўтар ҳолат эмас, балки ҳақиқий оралиқ бирик-  
 малардир. Унинг ҳосил бўлганлигини спектроскопик ва бошқа  
 усуллар билан исботлаш мумкин. Масалан, мезитиленга бор фто-  
 рид иштирокида 80°C да этил фторид таъсир эттирилганда ҳосил  
 бўладиган  $\sigma$ -комплекс ажратиб олинган (суюқланиш температу-  
 раси — 15°C):



Ўрин алмашилиш жараёнида беқарор  $\sigma$ - комплекс протон йўқотиб, барқарор бензол ҳосиласига айланади, яъни:

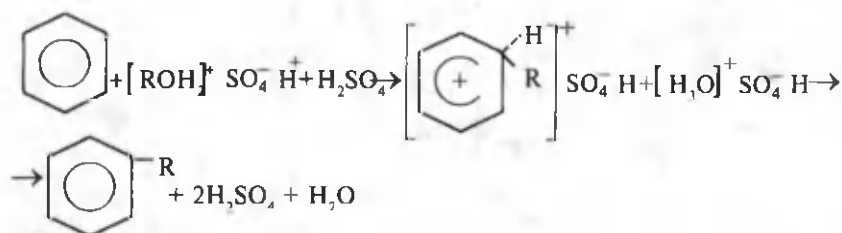


Мисол тариқасида бензолни алкиллаш, сульфолаш, нитролаш ва хлорлаш реакциялари механизми билан танишамиз:

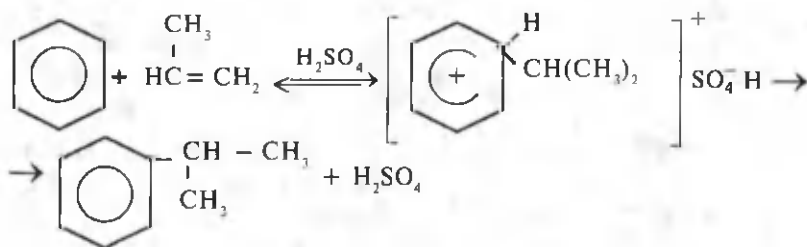


электрофиллиги кучсизроқ реагентлар

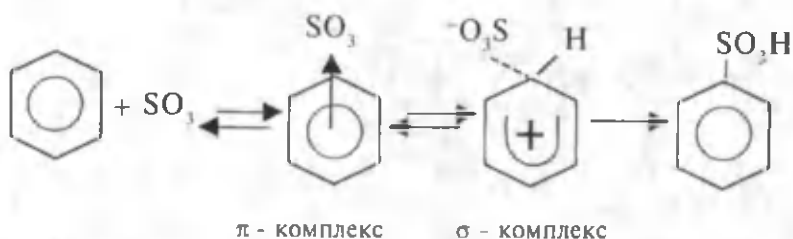
Масалан, спиртлар катализатор иштирокидагина комплекс ҳосил қилади:



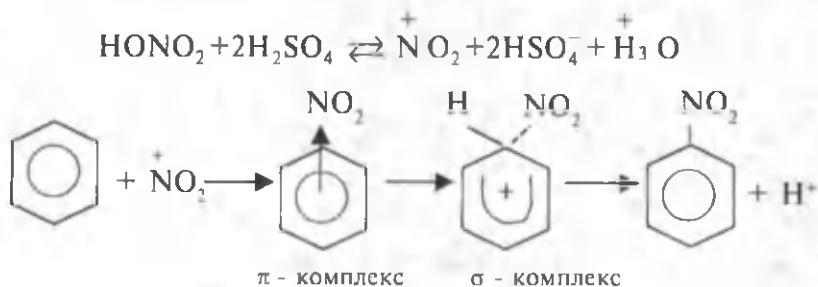
Аренларни олефинлар билан алкиллаш ҳам шу сингари боради:



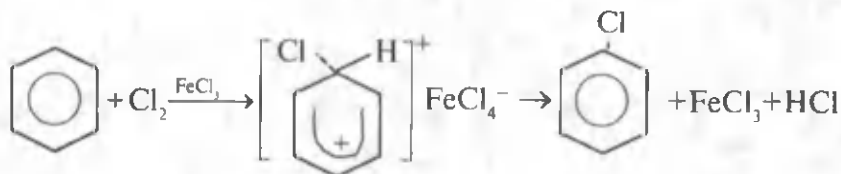
*Сульфолаш.* Бунда  $\text{SO}_3$ —электрофиль реагент:



*Нитролаш.* Нитроловчи аралашма билан:



*Хлорлаш.*  $\text{FeCl}_3$  иштирокида:



Аренлар ҳосилаларининг олиниши ва ўзгаришидаги муҳим ўзига хос хусусият шундаки, янги ўринбосар бензол ҳалқасида илгаридан бўлган ўринбосарга нисбатан маълум жойга йўналади. Бошқача қилиб айтганда, бензол ҳалқасидаги биринчи ўринбосар ҳалқага ўрнашаётган иккинчи ўринбосарни ўзига нисбатан муайян ўринга йўналтиради. Йўналиш қонуниятларини белгиловчи қоида *йўналтириш қоидаси* деб аталади.

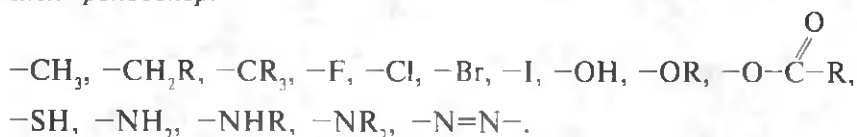
Бензол ҳалқасидаги у ёки бу углерод водородининг алмашилиш реакциясига қодирлигини қуйидаги омиллар белгилайди:

1. Илгаридан ҳалқада бор бўлган ўринбосар ўрни ва табиати.
2. Таъсир эттириладиган реагент табиати.
3. Реакцияни амалга ошириш шароити.

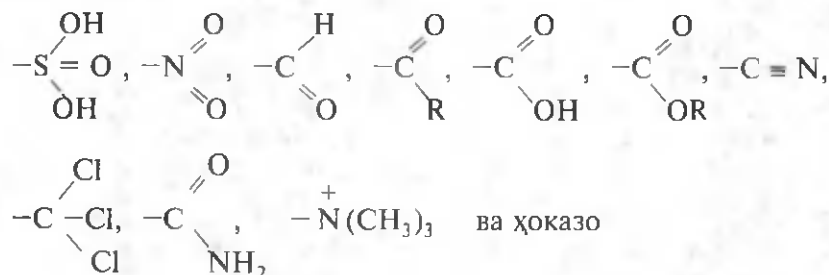
Дастлабки икки омил таъсири ҳал қилувчи аҳамиятга эга.



Бензол ҳалқасидаги ўринбосарлар икки турли бўлади. *Биринчи тур ўринбосарлар*. Улар электрон беришга мойил — *электронодонор*:

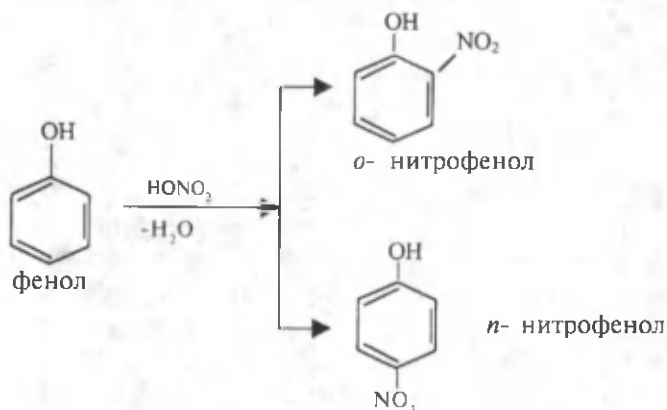


*Иккинчи тур ўринбосарлар*. Улар электронларни қабул қилишга мойил — *электроноакцептор*:

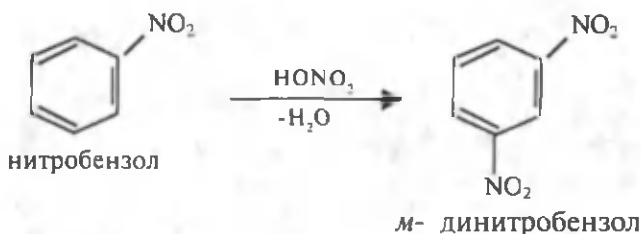


Бензолга таъсир эттириладиган қутбли реагентлар ҳам икки гуруҳга бўлинади: *электрофиль* ва *нуклеофиль*. Ароматик бирикмалар учун характерли электрофиль реагентлар билан борадиган реакциялар алкиллаш, ациллаш, галогенлаш, сульфолаш ва нитролаш реакцияларидир.

Нуклеофиль реагентлар таъсирида борадиган реакциялар: гидроксиллаш, аминлаш ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Na}$  таъсири) реакцияларидир. Биринчи тур ўринбосарлар электрофиль реагентлар билан борадиган реакцияларни энгиллаштиради (галогенлардан ташқари) ва янги ўринбосарларни *орто*- ва *пара*- ҳолатларга йўналтиради — *о*-, *п*- *ориентация*:



Иккинчи тур ўринбосарлар электрофилъ реагентлар билан борадиган реакцияларни қийинлаштиради, яъни ўринбосарни *мета*- ҳолатга йўналтиради — *м- ориентация*:

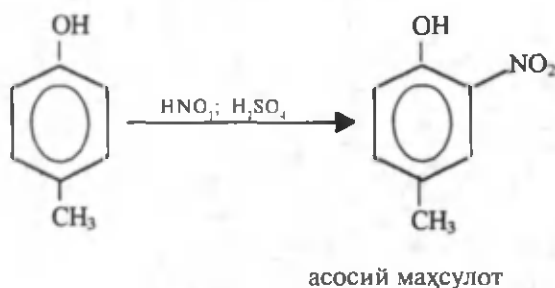


Бензол ҳалқасида бир неча ўринбосар мавжуд бўлса, одатда йўналтириш хусусияти кучли ўринбосарнинг таъсирида бўлади.

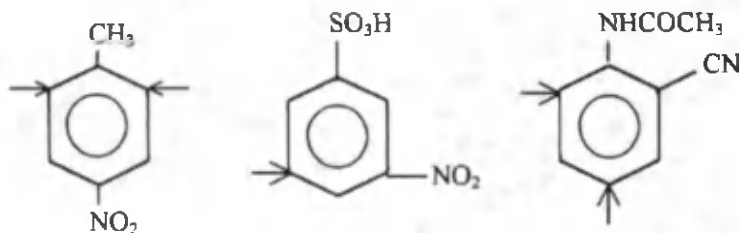
Электрофилъ ўрин алмашилиш реакцияларидаги йўналтириш хусусиятига қараб, энг муҳим ўринбосарларни қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин.



Бензол ҳалқасида йўналтириш хусусияти бир хил, аммо йўналтирувчанлик кучи бир-биридан катта фарқ қиладиган иккита ўринбосар бўлганда, учинчи ўринбосар, асосан, йўналтириш таъсири кучли группанинг йўналтириши бўйича бирикади. Масалан:



Диалмашган бензол ҳосилаларига учинчи ўринбосар киришида икки ҳол бўлиши мумкин: а) икки ўринбосарнинг бири иккинчисининг йўналтириш таъсирини кучайтиради — *мос ориентация*; б) икки ўринбосарнинг бири иккинчисининг йўналтириш таъсирини камайтиради — *мослашмаган ориентация*. Масалан, қуйидаги моддаларда ўринбосарнинг қайси ўринга бориши стрелка билан кўрсатилган:



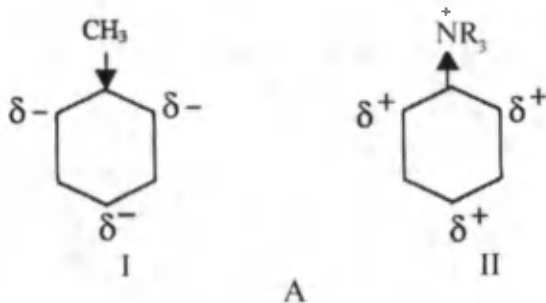
Юқорида баён этилган йўналтириш қондаси қонун характериға эға эмас. Бунда гап реакциянинг асосий йўналиши тўғри-сида боради. Реакция пайтида муҳитда ҳамма изомерлардан озми-кўпми ҳосил бўлади, аммо қоидага мувофиқ, ҳосил бўладиган изомернинг миқдори бошқа изомерларға нисбатан кўпроқ ҳосил бўлади. Масалан, толуол нитроланганда 62% *орто*-, 33,5% *пара*- ва 4,5% *мета*- нитротолуоллар ҳосил бўлади.

Реакция шароитининг кам ўзгариши, одатда реакциянинг йўналиш туриға таъсир қилмайди, аммо *орто*- ва *пара*- изомерлар нисбатини ўзгартиради.

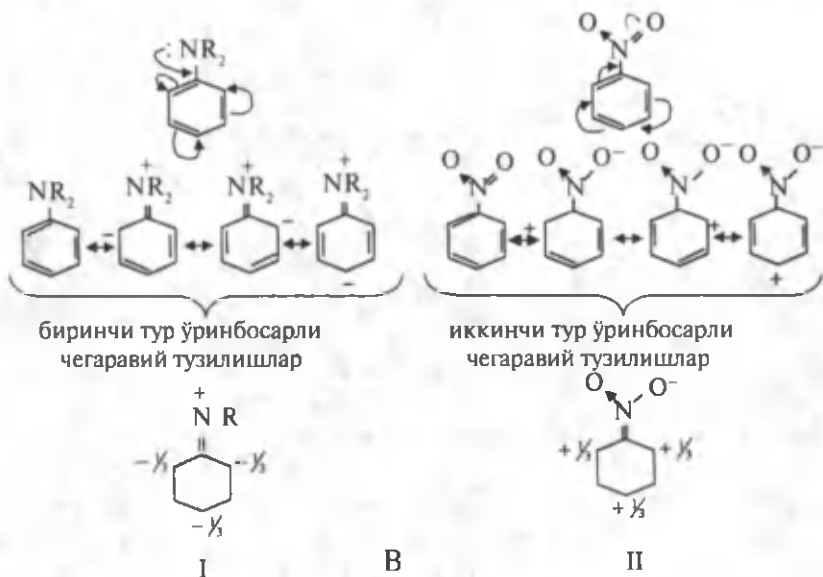
Ориентацияға эритувчиларнинг таъсири кам. Катализаторлар реакция йўналишини ўзгартириши мумкин.

Маълумки, бензол молекуласида электронлар зичлиги мутлақо бир хил тақсимланган. Бензол ҳалқасиға биринчи тур ўринбосар киритилса,  $\pi$ -электронлар булутининг симметрияси бузилади. Ўринбосарнинг табиатиға қараб, электронлар ҳалқа бўйлаб маълум бир тартибда силжийди. Натижада углерод атомлари навбатма-навбат қутбланади.

Ҳалқадаги биринчи ёки иккинчи тур ўринбосарлар табиатиға қараб, электронларнинг силжиши турлича бўлади. Ўринбосар бензол ядросиға икки хил—*индукцион* (А) ва *мезомер—узвий боғлиқлик* (В) эффеќти билан таъсир қилиши мумкин:



А



Биринчи ҳолда ядрога зичликнинг ўзгариши ўринбосар ва ядро орасидаги  $\sigma$ - боғни қутбланиши билан боғлиқ—индукцион эффект (A), мезомер эффект ўринбосар билан ҳалқадаги  $p$ - электронларнинг узвий боғлиқлиги туфайли пайдо бўлади. Бунда икки ҳол бўлиши мумкин: электронлар ҳалқа томонга (I) ёки ўринбосар томонга (II) силжийди.

Биринчи ҳолда бензол ҳалқасининг электрофиль реагентларга нисбатан мойиллиги, иккинчи ҳолда нуклеофиль реагентларга нисбатан мойиллиги ортади.

Атомларнинг икки хил ўзаро таъсирланиши мавжудлигини бензол ҳосилалари билан метаннинг тегишли ҳосилалари диполь моментларини солиштириш орқали ишонч ҳосил қилса бўлади. 8- жадвалдан кўришиб турибдики, бензол ҳосилаларининг ди-

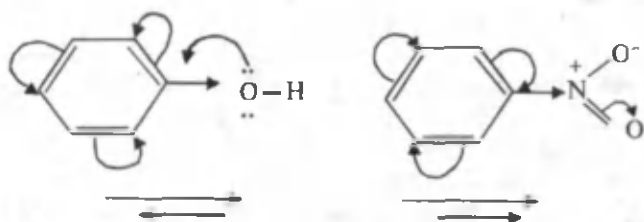
8- жадвал

### Бензол ва метан ҳосилаларининг диполь моментлари

RX	X-биринчи тур ўринбосар		X-иккинчи тур уринбосар	
	OH	Cl	CN	NO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> X	1,68	1,87	3,94	3,50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X	1,40	1,72	4,39	4,23

поль моменти метан ҳосилалариникига қараганда кичик. Иккинчи тур ўринбосарли аренларда бунинг тескариси кузатилади.

Икки эффект: индукцион (катта стрелка) ва узвий боғлиқлик (кичик стрелка) бир-бирига нисбатан тескари йўналишда ҳаракат қилса, диполь момент камаяди, бир хил йўналишда бўлса ортади:

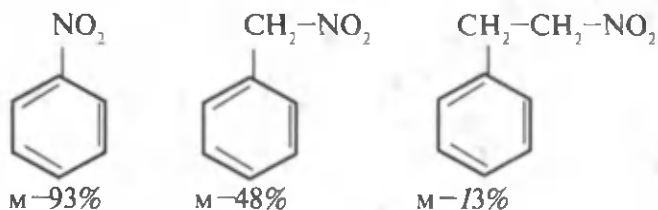


Демак, ўринбосар табиатига қараб, бензол ҳалқасининг маълум жойида электрон зичлиги бойийди ёки камаяди, яъни электрофил реакцияларга бўлган мойиллик ортади ёки сустлашади.

Электрофил алмашиниш йўналишини аниқлайдиган асосий фактор — ҳосил бўладиган  $\sigma$ -комплекс барқарорлигига ўринбосарнинг таъсирidir.  $\sigma$ -комплекс қанча барқарор бўлса, активланиш энергияси шунча кам бўлади, яъни тегишли ўтар ҳолати вужудга келиши учун қанча кам энергия сарф бўлса, реакция шунча тез боради.

Демак, электрофил ўрин алмашинишда биринчи тур ўринбосарлар *o*- ва *l*- йўналишига жавоб берадиган  $\sigma$ -комплекс барқарорлигини оширади.

Шундай қилиб, электронлар эффекти оралиқ  $\sigma$ -комплекс барқарорлигини ўзгартириш орқали бензол ҳалқасидаги маълум атомлар билан реагентлар таъсирини осонлаштиради ёки қийинлаштиради. Бензолнинг ён занжиридаги ўринбосарни узоқлаштирилганда, унинг йўналтириш таъсири тез пасаяди. Бу масалан, қуйидаги нитроҳосилаларни нитролаш орқали тажрибада тасдиқланган:



Маълумки, бир неча ўринбосар бўлганда, улардан қайси бири электронларни энг кўп силжитишга ва  $\sigma$ -комплекс барқарорлигини оширишга қодир бўлса, унинг таъсири шунча кучли бўлади.

Реакция температураси ғоят кўтарилганда ўринбосарларнинг йўналтириш хусусияти аста-секин сўнади, чунки учала жараённинг (*o*-, *m*- ва *p*- ўрин алмашилиш) тезлиги тенглашади. Кўриб ўтилганлардан маълум бўлдики, ароматик бирикмаларнинг реакциялари йўналишига ҳаммадан кўпроқ узвий боғлиқлик — мезомер эффект таъсир қилади. Узвий боғлиқлик фақат шу боғлиқликда иштирок этиши мумкин бўлган группалар *копланар* (бир текисликда) бўлгандагина мавжуд бўлади. Агар бензол ҳалқасининг *p*- электронлари ҳаракат ўқи билан параллел бўлмаса, узвий боғлиқлик сусаяди ва ўринбосарларнинг бензол ҳалқасига таъсири йўқолади.

### 7- §. Кўп ядроли ароматик бирикмалар

Кўп ядроли ароматик углеводородлар икки турли бўлади:

1) *ноконденсатланган кўп ядроли аренлар* — бензол ҳалқалари бир-бири билан бевосита ёки углерод воситасида боғланган аренлар (конденсирланмаган углеводородлар);

2) *конденсатланган кўп ядроли аренлар* — бензол ядролари бир-бири билан жипслашган аренлар. Бунда конденсатланган ҳалқалар учун икки ёки ундан ортиқ углерод атомлари умумий бўлади.

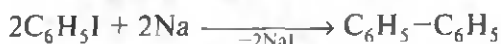
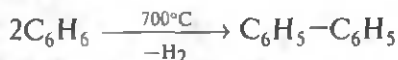
Ноконденсатланган аренларга дифенил ва унинг ҳосилалари, шунингдек, икки, уч арил алмашинган алканлар, алкенлар ёки алкинлар киради. Жумладан, метан водородларининг иккитаси арилга алмашинса — дифенил метан, учтаси алмашинса—трифенил метан каби ноконденсатланган аренлар ҳосил бўлади.

*Дифенил* (бифенил) —  $C_6H_5-C_6H_5$ . Бензол пиролизга учратилганда дифенил ҳосил бўлади. У тошкўмир смоласида оз миқдорда учрайди. Уни лабораторияда:

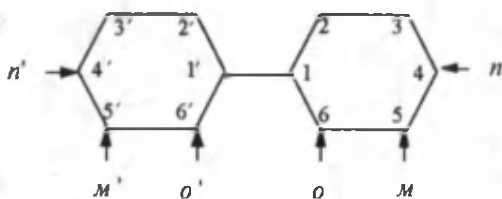
— бензол бугини  $700^{\circ}C$  гача қиздирилган най орқали ўтказиб;

— йодбензолга натрий ёки мис таъсир эттириб;

— магнийбромбензолга таллий бромид таъсир эттириб олса бўлади:



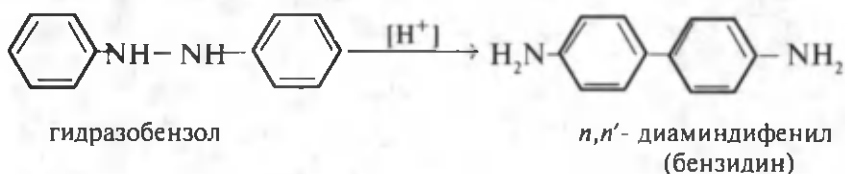
Дифенил формуласида ўринбосарларнинг турган ўрни рақамлар ёки ҳолат (2,6,2',6' ёки *орто*-, 3,5,3',5' ёки *мета*-, 4,4' ёки *пара*-) билан кўрсатилади:



Дифенил — апельсин ҳидли, рангсиз кристалл модда, 70°C да суюқланади, 254°C да қайнайди. Спирт ва эфирда эрийди. Кимёвий жиҳатдан бир водороди биринчи тур ўринбосарга алмашган бензолга ўхшайди. Электрофиль алмашиниш реакцияларида, жумладан, нитролаш, хлорлаш, *пара*- ҳолатга, камдан-кам *орто*- ҳолатга йўналтиради.

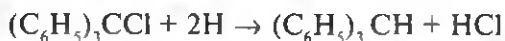
Дифенил юқори температурага барқарорлиги туфайли, саноатда иссиқлик узатувчи модда сифатида ишлатилади.

Дифенилнинг муҳим ҳосиласи *n, n'* — диаминдифенил — бензидин. Уни нитробензолни гидрозобензолга қайтариш жараёнида бензидин қайта гуруппаланиши (Зинин реакцияси) орқали олинади:

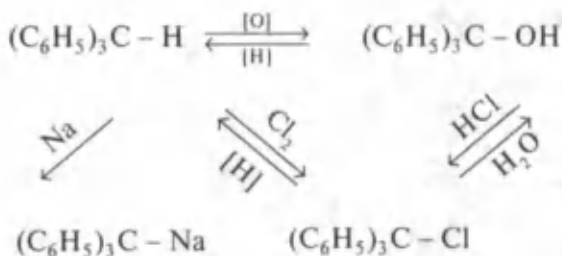


Бензидин азобўягичлар олишда дастлабки маҳсулот сифатида ишлатилади.

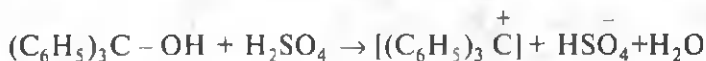
**Трифенилметан**  $(C_6H_5)_3CH$ . Трифенилметан бензолга  $AlCl_3$  иштирокида хлороформ таъсир эттириб ёки трифенилхлорметанни қайтариб олинади.



Трифенилметан — рангсиз кристалл, 92,5°C да суюқланади, 359°C да қайнайди. Спиртда, эфирда ва бензолда осон эрийди. Бензол билан 78°C да суюқландиган, ҳавода учувчан кристалл молекуляр бирикма  $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_6$  ҳосил қилади. Трифенилметан трифенилкарбинолга қадар осон оксидланади, унинг гидроксиди металлларга ва галогенларга осон алмашинади. Ўз навбатида, трифенилкарбинолга  $HCl$  таъсир эттирилса, трифенилхлорметан ҳосил бўлади. Трифенилхлорметан қайтарилса, трифенилметан ҳосил бўлади, гидролизга учратилса, трифенилкарбинол олинади:

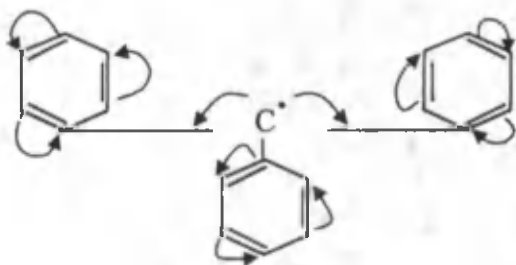


Трифенилметан ҳосилаларининг бир-бирига бундай осон айланиши трифенилметил радикалининг бошқа атомлар ва группалар билан боғланиши барқарормаслигини кўрсатади. Трифенилкарбинол конц. сульфо кислота билан сариқ эритма ҳосил қилади:



Эритманинг рангли бўлишига сабаб унда (галохромия)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  ионнинг бўлишидадир.

Эритма суюлтирилса туз парчаланиб, трифенилкарбинол ўз ҳолига ажралади. Демак, трифенилкарбинол асос хоссаларини намоён қилади. Трифенилметил радикалининг барқарор бўлишига сабаб „метан“ даги углероднинг тоқ электрони учала бензол ядросида электронлар билан ўзаро узвий боғлиқлигидадир.



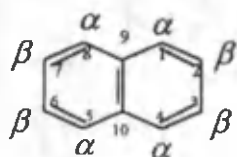
Конденсатланган кўп ядроли аренларнинг энг оддий вакили нафталиндир.

**Нафталин**  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Нафталин тошкўмир қатронининг таркибий қисмида бўлади ва саноатда асосан ундан олинади. Нафталинни нефтдан ажратиб олиш ҳам катта аҳамиятга эга. Нафталин „нафта“ сўзидан келиб чиққан, нефтнинг учувчан қисми деган маънони англатади.

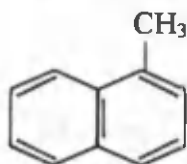
Нафталин таркибини Воскресенский (1838 й.), тузилишини Эрленмейер (1866 й.) аниқлаган.



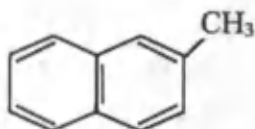
Нафталиннинг тузилишида иккита бензол ҳалқаси кон-денсатланган:



Иккала ҳалқа учун умумий ҳисобланган 9 ва 10 углеродга бевосита қўшни — 1,4,5,8 ҳолатлар α-, ундан кейинги 2,3,6,7 ҳолатлар β- деб белгиланади. Шунга кўра, нафталинда иккита моноалмашган изомерлар бўлади:

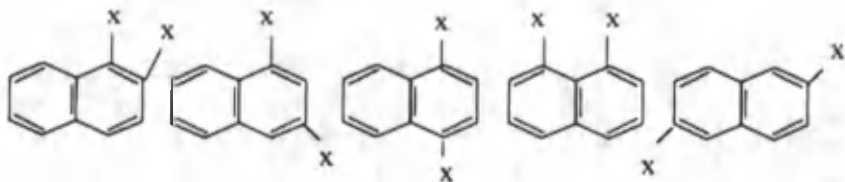


α- метилнафталин



β- метилнафталин

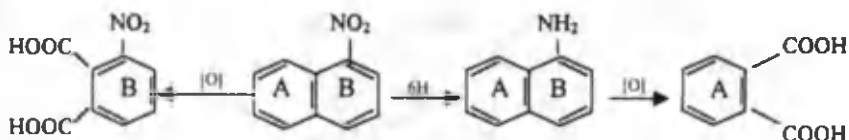
Нафталиннинг диалмашган ҳосилаларида 10 та изомер бўлиши мумкин, масалан, диоксинафталиннинг 10 та изомери мавжуд. Нафталиннинг 1,8 алмашинган ҳосиласи *пери-* (юнон. *peri*—яқин), 2,6 алмашинган ҳосиласи *амфи-* (юнон. *amphi*—икки томондан) деб аталади.



*орто-*      *мета-*      *пара-*      *пери-*      *амфи-*

Нафталинда иккита бензол ҳалқаси борлиги қуйидаги усул билан исботланади. Нафталин осон нитроланади ва ароматик ҳалқа билан боғланган нитрогруппа ҳалқани барқарорлаштиради. Шунинг учун α- нитронафталин хром ангидриди билан оксидланса, алмашинмаган А- ҳалқа парчаланиб 3- нитрофтал кислота ҳосил бўлади.

Агар α- нитронафталин қайтарилса — α- нафтиламин, у оксидланса, фтал кислота ҳосил бўлади, яъни алмашинган В ҳалқа парчланади:

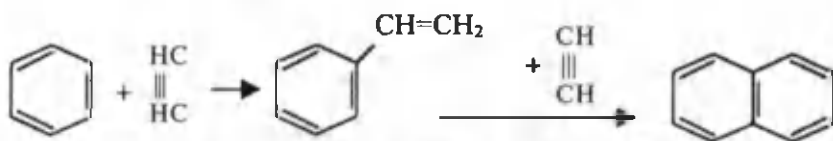


Нафталиннинг 1,5- ва 2,6- ҳосилларида диполь моментнинг йўқлиги иккала бензол ҳалқаси бир текисликда ётишини кўрсатади. Аммо нафталиндаги боғлар узунлигини рентгенографик ўлчаш, ундаги  $\pi$ - электронлар булути бензолникига қараганда камроқ симметрик эканлигини кўрсатади.

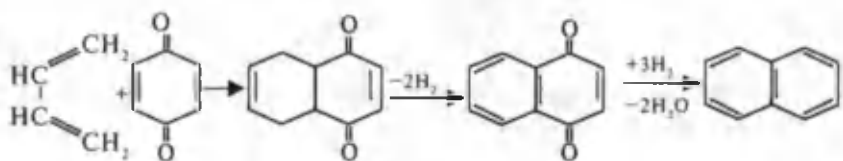
### Олиниш усуллари

Нафталин лаборатория шароитида бир неча усуллар билан олинади.

1. Қиздирилган най орқали бензол буғи ва ацетилен ўтказилганда:



2. Хинонни дивинил билан конденсатлаб:



Бу усуллар нафталин тузилишини ҳам яхши тасдиқлайди.

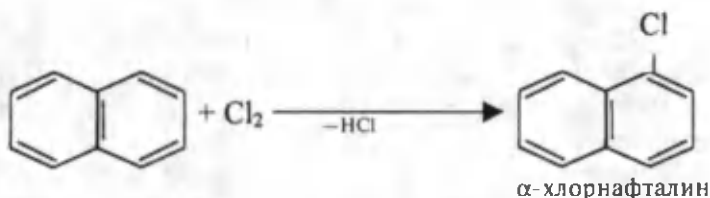
Нафталин ўзига хос ҳидли, ялтироқ кристалл модда, 80°C да суюқланади ва 218° С да қайнайди, учувчан. Сувда эримайди, иссиқ спиртда, бензолда ва эфирда эрийди.

### Кимёвий хоссалари

Нафталин бензол сингари алмашиниш ва бирикиш реакцияларига киришади.

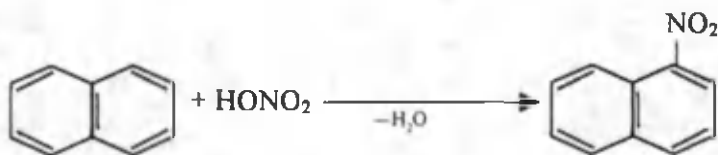
Нафталин алмашиниш реакцияларига бензолга қараганда осон киришади. Бунда ўринбосарлар деярли ҳамма вақт  $\alpha$ -ҳолатга ўрнашади. Чунки  $\beta$ -алмашинишда энергетик жиҳатдан қулай (тахминан 42 кЖ)  $\sigma$ -комплекс вужудга келади. Биринчи ҳолда ҳалқанинг фақат биттасида, иккинчи ҳолда ҳалқанинг иккаласида ҳам ароматиклик бузилади.

1. Галогенлашда, асосан  $\alpha$ - галогеннафталин ва (оз миқдорда —5%)  $\beta$ - галогеннафталин ҳосил бўлади:



Катализаторлар иштирокида нафталиндаги 8 та водороднинг ҳаммасини хлорга алмаштириш мумкин.

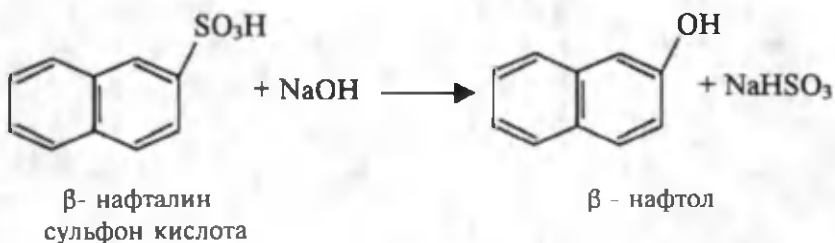
2. *Нитролашда* ҳам асосан α- нитронафталин ҳосил бўлади:



3. *Сульфолаш* — техник жиҳатдан муҳим реакция. Нафталин—сульфон кислотали бўягичлар олишда дастлабки маҳсулот. Реакция қандай ҳолатда олиб борилишига қараб ҳар хил изомерлар ҳосил бўлади. Масалан, 80°C да α- нафталинсульфон, 160°C да β- нафталинсульфон кислота ҳосил бўлади.

Сульфолаш реакцияси давом эттирилса 2,6- ва 2,7-нафталиндисульфон кислоталар ҳам ҳосил бўлади.

4. *Гидроксиллаш* — нафтоллар олиниши одатда тегишли изомерни ишқорлар билан қиздириб олинади:

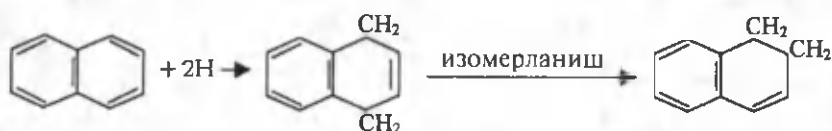


Нафтоллар фенолларга тегишли ҳамма умумий хоссаларга эга. Нафтоллардаги гидроксил бутунлигича алмашиниш реакциясига оддий фенолларга қараганда осон киришади. Нафтоллар ва улар ҳосилалари, айниқса, нафтол сульфон кислоталар бўягичлар ишлаб чиқаришда кўп ишлатилади.

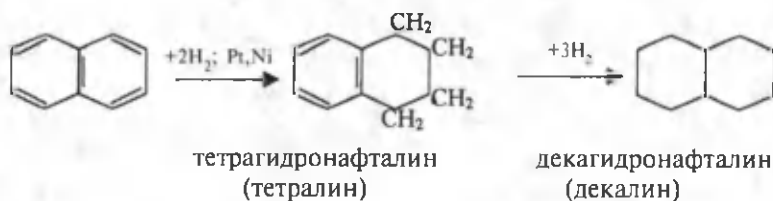
5. *Аминлаш.* Нитронафталинни қайтариб нафтиламинлар олинади. Нафтиламинлар хоссалари анилинникига ўхшаш. Улар — кучсиз асос; нитролаш, сульфолаш, галогенлаш реакцияларига киришади. Уларнинг сульфон ҳосилалари бўягичлар олишда ишлатилади.

**Бирикиш реакциялари.** Нафталинда ароматиклик хусусияти бензолга қараганда камроқ ифодаланган. Шунинг учун нафталин бирикиш реакцияларига бензолга нисбатан осон киришади.

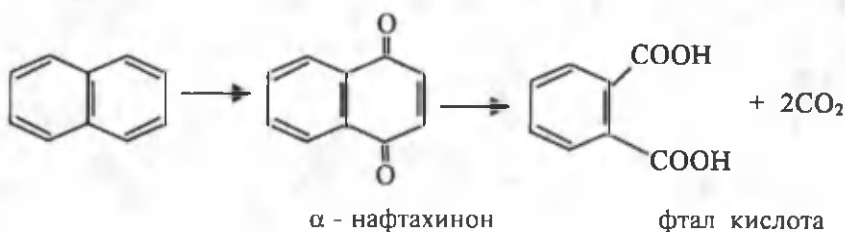
1. **Водород бирикиши** — гидрогенлаш. Нафталиннинг спиртдаги эритмасига натрий таъсир эттирилса, 1,4- гидронафталин ва, ўз навбатида, унинг изомерланишидан 1,2-дигидронафталин ҳосил бўлади:



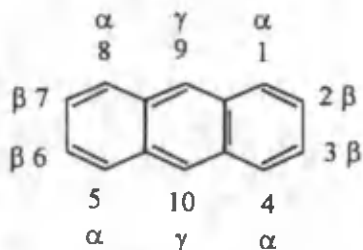
Нафталин катализаторлар иштирокида гидрогенланса, тетралин ва декалинга айланади:



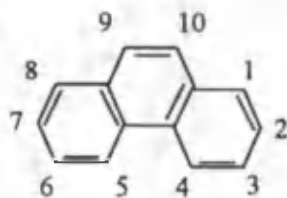
**Оксидланиш.** Нафталиннинг оксидланиши бензолга қараганда осон боради, бунда фтал кислота ҳосил бўлади. Оралиқ мода— 1,4- нафтахинонни ажратиб олиш мумкин:



**Антрацен.** Нафталинга яна бир бензол ядроси туташса, иккита изомер: кўп ядроли арен — антрацен ва фенантрен ҳосил бўлади. Антраценда учала бензол ҳалқаси чизиқли конденсатланган. Фенантренда — агуляр:



антрацен



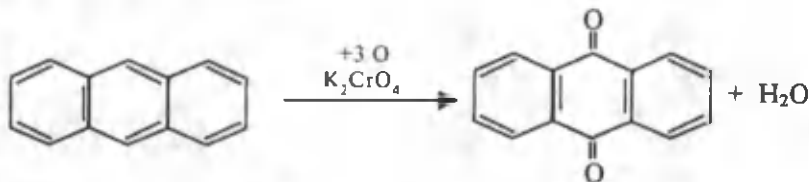
фенантрен

Антрацендаги 1,4,5,8- ҳолатлар  $\alpha$ - ҳолат, 2,3,6,7-  $\beta$ - ҳолат, 9,10-  $\gamma$ - ҳолат ёки мезо (ўрта) ҳолат дейилади.

Демак, антраценнинг моноалмашган ҳосиласи учта изомер ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) га эга. Антраценни Дюма ва Лоран (1832 й.) тошқўмир қатронидан олган. Кейинчалик Гребе ва Либерман (1868 й.) уни ўсимликдан олинадиган бўёқ — ализаринни рух кукуни билан ҳайдаб олган.

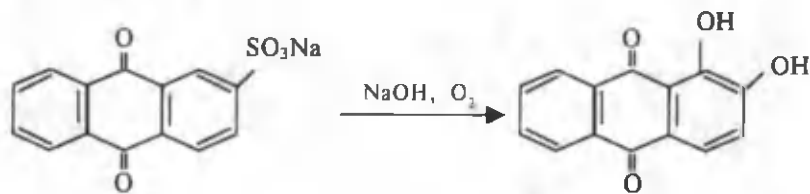
Антрацен 9 ва 10 ҳолатларига водород, бром, малеин ангидридларни осон бириктиради:

Антрацен хромли кислота билан оксидланганда антрахинон ҳосил бўлади:



Бу муҳим реакция саноатда антрацен бугини ҳаво билан  $300^\circ\text{C}$  да  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализатор устидан ўтказиш орқали амалга оширилади.

Антрахиноннинг дигидрокси- ва амин- ҳосилалари турли бўягичлар синтезида ишлатилади. Масалан, ализарин — (1,2-дигидроксиантрахинон) антрахинон-2 сульфон кислотани ишқор билан қиздириб олинади:



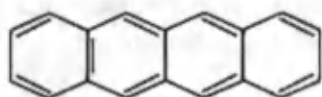
ализарин

Ализарин бевосита бўёқ эмас. Аммо оғир металл оксидлари ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) билан ҳар хил рангли толаларда мустаҳкам ўрнашадиган лаклар ҳосил қилади.

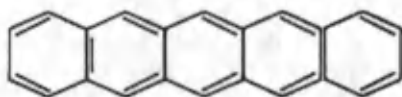
Ализарин қадимда Ҳиндистон, Миср, Эронда ўсадиган *марена* номли ўсимликнинг илдизидан олинар эди. Гребе ва Либерман ализаринни тошкўмир смоласидан синтез (1868 й.) қилгач, кимёвий технологияда кескин бурилиш бўлди.

### Кўп ядроли конденсатланган ароматик углеводородлар

Молекуласида тўрт ва ундан кўп бензол ядроси конденсатланган аренлар уч группага бўлинади: *чизиқли*, масалан, нафтацен, пентацен, *ангуляр* (хризен, пицен) ва *пери* чизиқли кўп ядроли аренлар яна *аценлар* деб ҳам аталади.

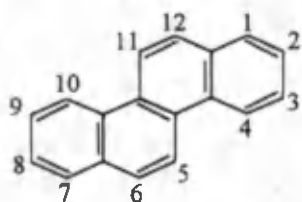


нафтацен (сарик)

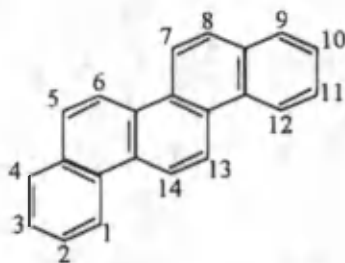


пентацен (кўк)

Ангуляр ўрнашган аренлар — *фенлар* деб ҳам аталади.



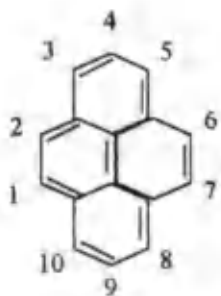
хризен



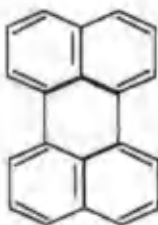
пицен

Аценлардан фарқли фенлар рангсиз кристаллар. Кимёвий жиҳатдан фенантренга ўхшашдир.

*Пери*-конденсатланган кўп ядроли аренларнинг энг муҳим вакиллари пирен, перилен ва коронендир:



перин

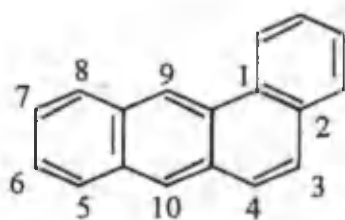


перилен

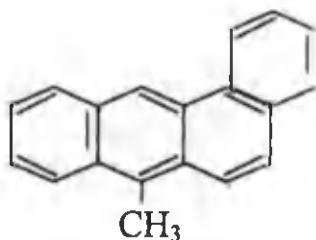


коронен

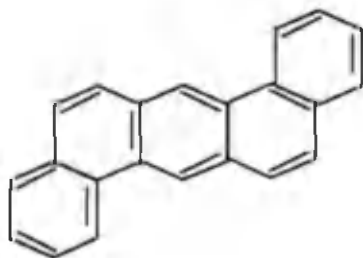
Кўп ядроли аренларга бўлган эътибор кун сайин ортиб бормоқда. Улар анилин — бўягичлар саноатига ўхшаш технологиялар учун арзон, янги хом ашё. Иккинчидан, бу моддалардан баъзилари канцероген. Тошкўмир қатрони билан узоқ ишлаган кишилар териси рак касалига чалинади. Рак шиши қайси моддаларнинг таъсиридан пайдо бўлишини аниқлаш, уни даволаш мақсадида чуқур ўрганилмоқда. Канцероген таъсир этувчи моддаларга қуйидагилар киради:



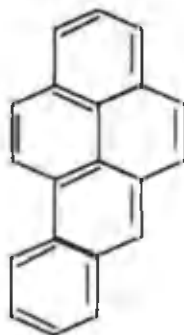
бензантрацен



10- метилбензантрацен



дибензантрацен



бензперин

Турли органик моддаларнинг чала ёнишидан ҳосил бўлаган бензпирен энг кучли канцерогендир. Атмосферанинг бензпирен билан ифлосланиши, айниқса, автомобиль транспорти ривожига билан кескин кўпаймоқда. Ўпка ёки терининг рак касалигига чалиниши учун бу модданинг бир неча миллиграми кифоя. Ҳаводан тупроққа, ундан сувга, ўсимликларга ўтиши орқали канцерогенлар озиқ маҳсулотларини ҳам ифлослаши мумкин. Бензпирен тамаки тутунида ҳам учрайди ва кашандаларнинг ўпка ракига сабаб бўлади.



### *Савол ва топшириқлар*

1. Ароматик хосса нималардан иборат?
2. Ароматик бирикмаларнинг қайси табиий манбаларини биласиз?
3. Бензол ҳалқасининг тузилишида ёпиқ занжир ва қўшбоғлар борлиги қандай исботланиши мумкин? Мисоллар келтиринг.
4. Цикллаш ва ароматлаш реакциялари нима? Мисоллар келтиринг.
5. Бензол гомологлари бир-биридан қандай тузилишларига кўра фарқ қилади? Мисолларда исботланг.
6. Бензол ҳалқасидаги йўналтириш қоидаси нималардан иборат ва у нималарга боғлиқ? Мисоллар келтиринг.
7. Бензол ҳалқасидаги биринчи ва иккинчи тур йўналтирувчилар нима? Мисоллар келтиринг.
8. Ароматик бирикмалар қандай мақсадларда ишлатилади? Мисоллар келтиринг.
9. Кўпядроли ароматик бирикмалар қандай тузилишларга эга бўлиши мумкин?
10. Қайси канцероген моддаларни биласиз?
11. Трифенилметан группаси бўягичлари деб қандай моддаларга айтилади?



Углеводородлар молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларининг галогенлар билан алмашилиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар *галогенли ҳосилалар* дейилади. Шунга кўра, тўйинган ва тўйинмаган, моно ва полигалогенли ҳосилалар мавжуд.

### 1- §. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари (галогеналканлар)

Алканларнинг галогенли ҳосилалари эритувчилар, тиббиёт препаратлари ва турли маҳсулотлар сифатида ишлатилади. Галогеналканлар молекуласидаги галогенлар сонига қараб, улар *мо-но*, *ди-*, *три-* ва *полигалогеналканлар* группасини ташкил қилади.

#### Моногалогенли алканлар

Тўйинган углеводородлар молекуласидаги битта водороднинг галоген (фтор, хлор, бром, йод) га алмашилишидан, тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилалари содир бўлади. Масалан:  $\text{CH}_4$  дан  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  ҳосил қилиш мумкин.

*Изомерияси.* Метан ва этан молекуласидаги ҳамма водород атомлари тенг қийматли бўлгани учун, уларнинг исталган биттасини галогенга алмашилишидан фақат бир модда ҳосил бўлади, яъни уларнинг изомерлари йўқ.

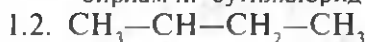
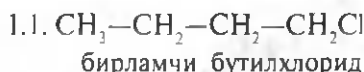
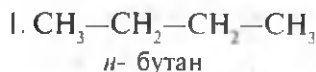
Пропандан иккита моногалогенли ҳосила олиш мумкин:

1.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{I}$  — бирламчи пропилйодид.
2.  $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$  — иккиламчи пропилйодид

|  
I

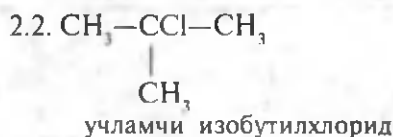
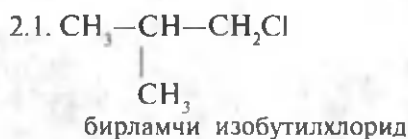
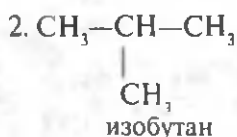
Ваҳоланки, пропаннинг ўзида изомерлар йўқ. Бутаннинг иккита изомери борлиги учун, ҳар қайси изомеридан иккитадан, жами тўртта моногалогенли ҳосила олиш мумкин:

$\text{C}_4\text{H}_{10}$  бутан

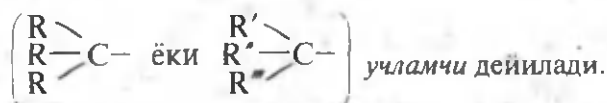


|  
Cl

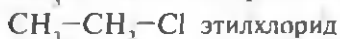
иккиламчи бутилхлорид



Агар углерод битта қўшни углерод (углеводород радикали) билан боғланган бўлса,  $\text{R}-\text{CH}_2-$  — *бирламчи*, иккита қўшни углерод (углеводород радикали) билан боғланган бўлса,  $\text{R}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{R}$  — *иккиламчи*, учта қўшни углерод (углеводород радикали) билан боғланган бўлса

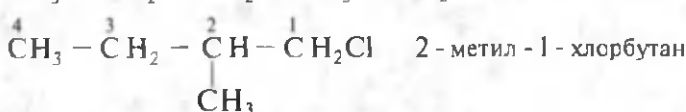
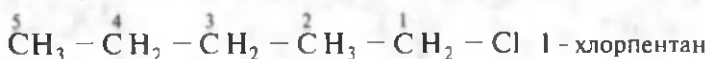


**Номланиши.** Тарихий — эмпирик номенклатурага мувофиқ, моногалогенли ҳосилалар бир валентли алкил радикали номига галоген номини қўшиб аталади:



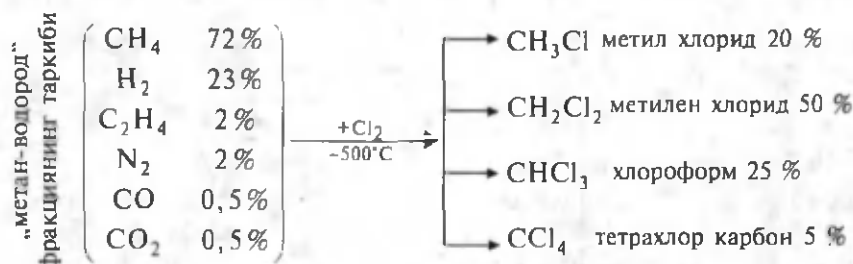
Агар тўйинган углерод ўзининг бирламчи, иккиламчи ва учламчи углеродлари билан моногалогеналкил ҳосил қилган бўлса, номланишда шу ҳолни таъкидлаб кўрсатиш керак: бирламчи пропилхлорид, иккиламчи пропилхлорид ёки изопропилхлорид; бирламчи бутилхлорид, иккиламчи бутилхлорид, бирламчи изобутилхлорид, учламчи бутилхлорид.

Расмий номенклатурага мувофиқ, моногалогеналкилларни номлаш учун, тегишли тўйинган углеводород номи олдида галоген номи ва унинг ўрнини кўрсатувчи рақам қўйилади:



**Олиниш усуллари.** Моногалогенли ҳосилалар тўйинган углеводородлардан алмашилиш реакцияси, этилен углеводородларга водород галогенид бирикиши, спиртларни водород галогенид ёки фосфорнинг галогенли бирикмалари билан ўзаро таъсириланиши каби реакциялар орқали олинади.

1. *Алканларни галогенлаш.* Бевосита галогенлаб моногалогенидлар синтез қилиш муҳим саноат усулидир. Уни яна *металенсия* реакцияси ҳам дейилади. Углеводородлар хлорланганда галогенли ҳосилалар аралашмаси ҳосил бўлади. Аммо реакцияга шароит танлаб, йўналишини исталган томонга ўзгартириш мумкин. Газлар крекингланганда унинг „метан-водород“ фракцияси газ фазада, юқори температурада хлорланганда метан хлорли ҳосилаларининг аралашмаси ҳосил бўлади:

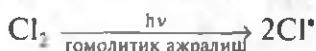


Газ ҳолатидаги метан ва хлор аралашмаси катализаторлар ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ) устидан ўтказилганда, 90—95 % унум билан метилхлорид ҳосил бўлади:

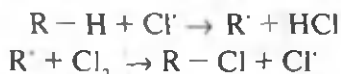


Нур таъсирида этанни фотохимёвий хлорлаш натижасида асосан этил хлорид ҳосил бўлади.

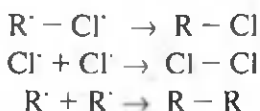
Термик ва фотохимёвий галогенлаш (хлорлаш ёки бромлаш) реакциялари радикал алмашилиш механизмига эга:



Занжирли реакция ташаббускори озод радикаллардир:



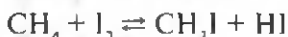
Радикаллар тўқнашганда занжир узилади:



Тўйинган углеводородлар молекуласидаги водородни галогенларга алмашилишида галогенлар фаоллиги куйидагича:



Алканларнинг йод билан ўзаро таъсиридан содир бўладиган реакция қайтардир:



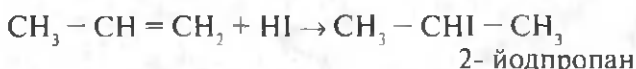
Реакцияни ўнгга йўналтириш учун (массалар таъсири қонунига асосан) ҳосил бўлаётган HI ни реакция муҳитидан чиқариш керак. Одатда HI ни боғлаш учун (кучли оксидловчи) кислота  $HIO_3$  қўшилади:



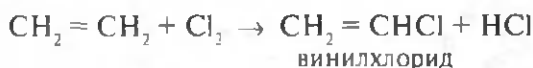
2. *Алкенларни гидрогалогенлаш.* Олефинларга водород галогенидлар бирикиши одатдаги шароитда боради:



Бу усулнинг қулайлиги шундаки, реакция натижасида фақат моногалогенли ҳосилалар ҳосил бўлади. Этилен гомологларига водород галогенидларнинг бирикиши Марковников қоида­сига мувофиқ боради:

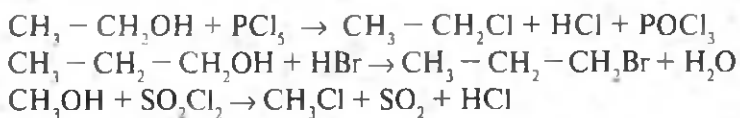


Алкенларга водород йодид энг осон, водород хлорид энг қийин бирикади.  $300^\circ C$  дан юқорида бу реакция алмашилиш реакциясига айланади:

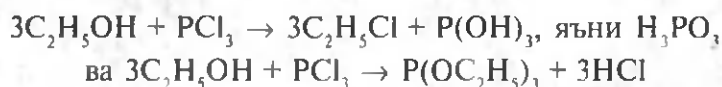


Алкенларга концентранган фторид кислота бирикмайди, фақат сувсиз —  $H_2F_2$  бирика олади. Бунда фторалканлар ҳосил бўлиши билан бир қаторда, полимерланиш реакцияси ҳам содир бўлади.

3. *Спиртлар гидроксилни галогенларга алмаштириш.* Спиртларга фосфорнинг галогенли бирикмалари, қуруқ водород галогенид ва тионил хлорид кабилар таъсир эттирилса, гидроксил ўрнини галогенлар олади:



Спиртларнинг  $\text{PCl}_3$  билан ўзаро таъсирдан моногалогенли ҳосила ва мураккаб эфир ҳосил бўлади:



## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари

**Физик хоссалари.** Моногалогенли ҳосилаларнинг физик хоссалари галогенлар табиатига, углеводород таркибига ва молекула тузилишига боғлиқ. Айрим галогеналкиллларнинг физик хоссалари 10- жадвалда берилган. Кўришиб турибдики, галогеннинг атом массаси ортиши билан ( $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ) галогеналкиллларнинг қайнаш температураси ва зичлиги ортиб боради. Молекуласида углеводнинг сони ўзаро тенг бўлган галогеналкилллардан учламчиларнинг қайнаш температураси энг паст бўлади.

Галогеналканлар — ўзига хос ҳидли, рангсиз, сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди, ўзлари ҳам яхши эритувчи.

Метил-, этил-, пропил- изопропилфторид; метил-, этил хлорид; метил бромид одатдаги шароитда газ, қолганлари суюқлик. Юқори вакиллари — қаттиқ моддалар. Алкил фторид ва хлоридлар сувдан енгил, бромидлар, айниқса алкилйодидлар сувдан анча оғир.  $\text{C}-\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$ ,  $\text{C}-\text{Br}$ ,  $\text{C}-\text{I}$  қаторида ядролар орасидаги масофа ортиб боради, кимёвий боғ энергияси шу қатор бўйлаб камаяди. Галогенларнинг электронга бўлган мойиллиги фтордан йодга камайиб боради (9- жадвал).

9- жадвал

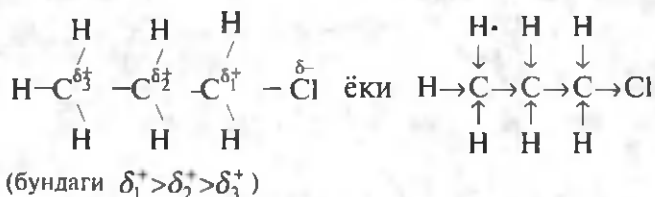
**Галогеналкиллларда ядролар орасидаги масофа, кимёвий энергия ва галоген атомининг электрманфийлиги**

Галоген	Ядролар орасидаги масофа, $\text{C}-\text{X}$ , нм	Кимёвий боғнинг ўртача энергияси, $\text{C}-\text{X}$ , кЖ/моль	Атомнинг нисбий электрманфийлиги
F	0,142	429,24	4,0
Cl	0,177	332,64	3,0
Br	0,191	278,04	2,8
I	0,212	220,08	2,5

## Моногалогеналкилларнинг баъзи физик хоссалари

№ t/г	Галоген- алкил	Радикаллар					
		метил		этил		пропил	
		қайнаш температураси, °С	зичлиги, $d_4^{20}$	қайнаш температураси, °С	зичлиги, $d_4^{20}$	қайнаш температураси, °С	зичлиги, $d_4^{20}$
1	Фторид	-78,6	0,877 (-79°С да)	-37,7	0,816 (-37°С да)	-2,5	0,782
2	Хлорид	-24,2	0,991 (-25°С да)	12,2	0,921 (0°С да)	46,5	0,912 (0°С да)
3	Бромид	3,56	1,732 (0°С да)	38,0	1,430	71,0	1,351
4	Йодид	42,5	2,279	72,2	1,993	102,5	1,749

**Кимёвий хоссалари.** Тўйинган углеводородлар, масалан, этанда, углерод атомлари орасидаги ковалент боғ симметрикдир. Тўйинган галогенли ҳосилаларда углерод ва галоген атомлари ҳам ковалент боғ ҳосил қилади. Аммо углеродга нисбатан галогеннинг электронга мойиллиги кучли бўлгани учун, углерод-галоген боғ ҳосил қилувчи жуфт электрон электрманфийлиги катта бўлган галоген томон сурилади. Электронларнинг бундай силжиши, углеродда электронлар зичлигининг камайиши, галогенда ортишига сабаб бўлади. Мусбат ва манфий зарядлар оғирлик марказларининг мос келмаслиги туфайли, углерод атоми қисман мусбат, галоген атоми қисман манфийланиб, углерод—галоген боғ қутбланади ( $C^+ - Cl^-$ ). Табиийки, бу ҳол қўшни углерод—углерод, углерод—водород боғларни ҳам қутбланишига олиб келади, яъни қутбланиш занжир бўйлаб таралади ва қутбланишига сабаб бўлган атомдан узоқлашган сари, таъсири камай боради:



Бундай ўзаро таъсир — *индуктив эффект* деб аталади ва  $I$  билан белгиланади. Углероддан ўринбосарга электрон булутининг силжиши манфий ( $-I$ ), тескараси — ўринбосарнинг мусбат индуктив эффекти ( $+I$ ) деб қабул қилинган. Органик бирикмалар орасида галогеналкиллар кимёвий реакцияларга энг мойили ҳисобланади. Шу сабабли улар ёрдамида турли хил органик синтезлар бажарилади.

Галогеналкилларга хос реакциялар *нуклеофил алмашиниш* ( $S_N$ ) ва *ажралишидир* ( $E$ ). Алмашиниш реакцияларида, нуклеофил реагент молекулага нуклеофил ҳужум қилади ва янги боғ ҳосил бўлишига ўзининг электронларини беради. Бундай реакциялар фақат суюқ муҳитда, яъни эритмада боради. Чунки эритмада молекуланинг диссоциланиши учун 250 кЖ/моль атрофида энергия керак. Бу энергия ионларнинг гидратланиши (сольватланиши) туфайли ҳосил бўлади. Ваҳоланки, газ фазада  $C-Cl$  боғ диссоциланиши учун 920 кЖ/моль энергия сарфланиши керак. Шунинг учун газ фазада бу реакциялар бормайди. Галогеналкилларда галогеннинг алмашиниш тезлиги турлича. У галоген тутган радикалнинг тузилиши, галоген табиати, нуклеофил реагент ва эритувчининг қутбланганлигига кўп даражада боғлиқ.

Алкилгалогенидлардаги галогеннинг алмашиниш тезлиги радикаллар тузилишига боғлиқлигини гидролизланиш реакцияси нисбий тезлигини бирламчи, иккиламчи ва учламчи галогеналкиллар мисолида солиштириб, тегишли хулоса чиқариш мумкин. Гидролизланиш нисбий тезлиги *бирл.*  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$  да 171, *икл.*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH—Br}$  да 5, *учл.*  $(\text{CH}_3)_3\text{C—Br}$  да 1010 бўлади.

Нуклеофил алмашинишига лаёқати бўйича галогенлар қуйидаги тартибда жойлашади:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ;

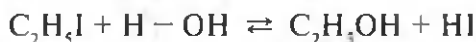
$\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{HO}^- < \text{I}^-$  қаторида нуклеофил фаоллик ортади.

Эритувчилар табиатига, айниқса, мономолекуляр нуклеофил алмашиниш ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) реакциялари сезгир, чунки реакция эритувчининг ионлаштириш хусусияти туфайли амалга ошади.

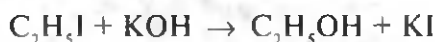
Галогеналкиллар *ажралиш реакциясига* ҳам мойил. Галогеналкиллардан водород галогенид ажралса, алкенлар ҳосил бўлади. Водород галогенидларнинг ажралиш тезлиги: *учламчи*  $>$  *иккиламчи*  $>$  *бирламчи* ва  $\text{I} > \text{Br} < \text{Cl}$  қаторида камаяди.

Қуйида моногалогеналканларнинг айрим кимёвий реакциялари билан танишамиз.

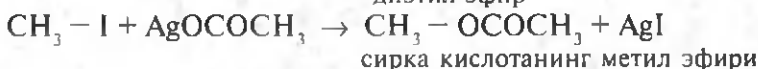
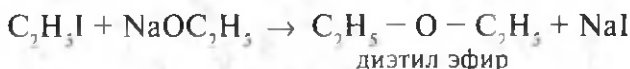
*Алмашиниш реакциялари 1. Гидролизланиш* натижасида спиртлар ҳосил бўлади:



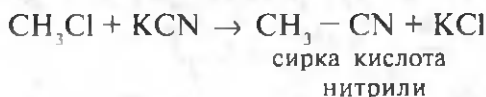
Реакция қайтардир, уни ўнгга йўналтириш учун ҳосил бўлаган водород галогенидни реакция муҳитидан чиқариш керак. Шунинг учун амалда реакция ишқор, сода, нам кумуш оксиди иштирокида олиб борилади:



2. *Эфир ҳосил бўлиши.* Галогеналкиллар алкоголятлар таъсирида оддий, кислота тузлари таъсирида мураккаб эфир ҳосил қилади:

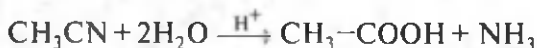


3. *Цианидлар таъсири.* Металл цианидлар таъсиридан нитриллар ҳосил бўлади:

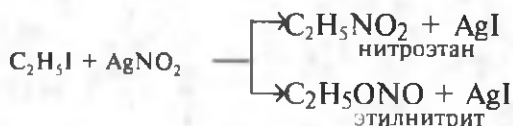




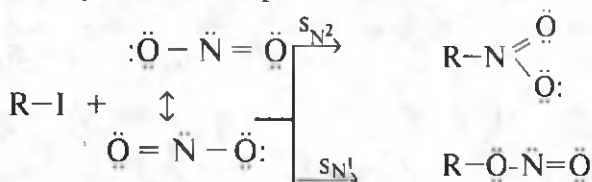
Нитриллар гидролизланганда органик кислоталар ҳосил қилади:



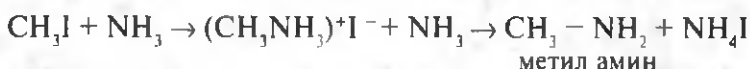
4. *Кумуш нитритнинг таъсири.* Бунда нитробирикмалар ва нитрит кислота эфирлари ҳосил бўлади:



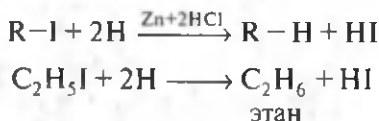
Чунки нуклеофил ҳужум қилувчи заррача — ион  $\text{NO}_2^-$  икки тарафлама реакцияга кириша олади:



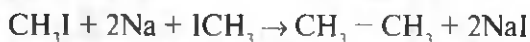
5. *Аммиак ва аминлар таъсири — аммонолиз.* Аммиак ва аминлар таъсирида галогеналканлар алкиллаш реакциясига учраб, бирламчи, иккиламчи, учламчи аминлар ва аммоний асос тузларини ҳосил қилади. Масалан, бирламчи амин ҳосил бўлиши:



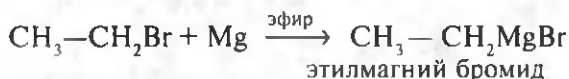
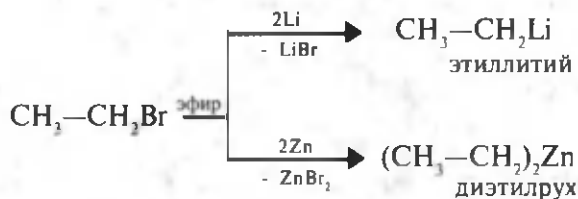
6. *Қайтарилиши.* Катализаторлар иштирокида ёки ажралаётган водород билан гидрогенланганда галоген водородга алмашинади:



7. *Металлар таъсири.* Натрий таъсиридан алканлар (Вюрц реакцияси) ҳосил бўлади:

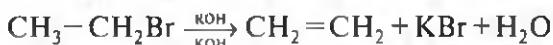


Литий, рух, магний таъсиридан металлорганик бирикмалар ҳосил бўлади:

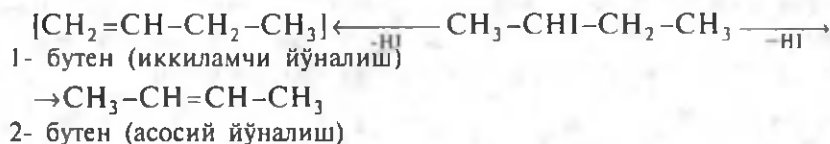


Магнийорганик бирикмаларнинг эфирдаги эритмаси  $\text{R}-\text{Mg}-\text{I}$  *Гриньяр реактиви* дейилади. Унинг ёрдамида турли органик бирикмалар синтез қилинади.

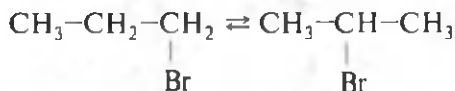
8. *Ажралиш реакциялари.* Галогеналканларга асосларнинг тоза спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса, алкенлар ҳосил бўлади:



Галогеналканлардан водород галогенид ажралиши икки хил йўналишда бўлиши мумкин. Аммо водород, асосан, кам гидрогенланган углеводдан ажралади (Зайцев қоидаси):



*Изомерланиши.* Хона температурасида 1-бром ва 2-бромпропан барқарор бирикмалар  $250^\circ\text{C}$  гача қиздирилса, мувозанатдаги аралашма ҳосил бўлади (А.Е.Фаворский, 1970 й.):



### 3- §. Айрим вакиллари

*Метил хлорид*  $\text{CH}_3\text{Cl}$  — рангсиз газ, ўзига хос ҳидли, сувда эримайди, аммо қуйи спиртларда осон эрийди. Саноат миқёсида метанни бевосита хлорлаб, триметиламинни хлорид кислота билан парчалаб ва метил спиртни водород хлорид билан автоклавда қиздириб олинади:



Метил хлориддан лаборатория ва саноатда алкилловчи „метилловчи“ восита сифатида кенг фойдаланилади. Жумладан, силикон каучуклар ва бошқа иссиқбардош кремнийорганик бирикмалар олинишида ишлатилади.

**Этилхлорид**  $C_2H_5Cl$  — хушбўй, рангсиз газ. Совитилганда осон суюқликка айланади, чунки қайнаш температураси  $12,2^\circ C$ , сувда деярли эрмайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Саноатда этанни бевосита хлорлаш ёки  $150-200^\circ C$  да сувсиз темир ёки алюминий хлорид иштирокида, этиленга водород хлорид бириктириб олинади:



Ушбу реакция *гидрохлорлаш* реакцияси дейилади. Этил хлорид мотор ёқилғиларига қўшиладиган детонацияни камайтирувчи *антидетонатор* бирикма — тетраэтил қўрғошин (ТЭҚ) синтез қилишда кўп миқдорда ишлатилади. Бундан ташқари, тиббиётда қисқа вақтли маҳаллий (оғриқ қолдирувчи) наркоз сифатида ишлатилади.

#### 4- §. Дигалогенли ҳосилалар

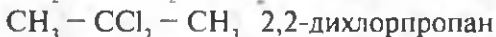
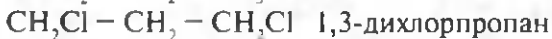
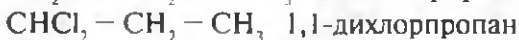
Тўйинган углеводородлар молекуласидаги икки водород атоми галогенларга алмашилишидан дигалогенли ҳосилалар яратилади. Масалан, метандан қуйидаги дигалогенли ҳосилалар олиш мумкин:



*Изомерия ва номланиши.* Дигалогенли ҳосилаларда изомерия этандан бошланади:



Пропанда дигалогенли ҳосила тўртта



Дигалогенли ҳосилаларда галогенлар бир углерод атомида бўлса тарихан мавжуд ном бўйича *геминь*, қўшни углерод атомларида бўлса — *вицинь* бирикмалар дейилади.

Рационал номланишда қўшни углероддан биттадан водород ажралишидан ҳосил бўладиган икки валентли радикал номи, тегишли алкил радикал номига „*ен*“ қўшиб аталади.



5. Алкинларга водород галогенидлар бириктириб:



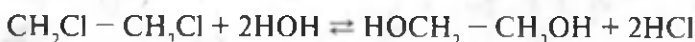
6. Алкенларнинг моногалогенли ҳосилаларига водород галогенид таъсиридан:



**Хоссалари.** Тўйинган дигалогенли ҳосилаларнинг кўпчилиги мойсимон суюқлик, баъзилари кристаллардир. Сувда эримайди, ўзига хос ҳидли. Қайнаш температураси ва зичлиги таркибидаги галоген атоми массасига боғлиқ. Баъзи ди- ва полигалогенли ҳосилаларнинг физик-кимёвий константалари 11- жадвалда берилган.

Кимёвий жиҳатдан дигалогенли ҳосилалар галогеналкиллар каби нуклеофиль алмашилиш ва ажралиш реакцияларига киришади:

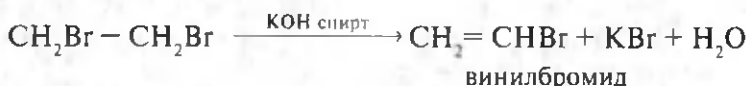
1. Гидролиз:



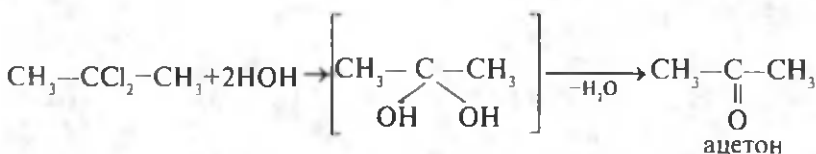
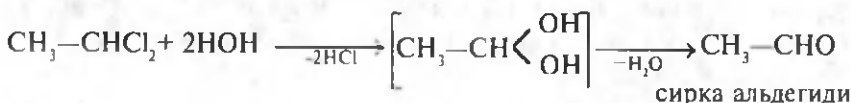
2. Аммонолиз:



3. Дегидрогалогенлаш:



4. Геминаль дигалогенли бирикмалар гидролизидан альдегид, кетонлар ҳосил бўлади:



**Айрим вакиллари.** Саноатда алканларнинг дигалогенли ҳосилалари орасида метан ва этан ҳосилалари катта аҳамиятга эга.

**Метиленхлорид** (дихлорметан)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  тез ўзгарувчан рангсиз суюқ, хлороформ ҳидини эслатади.  $41^\circ \text{C}$  да қайнайди, эритувчи. Масалан, ацетат целлюлозадан киноплёнка, чигитдан пахта мойи олишда кенг қўлланилади.

**Метилен йодид**  $\text{CH}_2\text{I}_2$  оғир суюқлик. Зичлиги  $d_4^{20} = 3,322 \text{ г/см}^3$ , қайнаш температураси  $180^\circ \text{C}$ , зичлиги катта бўлгани учун кон-

чилиқда минералларни зичлигига қараб ажратиб олишда ишлатилади.

*Этиленхлорид* (дихлорэтан)  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$  ўзига хос ҳидли, рангсиз суюқлик,  $84^\circ\text{C}$  да қайнайди. Дихлорэтанда жуда кўп органик бирикмалар (ёғлар, қатронлар, мум, каучук ва ҳ.к.) яхши эрийди. Шунинг учун кўп соҳада эритувчи сифатида ишлатилади. Аммо захарли, саноатда этиленга хлор бириктириб олинади. Унинг асосий қисми полимерлар (винил хлорид, этилендиамин ва ш.ў.) синтезида ишлатилади.

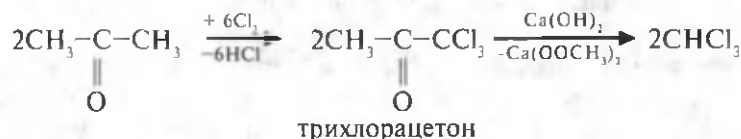
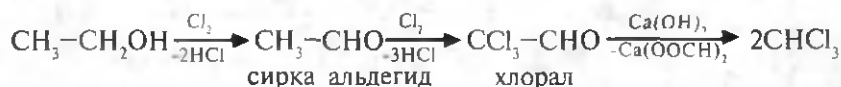
*Этиленбромид*  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$  рангсиз оғир суюқлик. Зичлиги  $2,182 \text{ г/см}^3$ ,  $131,7^\circ\text{C}$  да қайнайди. Кўпинча эритувчи сифатида қўлланилади. Масалан, органик бирикмалар молекула массасини криоскопик усулда аниқлашда ишлатилади. Дибромэтан этиленга бром бириктириб олинади. Реакция одатдаги шароитда миқдоран боради. Шунинг учун газлар аралашмасидаги алкенлар миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

## 5- §. Полигалогенли ҳосилалар

Алканлардаги уч ва ундан ортиқ водород галоген атомларига алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар *полигалогенли ҳосилалар* дейилади. Улар орасида метан ва этан ҳосилаларининг аҳамияти катта. Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  ва йодоформ  $\text{CHI}_3$  жуда кўп ишлатилади.

*Хлороформ*  $\text{CHCl}_3$  ўзига хос ҳидли, рангсиз суюқлик,  $61^\circ\text{C}$  да қайнайди, зичлиги  $1,489 \text{ г/см}^3$ . Сувда деярли эрмайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Асосан, эритувчи сифатида ишлатилади. Хлороформ — наркоз, тиббиётда умумий наркозловчи сифатида ишлатилади.

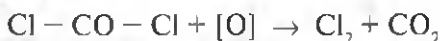
Саноатда хлороформ этил спиртига ёки ацетонга хлор ва ишқор таъсир эттириб олинади:



Хлороформ қуёш нури таъсирида секин оксидланиб, жанговар захарли бирикма — *фосген* ҳосил қилади:



Хлороформ ҳидланганда баъзан содир бўладиган бахтсиз ҳодиса сабаби ана шундай модданинг ҳосил бўлиши ва парчаланишидандир:



Фосген ҳосил бўлишининг олдини олиш учун тиббиётда хлороформ қора идишда устига бир оз этил спирт қуйиб қоронғи жойда сақланади.

Хлороформ ўсимлик таркибидаги моддаларни экстракциялаб ажратишда кўп ишлатилади. Юқори молекулали бирикмалар синтез қилишда хлороформнинг аҳамияти катта. Ундан тўйинмаган фторуглеродлар олинади. Улар турли фторкаучуклар, фторпластлар олишда ишлатилади.

**Бромоформ**  $\text{CHBr}_3$  — рангсиз суюқлик,  $149,6^\circ\text{C}$ да қайнайди, Зичлиги  $2,865 \text{ г/см}^3$ . Сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Зичлиги катта бўлгани учун кончиликда минералларни зичлигига қараб ажратишда ишлатилади. Этил спиртга ёки ацетонга бром ва ишқор таъсир эттириб олинади.

**Йодоформ**  $\text{CHI}_3$  — ўзига хос ўткир ҳидли, сариқ кристалл.  $119^\circ\text{C}$ да суюқланади. Тиш даволашда, шунингдек, яраларни боғлашда антисептик малҳам тайёрланади. Аммо йодоформнинг бу мақсадда кенг қўламда қўлланилмаслиги анча вақтгача ўрнашиб қоладиган бадбўйлигидадир. Йодоформ калий йодиднинг спиртдаги эритмасини электролизлаб олинади.

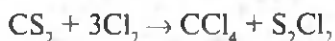
11- жадвал

**Айрим полигалогенли ҳосилаларнинг физик-кимёвий константалари**

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, $^\circ\text{C}$	Қайнаш температураси, $^\circ\text{C}$	Зичлиги, $\text{г/см}^3$
Метиленхлорид	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-96,7	40,1	1,336
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	-63,5	61,3	1,498 ( $15^\circ\text{C}$ да)
Йодоформ	$\text{CHI}_3$	119	—	4,1

1	2	3	4	5
Углерод IV хлорид	$\text{CCl}_4$	-22,8	76,8	1,595
Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-35,5	83,7	1,257
Тетрахлорэтан	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	-43	146,3	1,600
Гексахлорэтан	$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$	189	185	2,091

**Углерод (IV) хлорид ёки тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$**  — рангсиз, учувчан суюқлик,  $76,8^\circ\text{C}$ да қайнайди; зичлиги  $1,595\text{ г/см}^3$ . Ёнмайдиган эритувчи сифатида ноёб иншоотлар ёнғинини ўчиришда, фреонлар синтезида ишлатилади. Саноатда углерод (IV) хлорид турли усуллар билан олинади. Кенг тарқалган олиниш усули— углерод сульфидига хлор таъсир эттириш:



Метанни бевосита хлорлаб ҳам олинади.

*Гексахлорэтан  $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$*  — кристалл бирикма,  $189^\circ\text{C}$ да суюқланади. У алюминий кукуни солинган ва юқори температурагача қиздирилган найдан углерод (IV) хлорид ўтказилганда ҳосил бўлади:



Гексахлорэтан қаттиқ қиздирилса, тетрахлорэтиленга айланади:



Гексахлорэтан портловчи моддалар тайёрлашда, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда кўп ишлатилади.

### 6-§. Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари

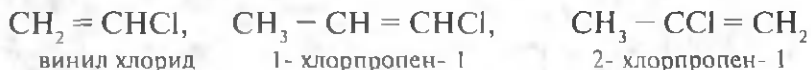
Алкенлар молекуласидаги водород атомларининг галогенга алмашинишидан ҳосил бўлади.

**Изомерия ва номланиши.** Алкенгалогенидларнинг изомерияси ва номланиши тўйинган галогенидларникидан деярли фарқ қилмайди. Биринчи вакил — этиленгалогенидда фақат битта моногалогенли ҳосила бор. Масалан,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  монохлорэтилен (хлорэтен, винил хлорид). Пропиленда учта моногалогенли изомер бор:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$  пропилен хлорид (1-хлорпропен),  $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$  изопропенил хлорид (2-хлорпропен),  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  аллил хлорид (3-хлорпропен). Алкен монога-



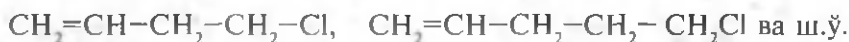
логенидларнинг физик хоссалари гомологик қатордаги қонуниятларга бўйсунди. Уларнинг кимёвий хоссалари алкан моногалогенидлардан фарқ қилади. Кимёвий хоссаларига мувофиқ, моногалогенли алканлар уч турга бўлинади.

1. Қўшбоғ тутган углерод атомларининг бирида галоген боғланган:



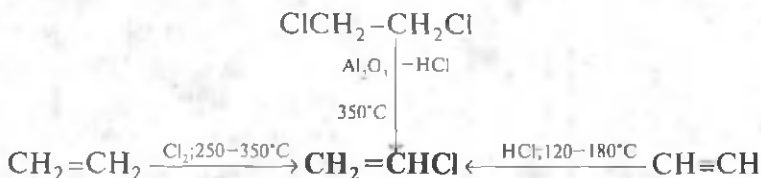
2. Қўшбоғ тутган углерод атомларига бевосита қўшни  $\alpha$ -углеродда галоген ўрнашган:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$  аллил хлорид.

3. Қўшбоғдан олисдаги углеродлардан бирида галоген боғланган:



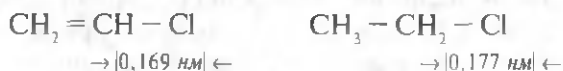
Бундай бирикмалар таркибидаги галоген кимёвий хоссалари билан тамомила моногалогеналкиллларга ўхшашдир.

Биринчи турдаги бирикмалар тўйинган углеводородларнинг вицинал ёки гиминал дигалогенли ҳосилаларидан юқори температура ва катализаторлар таъсирида бир молекула водород галогенид ажралишидан, этиленнинг юқори температурада галогенланишидан, шунингдек, ацетиленга водород галогенид бирикишидан ҳосил бўлади:

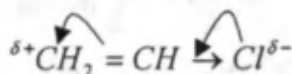


Биринчи турдаги бирикмаларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, таркибидаги галоген ва қўшбоғ кимёвий реакцияларга кам мойил. Яъни галоген атоми бошқа атомлар билан осон алмашинавермайди, кам қўзғалувчан. Масалан, винилбромид сув ёки ишқорлар таъсирида бромни гидроксил гурпуага алмаштирамайди, аммиак таъсирида  $150^\circ\text{C}$  гача қиздирилганда ҳам аминлар ҳосил бўлмайди.

Бунда қўшбоғга бирикиш реакцияси ҳам жуда секин боради. Сабаби, қўшбоғдаги  $\pi$ -электронлар билан галогеннинг бўлинмаган жуфт электронлари ўзаро таъсирда, углеродгалоген боғнинг ядролар орасидаги масофаси галогеналканларни кига қараганда қисқа, боғнинг диполь моменти кам:



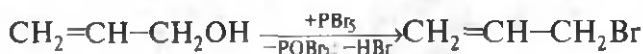
Чунки диполь моментни ҳосил қилувчи индукцион эффект ва қўшбоғ билан галоген атоми эркин электронларининг ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган кичик қийматли момент йўналишлари бир-бирига тескари:



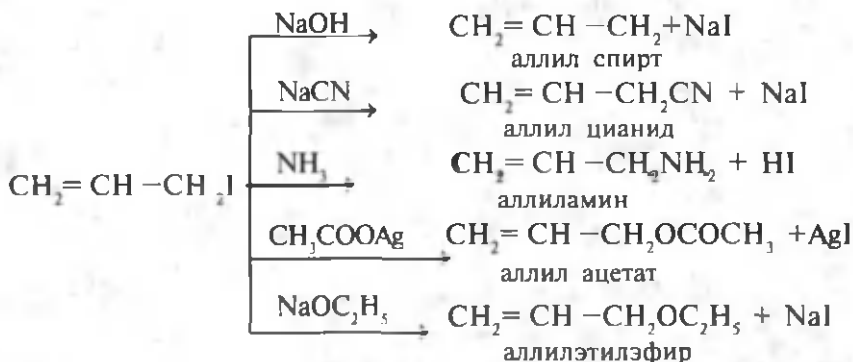
Галоген атомининг индукцион эффекти қўшбоғдаги электрон зичлигини анча камайтиради. Шу сабабли электрофиль бирикиш реакцияси қийинлашади ва у Марковников қоидасига мувофиқ боради:



Иккинчи турдаги галогенли алкенлар аллил спиртга фосфор (V) галогенид таъсир эттириб олинади:



Улар таркибидаги галоген, аксинча алмашилиш реакциясига мойил:

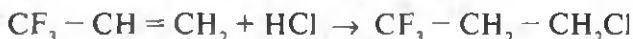


Бунга сабаб, галогенли алкен диссоциланишидан ҳосил бўладиган карбокатионнинг барқарорлигидир.



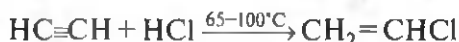
Аллилгалогенид молекуласидаги галоген ўзига электронларни кучли тортса-да, *электронофиль* реагентлар қўшбоғ ҳисобига Марковников қоидасига мувофиқ бирикади.

Фақат галогенларнинг молекулада тўпланиши, масалан, трифторпропен  $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$  да водород галогенид бирикиши Марковников қоидасига тескари йўналтирилади:

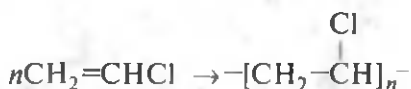


**Айрим вакиллари.** Алкенгалогенидлардан винилхлорид, аллилхлорид ва хлорпрен катта техник аҳамиятга эга.

**Винилхлорид** — одатдаги шароитда рангсиз газ,  $-13^\circ\text{C}$  да суюқланади, наркотик ҳидли. Саноатда ацетиленга водород хлорид бириктириб ёки дихлорэтан таркибидан водород хлорид ажратиб олинади:



Винилхлорид ёруғлик, иссиқлик, катализатор ёки ташаббускорлар иштирокида осон полимерланиб поливинилхлорид ҳосил қилади:



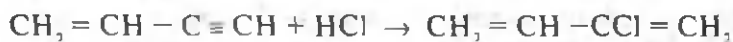
Поливинилхлорид жуда кенг тарқалган пластик материал. Ундан синтетик чарм, электризоляция қопламалар, кимёвий тола ва лок олишда, плашлар тайёрлашда фойдаланилади. Қурилишда ишлатиладиган линолеумларнинг барча турлари ҳам поливинилхлориддан олинади. Винилхлориднинг турли мономерлар билан сополимерлари ҳам катта аҳамиятга эга.

**Аллилхлорид**  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  — рангсиз суюқлик,  $45^\circ\text{C}$  да қайнайди, қўланса ҳидли, кўздан ёш оқизадиган хусусияти бор. Саноатда пропиленни хлорлаб олинади:

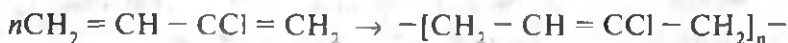


Аллилхлорид аллил спирт ва синтетик глицерин олишда ишлатилади.

**Хлорпрен** (2-хлорбутадиен-1,3)  $\text{CH}_2 = \text{CCl}-\text{CH} = \text{CH}_2$  суюқлик,  $59^\circ\text{C}$  да қайнайди. Винилацетиленга катализаторлар  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  иштирокида водород хлорид бириктириб олинади:



Хлорпренни полимерлаб синтетик каучук — полихлорпропен (наирит) олинади:

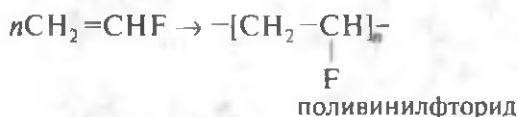


Полихлорпропеннинг синтетик каучук сифатида қimmatли хусусияти, у ёнмайди, газ ўтказмайди, ейилишга чидамли бўлгани учун ундан юқори сифатли автошиналар тайёрланади.

**Винилфторид**  $\text{CH}_2 = \text{CHF}$  — рангсиз газ,  $-72,2^\circ\text{C}$ да қайнайди. Ацетиленни каталитик фторгидрогенлаб олинади:



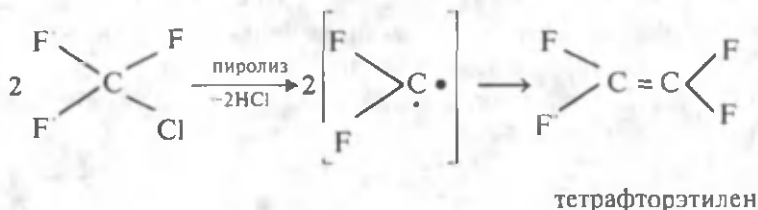
Унинг полимерланишидан қimmatли техник хоссаларга эга поливинилфторид ҳосил бўлади:



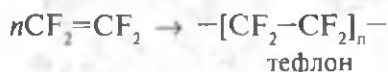
Ундан иссиқбардош ва коррозияга чидамли қопламалар олинади. Улар турли соҳаларда кенг ишлатилади.

**Тетрафторэтилен**  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  олатдаги шароитда газ,  $-76,3^\circ\text{C}$ да қайнайди.

Саноатда дифторхлорметанни пиролизга учратиб олинади. Реакция би-радикал ҳосил бўлиши билан содир бўлади:

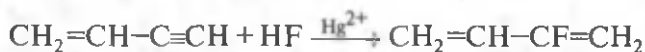


Тетрафторэтилен пероксид бирикмалар иштирокида осон полимерланиб политетрафторэтилен — *тефлон* ҳосил қилади:



Тефлон ажойиб хоссаларга эга:  $-73^\circ\text{C}$  дан  $+260^\circ\text{C}$  гача ўзининг хоссаларини ўзгартирмайди. Маълум бўлган эритувчиларнинг бирортасида эрмайди, унга конц. сульфо, нитро кислоталар, шунингдек, 50% ли ўювчи натрий таъсир қилмайди. Кучли диэлектрик ва гидрофоб. Тефлондан турли хил буюмлар, электротехника, машинасозлик, тиббиётда ишлатиладиган махсус асбоблар, кимё саноати учун коррозиябардош қопламалар тайёрланади.

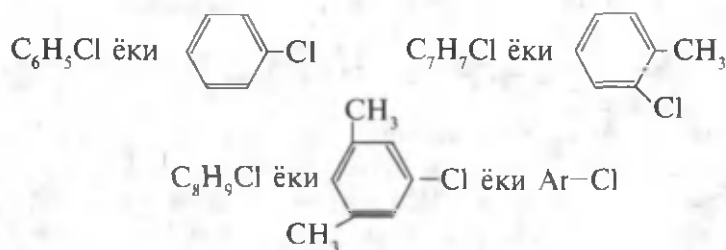
**Фторопрен — 2-фтор-1,3-бутадиен**  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF} = \text{CH}_2$ . Винилацетиленга водород фторид бириктириб олинади:



Акрилонитрил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  билан сополимерланишидан олинадиган синтетик каучук ўта совуқбардош.

## 7- §. Ароматик углеводородларнинг галогенли ҳосилалари

Ароматик галогенли ҳосилалар галоген атомларининг сонига қараб *моно-*, *ди-*, *три-* ва полигалогенли бўлиши мумкин. Бензол гомологик қаторидаги моногалогенли ҳосилаларнинг умумий формуласини  $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{X}$  ҳолида ифодаласак ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) қуйидагилар ҳосил қилинади:

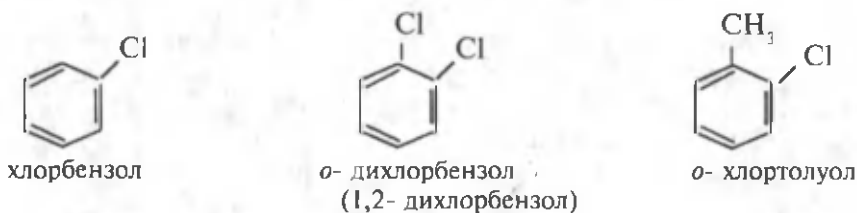


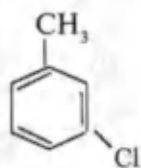
Аренгалогенидлар тузилиши, хоссалари ва олиниш усулларига қараб икки гуруҳга бўлинади:

1. Ядрога галоген тутган.
2. Ён занжирда галоген тутган бирикмалар.

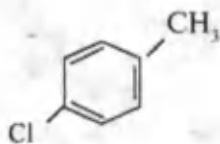
**Изомерияси ва номланиши.** Бензолнинг бир, беш ва олти алмашинган ҳосилаларида изомерлар бўлмаслиги маълум; икки, уч ва тўрт водороди галогенга алмашинган ҳосилаларида учтадан изомер мавжуд. Толуолда тўртта моногалогенли изомер бўлиб, улардан биттасида галоген ён занжирда жойлашган.

Арен моногалогенларни номлашда галоген номига арен радикал номи қўшиб аталади. Бензол гомологларида эса галогеннинг ўрни (*o-*, *m-*, *p-*) ҳам кўрсатилади. Ди-, три-, тетра- ва полигалогенли ҳосилаларда галогенларнинг ўрни рақам билан кўрсатилади.

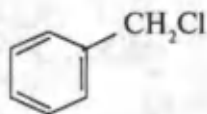




*m*- хлортолуол



*p*- хлортолуол



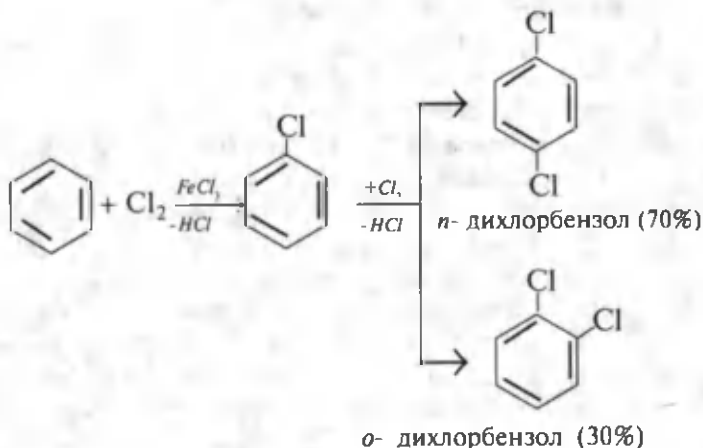
бензилхлорид

**Олиниши. 1.** *Ароматик углеводородларга бевосита галогенлар таъсир эттириш.* Бунда шароитга қараб, реакция уч йўналишда боради:

- бензол ҳалқасидаги қўшбоғларга бирикиш;
- ҳалқадаги водород атомларининг галогенларга алмашилиши;
- ён занжирдаги алкил группа водородларининг галогенларга алмашилиши.

Галогенларнинг бирикиш реакцияси аренларнинг кимёвий хоссаларини ўрганилаётганда қўриб ўтилган эди.

Аренларга катализаторлар иштирокида, паст температурада галоген таъсир эттирилса, ядродаги водород алмашинади:



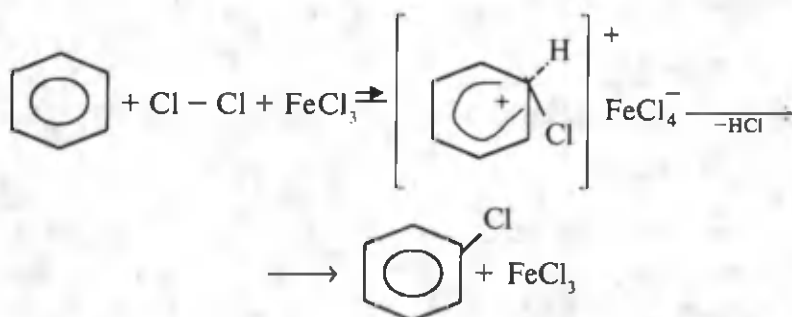
Галогенлар биринчи тур ўринбосари бўлгани учун, иккинчи хлор атоми *пара*- ва *орто*- ўринларга йўналади. Катализаторлар сифатида  $\text{FeCl}_3$  дан ташқари  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  ва йоддан ҳам фойдаланиш мумкин.

Ядрога борадиган алмашилиш реакциясининг механизми қуйидагича: катализаторнинг галоген билан ўзаро таъсирдан

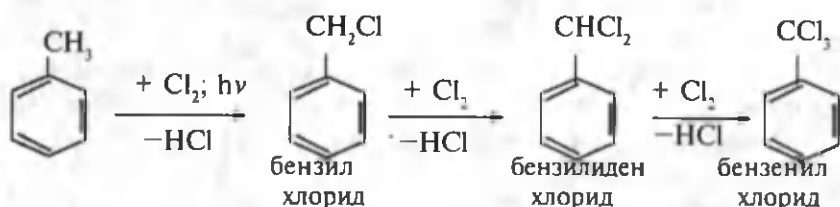
мусбат галоген ион ҳосил бўлади. Бу ион таъсирида ядрога электрофил алмашилишга мойиллик пайдо бўлади:



$\sigma$ - комплекс галоген ионланмасдан ҳам ҳосил бўлиши мумкин:

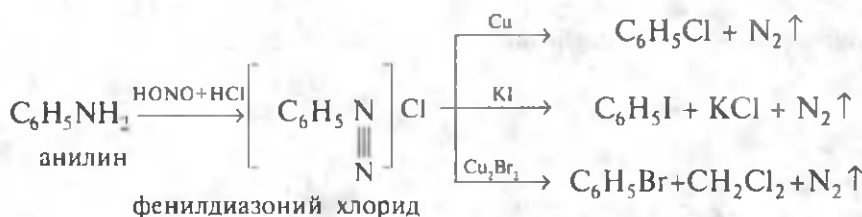


Бензол гомологларига катализаторларсиз, ёруғлик нури ёки қиздириш билан галоген таъсир эттирилса ён занжир галогенланади. Ён занжирда алмашилиш реакцияси радикал механизм бўйича боради. Масалан, толуол учун бундай ўзгаришни қуйидаги тенгламалар қатори билан ифодалаш мумкин:

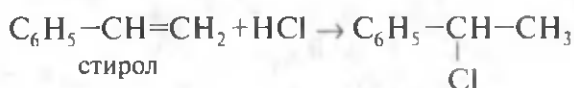
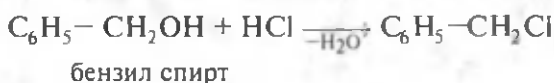


Бир валентли радикал  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$  — бензил, икки валентли радикал  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}$  — бензилиден, уч валентли радикал  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$  — бензенил деб аталиши ҳам шу мисолдан кўриниб турибди.

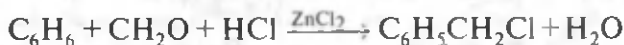
2. Диазобирикмаларга галоген таъсир эттириш. Бу усул билан исталган галогенли ҳосилалар олиш мумкин:



3. Ён занжири галогенли ҳосилаларни олишда галогеналкиллар олишининг ҳамма усулларидан фойдаланиш. Масалан, гидроксилни галогенга алмаштириш, тўйинмаган бирикмаларга водород галогенидлар бириктириш ва ҳ.к.



4. *Хлорметиллаш.* Ён занжирида галоген тутган ҳосилалар олишининг ўзига хос усули. Ароматик бирикмаларга катализатор, масалан, рух хлорид иштирокида формальдегид ва водород таъсир эттириш. Бу реакцияни Блан усули деб аталади:



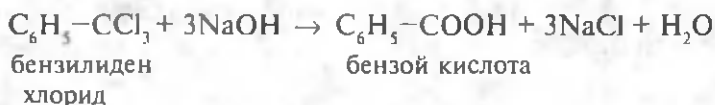
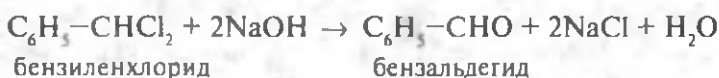
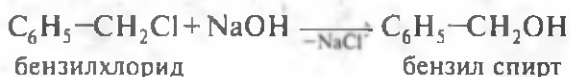
**Физик хоссалари.** Ароматик моногалогенли ҳосилалар суюқ ёки кристалл моддалар. Зичлиги бирдан катта, сувда эримайди, кўпчилик органик эритувчилар (эфир, спирт ва бензол)да эрийди. Моно- ва дигалогенли ҳосилалар ўткир ҳидли ва қисман заҳарли. Ён занжирида галоген тутган бирикмаларнинг қуйи вакиллари нафас олиш йўлларини заҳарлайди ва кўздан ёш оқизади. Фторли ҳосилалардан йодли ҳосилаларга ўтган сари қайнаш температураси ортиб боради:

Модда	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
Қайн. тем., °C	85	132	156	188

**Кимёвий хоссалари.** Арэнгалогенидларда ядро билан бевосита боғланган галогенли ҳосилалар кимёвий хоссалари, ён занжирда галоген тутган бирикмалардан кескин фарқ қилади.



Ён занжирда галоген тутганлардаги хоссалар галогеналканлардаги галогенлар каби ниҳоятда қўзғалувчан, одатдаги нуклеофиль алмашинишга, ҳатто уларга нисбатан осон киришади. Масалан, гидролизланганда тегишли кислородли бирикмаларга айланади:

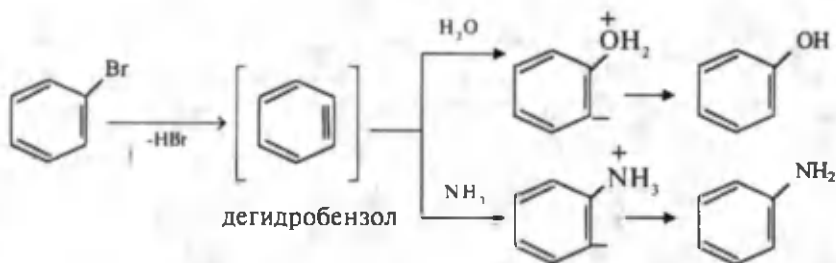


Бензол ядроси билан бевосита боғланган галоген атомлари нуклеофиль реакцияларга кимёвий жиҳатдан кам актив галоген алкиллар реакцияга киришадиган шароитда уларга хос реакцияларга киришмайди, яъни галогенариллар одатдаги шароитда ўювчи калий, кумуш тузлари, цианид, сульфид ва натрий алкоголятлар ёки аммиак билан реакцияга киришмайди. Аммо шароит топилса, ядродаги хлорни ҳам алмаштира бўлади.

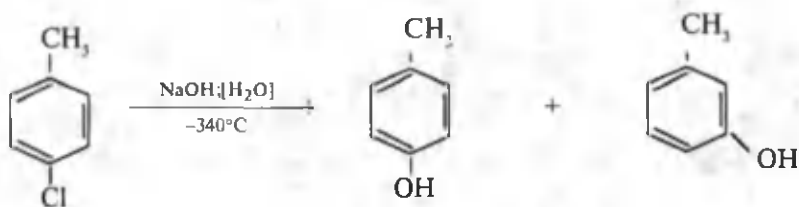
1. *Гидролиз, аммонолиз.* Хлор ва бромбензол, ўювчи ишқор билан фақат 300°Сда, мис тузлари ёки мис кукуни иштирокида аммиак билан 180–200°С да реакцияга киришади. Очиқ занжирли галогеналкен ҳосилаларда галоген қўшбоғ тутган углеродда бўлганда, масалан, винилхлоридда ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) шундай ҳолат кузатилиши ҳақида юқорида айтиб ўтилган эди.

Хлор атоми ташқи электрон қаватидаги тоқ электрон бензол ҳалқасининг  $\pi$ - электронлари билан ўзаро уйғунлашиши натижасида бензол ҳалқаси билан бевосита боғланган галоген реакцияга кам фаол бўлиб қолади. Бошқача қилиб айтганда, галоген атоми ароматик ядро билан мустаҳкам боғланади.

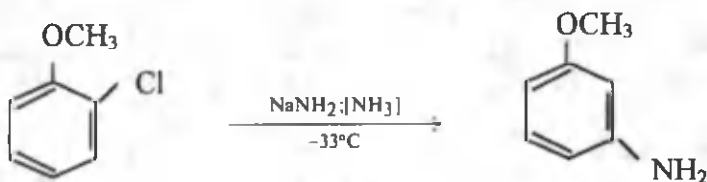
Бу реакцияларнинг кўпчилиги босқичма-босқич боришини тасдиқловчи далиллар кўп. Галогенларга кучли нуклеофиль реагентлар таъсир эттирилганда дастлаб водород галогенид ажралиб, *дегидробензол* деб аталувчи бирикма ҳосил бўлади. Дегидробензол муҳитда иштирок этаётган нуклеофиль реагент билан тезда реакцияга киришади. Масалан, сув билан фенол, аммиак билан анилин ҳосил қилади:



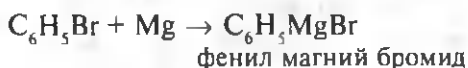
Алмашинишнинг шундай боришига ишончли исбот — бензол ҳалқасига кирувчи группанинг ҳар доим ҳам галоген бўшатган ҳолатга йўналмаслигидадир. Масалан, *n*- хлортолуол гидролизланишидан *m*- ва *p*- крезолларнинг эквимолекуляр аралашмаси ҳосил бўлади:



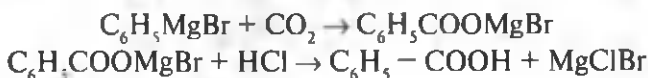
*o*- хлоранизол аминланганда ёлғиз *m*- аминанизол ҳосил бўлади:



2. *Металлар билан реакцияси.* Аренгалогенидлар очиқ занжирли галогенли бирикмалар сингари металлар билан осон реакцияга киришиб, металлорганик бирикмалар ҳосил қилади:



Бу реакция ёрдамида ядродаги галоген турли группаларга: масалан, карбоксил группага осон алмаштирилиши мумкин:



3. *Ядродаги водород алмашинуви.* Ядрога галогени бўлган ароматик бирикмалар водородлари галогенлар, нитро-, сульфо ва ҳоказо группаларга алмашилиши мумкин. Бундай алмашинув бензолнинг ўзига нисбатан анча қийин амалга ошади.

Галоген биринчи тур ўринбосарлар бўлганидан янги ўринбосарни *o*- ва *n*- ҳолатларга йўналтиради. Масалан, хлорбензол хлорланганда асосан *para*-, *di*- ва *o*- дихлорбензол ҳосил бўлади.

Галогенбензолнинг алмашинмаган бензолга қараганда реакцияга кам фаоллиги, галоген атомининг манфий индукцион эффекти ва бензол ядросида электронлар булутларининг уйғунлашуви (умумлашуви) билан тушунтирилади.

*Айрим вакиллари.* Ароматик бирикмаларнинг галогенли ҳосилалари (айниқса, хлорбензол) — муҳим саноат маҳсулоти бўлиб, органик синтезларда, масалан, фенол, анилин, турли инсектицидлар ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади; уларнинг баъзилари қимматбаҳо эритувчи ҳисобланади.

*n*-дихлорбензол қишлоқ хўжалик зараркунандалари тухуми, куртларини йўқотишда ва куяга қарши курашда — гербицидлар сифатида ишлатилади.

*Бензилхлорид* парфюмерия саноатига зарур бензил спирт олишда ишлатилади.

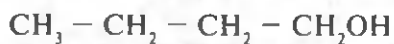


### **Савол ва топшириқлар**

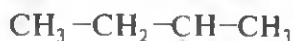
1. Гриньяр реактиви деб қандай бирикмага айтилади? Этил магний бромидни синтез қилинг.
2. Таркибида тўрт углерод сақловчи тўйинган углеводороднинг бир хлорли бирикмаси барча изомерларини ёзиб номланг.
3. Қайси реакциялар ёрдамида бирламчи пропил бромиддан иккиламчи пропил бромид олиш мумкин? Тегишли реакцияларни ёзинг.
4. Спиртнинг гидроксил группасини галогенга алмаштириш учун қайси галоген водород ишлатилса реакция осон боради?
5. Йодоформ олишда этил спирти билан KI эритмаси электролиз қилинганида қандай реакциялар содир бўлади?
6. Нима учун қўшбоғли углероддаги галоген алмашилиш реакцияларига қийин киришади?
7. Фреонлар деб қандай моддаларга айтилади? Мисоллар келтиринг.
8. Фторопласт мономерлари — тетрафторэтиленни нимадан, қандай қилиб олиш мумкин?
9. Толуол хлорланганда (ёруғликда) ҳосил бўладиган моддаларни ёзинг ва номланг.
10. Қандай реакция хлорметиллаш деб аталади?



$C_4H_9OH$  таркибли алканол  $C_4H_{10}$  нинг ҳосиласи, яъни нормал бутан ва изобутандаги биттадан водород гидроксил гурпуага алмашинишидан: *n*- бутандан иккита, изобутандан иккита, жами тўртта изомер спиртлар ҳосил бўлади:

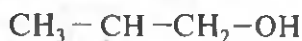


бирламчи бутил спирт



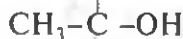
ОН

иккиламчи бутил спирт



CH<sub>3</sub>

бирламчи изобутил спирт



CH<sub>3</sub>

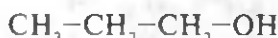
учламчи изобутил спирт

Рационал номенклатурага мувофиқ, спиртлар гидроксил бириккан радикал номига „спирт“ сўзи қўшиб аталади.

Тарихан мавжуд номенклатура бўйича метил спирт *карбинол* деб аталади. Шунга кўра бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар метил спиртидаги водород атомлари алкил радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган деб қаралади ва шунга монанд номланади:



метилкарбинол



этилкарбинол



метилэтилкарбинол.

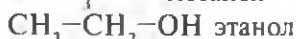
ОН

Баъзи спиртларнинг тривиал номи ҳам бор. Масалан, метил спирт ёғоч спирти, этил спирт эса вино спирти деб аталади.

Расмий номенклатурага мувофиқ, спирт ҳосил қилган алкан номига *-ол* қўшиб аталади.

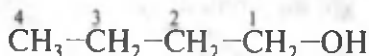


метанол

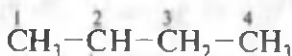


этанол

Молекуласи тармоқланган спиртларни номлашда, аввало гидроксил гурпуа жойлашган энг узун занжир танлаб рақамланади ва гидроксил бириккан углерод рақами кўрсатилади:

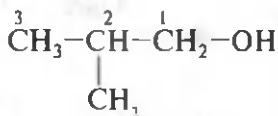


бутанол- 1

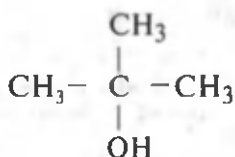


ОН

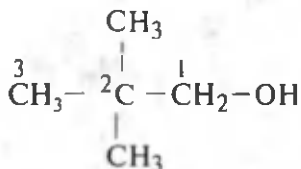
бутанол- 2



2 - метилпропанол - 1



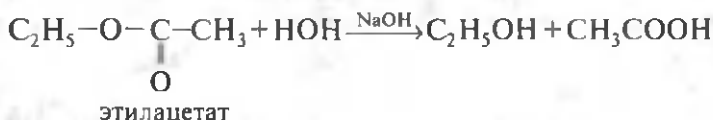
2 - метилпропанол - 2



2,2 - диметилпропанол - 1 ва ҳоказо

**Олиниши.** Табиатда бир атомли спиртлар эфир кўринишида ўсимликлар таркибида, метанол ва этанол қисман эркин ҳолда учрайди.

1. *Эфирлар гидролизи.* Табиатда кўп учрайдиган мураккаб ва оддий эфирлар гидролизланганда спиртлар ҳосил бўлади:

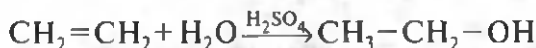


2. *Галоген алкиллар гидролизи.* Моногалоген алкилларни гидролизлаб ҳам спирт олинади. Гидролиз қайтар реакция бўлгани учун ишқорларнинг сувдаги эритмасидан фойдаланилади:

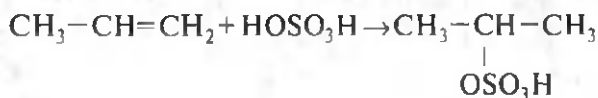


Бу усул билан бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар олинади.

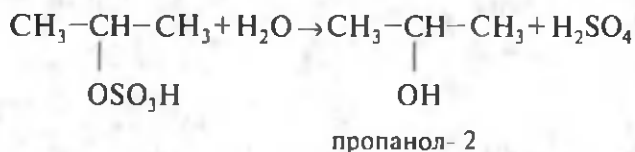
3. *Алкенларни каталитик гидратлаш.* Алкенларга катализаторлар таъсирида сув бириктириб спиртлар олинади. Катализаторлар сифатида минерал кислоталар ёки асослардан ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) фойдаланилади:



Реакция механизми қуйидагича: сульфокислота (Марковников қондасига мувофиқ) алкенларга бирикиб сульфокислотанинг алкил нордон эфирини ҳосил қилади:



У сув билан реакцияга киришиб спирт ҳосил қилади:

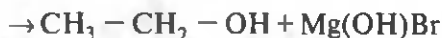
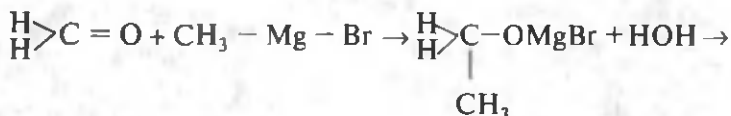


Сульфокислотасиз гидратлаш усулида, алкенлар 100 атм босим остида, 300–350°C температурада, силикагел катализаторлар иштирокида гидратланади. Этилендан — бирламчи, гомологларидан — иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳосил бўлади.

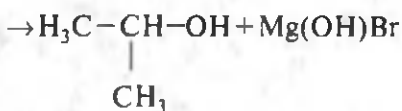
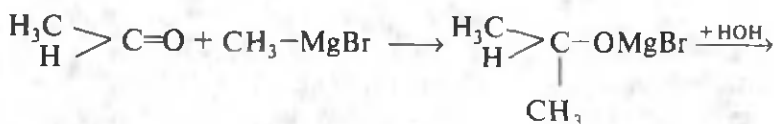
4. *Карбонил >C=O группали бирикмаларга металлоорганик бирикмаларнинг таъсири.* Альдегид, кетон, кислоталар, шунингдек кислоталарнинг турли хил ҳосилалари масалан, мураккаб эфирлар таркибида карбонил группа мавжуд. Уларга металлоорганик бирикмалар, жумладан, магнийорганик бирикма таъсир эттириб, спирт олиш мумкин.

Карбонил группали бирикмаларни танлаб, бу усулда бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар синтез қилинади:

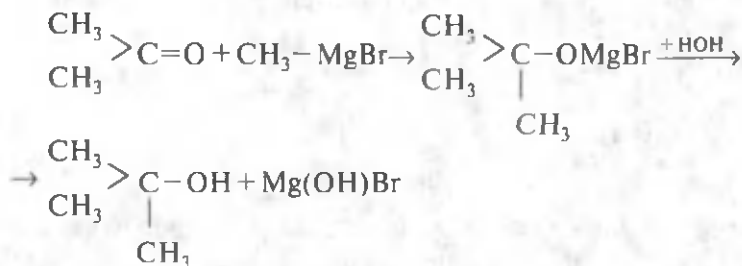
а) чумоли альдегиддан бирламчи:



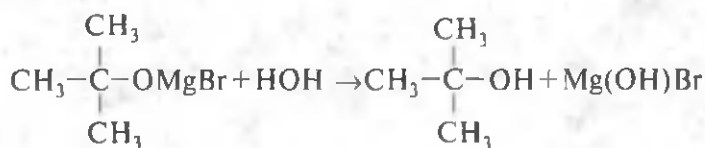
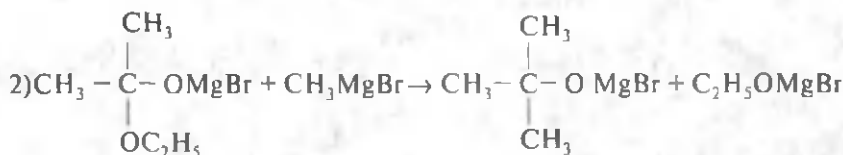
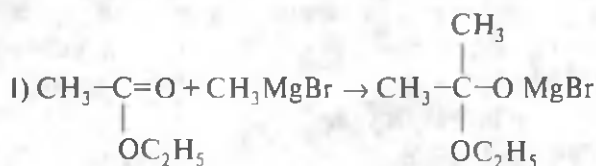
б) чумоли альдегиддан ва бошқа альдегидлардан иккиламчи:



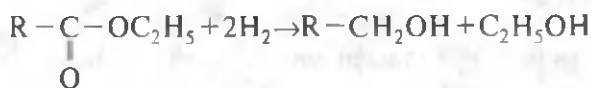
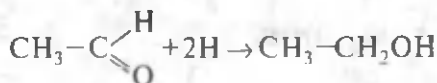
в) кетонлардан учламчи спирт ҳосил бўлади:



г) мураккаб эфирлардан ҳам (чумоли кислота эфиридан ташқари) магнийорганик бирикмалар таъсирида учламчи спирт ҳосил бўлади. Бу реакция икки босқичда боради, яъни:

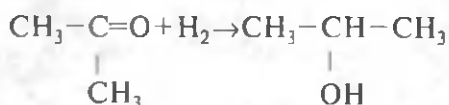


5. Альдегид, кетон ва мураккаб эфирлар Ni, CO, Cu, Pt, Pd каби катализаторлар таъсирида қайтарилса, спирт ҳосил бўлади. Альдегид ва мураккаб эфирлар қайтарилганда бирламчи спирт:



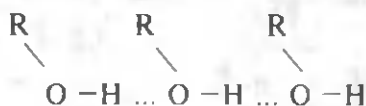


Кетонлар қайтарилганда иккиламчи спирт ҳосил бўлади:



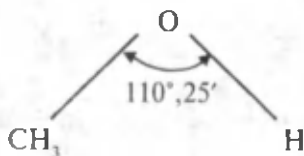
**Физик хоссалари.** Одатдаги шароитда тўйинган бир атомли спиртлар  $\text{C}_1$  дан  $\text{C}_{10}$  гача рангсиз, қуюқлашиб борадиган суюқлик,  $\text{C}_1$  дан  $\text{C}_3$  гача сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади,  $\text{C}_4$  дан  $\text{C}_{10}$  гача сувда ёмон эрийди, катта молекулалари сувда эримайди. Спиртлар ўзига хос „спирт“ ҳидига эга,  $\text{C}_4$  дан бошлаб уларнинг ҳиди ёқимсизлаша боради. Спиртларнинг қайнаш температураси молекула массаси ортиши билан кўтарилиб боради. Нормал тузилишдаги спиртларнинг қайнаш температураси ҳамма вақт *изо-* тузилишдагилардан юқори бўлади. Молекуласида углеродлар сони тенг бўлган спиртлардан бирламчи спиртлар иккиламчисига нисбатан, иккиламчиси учламчисига нисбатан юқорироқ температурада қайнайди. Масалан, бирламчи бутил спирт  $117,9^\circ\text{C}$  да, бирламчи *изо-* бутил спирт  $108,1^\circ\text{C}$  да, иккиламчи бутил спирт  $99,5^\circ\text{C}$  да, учламчи *изобутил* спирт  $82,8^\circ\text{C}$  да қайнайди.

Спиртларнинг қайнаш температураси тегишли углеводородлар, ҳатто галогеналкилларникидан ҳам анча юқори. Масалан, этан— $88,3^\circ\text{C}$  да, этил бромид  $+38,0^\circ\text{C}$  да, этил спирт эса  $+78,3^\circ\text{C}$  да қайнайди. Бундай кескин фарқ бўлишига сабаб сув молекуласидаги каби спиртлар молекуласида ҳам ассоциланиш мавжуд. Маълумки, суюқ моддалар молекулаларининг бир нечаси водород боғ ҳисобига ўзаро уюшиши — ассоциланиши мумкин:



Ассоциланиш спиртлар физик хоссаларига жиддий таъсир қилади, чунки суюқлик унинг натижасида димер, тример ва ... полимер молекулаларга уюшади.

Спиртлардаги  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  боғнинг йўналиш бурчаги  $110^\circ,25'$ га тенг:



Кислороднинг электронга мойиллиги (3,5) углероднинг электронга мойиллигига (2,5) нисбатан катта бўлгани учун С—О боғ қутбланади ва гидроксил группа манфий индукцион эффект (-I) га эга бўлади:



Масалан, метил спиртнинг диполь моменти 1,69 D га тенг. Аммо гидроксил қўш ёки учбоғ орқали боғланган углерод билан бириккан бўлса, кислороднинг бўлинмаган электрон жуфти тўйинмаган  $\pi$ -электронлар билан уйғунлашиб типик нуклеофиль ўринбосарлар хоссаларини намоён қилади. Баъзи спиртларнинг физик хоссалари 12-жадвалда берилган

12-жадвал

### Нормал тузилишдаги бир атомли спиртларнинг физик хоссалари

Спиртларнинг номи	Формуласи	Температураси, °C		Солиштирма оғирлиги, $d_4^{20}$
		Суюқла-ниш, °C	Қайнаш, °C	
Метил спирт	$\text{CH}_3\text{OH}$	-97,7	64,7	0,792
Этил спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,5	78,3	0,789
Пропил спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-126,1	97,2	0,804
Бутил спирт	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-89,8	117,7	0,810
Неопентил спирт	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-78,8	138,1	0,814
Децил спирт	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	+6,0	231,0	0,829

**Кимёвий хоссалари.** Спиртларнинг асосий кимёвий хоссалари гидроксилнинг О—Н ёки С—О боғлари узилиши ҳисобига намоён бўлади.

**1. Спиртларнинг кислота-асосли хоссалари.** Спиртлар нейтрал бирикмалар бўлса-да, кўп ҳолларда амфотер хосса намоён қилади. Масалан, ишқорий металллар таъсирида гидроксил водороди металлларга алмашилиб алкоголятлар ҳосил бўлади:



Спиртлар сувга нисбатан кучсизроқ кислотали хоссани намоён қилади. Масалан, метил ва этил спиртларнинг ионланиш константалари  $1 \cdot 10^{-16}$  ва  $1 \cdot 10^{-18}$ . Шунинг учун ишқорий алкоголятлар ионли бирикмалар бўлиб, сув таъсирида осон гидролизланади:



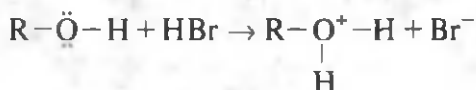
Спиртларда кислотали хосса қуйидаги қаторда камая боради:

бирламчи > иккиламчи > учламчи

Спиртларга магнийорганик бирикма таъсир эттирилганда алкоголят ва тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:



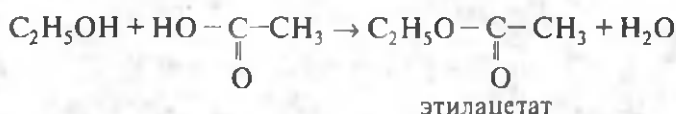
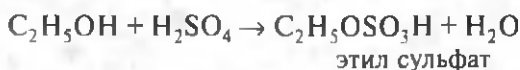
Бу реакция ёрдамида спиртлардаги гидроксил группанинг сони миқдоран аниқланади. Спиртлар сув каби асосли хосса ҳам намоён қилади. Масалан, совуқда кучли кислоталар билан алкилоксоний тузлар ҳосил қилади:



Спиртларда асосли хоссалар кислотали хоссаларга тескари йўналишда камая боради:

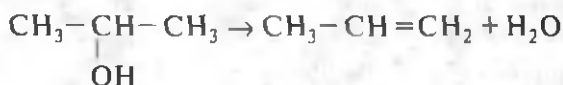
учламчи > иккиламчи > бирламчи

**2. Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши.** Спиртларга минерал ёки органик кислота таъсир эттирилса, тегишли мураккаб эфир ҳосил бўлади. Бу реакция *этерификация* (лотинча *asther*—эфир демақдир) деб аталади:



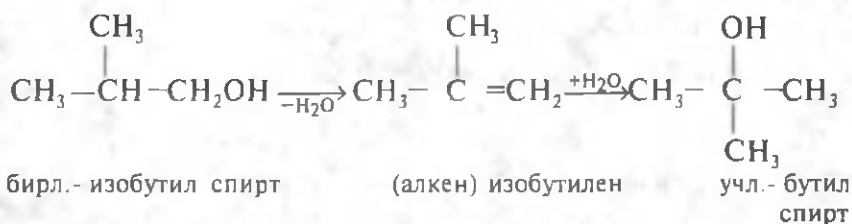
**3. Дегидратланиш.** Реакция сувни тортиб олувчи моддалар ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  алюминий оксидлари ва б.) иштирокида олиб борилади. Спиртлардан сув ажралишининг икки хил усули бор:

а) ички молекуляр дегидратланиш—бир молекула спиртнинг ўзидан сув ажралиши натижасида алкенлар ҳосил бўлади:

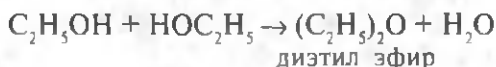


Сув ҳосил бўлиши учун гидроксил жойлашган углерод билан ёнма-ён турган, кам гидрогенланган углероддан водород ажралади (Зайцев қоидаси).

Бу қоидани Марковников қоидаси билан қўшиб, бир турли спиртдан бошқасига ўтиш мумкин:



б) молекулалараро дегидратланиш. Икки молекула спиртдан сув ажралиши натижасида оддий эфир ҳосил бўлади:



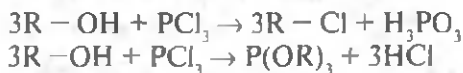
**4. Гидроксил группа алмашилиши.** Спиртларга: а) водород галогенидлар; б) фосфорнинг галогенли бирикмалари ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ); д) тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ) таъсир эттирилганда гидроксил галогенларга алмашинади:

а) спиртлар билан водород галогенидлар орасидаги реакция қайтардир:



Шунинг учун реакция сув тортиб олувчилар: сульфокислота, рух ёки кальций хлорид тузлари иштирокида олиб борилади;

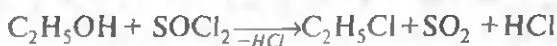
б) спиртларга фосфор (III) хлорид таъсир эттирилганда шароитга қараб, алкилхлоридлар ёки фосфат кислота эфирлари ҳосил бўлади:



фосфор (V) хлорид таъсирида алкилхлоридлар ҳосил бўлади:

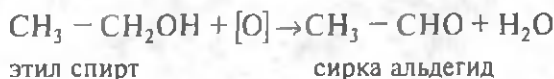


д) тионилхлорид таъсиридан ҳам хлоридлар ҳосил бўлади:



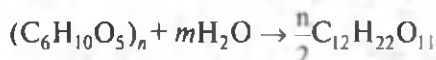
**5. Оксидланиш.** Спиртлар тузилишини аниқлашда оксидланиш реакциясининг аҳамияти катта. Чунки бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар оксидланишидан турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади. Оксидловчилар таъсири, биринчи навбатда кислород билан бириккан углерод атомига йўналади.

Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар:

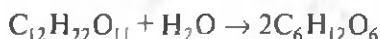




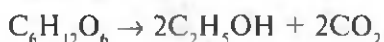
**Этанол** (этил спирт, вино спирти)  $C_2H_5OH$  — рангсиз суюқлик, ўзига хос ҳидли,  $78,3^\circ C$  да қайнайди. Сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади, бунда умумий ҳажми камаяди. Масалан, 52 ҳажм спирт 48 ҳажм сув билан аралашганда умумий ҳажми 100 эмас, 96,3 бўлади. Спиртлар синтезининг ҳамма умумий усуллари билан олиниши мумкин. Этанол олишнинг қадимги техникавий усули — биотехнологик усул, яъни шакарсимон моддалар — бижғитувчи ферментлар (органик катализаторлар) таъсирида спиртга айлантирилади. Усулнинг моҳияти шундан иборатки, масалан, крахмал  $(C_6H_{10}O_5)_n$  диастаза ферменти ёрдамида гидролизланиб, мальтозага айланади:



Мальтоза фермент таъсирида гидролизланиб глюкозага айланади:



Глюкоза, ўз навбатида, бижғитувчи фермент таъсирида спирт ва углерод (IV) оксидга парчаланеди:



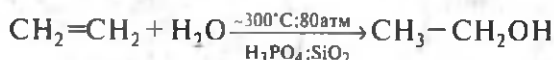
Бу усулда таркибида полисахарид, масалан, крахмал мўл хом ашёлар — буғдой, гуруч, жавдар, жўхори, картошка ва ш.ў. дан „озик спирти“ олинади. Техник мақсадларда ишлатиладиган этанолни озиқ маҳсулотлардан олиш мақсадга мувофиқ эмас. Техник этанол қишлоқ хўжалик маҳсулотлари чиқиндилари, озиқмас ўсимликлар таркибининг асосини ташкил қилувчи целлюлозадан  $(C_6H_{10}O_5)_n$  олинади. Масалан, қипиқ, ёғочсозликнинг бошқа чиқиндилари, шелуха, ғўзапоя, жўхориپоя, сўта ва ҳоказоларни сульфокислота иштирокида, босим остида гидролизланса глюкоза ҳосил бўлади. Глюкозани бижғитиб спирт олинади.

Бу усулда олинаётган спирт „гидролиз спирти“ у тоза бўлмайди, таркибида турли хил бирикмалар, масалан, метанол, сивуш мойлари, альдегид, кетон, мураккаб эфирлар аралашган бўлади. Шунинг учун у фақат техник мақсадларда ишлатилади. Спиртли бижғишга фақат глюкоза эмас, балки  $C_6H_{12}O_6$  таркибли бошқа шакарсимон моддалар (гексозалар) ҳам учрайди. Глюкоза ва бошқа гексозалар табиатда кўпинча тайёр ҳолда учрайди. Масалан, узум шакари—глюкоза узум шарбатида, мева шакари—фруктоза мевалар шарбатида, шунингдек, лавлаги ва шакарқамишда бўлади. Ҳавода замбуруғ бактериялар борлиги учун, ширин суюқликларнинг бижғиши кундалик турмушдаги одатий ҳодисадир. Шунинг учун ҳам турли шарбатлардан спиртли ичимликлар тайёрлаш жуда қадим замонлардан маълум.

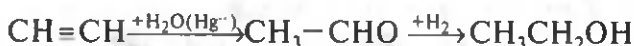
Узум шарбати бижғишидан этил спирт ҳосил бўлгани учун уни *вино спирти* деб ҳам аталади. Шундан унинг яна бир *aqva vita—жон суви* номи келиб чиқади.

Этанол техник мақсадларда муҳим аҳамиятга эга. У синтетик каучук, ацетальдегид, сирка кислота, органик бўяғичлар, доривор моддалар синтезида, ёқилғи, эритувчи, тиббиётда дезинфекцияловчи ва озиқ саноатида турли ичимликлар тайёрлашда ишлатилади.

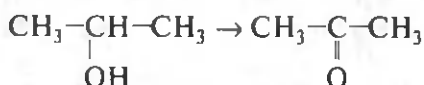
Этанол олишнинг асосий саноат усули нефть крекингида ажраладиган ёки қуйи алканлар — этан, пропан, бутан пиролизидан ҳосил бўладиган этиленни гидратлашдир:



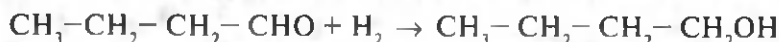
Баъзи мамлакатларда этил спирт ацетилендан ҳам олинади, яъни Кучеров реакциясига мувофиқ ацетилендан сирка альдегид олинади, уни Ni, Cu, Pd катализаторларидан бири таъсирида қайтарилади:



**Пропанол**  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ . У этилендан оксосинтез йўли билан ва пропанни оксидаб олинади. Изопропил спирт  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  эса пропиленга сув бириктириб олинади. Бу спиртлар ва уларнинг мураккаб эфирлари эритувчи сифатида, шунингдек, парфюмерия саноатида этанол ўрнида ишлатилади. Изопропил спирт  $400-500^\circ\text{C}$  да Ag катализаторида оксидланса ёки дегидрогенланса ацетон ҳосил бўлади:



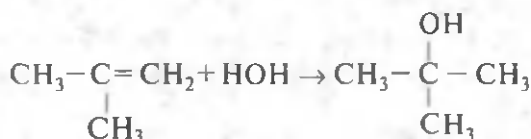
**Бутил спиртлар.** *n*-бутил спирт  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  техникада кўп миқдорда мой альдегидни гидрогенлаб олинади:



Шунингдек, глюкозани махсус бактериялар таъсирида бижғитиб, бутил спирт ва ацетон ҳосил қилинади. Бутанол ва унинг мураккаб эфирлари лок ва қатронлар учун яхши эритувчи.

**Бирламчи изобутил спирт**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ —мойсимон суюқлик, сувда эрмайди. Углерод II оксиддан метанол олишда қўшимча маҳсулот тариқасида ҳосил бўлади. У изобутилен, изомай альдегид ва изомай кислоталар синтезида ишлатилади.

**Учламчи бутил спирт**  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  тез суюқланувчан қаттиқ модда, ёқимли ҳидли. Биринчи марта Буглеров сирка кислота хлорангидридига  $\text{CH}_3\text{—COCl}$  диметилрух  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  таъсир эттириб синтез қилган. Техникада изобутиленга сув бириктириб олинади:

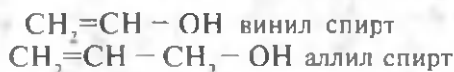


**Юқори спиртлар.** Молекуласида  $\text{C}_8$  ва ундан кўп углерод бўлган мураккаб таркибли спиртлар табиатда учрайди. Масалан,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$  — *цетил* спирт кашалот ёғидаги спермацетда палмитин кислотанинг эфири ҳолида учрайди. Асалари муми, гўза барги ва гулида ҳам юқори молекулали спиртлар топилган. Масалан,  $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{OH}$  — *церил спирт*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$  — *мирицил спирт* ва ҳоказо.

Юқори спиртлар синтез усули билан ҳам олинади, чунки бу спиртлар асосида синтетик ювувчи моддалар — алкилсульфатлар  $\text{R—SO}_3\text{Na}$  ишлаб чиқариш амалий аҳамиятга эга.

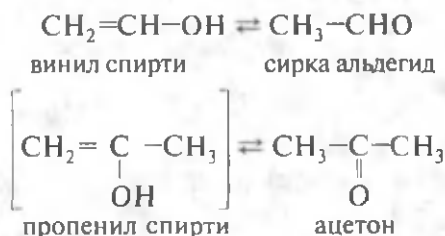
### 3- §. Тўйинмаган спиртлар

Молекуласида гидроксил группа қўшбоғ тутган углеродда ёки оддий боғли углеродда бўлиши мумкин:



Биринчи группа спиртлар беқарор, эритмада бир неча минутдан бир неча соатгача сақланиб туради. Сўнгра изомерланиб (Эльтеков қондаси) альдегид ва кетонларга айланади.

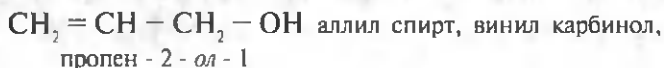
Масалан:



Бунда реакция мувозанати тамомила ўнгга силжиган бўлади. Чунки сирка альдегид винил спиртга қараганда термодинамик барқарор.

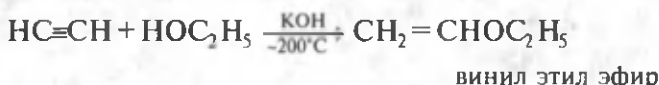


Расмий номенклатурага мувофиқ, тўйинмаган спиртлар тўйинмаган углеводородларнинг ҳосилалари деб қаралади ва уларнинг номига „ол“ қўшиб аталади, шунингдек, гидроксил группанинг занжирдаги ўрни рақам билан кўрсатилади. Муҳим аҳамиятга эга бўлган алкеноллардан иккитасининг номи: тривиал, рационал ва расмий номи бундай:

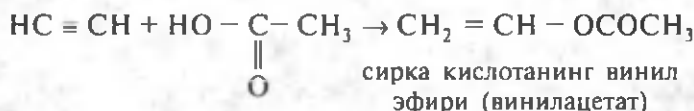


### Айрим вақаллари

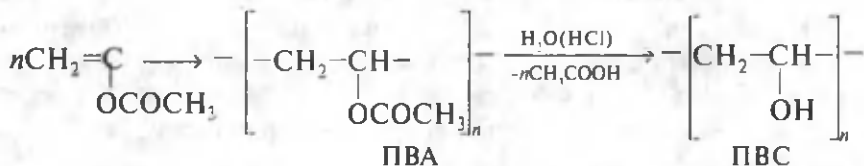
*Винил спирти*  $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$  — жуда беқарор. Аммо оддий ва мураккаб эфирлари барқарор: ацетиленга спирт бириктириб, винил спиртнинг оддий эфирлари олинади:



Винил спиртнинг мураккаб эфирлари ацетиленга карбон кислоталар бирикишидан ҳосил бўлади:

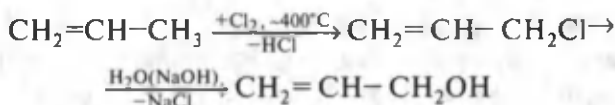


Винил эфирлар айниқса, винил ацетат осон полимерланиб поливинилацетат (ПВА) ҳосил қилади. Молекула массаси 100000 гача бўлган ПВА осон ва тўлиқ гидролизланиб поливинил спирт (ПВС) ҳосил қилади:



Поливинил спирт сувда эримайдиган оқ кукун, синтетик тола — винол, лок, елим ва дорисимон моддалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

*Аллил спирт*  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$  рангсиз суюқлик,  $97,5^\circ\text{C}$  да қайнайди, қўланса ҳидли, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Пропилен хлорланишидан ҳосил бўлган аллил хлорид гидролизланса аллил спирт олинади:

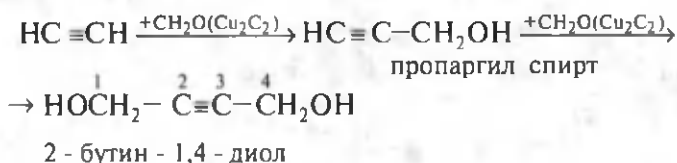


Глицеринни дегидратлаб ҳам аллил спирт олинади. У спиртлар ҳамда тўйинмаган углеводородлар хоссаларига эга. Алкоголятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Қўшбоғ ҳисобига водород, галоген, водород галогенидларни бириктиради.

Оксидланганда шароитга ва оксидловчилар табиатига қараб, акрил альдегид  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ , акрил кислота  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  ёки глицерин  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  ҳосил бўлади.

*Алкиноллар (ацетилен спиртлар):* 2-пропин-1-ол (пропаргил спирт)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

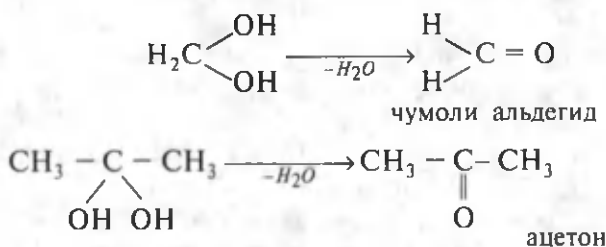
Ацетиленга мис ацетиленид катализаторида формальдегид таъсир эттириб олинади. Компонентлар нисбати ўзгариши билан 2-бутин-1,4-диол  $\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  ҳосил бўлади (В.Реппе, 1945 й):



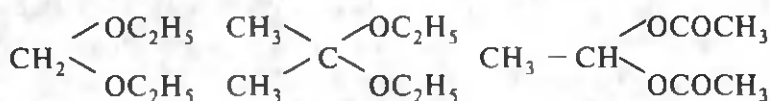
Пропаргил спирт — суюқлик, сувда эрийди, 114—115°C да қайнайди. Аллил спирт, глицерин, дивинил ишлаб чиқаришда оралиқ бирикма сифатида ажралади.

#### 4- §. Икки атомли спиртлар (гликоллар ёки диоллар)

Тўйинган икки атомли спиртларнинг умумий формуласи  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ . Кимёвий тузилиш назариясига асосан энг оддий икки атомли спиртнинг формуласи  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$  бўлиши керак. Аммо бир углеродга икки гидроксил группа бирикса, у ўта беқарор бўлади. Таркибидан бир молекула сув ажратиб тегишли альдегид ёки кетонга айланади (Эрленмейер қондаси):

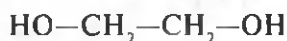


Аммо бу турдаги икки атомли спиртларнинг оддий ва мураккаб эфирлари барқарор:

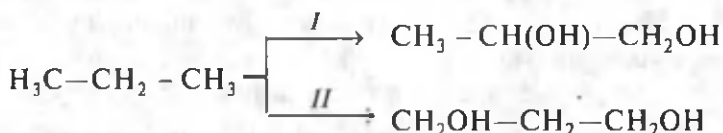


Улар ацеталлар номи билан маълум ва тегишли альдегид ва кетонларнинг ацеталлари ҳисобланади.

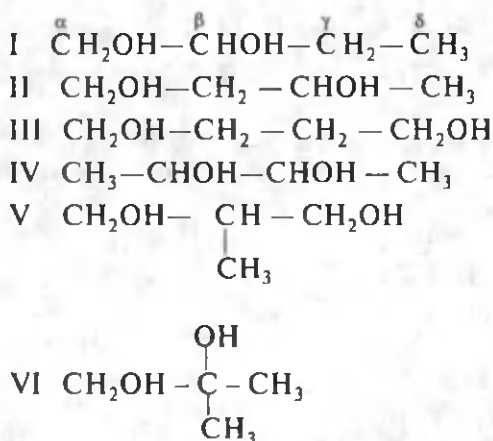
Гидроксиллари алоҳида углерод атомларига бириккан икки атомли спиртлар барқарор бирикмалардир. Улардан энг оддийси этандиол-1,2



*Изомерияси ва номенклатураси.* Пропандан иккита икки атомли спирт ҳосил қилиш мумкин:



Бутандан 6 та ўзаро изомер ҳолдаги икки атомли спирт олиш мумкин:

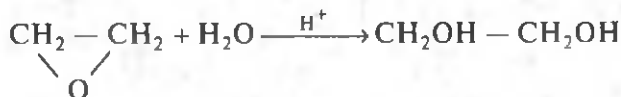


Икки атомли спиртлар *гликолла* деб ҳам аталади. „Гликоль“ сўзи грекча бўлиб, *гликос—ширин* демакдир. Ҳақиқатан ҳам икки атомли спиртларнинг таъми ширин бўлади.

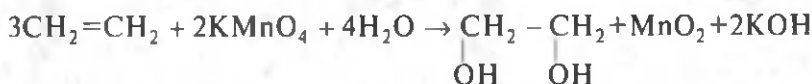
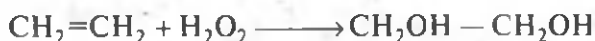
Гидроксилларнинг ўзаро жойлашишига қараб  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - ва ҳоказо гликолла маълум.  $\alpha$ - гликоллада гидроксиллар қўшни углеродларга бириккан бўлади. Юқорида берилган бутандиолларнинг I, IV ва VI изомерлари  $\alpha$ - *гликолла* ҳисобланади.  $\beta$ - *гликолла*да гидроксил 1,3 ўринда бўлади. Масалан, II ва V



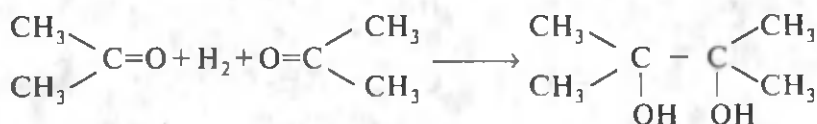
2.  $\alpha$  -оксидларга сув бириктириш:



3. Алкенларни водород пероксид ёки калий перманганат таъсирида оксидлаш:



4. Кетонларни қайтариб пинаконлар олиш:

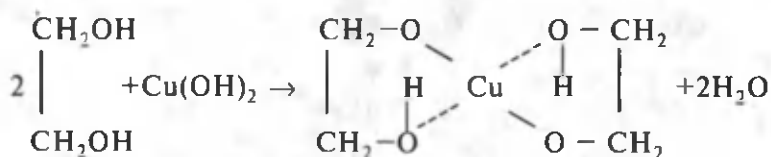


**Физик ва кимёвий хоссалари.** Диолларнинг қуйи вакиллари рангсиз, ҳидсиз, қуюқ суюқлик. Юқори вакиллари кристалл моддалардир. Гликолларнинг қайнаш температураси бир атомли спиртларга қараганда анча юқори бўлади. Масалан, этиленгликол 197,2°С да, этил спирт 78,3°Сда қайнайди. Чунки диолларда водород боғлар сони икки марта кўп. Оддий гликолларнинг зичлиги бирдан ортиқ бўлади, сувда яхши эрийди. Кимёвий хоссаси спиртларникига ўхшаш. Аммо гидроксил группаларнинг биттаси ёки иккаласи биратўла реакцияга киришиши мумкин.

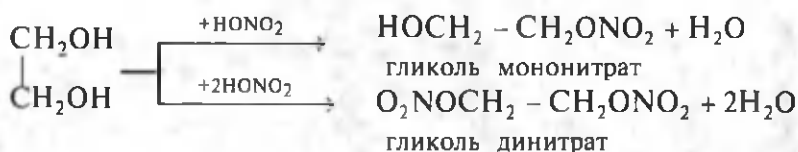
1. *Гликолятлар ҳосил бўлиши.* Ишқорий металллар билан моно ёки дигликолятлар ҳосил бўлади:



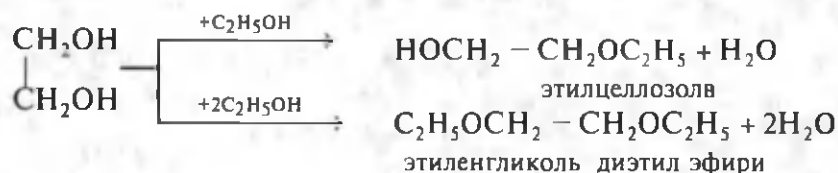
Диоллар фақат ишқорий металллар билан эмас, шунингдек баъзи металлларнинг оксидлари, масалан, мис гидроксиди билан ҳам гликолятлар ҳосил қилади:



2. *Этерификация.* Минерал ва органик кислоталар билан тўла ва чала эфирлар ҳосил бўлади.



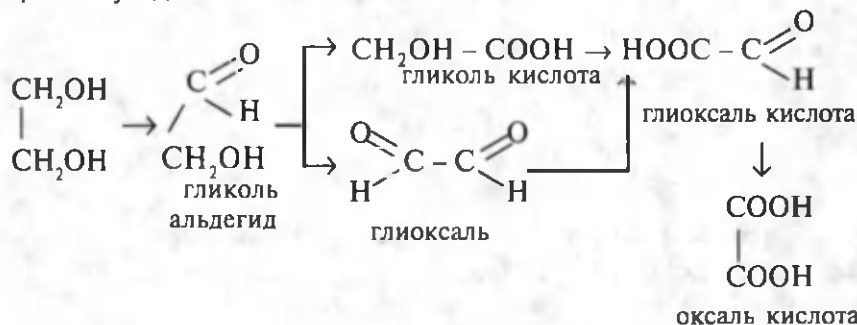
Бир атомли спиртлар таъсиридан ҳам тўла  $\text{R}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OR}$  ва чала  $\text{R}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  оддий эфирлар ҳосил бўлади:



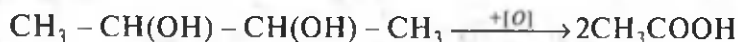
Моноэфир — *целлозолвлар*  $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OR}$  ҳам спирт, ҳам эфир хоссасига эга. Шунинг учун у яхши эритувчи.

**Этилцеллозолв** целлюлозанинг нитро-, ацето ва бошқа эфирлари саноатида эритувчи сифатида ишлатилади. Э т и л ц е л л о з о л в тутунсиз ўқ-дори — пироксилин ишлаб чиқаришда ҳам қўлланилади.

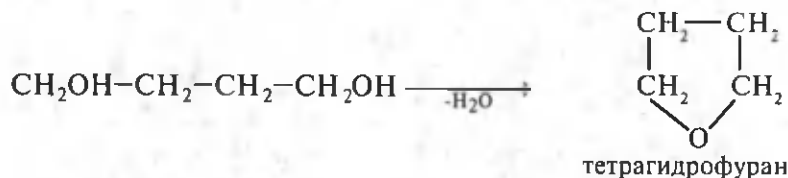
3. *Оксидланиши.* Диоллар бир атомли спиртларга қараганда бирмунча осон оксидланади. Уларда иккита гидроксил борлиги учун, оксидланганда бир неча бирикмалар аралашмаси ҳосил бўлади. Масалан, этиленгликоль оксидланишидан қуйидагилар ҳосил бўлади:



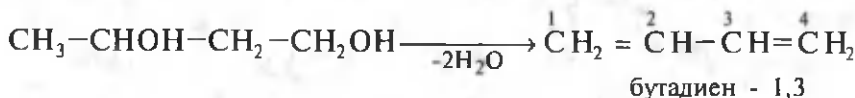
Гидроксил группалар бирламчи, иккиламчи ёки учламчи углеродлар билан бирикканлигига қараб, улар оксидланишидан, бир атомли спиртлардаги каби турли хил бирикмалар (альдегидлар, кетонлар, кислоталар ва ш.ў.) ҳосил бўлади. Оксидланиш маҳсулотларига асосланиб, диол молекуласининг тузилишини аниқлаш мумкин. Масалан,  $C_4H_8(OH)_2$  таркибли диол (6 та изомери бўлиши мумкин) оксидланишидан фақат сирка кислота ҳосил бўлса, улар 2,3- бутандиоллардир:



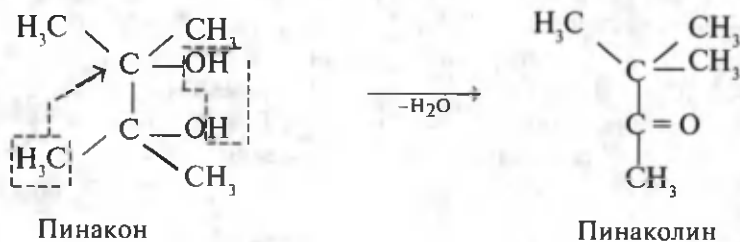
4. Дегидратланиш. Диоллардан сув ажралиши ички молекуляр ёки молекулалараро бориши мумкин. Реакциялар йўналиши шaroитга боғлиқ. Масалан,  $\alpha$ -,  $\beta$ - ва  $\gamma$ - гликоллаarning ички молекуляр дегидратланишидан қуйидагилар содир бўлади:



Диоллардан икки молекула сув ажратиb (диенлар) ҳам олса бўлади:

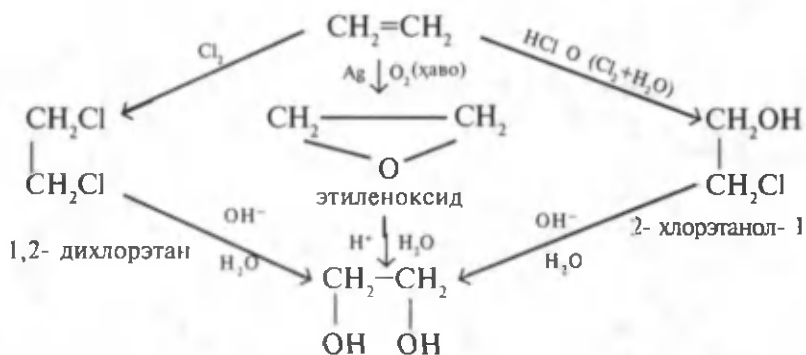


Қўш —учламчи гликоллаr —пинаконлардан сульфокислота катализаторлигида сув ажралиши ўзига хос изомерланиш билан боради:

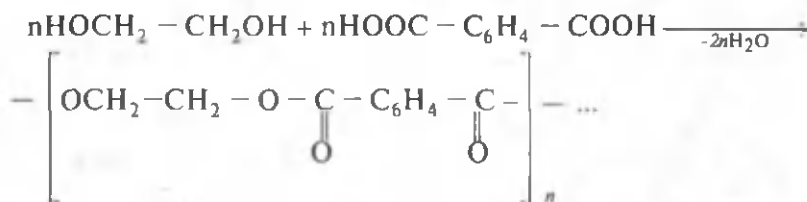








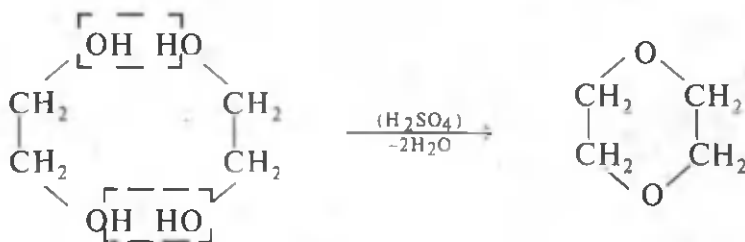
Диоллар икки асосли кислоталар билан поликонденсатланиб, юқори молекулали бирикмалар—полиэфирлар ҳосил қилади:



полиэтилентерефталат (лавсан)

Полиэфирлар саноатнинг турли тармоқларида: турли плён-ка, пластмасса, полиуретан, елим, лок, синтетик каучук, тола ва ҳоказолар олишда кенг қўлланилади.

Молекулалараро циклик дегидратланишда циклик эфир—1,4- диоксан олинади:



**Диоксан** — суюқлик, 101°С да қайнайди, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Целлюлоза эфирлари, мойлар, ёғлар учун яхши эритувчи. Аммо захарли ва сақланганда портловчи пероксидлар ҳосил қилади.

## 5- §. Уч атомли спиртлар (триоллар)

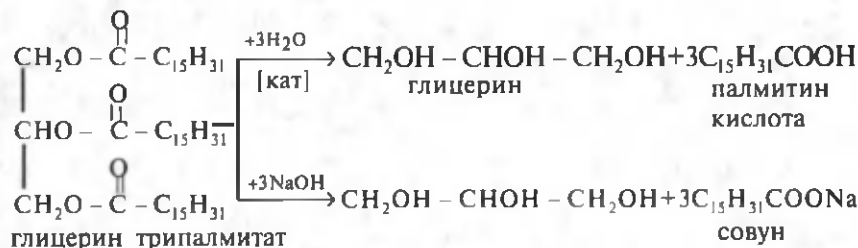
Энг оддий уч атомли спирт глицерин ёки 1,2,3- пропантриол:



Глицерин ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғлари таркибида бўлади.

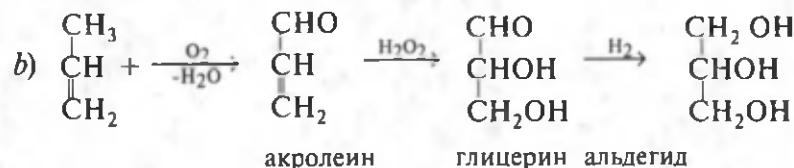
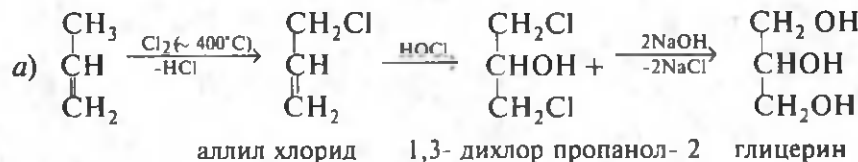
Глицериннинг катта молекулали кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари — мой ва ёғлардир. Уларнинг умумий номи *липидлар*.

### 1. Ёғлар гидролизи:

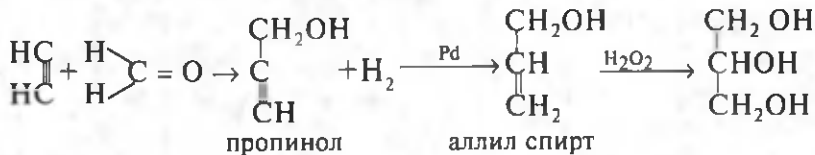


Ишқорлар таъсирида гидролизланишидан глицерин ва органик кислота тузлари — совун ҳосил бўлади. Шунинг учун ишқор таъсирида борадиган гидролизни одатда *совунланиш* дейилади.

### 2. Пропилендан глицерин олишнинг икки хил усули бор:



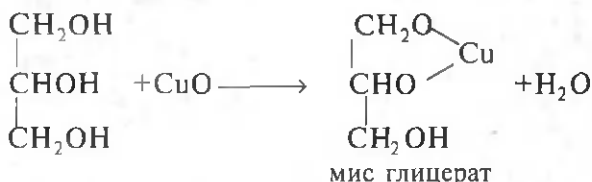
### 3. Ацетилендан глицерин олиш:



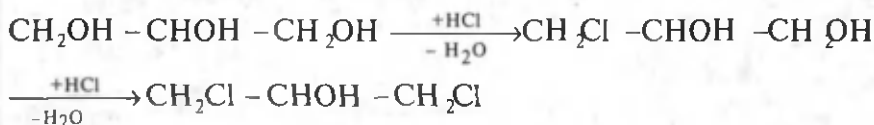
Глицеринни синтетик усуллар билан саноат миқёсида олиш техникавий мақсадларга сарфланадиган маҳсулотлар миқдорини тежаш имконини беради.

**Физик хоссалари.** Глицерин — нейтрал, рангсиз, қовушқоқ, ширин суюқлик, 17°С да суюқланади, 290°Сда қисман парчаланиб, қайнайди. Шу сабабли уни тозалашда вакуумда ҳайдаш керак. Зичлиги  $d_4^{20} = 1,260 \text{ г/см}^3$ . Гигроскопик, сувда ва спиртда яхши эрийди ва ҳар қандай нисбатда аралашади.

**Кимёвий хоссалари.** 1. *Кислоталилиги* бир атомли спиртларга нисбатан юқори ( $K = 7 \cdot 10^{-15}$ ). Шунинг учун у фақат ишқорий металллар билангина эмас, балки металл оксидлари, масалан, темир, калций, барий ва мис оксидлари билан сувда эрувчан глицератлар ҳосил қилади:

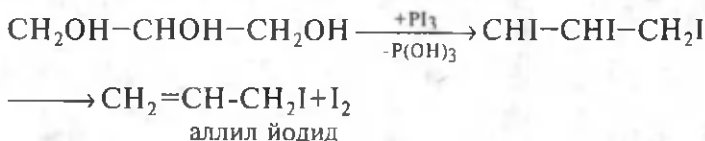


2. *Водород галогенидлар таъсирида* глицериннинг моно-, дигалоген гидринлари ҳосил бўлади:

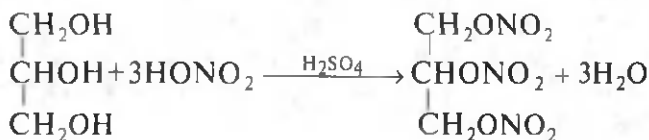


3. *Фосфорнинг галогенли бирикмалари таъсири.* Бунда учала гидроксил ҳам галогенларга алмашинади.

Фосфор (III) йодид таъсирида ҳосил бўладиган 1,2,3- трийодпропан эркин йод ва аллил йодидга парчаланеди:



4. *Кислоталар таъсири.* Анорганик ва органик кислоталар таъсиридан чала, ўрта ёки тўла эфирлар ҳосил бўлади. Нитрат кислота таъсиридан глицеринтринитрат тўла эфири ҳосил бўлади:



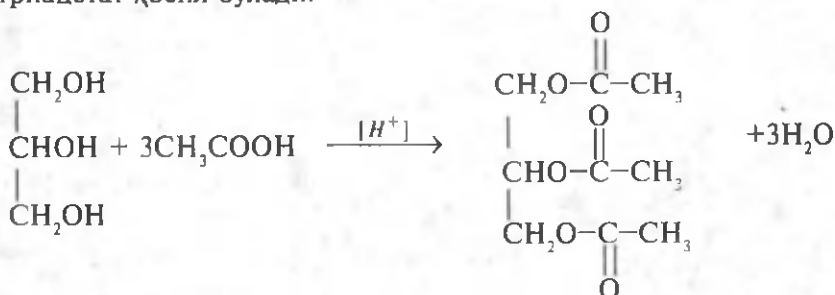
Техникада бу эфир *нитроглицерин* деб аталади.

*Нитроглицерин* — мойсимон, оғир ( $d_4^{20} = 1,601$ ) суюқлик, сувда эримайди, спиртда осон эрийди. У кучли портловчи бирикма, зарбдан детонацияга учрайди — дақиқада кучли портлаш содир бўлиши мумкин. Натижада катта ҳажмда қайноқ газлар аралашмаси пайдо бўлади. Масалан, 4 моль (350г) нитроглицерин портлашида 348 л газлар аралашмаси ҳосил бўлади:



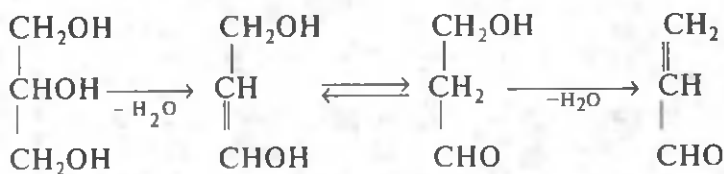
Техник мақсадларда тоза нитроглицерин эмас, балки *динамит* ишлатилади.

Глицеринга сирка кислота таъсир эттирилганда глицерин-триацетат ҳосил бўлади:



Глицериннинг ароматик икки асосли фтал кислота  $C_6H_4(COOH)_2$  билан эфири амалий аҳамиятга эга. Бу полиэфирлар — глифталлар дейилади ва лок тайёрлашда кенг ишлатилади.

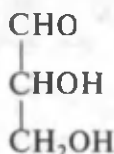
5. *Дегидратланиш.* Глицерин сувга ўч моддалар иштирокида дегидратланганда оддий тўйинмаган альдегид—*акролеин* ҳосил бўлади:



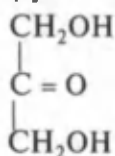
*Акролеин* — ўткир қўланса ҳидли газ, нафас олиш йўлларига, бурун ва кўз шиллиқ пардаларига кучли таъсир қилади.

Рўзғорда ёғ ва мойлар қиздирилганда уларни қисман парчаланишидан *акролеин* ҳосил бўлади. Буни ўзига хос қўланса ҳиддан сезиш мумкин.

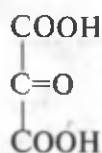
6. *Оксидланиш.* Глицерин барча бирламчи ва иккиламчи спиртлар сингари оксидланади. Бунда альдегид, диоксиацетон, мезоксаль кислота каби маҳсулотлар ҳосил бўлади:



глицерин альдегид



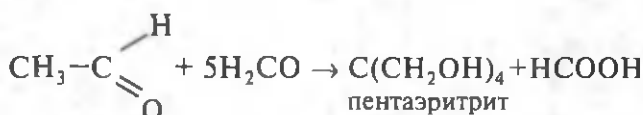
диоксиацетон



мезоксаль кислота

*Аҳамияти.* Глицерин турли соҳаларда кўп ишлатилади. Масалан, пластмасса, кончилик, тўқимачилик, фармацевтика, полиграфия корхоналарида, шунингдек озиқ-овқат технологиясида (қандолат маҳсулотлари, шарбатлар ва ҳоказолар тайёрлашда), антифриз ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Тўрт атомли спиртлар — тетраоллар — эритритлар (масалан, пентаэритрит), беш атомли — пентаоллар — пентитлар (масалан, ксилит), олти атомли — гексаоллар — гекситлар (масалан, D—сорбит, инозит) дейилади. Улар орасидаги тўрт атомли — пентаэритрит (тетрагидроксиноепентан) катта аҳамиятга эга. Пентаэритрит сирка ва чумоли альдегидлар конденсатланишидан олинади:



Пентаэритрит алкил қатронлар, лок, портловчи, сирт актив моддалар, пластификаторлар олишда ишлатилади.



### Савол ва топшириқлар

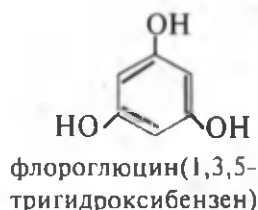
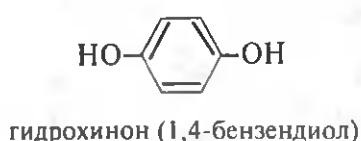
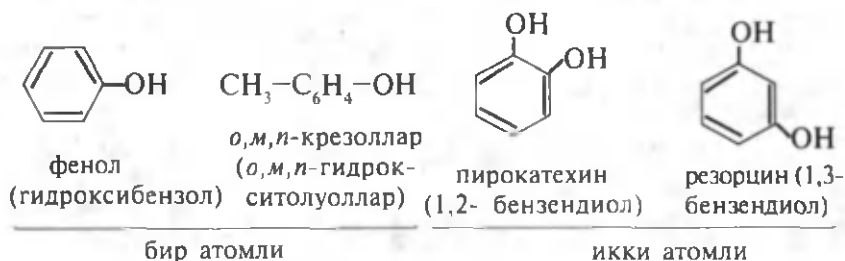


1. Нимага асосан спиртлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларга бўлинади? Мисоллар келтиринг.

2. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни қайси реакция ёрдамида фарқлаш мумкин?
3. Этерификация реакцияси деб қандай реакцияга айтилади?
4. Спиртларнинг дегидратланиш реакцияси қандай борати?
5. Эльтеков қоидаси нимадан иборат?
6. Қайси спирт поливинил спирти дейилади?
7. Эрленмейер қоидаси нимадан иборат? Ацеталлар қандай моддалар?
8. Пинаконлар деб қайси моддаларга айтилади?
9. Полиэфирлар қандай моддалар ҳисобланади?
10. Глицерат нима? Мисоллар келтиринг.

Гидроксил группаси бевосита бензол ядроси билан боғланган ароматик бирикмалар *феноллар* деб аталади.

Гидроксил группанинг сонига қараб, феноллар бир, икки, уч ва ...кўп атомли бўлади. Феноллар кўпроқ тривиал ёки ароматик углеводород (аренлар) нинг гидроксилли ҳосилалари сифатида номланади:

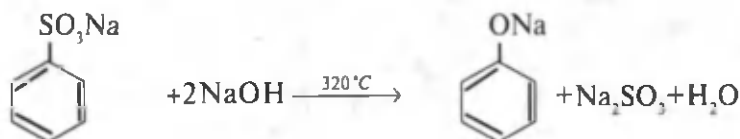


### 1- §. Бир атомли феноллар

Бир атомли фенолларнинг биринчи вакили: фенол  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ , у шунингдек, *карбол кислота* ҳам дейилади.

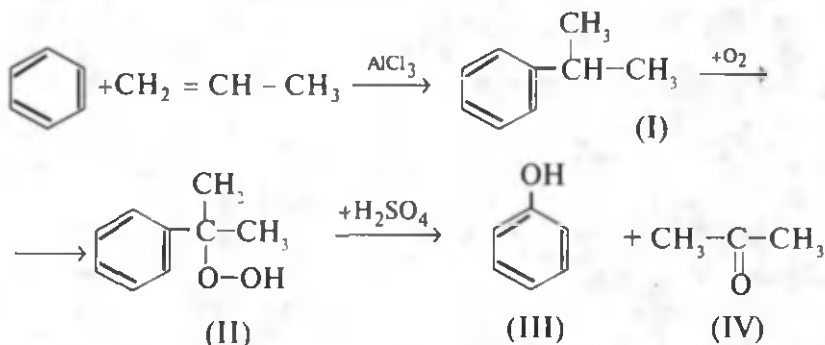
*Олиниши.* Фенол техникада тошкўмирни қуруқ ҳайдаб, шунингдек қуйида келтириладиган синтетик усуллар билан ҳам олинади. Ароматик ядрога гидроксил киритишнинг бир неча усуллари мавжуд. Уларнинг баъзилари саноатда қўлланилади.

1. *Сульфон кислота тузлари ва ишқорлар суюқланмасидан:*

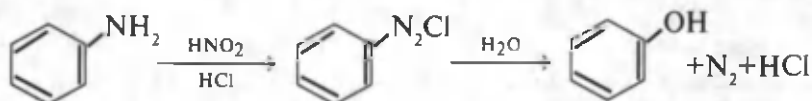


Бу усул саноатда кенг қўлланилади, реакция унуми 60—70%. Фенол билан бирга резорцин ва флороглюцин ҳам ҳосил бўлади.

2. „Кумол усули“ — *изопропилбензолдан фенол олиш*. Энг қулайи саноат усули. Бунда дастлаб бензол пропилен билан алкилланиб изопропил бензол (кумол I) олинади. У ҳаво кислороди билан оксидланса гидропероксид (II) ҳосил бўлади. Гидропероксид кислотали муҳитда фенол (III) ва ацетон (IV) га парчаланadi:

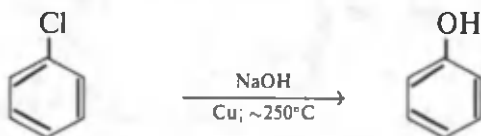


3. „Диазо усул“. Бирламчи ароматик аминларга нитрит кислота таъсир эттирилса ароматик диазобирикма ҳосил бўлади:



Кислотали муҳитда диазогруппа гидроксилга алмашинади. Фенол гомологлари ҳам шу усулда олинади.

4. Ароматик углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини, масалан, хлорбензолни гидролизга учратилади. Ядро билан боғланган хлор кам қўзғалувчан бўлгани учун реакцияни мис тузлари иштирокида, 8% ли ўювчи натрий эритмасида, автоклавда 250°C да ўтказилади:



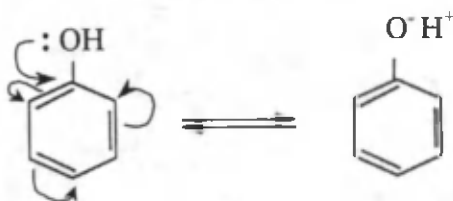
## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари

**Физик хоссалари.** Фенол ўзига хос ҳидли кристалл модда, сувда ёмон, спирт ва эфирда яхши эрийди. Сув билан крис-

таллгидратлар ҳосил қилади. Феноллар антисептик хоссага эга. Уларни атмосфера босимида ҳайдаш мумкин. Зичлиги бирдан катта.

**Кимёвий хоссалари.** Фенолларда кимёвий реакцияларнинг икки хили бор: гидроксил группа ва унинг таъсиридаги ароматик ядро водородлари реакциялари.

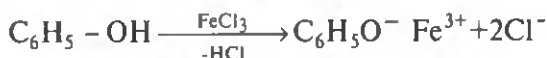
1. **Кислотавийлик.** Феноллар спирт ва сувдан фарқли кучсиз кислотали хоссани намоён қилади. Сабаби — ОН кислоторидаги бўлинмаган электрон жуфти бензол ядросининг  $\pi$ -электронлари билан ўзаро уйғунлашиб, ядро томон сурилади, натижада кислотород атомида электронлар зичлиги камаяди ва гидроксилдаги протоннинг қўзғалувчанлиги ортади:



Аммо, фенол карбон кислоталар ва ҳатто  $\text{H}_2\text{CO}_3$  дан ҳам кучсиз кислотадир. Масалан, сирка кислотанинг диссоциланиш константаси  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ники  $4,9 \cdot 10^{-7}$ , фенолники  $1,3 \cdot 10^{-10}$ . Шунинг учун фенол натрий гидроксиднинг суюқ эритмаси билан реакцияга киришиб, фенолят ҳосил қилади. Бироқ, натрий карбонатдан  $\text{CO}_2$ -ни сиқиб чиқара олмайди.

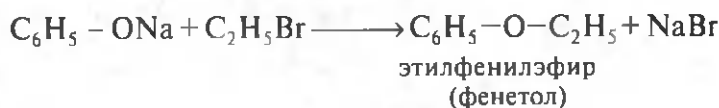
Фенолларнинг кислотали хоссасидан фойдаланиб, уларни спирт ёки карбон кислоталардан ажратиш мумкин.

Фенол темир (III) хлорид билан бинафша рангли комплекс ҳосил қилади. Бу фенолларни сифат реакциясидир:



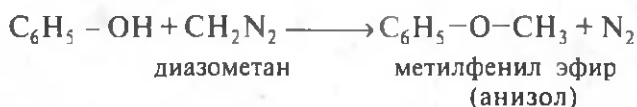
Феноллар гидроксилли бирикмаларга хос барча реакцияларга киришиб, спиртлар билан оддий, кислоталар билан мураккаб эфир ва шунга ўхшашни ҳосил қилади.

2. **Этерификация.** а) оддий эфирлар олишда фенолятларга галоген алкиллар ёки галоген ариллар таъсир эттирилади:

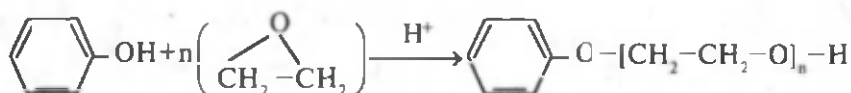




Фенолларга сульфо кислота эфирлари ёки диазометан таъсир эттирилганда ҳам оддий эфирлар ҳосил бўлади:

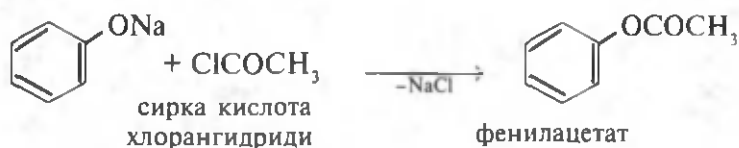


б) фенол этилен оксид билан конденсатланиб, полиэтилен гликолнинг фенил эфирини ҳосил қилади:

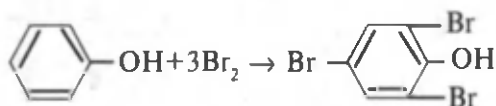


Бу турдаги эфирлар сирт актив моддалар, техникада ва тўқимачиликда матоларни тозалашда ишлатилади;

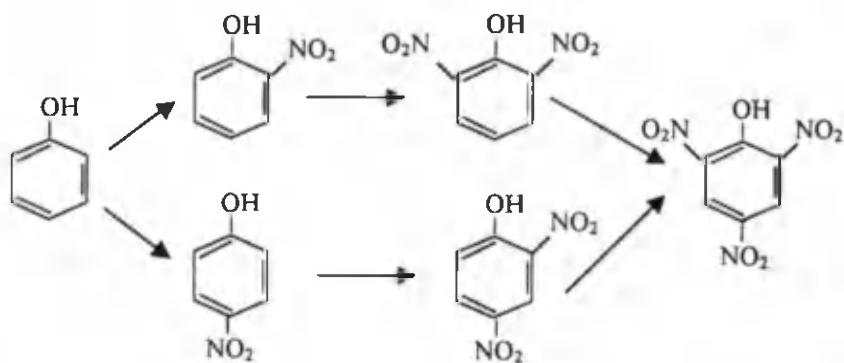
д) мураккаб эфирлар олиш. Фенолларни карбон кислоталар билан бевосита этерификация қилиш қийин. Мураккаб эфирлар, одатда, фенолятларга кислота ангидрид ёки хлорангидриллар таъсир эттириб олинади:



3. *Ядродаги водородлар алмашиши.* Феноллар электрофиль алмашишиш реакцияларига ароматик углеводородларга қараганда осон киришади, негаки гидроксил биринчи тур ўринбосар. Маълумки, биринчи тур ўринбосарлар электрофиль реакцияларни тезлаштиради, масалан, галогенлар (ҳатто бромли сув) таъсир эттирилганда, учта водород галогенларга алмашиниб 2,4,6-тригалогенфенол ҳосил бўлади:

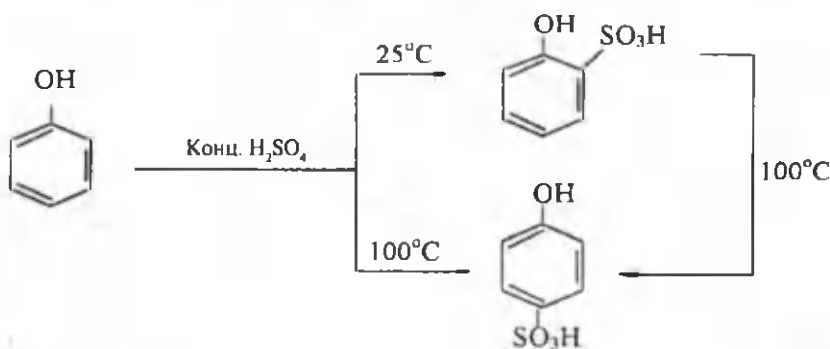


4. *Нитролаш.* Жуда суюқ нитро кислота таъсиридан ҳам *o*- ва *n*- нитрофеноллар аралашмаси, ўртача суюқ кислота таъсиридан динитрофеноллар, концентрангидан тринитрофенол—пикрин кислота ҳосил бўлади:

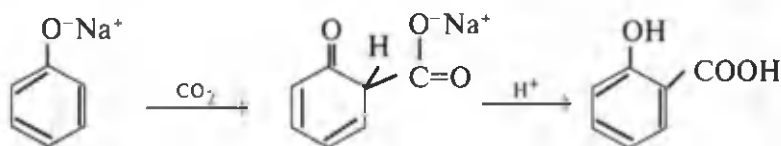


Нитролаш жараёнида қисман оксидланиш ҳам боради. Шунинг учун реакцияни паст температурада олиб бориш керак.

5. *Сульфолаш.* Феноллар сульфоланганда *o*- ва *p*- фенолсульфоқислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. Асосан *o*-изомер, 100°C да *p*-изомер ҳосил бўлади:



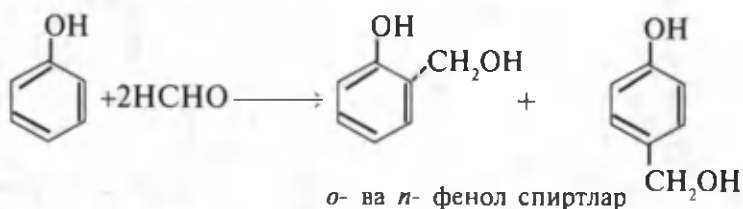
6. *Карбоксиллаш.* Натрий фенолят эритмаси 4–7 атмосфера босимида  $\text{CO}_2$  билан тўйинтирилса, кислотали шароитда *o*-гидроксибензой (салицил) кислота ҳосил бўлади:



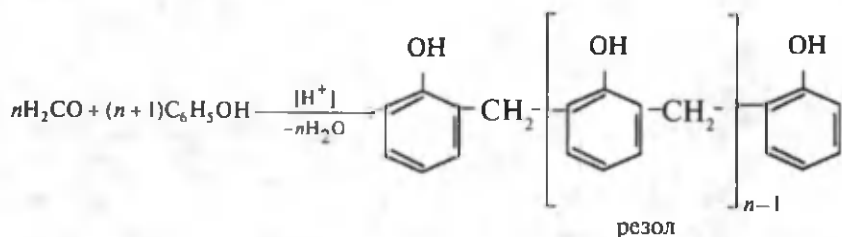
7. *Конденсатланиш.* Феноллар спиртлар, альдегидлар, кислоталар, ангидридлар, хлорангидридлар билан осон конденсатланади.

Фенолнинг формальдегид билан конденсатланиши катта амалий аҳамиятга эга, бунда муҳим пластмассалар (резит, ба-

келит, текстолит ва ш.ў.) турли локлар олинишида асос бўладиган фенол-формальдегид — қатрон олинади:

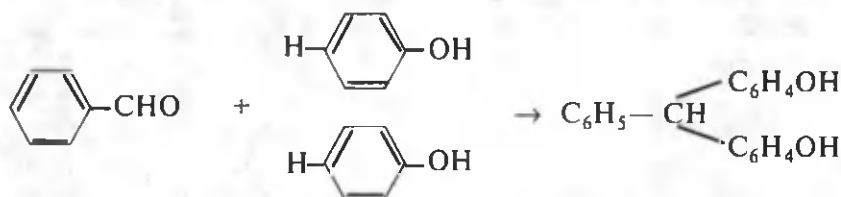


Одатдаги температурада конденсатланиб ўсиш чизиқли йўналишда боради:

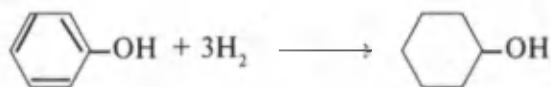


Ҳосил бўлган чизиқли поликонденсат — *резол* эритувчиларда эрийди. Унинг ацетондаги эритмаси — *новолак* деб аталади. Агар реакция қиздириш билан олиб борилса, конденсатланиш тармоқланган молекула ҳосил бўлиши билан боради. Уч ўлчамли эрмайдиган, суюқланмайдиган поликонденсат — *резит* ҳосил бўлади.

Фенол формальдегид қатрон асосида олинадиган пластмассалар — *фенопластлар* дейилади. Фенопластлар электр техникада, машинасозликда, кимё саноатининг турли соҳаларида рангли ва қора металллар ўрнида ишлатилади. Фенопластлардан, шунингдек, уй-рўзгор буюмлари ишлаб чиқарилади. Фенолнинг ароматик альдегидлар билан конденсатланиш реакцияси асосида муҳим трифенилметан — бўягич асослари олинади:

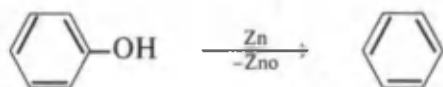


8. *Гидрогенлаш.* Фенолга никель катализатори иштирокида юқори босим ва температурада водород таъсир эттирилганда циклогексанолга айланади:

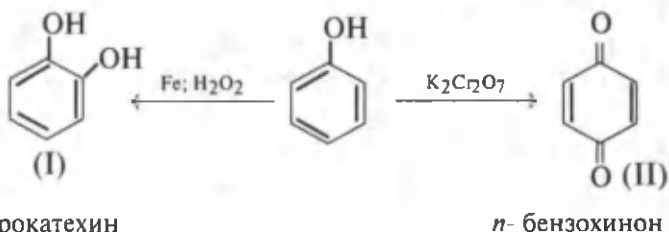


Циклогексанол полиамид асосли синтетик толалар — капрон, нейлон ишлаб чиқаришда муҳим хом ашёдир.

9. *Қайтарилиш.* Фенол рух кукуни иштирокида қиздирилганда гидроксил группа қайтарилиб, бензол ҳосил бўлади:



10. *Оксидланиш.* Бензол ядросига гидроксил кириши, унинг оксидловчилар таъсирига чидамлилигини камайтиради. Реакция шароити ва оксидловчилар табиатига қараб, турли маҳсулотлар ҳосил бўлади. Масалан, фенол темир иштирокида водород пероксид таъсиридан пирокатехин (I), хром аралашмаси билан оксидланганда *n*-бензохинон (II) ҳосил бўлади:



Феноллар ҳаво кирадиган идишда сақланганда, уларнинг оксидланишига бўлган мойиллиги туфайли оксидланиб, рангли (оч сарикдан жигар ранггача) бўлиб қолиши мумкин. Ранг ҳосил бўлиши оралиқ хинонлар пайдо бўлиши билан боғлиқ.

*Айрим вақиллари ва аҳамияти.* Фенол —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ўзига хос ҳидли, рангсиз кристалл,  $43^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $181^\circ\text{C}$  да қайнайди. Сувда  $15^\circ\text{C}$  да 8% атрофида эрийди. Сув билан  $16^\circ\text{C}$  да суюқланадиган, одатда, карбол кислота деб аталувчи гидрат ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ҳосил қилади. Сувнинг жуда оз миқдори ҳам унинг суюқланиш температурасини кучли пасайтиради. Соф ҳолда

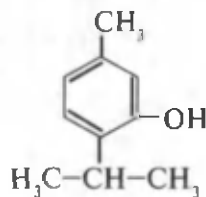
терини куйдиради, эритмаси заҳарли. Фенол асосан синтетик қатронлар ва пластик массалар ишлаб чиқаришда, шунингдек, бўягичлар, дорилар, портловчи моддалар ва ш.ў. олишда ишлатилади.

Фенолнинг метил эфири —  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$  *анизол* суюқлик,  $153^\circ\text{C}$  да қайнайди, хушбўй моддалар ва бўягичлар синтезида ишлатилади.

**Крезоллар** (*о*, *м*, *п*)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  тошкўмир қатронидан учала изомер аралашмаси ҳолида олинади. *о*- изомер қайнаш температураси ( $191^\circ\text{C}$ ) *м*- ва *п*- изомерникидан ( $203$  ва  $202^\circ\text{C}$ ) паст бўлгани учун уларни ҳайдаш орқали ажратилади. *м*- ва *п*- крезоллар бир-биридан сульфолаш билан ажратилади. *м*- крезол сульфокислота гидролизга осон учрайди. Крезоллар пластик массалар, бўягичлар, дезинфекцияловчи моддалар олинишида ишлатилади. Учала изомер аралашмаси эса *лизол*, *креолин* номи билан кўпгина ветеринария амалиётида қўлланилади.

Фенол гомологларининг алкил радикали қанча мураккаб бўла борса, уларнинг организм учун заҳарлилиги шунча камая боради. Аммо бактерияларга фаоллиги шунча орта боради. Масалан, крезолнинг бактерияларга бўлган фаоллиги фенолга қараганда икки марта, амил-*м*- крезолники 250 марта кучли.

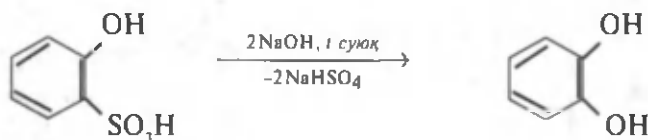
Тимол (2- изопропил -5- метилфенол) кристалл,  $51^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $232^\circ\text{C}$  да қайнайди. Ўсимликларнинг кўпчилик эфир мойларида бўлади. Тиш даволашда антисептик модда сифатида ишлатилади.



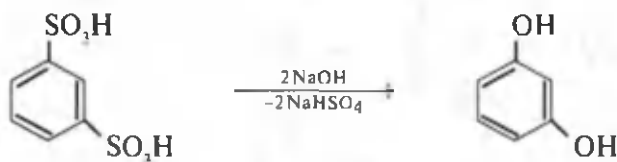
### 3- §. Кўп атомли феноллар

*Икки атомли феноллар (арендиоллар)* умумий формуласи  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

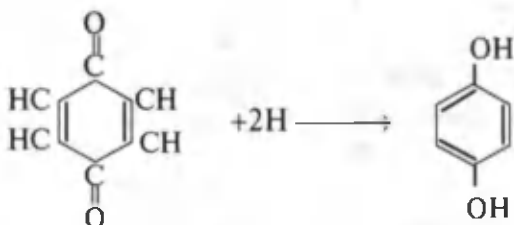
*Пирокатехин (о- дигидроксibenзол)* лигнин таркибида бўлади. Биринчи марта катехин дарахти қатронини ҳайдаш орқали олинган. Синтетик усулда пирокатехин *о*- фенолсульфокислотадан олинган:



*Резорцин* (*m*-дигидроксibenзол) *m*-бензол дисульфокислотани ишқор иштирокида суюқлантириб олинади:

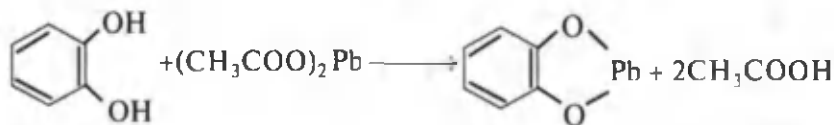


*Гидрохинон* (*p*-дигидроксibenзол) *p*-хинонни қайтариб олинади:

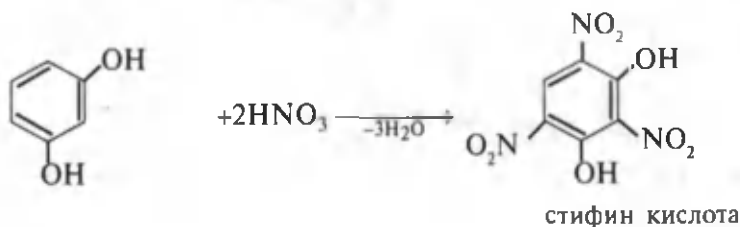


**Физик ва кимёвий хоссалари** жиҳатдан арендиоллар оддий феноллар каби сувда яхши эрийдиган кристаллардир. Кимёвий хоссалари ҳам бир атомли фенолларга ўхшаш. Шу билан бирга уларнинг ўзига хос хоссалари ҳам маълум.

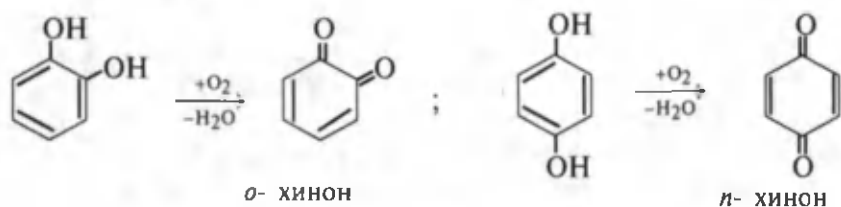
1. **Кислотавийлик.** Арендиолларда кислотали хоссалар фенолга нисбатан кучли. Шунинг учун улар нафақат ишқорий, шунингдек, бошқа металллар билан ҳам туз ҳосил қилади. Масалан, қўрғошин ацетат эритмасига пирокатехин қўшилганда эримайдиган туз чўкмага тушади:



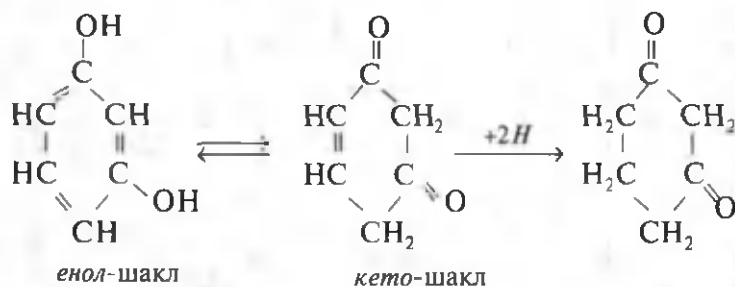
2. **Электрофиллик.** Арендиолларда ядрогаги водород атомлари электрофиль алмашиниш, конденсатланиш реакцияларига фенолга қараганда осон киришади, масалан:



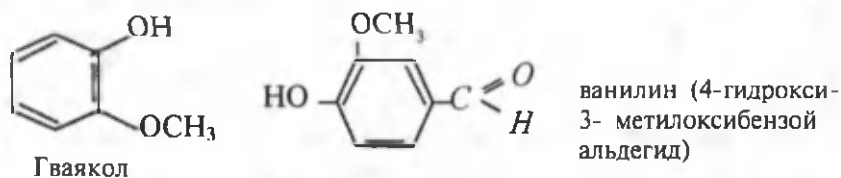
3. **Оксидланиш.** Арендиоллар ниҳоятда осон оксидланади, яъни кучли қайтарувчидир. Пирокатехин ва гидрохинон оксидланганда тегишли хинонлар ҳосил бўлади:



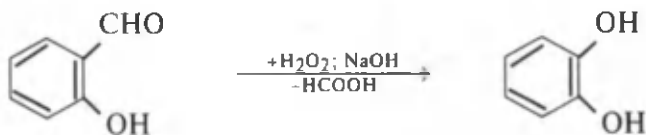
4. **Ароматиклик.** Арендиолларда ароматиклик хусусияти фенолга нисбатан кам ифодаланган, айниқса, резорцинда — шу сабабли унда *кето-енол* таутомерияга мойиллик яққол намоён бўлади. Масалан, резорцин ажралаётган водород билан гидрогеланади ва дигидрорезорциннинг гидроароматик бирикмаси орқали циклик дикетон ҳосил қилади:



**Айрим вақиллари.** Пирокатехин (1,2-бензендиол) 104°С да суюқланади, 245 °С да қайнади. Темир (III) хлорид таъсирида яшил рангга киради. Сода қўшилса яшил ранг қизилга айланади. У кўпчилик ўсимликларда учрайди, айниқса унинг монометил эфери — *гваякол* кенг тарқалган.



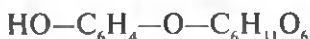
Пирокатехин саноатда *o*-оксисензой альдегидга водород пероксид ва ишқор таъсир эттириб олинади:



Пирокатехиннинг табиий ҳосилаларидан *гваякол*, *вератрол*, *эвгенол* ва *изоэвгенол* эътиборга лойиқ. Улардан қатор дорилар, хушбўй бирикмалар олинади, (гваякол сульфокислота), ўпка шамоллаши ва сил касалларини даволашда ишлатилади.

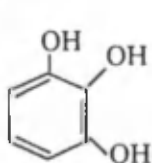
**Резорцин** (1,3- бензендиол) 118 °С да суюқланади, 276°С да қайнади. Бир қатор қимматбаҳо бўягичлар синтезида ишлатилади. Темир (III) хлорид билан бинафша ранг ҳосил қилади.

**Гидрохинон** (1,4- бензендиол) 170°С да суюқланади, ўсимликлар таркибида *арбутин* глюкозиди ҳолида учрайди:

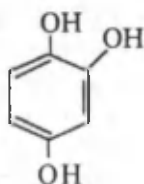


Саноатда *n*- диизопропил бензолни қайтариб ёки оксидлаб олинади. Хинонга осон оксидланади. Оксидланиш хинон билан гидрохинон оралиғидаги тўқ рангли — хингидрон ҳосил бўлиши билан боради. Гидрохинон полимерланиш реакцияларининг олдини олувчи — ингибитор сифатида кенг ишлатилади.

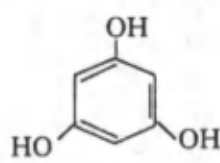
**Уч атомли феноллар (арентриоллар).** Умумий формуласи  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ . Уларнинг учта изомери мавжуд:



пирогаллол  
(1,2,3- бензентриол)



оксигидрохинон  
(1,2,4- бензентриол)



флороглюцин  
(1,3,5- бензентриол)

**Пирогаллол** табиатда кенг тарқалган галл кислотани сув билан автоклавда қиздириш натижасида дикарбоксиллаб олинади.

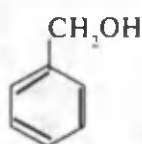
**Оксигидрохинон** хинондан кислотали шароитда олинади. 1,3,5- триаминбензолни гидролизга учратиб **флороглюцин** олиш мумкин. Арентриолларнинг ҳаммаси ҳам сувда яхши эрийдиган кристалл.



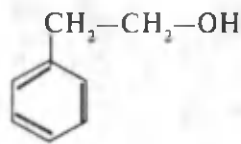
#### 4- §. Ароматик спиртлар

Бензол ҳалқанинг ён занжирида гидроксил группа тутган аренигидрокси бирикмалар *ароматик спиртлар* дейлади. Гидроксил группанинг жойлашишига қараб улар  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ароматик спиртларга бўлинади.

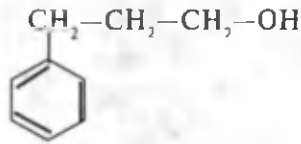
Масалан:



бензил спирт



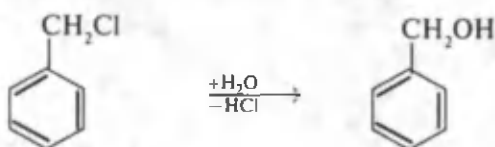
$\beta$ - фенилэтил спирт



$\gamma$ - фенилпропил спирт

**Олиниш усуллари.** Ароматик спиртнинг олиниш усуллари алифатик спиртларга ўхшайди.

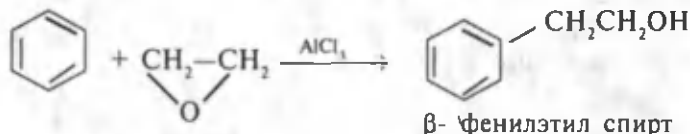
1.  $\alpha$ - ҳолатидаги ароматик спиртлар тегишли ароматик галогенли ҳосилаларини гидролизлаб олинади.



Бензил спирт  $206^\circ\text{C}$  да қайнайди, сувда эрмайди. Жасмин мойи эфирида бензилацетат ҳолида, маккажўхорида глюкозид ҳолида учрайди.

2.  $\beta$ - ҳолатдагиларини бу усул билан олиб бўлмайди, чунки ишқор таъсир эттирилганда спирт билан бирга тўйинмаган бирикмалар ҳам ҳосил бўлади.

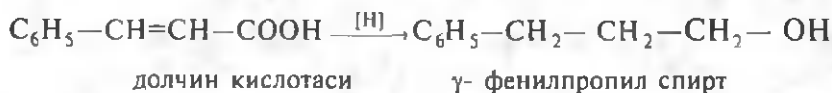
$\beta$ - ароматик спиртлар саноатда қуйидаги усул билан олинади:



$\beta$ - фенилэтил спирт

$\beta$ - фенилэтил спирт  $219^\circ\text{C}$  қайнайдиган, атиргул ҳидли суюқлик, атиргул мойи таркибида бўлади.

3.  $\gamma$ - спиртлар тўйинмаган ароматик кислоталарни гидридлаб олинади:



долчин кислотаси

$\gamma$ - фенилпропил спирт

γ- фенилпропил спиртидан сунбул ҳиди келади. Атир-упа саноатида ишлатилади.

**Кимёвий хоссалари.** Ароматик спиртлар кимёвий хоссалари жиҳатидан феноллардан кўра алифатик спиртларга яқин туради.

*Ароматик спиртларнинг ўзига хос хусусиятлари*

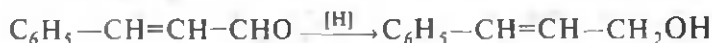
1. α- ароматик спиртларга галогенид кислоталарнинг таъсири:



2. β- ароматик спиртлар қиздирилганда арилолефинлар ҳосил бўлади.



Тўйинмаган ароматик спиртлардан аҳамиятлилиги *долчин спиртидир*. Долчин спирти саноатда долчин альдегидни қайтариб олинади:



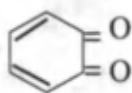
Долчин спирти атир-упа саноатида ишлатилади.

## 5- §. Хинонлар

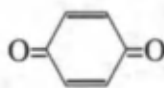
Хинонни циклогексадиеннинг 1,4- ёки 1,2-ҳолатларда карбонил группа тутган ҳосилалари, яъни циклик дикетонлар деб қараш мумкин. Хинонлар ароматик бирикмалардан осон ҳосил бўлади ва улар ҳолига осон қайтади. Аммо хинонлар ароматик бирикмалар эмас. Шундай бўлса-да, уларни аренлар қаторида ўрганиш мақсадга мувофиқ, негаки улар фенолларнинг оксидланиш ҳосилалари бўлади.

Хинонлар икки гурпуага бўлинади: *пара*- хинон ва *орто*-хинонлар (табиийки, *мета*- хинон бўлиши мумкин эмас, у ҳолда углероднинг тўрт валентлиги бузилади).

Энг оддий хинон — бензохинонлар:



o- бензохинон



p- бензохинон

p- хинон ҳалқасидаги оддий C—C боғ узунлиги 0,150 нм, C=C қўшбоғ узунлиги 0,132 нм га тенг. Маълумки, бензол ҳалқасидаги ҳамма углеродлар орасида боғ узунлиги бир хил ва 0,139 нм га тенг. Демак, хинон молекуласида одатдаги бензол

ҳалқаси йўқ, *n*- бензохинон биринчи марта хин кислотани оксидлаб олинган. Уларни *хинонлар* деб аталиши шундан.

Хинон бензолнинг *o*- ёки *n*- диалмашган ҳосилалари, жумладан: гидрохинон, *n*-аминфенол, *n*-фенилендиамин ва анилинларни оксидлаб олинади.

Саноатда *n*-бензохинон анилинни хром аралашмаси билан оксидлаб олинади.

Хинонлар кристалл бирикмалар; *n*-хинон сариқ, *o*-хинон пушти ёки қизил бўлади. Сув буғи билан ҳайдалади, кўпчилигидан хлорни эслатувчи ҳид келади ва акса урдиради.

Хинонлар кетонларга хос одатдаги реакцияларга киришади.



### Савол ва топшириқлар

1. Феноллар ароматик спиртлардан қайси хоссалари билан фарқ қилади?
2. Фенолни тошкўмир қатронидан қандай қилиб ажратиб олиш мумкин?
3. Крезоллар деганда қайси моддалар тушунилади?
4. Фенолдан салицил кислота олса бўладими? Қандай қилиб?
5. Фенол учун қайси реакция сифат реакцияси ҳисобланади?
6. Бир ва кўп атомли феноллар қайси хоссалари билан фарқланади?
7. Фенол-формальдегид смолаларининг қайси турларини биласиз? Улар нимаси билан бир-биридан фарқ қилади?
8. Хинонлар деб қайси моддаларга айтилади? Улар қайси мақсадларда ишлатилади?
9. Феноллар асосида олинadиган бўягичларга мисоллар келтиринг.
10. Нима учун фенол карбол кислота деб ҳам юритилади?

## VII БОБ

## ОДДИЙ ЭФИРЛАР

### 1- §. Тузилиши, номланиши, хоссалари

Икки углеводород радикали кислород орқали боғланган бирикмалар *оддий эфирлар* деб аталади. Оддий эфирлар умумий формуласи:  $C_nH_{2n+2}O$  ёки  $R-O-R$ , масалан,  $CH_3-O-CH_3$  ёки  $R-O-R'$ ; масалан,  $CH_3-O-CH_2-CH_3$ .

Радикаллари ҳар хил эфирлар *аралаш эфирлар* дейилади.

**Номланиши ва изомерияси.** Оддий эфирлар рационал номенклатурага мувофиқ радикаллар номига „эфир“ сўзи қўшиб аталади:

$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$  диметил эфир;  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$  диэтил эфир (этил эфир);  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  метилпропил эфир. Расмий номенклатурага мувофиқ, оддий эфирлар алканлардаги  $\text{R—H}$  битта водород алкокси  $\text{R—O}$  гурпуага алмашилишидан ҳосил бўлган  $\text{R—O—R}$  деб қаралади,  $\text{R—O—R}$  алкоксиалкан.

$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$  метоксиметан

$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$  метоксиэтан

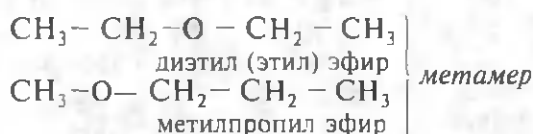
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$  этоксиэтан

$\text{CH}_3\text{—O—}\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3$  1- метоксипропан

$\text{CH}_3\text{—O—}\overset{2}{\text{C}}\text{H—}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3$  2- метоксизопропан  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Демак, оддий эфирлар изомерияси радикаллар изомериясига боғлиқ.

Уларда одатдаги изомериядан ташқари, *метамерия* деб аталувчи ҳодиса ҳам учрайди. Бунда оддий эфирлардаги кислород билан боғланган радикал таркиби ўзгаради:



Аммо икки оддий эфирнинг йиғинди формуласи  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  таркиби ўзгармайди.

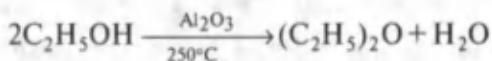
**Олиниши.** 1. *Спиртларнинг молекулалараро дегидратланиши.* Спиртлар сувга ўч моддалар, масалан, конц. сульфокислота иштиракида қиздирилади:



2. *Алкиллаш.* Алкоголятларга галоген алкиллар таъсиридан оддий эфир ҳосил бўлади:



Этил эфир саноатда спирт бугини катализаторлар устидан юқори температурада ўтказиб олинади:



**Физик хоссалари.** Дастлабки икки вакили— диметил ва метилэтил эфир — газ, бошқалари серҳаракат, рангсиз суюқлик,  $(C_{17}H_{35})_2O$  дан бошлаб қаттиқ. Сувда кам эрийди, зичлиги бирдан кичик, ўзига хос ёқимли ҳидга эга. Эфирлар спиртларга нисбатан анча паст температурада қайнайди: диметил эфир —  $23,6^\circ C$ да, этил эфир  $35,6^\circ C$  да қайнайди. Буни этил спиртнинг  $78,3^\circ C$  да қайнаши билан солиштиринг — эфир молекулалари водород боғ ҳосил қилмайди.

**Кимёвий хоссалари.** Эфирлар кимёвий жиҳатдан кам фаол ва барқарор бирикма. Ишқор ва суюлтирилган кислоталар билан қиздирилганда ҳам гидролизга учрамайди.

1. *Ацидолиз.* Конц. кислоталар ( $H_2SO_4$ ,  $HI$  ва б.), шунингдек, бошқа баъзи реагентлар  $FeCl_3$ , сирка альдегид ацетилизатлар оддий эфирларни парчалайди:



Водород йодид таъсирида спирт ва галогеналкил ҳосил бўлади.

2. *Оксоний ҳосил бўлиши.* Оддий эфирлар таркибидаги кислород атомининг бўлинмаган электрон жуфти ҳисобига  $HCl$ ,  $HBr$  ларни ўзига бириктиради:



ёки  $[C_2H_5)_2O-H]^+ Cl^-$

Бу тузсимон бирикма таркибида оксоний ион ( $\overset{+}{O}$ ) борлиги туфайли *оксоний бирикмалар* деб аталади; оксоний комплекслар аммоний тузларини эслатади:

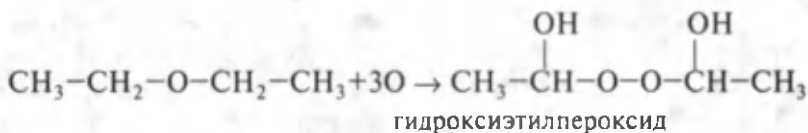


Оддий эфирларнинг оксоний бирикмалари кислоталар иштирокида ҳосил бўладиган оралик маҳсулотлардир.

3. *Натрий таъсири.* Натрий метали одатдаги шароитда оддий эфирларга таъсир қилмайди. Аммо юқори температурада у эфирларни парчалайди ва алкоголятлар ҳамда металлорганик бирикмалар ҳосил бўлади:



4. *Оксидланиши.* Ёруғлик таъсирида узоқ туриб қолган эфир ҳаво кислороди билан оксидланиб пероксид бирикмалар ҳосил қилади:



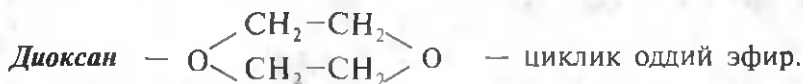
Пероксидлар — портловчи моддалардир.

## 2- §. Эфирларнинг айрим вакиллари ва аҳамияти

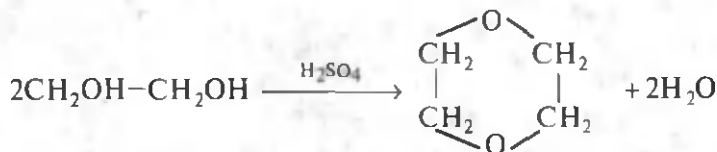
**Диэтил эфир** —  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  оддий эфирлар ичида кенг тарқалгани. Одатда эфир деб аталади; диэтил эфир ёқимли ҳидли, рангсиз суюқлик,  $35,6^\circ\text{C}$  да қайнайди; зичлиги  $0,7135 \text{ г/см}^3$ , 100 ҳажм сувда 6,5 ҳажм эрийди. Спирт билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Осон буғланувчи ва алангаланувчи. Эфир билан муомала қилганда қуйидагиларни ҳам эсда тутиш керак: биринчидан, эфир буғи ҳаводан деярли 2,5 марта оғир, шу сабабли ҳаво билан тез араланиб кетмайди. Бу ҳам унинг портлаш ёки ёнғин чиқариш хавфини оширади, иккинчидан, эфир узоқ туриб қолганда, ҳавода оксидланиб портлашга мойил пероксидлар ҳосил қилади.

Шунинг учун эфир билан иш бошлашдан олдин пероксид бирикмаларга сифат реакция қилиб кўриш керак. Бунинг учун озгина эфир синаш учун кислотали муҳитда калий йодид билан чайқатилади. Эритма кўнғир тус олса — эфирда пероксид бирикма борлигидан далолат беради. Эфирни пероксид бирикмалардан тозалаш учун  $\text{FeSO}_4$  нинг сувдаги эритмаси ёки  $\text{CaH}_2$  билан чайқатилади.

Диэтилэфир турли соҳаларда, айниқса, яхши эритувчи сифатида кўп қўлланилади. Тиббиётда наркоз ва юрак фаолиятини кучайтирувчи восита сифатида ишлатилади.



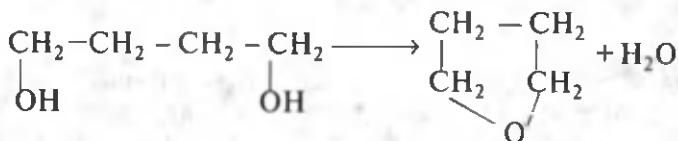
Яхши эритувчи сифатида аҳамиятга эга. Техникада турли хил усуллар, жумладан гликолни циклик дегидратлаб олинади:



Диоксан серҳаракат суюқлик,  $102^\circ\text{C}$  да қайнайди, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

**Тетрагидрофуран**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$  циклик оддий эфир. Су-

уюклик, 65,3 °C да қайнайди, зичлиги 0,8892 г/см<sup>3</sup>. Фуранни гидрогенлаб ёки 1,4- бутандиолни циклик дегидратлаб олинади:

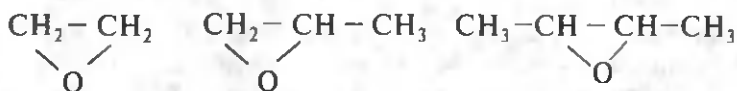


Тетрагидрофуран жуда яхши эритувчи, аммо ҳавода оксидланиб, портловчи гидропероксид ҳосил қилади. Шу сабабли ундан кенг қўламда фойдаланиш чекланган.

### 3- §. Эпокси бирикмалар

Эпокси бирикмалар — органик оксидлар — ёпиқ занжирли оддий эфирлардир. Гликолнинг бир молекуласидан икки молекуляр сув ажралишидан энг оддий эпокси бирикма ҳосил бўлади.

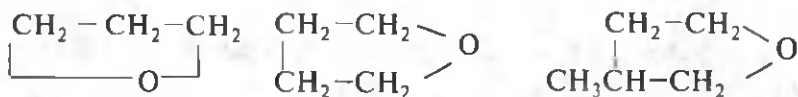
Аммо фақат γ- оксидлар шу усулда олинади. Органик оксидлар α-, β-, γ-, σ- оксидларга ажратилади. α- оксидлар уч аъзоли цикл ҳолида бўлади:



этилен оксид      пропилен оксид      симм-диметил этилен оксид

β- оксидлар тўрт аъзоли, γ- оксидлар беш аъзоли ҳалқа шаклида бўлади ва ҳоказо.

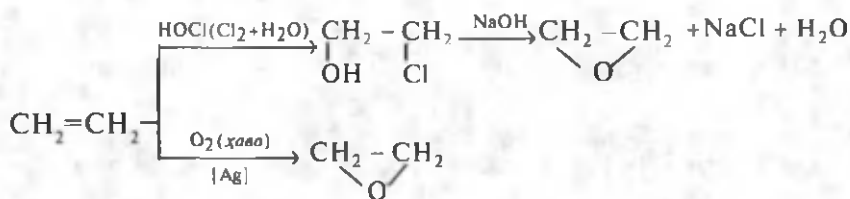
β- оксид      γ- оксид



триметилен оксид      тетрагидрофуран      β- метилтетра гидрофуран

*Этилен оксид*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$  — суюқлик, 10,7°C да қайнайди,

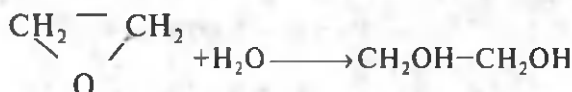
зичлиги 0°C да 0,897 г/см<sup>3</sup>. Сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Этилен оксид саноатда этилендан икки усул билан этиленхлоридни дегидрохлорлаб ёки этиленни каталитик оксидлаб олинади:



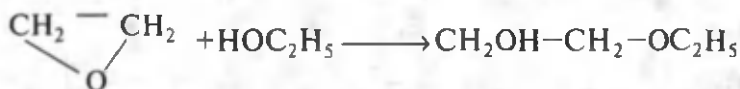
Этилен оксиднинг барча  $\alpha$ - оксидлар сингари валент бурчаги анча нотекис:  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  бурчаги  $67^\circ$  атрофида,  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$  бурчаги  $57^\circ$  га тенг. Аммо атомлар орасидаги масофа  $\text{C}-\text{C}$  да  $0,154$  нм,  $\text{C}-\text{O}$  да  $0,143$  нм алифатик қатордагича қолган. Валент бурчакнинг нотекислиги ҳалқани таранглаштиради, яъни ҳалқада маълум миқдорда захира энергия тўпланган. Ҳалқа очилганда бу энергия тарқалади. Шунинг учун  $\alpha$ - оксидлар кимёвий жиҳатдан алкенларга ўхшайди. Кўпчилик реакцияларда ёпиқ занжир очилиб кетади — тўйинади.

Куйида  $\alpha$ -оксидларнинг баъзи бирикиш реакциялари келтирилган:

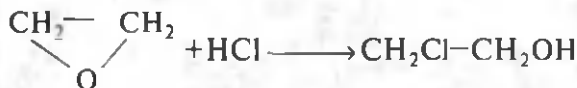
1. Сувнинг бирикиши—гидратланиши. Бунда гликоллар ҳосил бўлади:



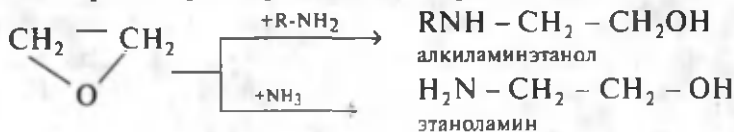
2. Спиртларнинг бирикиши—этерификация.  $\alpha$ -оксидлар кислота ёки ишқор иштирокида спирт бирикишидан гликолларнинг моноэфирлари ҳосил бўлади. Масалан, этилен оксиддан қимматбаҳо эритувчи — *этиленцеллозол* (этиленгликолнинг моноэтил эфири) ҳосил бўлади:



3. Водород галогенидларнинг бирикиши — гидрогалогенлаш. Бунда бирикиш осон содир бўлиб, галогениддин ҳосил бўлади:

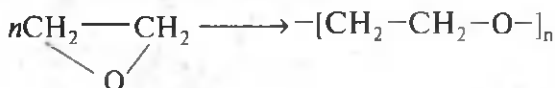


4. Аммиак ва аминларнинг бирикиши. Этилен оксид аммиак ва аминларни бириктириб амин спиртлар ҳосил қилади:

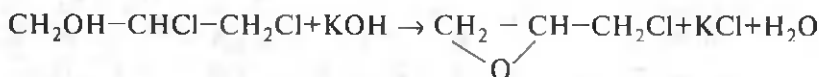




5. *Полимерланиш* — полиэфирлар ҳосил бўлиши. Ишқор таъсирида этилен оксид полимерланиб, юқори молекулали полиэфирлар ҳосил қилади:



Техникада муҳим аҳамиятга эга  $\alpha$ - оксидлардан бири — эпихлоргидриндир. Эпихлоргидрин саноатда 1,2-дихлорглицеринга ўвчи ишқор таъсир эттириб олинади:



Эпихлоргидринни феноллар билан конденсатланишидан юқори молекулали эпоксид қатронлар ҳосил бўлади. Уларда ўзига хос бир қатор қимматли хоссалар мавжуд. Масалан, электр изоляцион материаллар, металллар коррозиясининг ингибиторлари ва ҳ.к. соҳаларда кенг қўламда ишлатилади.



### Савол ва топшириқлар

1. Оддий эфирларнинг мураккаб эфирлардан фарқи нимадан иборат?
2. Молекулалараро дегидратланиш реакцияси нимадан иборат? Мисоллар келтиринг.
3. Нима учун эфирлар спиртларга кўра паст температурада қайнайди?
4. Оксоний ион деб қандай моддага айтилади?
5. Оддий эфирдан пероксид моддаларни ҳосил бўлишига мисоллар келтиринг.
6. Саноатда этилен оксид қайси усул билан олинади? У нима учун ишлатилади?

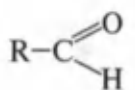
## VIII БОБ

### КАРБОНИЛ САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР: АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

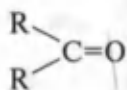
#### 1- §. Тузилиши, номланиши, олиниш усуллари

Углеводородларнинг карбонил  $>\text{C}=\text{O}$  группа тутган ҳосилалари альдегид ва кетонлар синфини ташкил қилади.

Чумоли альдегиддан ташқари, барча альдегидларда карбонил группа углеводород радикали ва водород атоми билан, кетонларда эса карбонил группанинг ўзи иккита углеводород радикали билан бириккан бўлади:



альдегид

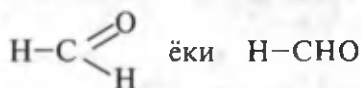


кетон

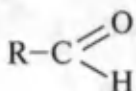
Барча углеводородлар ҳосилалари каби карбонил сақловчи бирикмалар ҳам очик ва ёпиқ занжирли, тўйинган ва тўйинмаган, алициклик ва ароматик синфларга бўлинади.

**Тўйинган альдегид ва кетонлар.** „Альдегид“ сўзи лотинча „*Alkohol dehydrogenatus*“ сўзларининг қисқартмаси, яъни дегидрогенланган спирт демакдир. Ҳақиқатан ҳам, альдегидлар молекуласи таркибида тегишли спиртларга қараганда икки атом водород кам.

Альдегидларнинг энг оддий вакили чумоли альдегид (формальдегид)да карбонил группа  $>\text{C}=\text{O}$  бошқа альдегидлардан фарқ қилган ҳолда иккита водород билан бириккан:



Альдегидларнинг бошқа вакилларида эса карбонил группа углеводород радикали ва водород атоми билан бириккан бўлади:



**Номланиши ва изомерияси.** Тарихий номенклатурага мувофиқ, альдегидлар номи ўзи оксидланганда ҳосил бўладиган тегишли кислотанинг тарихий номи билан аталади:

$\text{H}-\text{CHO}$  чумоли альдегид,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$  мой альдегид,



$\text{CH}_3-\text{CHO}$  сирка альдегид,

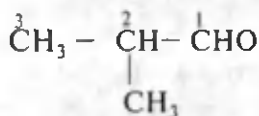


изомой альдегид

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CHO}$  пропион альдегид,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$

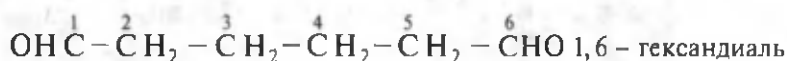
валериан альдегид ва ҳ.к.

Расмий номенклатурага мувофиқ, альдегидлар тегишли тўйинган углеводород номига *-аль* қўшиб номланади: метаналь, этаналь, пропаналь. Мураккаб молекулали альдегидлар номланганда углеводород занжиридаги радикаллар ўрни рақам билан кўрсатилиб, альдегид группасидаги углероднинг ўрни ҳар доим биринчи бўлади:



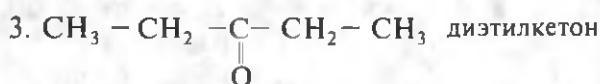
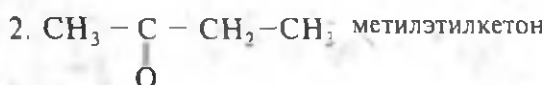
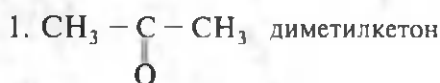
2-метилпропаналь

Молекуласида иккита альдегид группа бўлган альдегидлар — *диаллар* дейилади. Масалан:



**Кетонларнинг биринчи вакили**  $\text{СН}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{СН}_3$  тарихий

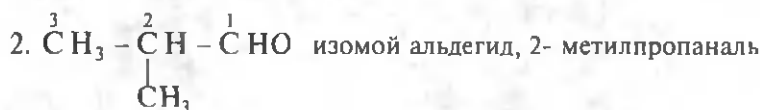
ном билан *ацетон* деб аталади. Кетонлар гомологик қаторининг бошқа вакиллари рационал (расмий) номенклатура бўйича карбонил группа билан бириккан радикаллар номига *кетон* сўзи қўшиб аталади:



Расмий номенклатурага мувофиқ, кетонлар тегишли тўйинган углеводородлар номига — *он* қўшиб аталади. Мураккаб молекулали кетонларда карбонил группанинг занжирдаги ўрни рақам билан кўрсатилади.

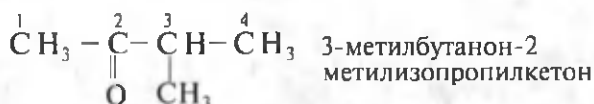
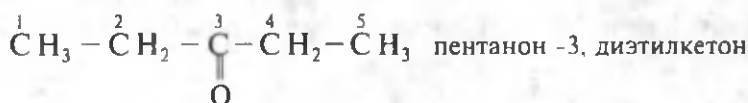
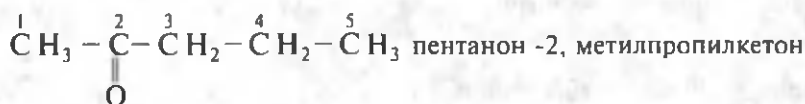
Юқоридаги 1-мисол *пропанон-2*; 2- мисол *бутанон-2*; 3-мисол *пентанон-3*; 4- мисол 3- *метилбутанон- 2*.

Альдегидлар *изомерияси* радикал тузилишига боғлиқ. Масалан:  $\text{С}_4\text{Н}_8\text{О}$  таркибли альдегиднинг иккита изомери бор:



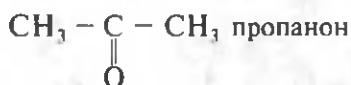
$C_5H_{10}O$  таркибли альдегидда 4 та изомер бор.

Кетонларнинг изомерияси углеводород радикалининг тузилиши ва занжирда карбонил группанинг жойлашган ўрнига боғлиқ. Масалан:  $C_5H_{10}O$  таркибли кетонда 3 та изомер бор:



Умуман альдегид ва кетонларнинг структура формулаларини чиқариш қийин эмас, чунки ҳар қайси бирламчи спиртга альдегид ва ҳар қайси иккиламчи спиртга кетон тўғри келади.

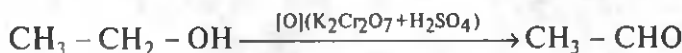
Тўйинган альдегид ва кетонларнинг умумий формуласи бир хил бўлгани учун ( $C_nH_{2n}O$ ) улар ўзаро изомер бирикмалардир. Масалан:  $C_3H_6O$ .  $CH_3-CH_2CHO$  пропанал,



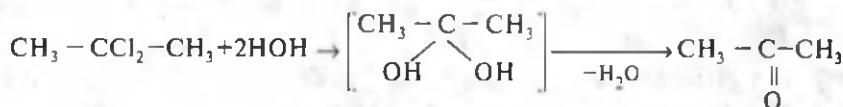
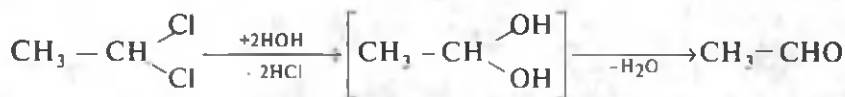
**Олиниши.** Альдегид ва кетонлар олинишининг умумий усуллари бор.

1. *Спиртлардан оксидлаб.* Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегид, иккиламчи спиртлардан кетон ҳосил бўлади.

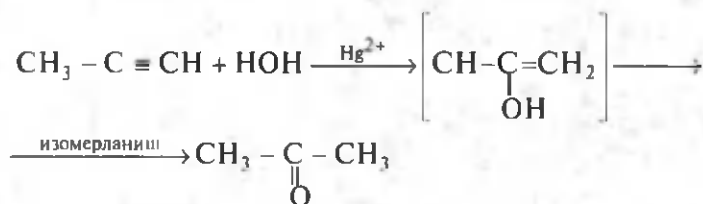
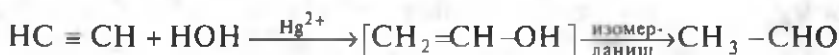
Спиртларни суюқ ёки газ фазасида оксидлаш мумкин. Суюқ фазада хромат кислота, хром аралашмаси, калий перманганатнинг ишқор ва кислотадаги эритмалари билан оксидланади. Газ фазада оксидлаш учун спирт буғининг ҳаво билан аралашмаси  $300-600^\circ\text{C}$  да катализаторлар устидан ўтказилади:







5. Алкинларни гидратлаш. Ацетиленга сув бирикишидан сирка альдегид, гомологларидан кетонлар ҳосил бўлади:



## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари

Альдегидларнинг биринчи вакили — чумоли альдегид одатдаги шароитда — газ, ўткир бўғувчан ҳидга эга, сувда яхши эрийди ва 40% ли сувдаги эритмаси *формалин* деб аталади. Альдегид ва кетонларнинг қуйи вакиллари суюқ, юқори вакиллари қаттиқ моддалар. Баъзи альдегидларнинг суюлтирилган эритмаси хушбўй мева ҳидли. Нормал тузилишдаги альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси изотузилишдагисидан юқори. Масалан, мой альдегид 75°C да, изомой альдегид 64 °C да, диэтилкетон 101,8 °C да, метилизопропил кетон 93,5 °C да қайнайди ва ҳ.к. Альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси тегишли бирламчи ва иккиламчи спиртларга қараганда паст. Бу альдегид ва кетонларнинг молекуласи спиртларникига нисбатан кам ассоциланганлигини кўрсатади. Аммо тегишли углеводородларга қараганда, альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси бирмунча юқори. Чунки альдегид ва кетонларнинг молекуласи кучли қутбланган. Альдегид ва кетонларнинг зичлиги бирдан кичик.

## Баъзи альдегид ва кетонларнинг физик хоссалари

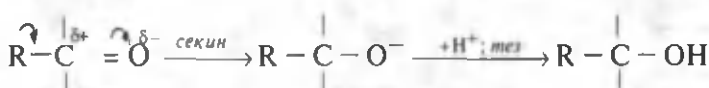
Номи	Формуласи	Температураси, °C		Зичлиги, $d_4^{20}$	Диполь моменти (бензолда 20°C)
		суюқлан., °C	қайнаш, °C		
Формальдегид (чумоли альдегид)	HCHO	-92,0	-21,0	0,815 (-20°C)	2,27
Ацетальдегид (сирка альдегид)	CH <sub>3</sub> CHO	-123,5	-21,0	0,780	2,49
Пропион альдегид	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	-182,0	48,8	0,807	2,54
Мой альдегид	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	-99,0	75,7	0,817	2,57
Изомой альдегид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	-65,9	64,0	0,794	2,58
Ацетон (диметил кетон)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-95,3	56,2	0,790	2,72 (18°C)
Метилэтил кетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	-86,4	79,6	0,805	2,79

**Кимёвий хоссалари.** Альдегид ва кетонлар кимёвий реакцияларга киришиш хусусияти кучли бўлган органик моддалар ҳисобланади. Жумладан, уларда бирикиш, алкилланиш, оксидланиш, полимерланиш, конденсатланиш реакциялари осон боради. Альдегид ва кетонларнинг кимёвий реакцияларга мойиллиги улар молекуласидаги карбонил группанинг тузилиши билан боғлиқ. Карбонил группадаги қўшбоғ физик табиатига кўра икки углерод атоми орасидаги қўшбоғга ўхшаш. Чунки карбонил группадаги C=O боғнинг бири  $\sigma$ -, иккинчиси  $\pi$ -боғдир. Аммо шу билан бирга  $E_{\text{C-C}} < 2E_{\text{C-C}}$ , аммо C=O энергияси (749,4 кЖ/моль) икки оддий C—O боғ энергиясидан ( $2 \times 358$  кЖ/моль) катта.

$\pi$ -боғ кислороднинг  $2p_x$ - атом орбиталлари ва  $sp^2$ - гибридланган углерод орбиталлари ҳисобига вужудга келади.  $2p_z$  атом орбиталида электронлар  $\pi$ -боғни вужудга келтиради. Кислороднинг бўлинмаган икки  $p$  электронлари  $2p_z$  атом орбиталида  $\pi$ -боғга перпендикуляр текисликда жойлашган. Кислороднинг бўлинмаган икки  $p$  электрони карбонил группанинг кимёвий хоссаларига жиддий таъсир қилмайди.

Кислород углеродга нисбатан кучлироқ электроманфий элемент бўлгани учун, электронлар булутти зичлиги кислород атомига яқин жойда бўлади, яъни углерод-кислород боғ қутбланади (2,7D):  $\overset{\delta+}{>C}=\overset{\delta-}{O}$

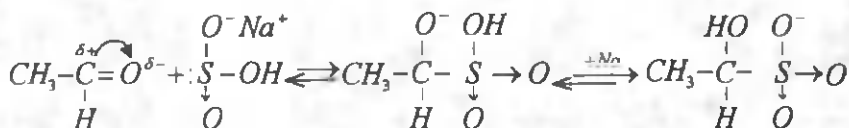
Карбонил группа реакция марказига эга, яъни углеродда электронлар булутининг зичлиги кам, кислородда электронлар булутининг зичлиги кўп. Шунинг учун карбонил группага бирикиш реакцияси нуклеофиль реагентларнинг электрофиль углерод атомига ҳужуми билан бошланиб, кислород атомига протон бирикиши билан тугайди, яъни нуклеофиль механизмга эга:



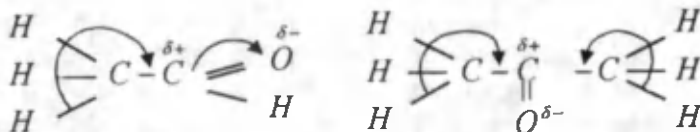
нуклеофиль ҳужум  
бошида

анионнинг протон билан  
барқарорлашуви

Карбонил группага нуклеофиль реагент бирикиши босқичли жараён. Масалан, натрий гидросульфитнинг сирка альдегидга бирикиши:

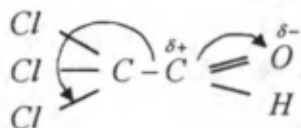


Карбонил группа углероднинг мусбат зарядини кучайтирадиган радикаллар таъсирида альдегид ва кетонларнинг реакцияга киришиш хусусиятини орттиради, аксинча углерод атомидаги мусбат зарядни сусайтирадиган радикаллар ёки атомлар таъсирида альдегид ва кетонларнинг реакцияга киришиш хусусиятини камайтиради. Масалан, сирка альдегиддаги битта, ацетондаги иккита метил группа электронлар булутини итариб, карбонил углеродидаги мусбат зарядни камайтиради. Шунинг учун ҳам сирка альдегид ва, айниқса, ацетон чумоли альдегидга нисбатан бирикиш реакцияларига сустр киришади:

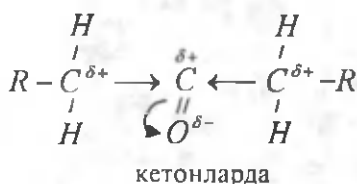
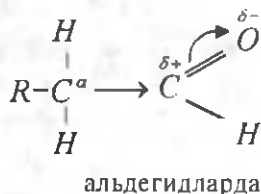


Трихлорсирка альдегид (хлорал)нинг эса чумоли альдегидга нисбатан бирикиш реакцияларига фаолияти кучли. Чунки ундаги I-эффектга эга бўлган  $-\text{CCl}_3$  карбонил углеродидаги электронларни ўзига тортиб, ундаги мусбат зарядни янада оширади:



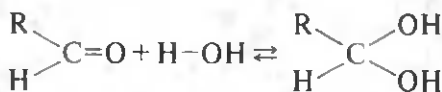


Натижада альдегиднинг реакцияга киришиш хусусияти кучаяди. Альдегид ва кетонлардаги карбонил группанинг қўлланганлиги молекуладаги қўшни С—С (углерод—углерод) ва С—Н (углерод—водород) боғларга ҳам таъсир қилади. Жумладан, карбонил группага яқин  $\alpha$ - водород атомларининг кимёвий фаоллигини оширади. Чунки  $\alpha$  С—Н боғлар электрон булути, электроманфийлик катта бўлган кислород атомига силжиши туфайли, карбонил группа углероди билан қўшни  $\alpha$ -углерод орасидаги С—С боғ 0,008 нм га қисқаради. Натижада С—Н боғлар заифлашиб,  $\alpha$ - водород атомларининг қўзғалувчанлиги кучаяди ва алмашиниши осонлашади:

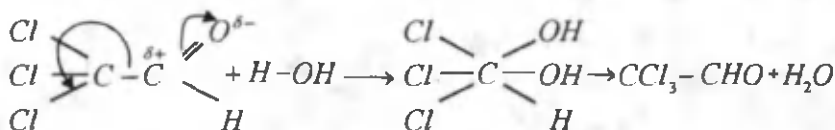


1. *Гидрогенлаш.* Альдегид ва кетонларга катализаторлар (Ni, Co, Cu, Pt, Pd ва б.) иштирокида водород ионли механизм асосида бирикади. Бунда альдегидлардан бирламчи, кетонлардан иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади (реакциялар спиртлар кимёвий хоссасида келтирилган).

2. *Гидратланиш.* Альдегид ва кетонлар сув бириктириб гидратланган шаклга ўтади:



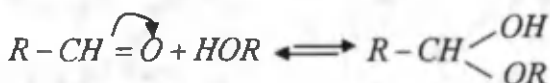
Аммо бир углерод атоми билан икки гидроксил группа бириккан икки атомли спирт—*гем-диол* беқарор бўлганидан у дарҳол сув ва тегишли альдегид ёки кетонга парчаланadi. Альдегид ва кетонларнинг сув бириктириб олиш хусусияти карбонил углеродидаги мусбат заряднинг кучайиши билан ошиб боради. Шунинг учун ҳам хлорал сувни осон бириктириб, барқарор, қаттиқ кристалл модда — хлоралгидрат ҳосил қилади:



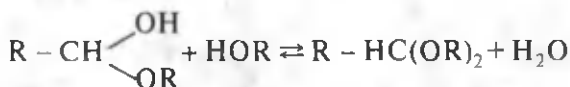
Хлоралгидратни бир углерод атомида икки гидроксил тутган барқарор икки атомли спирт деб баҳолаш мумкин. У ишқор таъсирида хлороформ ва чумоли кислота тузига айланади:



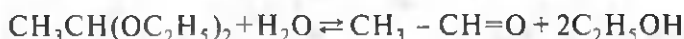
3. *Спиртларнинг бирикиши.* Альдегидларга спирт бирикишидан ярим ацеталлар ҳосил булади:



Ярим ацетал бир вақтнинг ўзида ҳам спирт, ҳам оддий эфир. У ниҳоятда беқарор. Уни соф ҳолда олиш қийин. Маъдан кислоталар иштирокида ярим ацетал спирт билан реакцияга киришиб, ацетал ҳосил қилади.

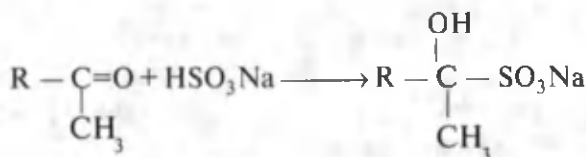


Ацеталлар — бир углерод атомида икки гидроксил группа тутган икки атомли спиртларнинг тўла оддий эфири ёқимли ҳидга эга. Ацеталлар маъдан кислоталар иштирокида қиздирилса, гидролизланиб, спирт ва альдегид ҳосил қилади:



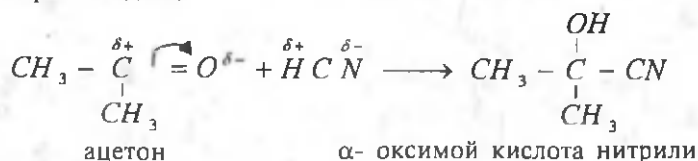
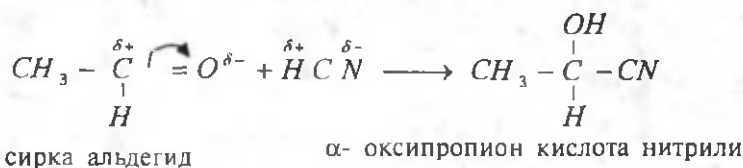
Кетонлар бундай шароитда *кеталлар* ҳосил қилмайди.

4. *Натрий гидросульфитнинг бирикиши.* Альдегид ва кетонлар натрий гидросульфитнинг сувдаги тўйинган эритмаси билан гидросульфит кристалл ҳосилалар беради, яъни:



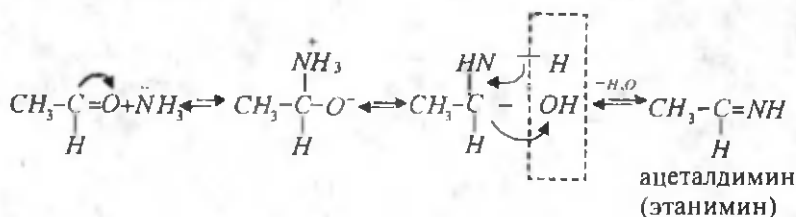
Аралашмалардан альдегидни кетондан ажратиб олишда ва тозалашда гидросульфитнинг ҳосилаларидан фойдаланилади.

5. *Водород цианиднинг бирикиши.* Альдегид ва кетонларга водород цианид бирикишидан  $\alpha$ - оксинитриллар ҳосил бўлади:

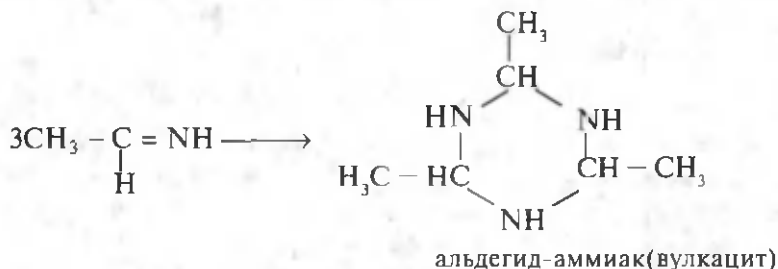


Оксинитриллардан турли хил органик моддалар синтез қилиш мумкин. Бу реакциядан фойдаланиб, цианид кислота ва унинг тузлари билан ишлайдиган кишиларни заҳарланишдан сақлаш мақсадида уларга глюкоза (альдоза) берилди. Бунда заҳарсиз модда — глюкоза циангидрин ҳосил бўлади.

6. *Аммиак ва амин ҳосилалари бирикиши.* Аммиак бирикишидан альдиминлар ҳосил бўлади:



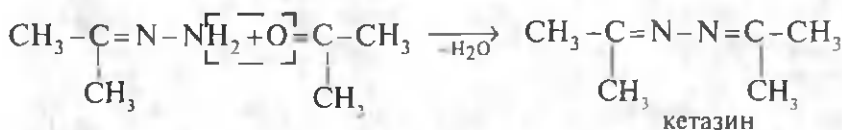
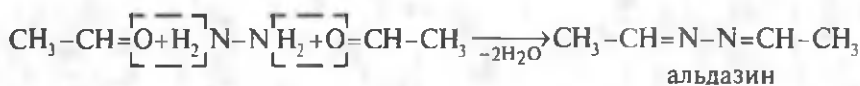
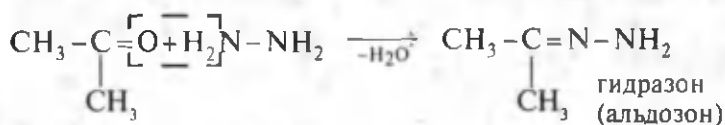
Альдиминлар осон полимерланади. Масалан, этаниминнинг тримерланишидан циклик альдегид-аммиак ҳосил бўлади:



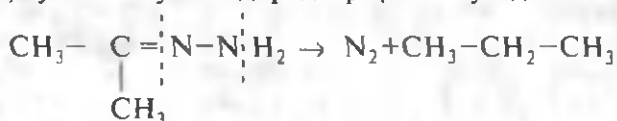
Вулкацит каучукларни вулканлаш жараёнини тезлатувчи модда. Чумоли альдегид аммиак билан альдегид-аммиак ҳосил қилмайди, балки гексаметилентетраамин (уротропин) ҳосил қилади:



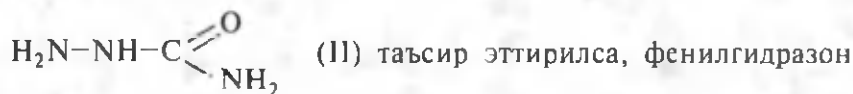
8. Гидразин ва унинг ҳосилаларининг бириктиши. Реакция шароитига қараб, альдегид ва кетонлар гидразин билан 1:1 ёки 1:2 нисбатда реакцияга киришади. Биринчи ҳолда гидразонлар, иккинчи ҳолда —азинлар (альдазин ва кетазин) ҳосил бўлади:



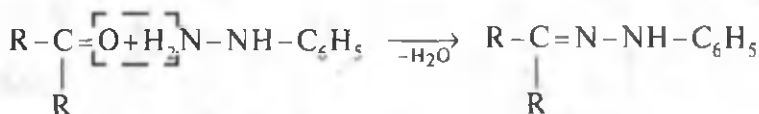
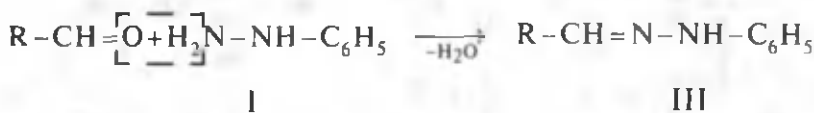
Гидразонлар гидроксидлар билан қиздирилганда эркин азот ажралиб, тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади:



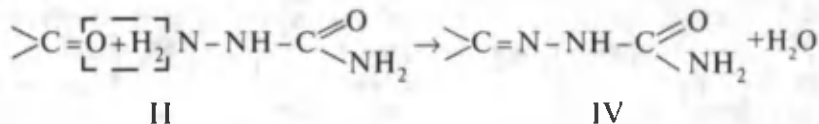
Альдегид ва кетонларга фенилгидразин (I) ва семикарбазид



(III) ва семикарбазон (IV)лар ҳосил бўлади:



Семикарбазонлар қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



Фенилгидразон ва семикарбазонлар кристалл моддалар. Шунинг учун бу реакциялардан карбонил бирикмаларнинг сифат ва миқдорий анализида ва уларни тозалашда фойдаланилади.

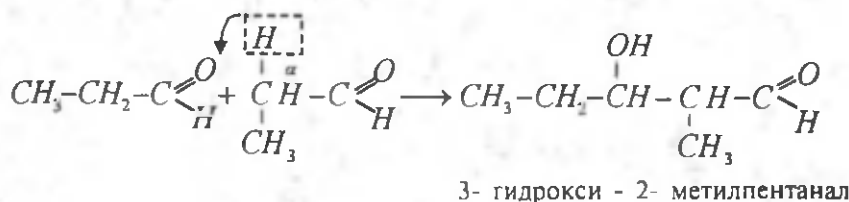
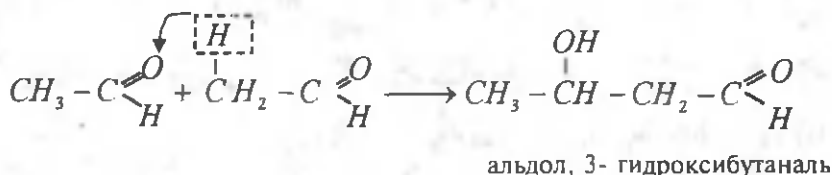
9. *Фосфор (V) хлориднинг таъсири.* Бунда карбонил кислороди иккита галоген атомига алмашади. Бу реакциядан геминаль дихлоралканлар олишда фойдаланилади:



10. *Металлорганик бирикмалар таъсири.* Масалан, Гриньяр реактиви  $CH_3MgX$  таъсиридан спирт ҳосил бўлади. Бу ҳақда спиртларни олиш усуллари билан танишганимизда батафсил тўхталиб ўтган эдик.

Альдегид ва кетонлардаги кучли қутбланган карбонил группа ўзига нисбатан  $\alpha$ - ўринда турган метин, метилен ва метил группалардаги водород атомларининг кимёвий фаоллигини кучайтиради.

11. *Конденсатланиш реакциялари.* Альдегид ва кетонлар конденсатланиш реакцияларига осон киришади. Масалан, альдегидлар кучсиз ишқорий муҳитда ( $CH_3COOK$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_3$  эритмасида) конденсатланиб, альдегид спиртлар (гидроксиальдегидлар) ҳосил қилади. Улар қисқача *альдоллар* дейилади. Шунинг учун ушбу реакция *альдол конденсатланиш* деб аталади. Альдоллар ҳосил бўлишида альдегиднинг  $\alpha$ -ҳолатда турган ҳаракатчан водороди карбонилнинг углеродига бирикади:

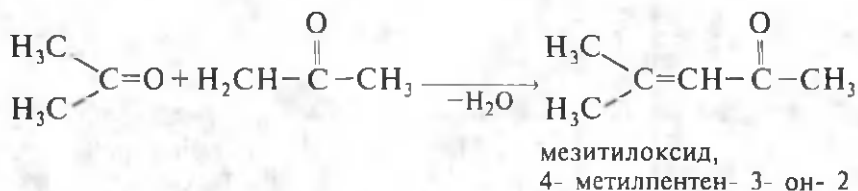
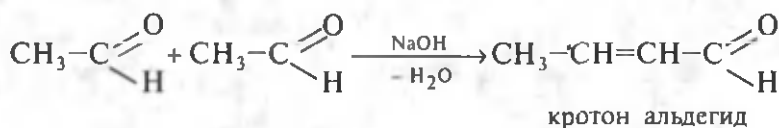


Бу реакция и марта давом этиб, юқори молекулали полиен ҳосил бўлиши мумкин. Агар  $\alpha$ - углерод атомида водород бўлмаса, яъни карбонил билан бириккан углерод тўртламчи бўлса, альдолланиш мумкин эмас. Шунинг учун ҳам триметил сирка альдегид  $(CH_3)_3C-CHO$  альдол ҳосил қилмайди. Альдол конденсатланиш нуклеофиль механизм бўйича амалга

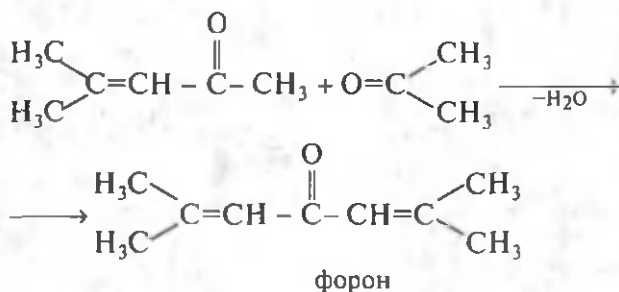
ошади. У аслида конденсатланиш реакцияси бўлмай, миграцион полимерланишдир. Шундай бўлса ҳам реакция номи „конденсатланиш“ бўлиб қолган.

Асл конденсатланиш реакцияси *кротон конденсатланишдир*: альдол конденсатланишга лаёқатли альдегидларга кучли асос таъсир эттирилганда, юқори молекулали бирикма ҳосил бўлади.

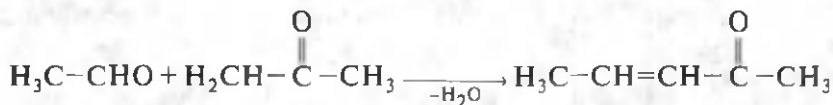
Бунда, молекулаларо дегидратланиш реакцияси бориб, биринчи босқичда тўйинмаган альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:



Мезитил оксид янги ацетон молекуласи билан реакцияга киришиб *ди*-тўйинмаган кетон ҳосил қилади:

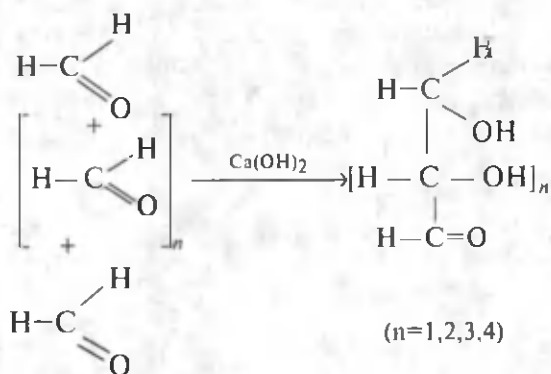


Реакция *n* марта давом этиб, ниҳоясида политўйинмаган кетон ҳосил қилиб, эримайдиган қатронга айланади. Шу сингари альдегидлар билан кетонлар ҳам ўзаро конденсатланиши мумкин:

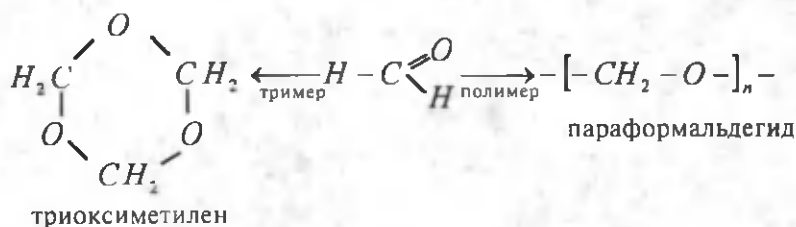


Альдегидлар шунингдек, углеводородлар, аминлар, нитро-бирикмалар, кислоталар, мураккаб эфирлар ва бошқа моддалар билан ҳам конденсатланиш реакциясига киришади.

Формальдегид кальций гидроксид таъсирида альдол конденсатланишга учраб, шакарсимон полиоксияльдегидлар ҳосил қилади:



12. Димерланиш, тримерланиш... полимерланиш реакциялари. Катализаторлар таъсирида (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), оддий альдегидлар хона температурасидаёқ полимерланади. Шароитга қараб, циклик ёки чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлади. Масалан, чумоли альдегиднинг тримерланишидан — триоксиметилен, полимерланишидан — полиоксиметилен—параформальдегид ( $n=10-50$ ) ҳосил бўлади:

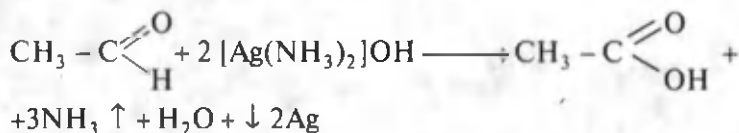


Сирка альдегид тримери — паральдегид ва тетрамери — метальдегид саноат миқёсида қўлланилади.

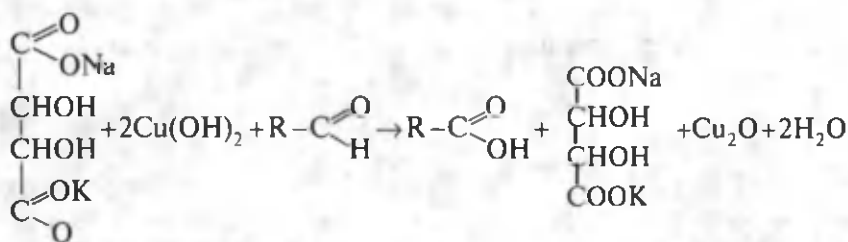
13. Оксидланиш реакциялари. Альдегидлар, кетонларга қараганда анча осон оксидланади. Альдегидлар оксидланганда углерод занжирида ўзгариш бўлмайди. Бунда карбонил ( $>\text{C}=\text{O}$ ) карбоксилга

$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$  қадар оксидланиб, кислоталар ҳосил қилади. Альдегидлар кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  билан оҳиста қиздирилганда, „кумуш кўзгу“ реакцияси содир бўлади. У альдегидлар учун сифат реакцияси:





Техникада ойна ва арча ўйинчоқларини кумушлашда ушбу реакциядан фойдаланилади. Шунингдек, альдегидларга фелинг суюқлиги билан борадиган реакция ҳам хосдир:

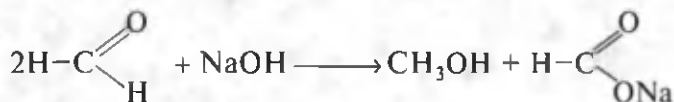


Альдегидлар фелинг суюқлиги билан қиздирилганда, қизил рангли мис I оксид —  $\text{Cu}_2\text{O}$  миқдоран чўкмага тушади. Бу реакция кетонларда амалга ошмайди.

Кетонлар оддий шароитда оксидланмайди. Фақат ишқорий ва кислотали муҳитда кучли оксидловчилар, масалан калий перманганат, олти валентли хром бирикмалари таъсиридагина оксидланиш содир бўлиши мумкин. Кетонларнинг оксидланиши углерод занжирида карбонил группа ўрнашган жойдан углерод—углерод боғининг узилиши билан содир бўлади.

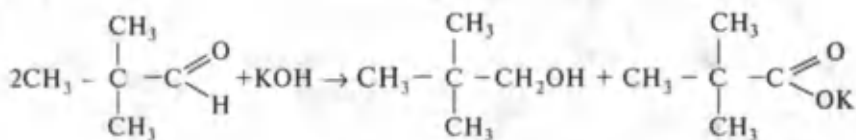
Демак, кетонлар оксидланиши, ўз навбатида, парчала-ниш реакцияси ҳамдир. Оксидланишдан ҳосил бўлган кислоталар таркибидаги углерод атомлари сонига қараб, дастлабки кетоннинг тузилишини аниқлаш мумкин.

14. *Канницаро реакцияси.* Конц. ишқор таъсирида альдегидлар ўзаро оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига киришади, яъни альдегидларнинг бир молекуласи спиртга қадар қайтарилиши ҳисобига, иккинчи молекула кислотагача оксидланади:



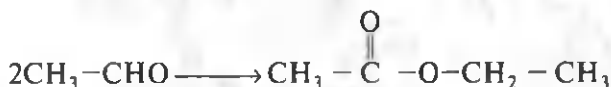
Бу реакция кўпинча қатрон ҳосил қилиб тугайди.

Карбонил группага нисбатан  $\alpha$ -ҳолатда водороди бўлмаган триметилсирка альдегид ҳам Канницаро реакциясига киришади:



Демак, оксидланиш-қайтарилиш реакциясида  $\alpha$ -углерод водороди қатнашмайди. Шунинг учун Канниццо реакцияси ароматик альдегидлар учун жуда хос.

15. *Тищенко реакцияси.* Альдегидларга сувсиз муҳитда алюминий алкогольат таъсир эттирилса, мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:

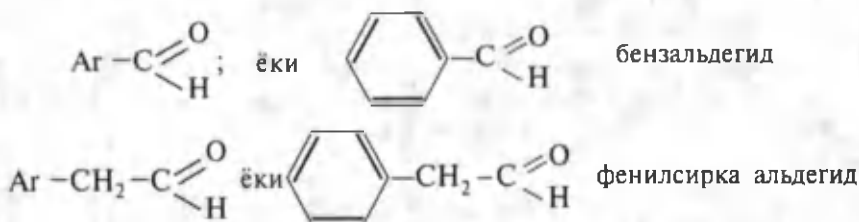


Юқорида кўриб ўтилган кимёвий ўзгаришларда альдегид ва кетонлар кимёвий хоссаларида кўп умумий ўхшашликлар ҳамда жиддий фарқ борлиги кузатилади.

Жумладан: альдегид кислоталар таъсирида полимерланади, аммиак билан альдегид аммиаклар, спиртлар билан ацеталлар ҳосил қилади. Конденсатланиб, мураккаб эфир димер, тример, полимерлар, циклик эфирлар беради. Натрий гидросульфит билан тегишли ҳосила, фуксин сульфит кислота билан рангли эритма, оксидланишдан кумуш кўзгу ҳосил қилади. Кетонлар эса ўша шароитда бундай реакцияларга киришмайди.

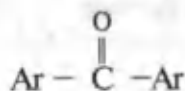
### 3- §. Ароматик альдегид ва кетонлар

Маълумки, ароматик альдегид ва кетонларда карбонил группа бензол ядроси ёки ён занжирдаги углерод атоми билан боғланган бўлади:

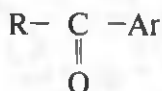


Кетонлар икки турга бўлинади:

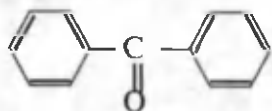
1. Соф ароматик кетонлар:



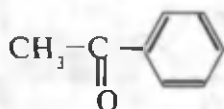
2. Аралаш (алкил ароматик) кетонлар:



Кетонлар, асосан, радикалларнинг номи билан аталади:

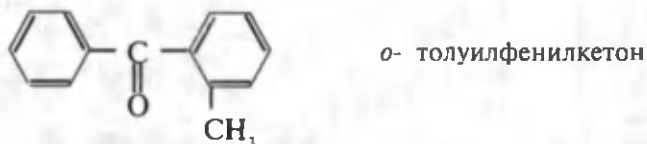
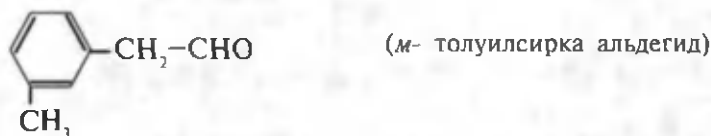
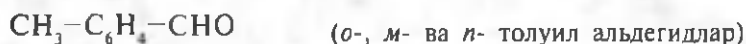


дефинилкетон (бензофенон)

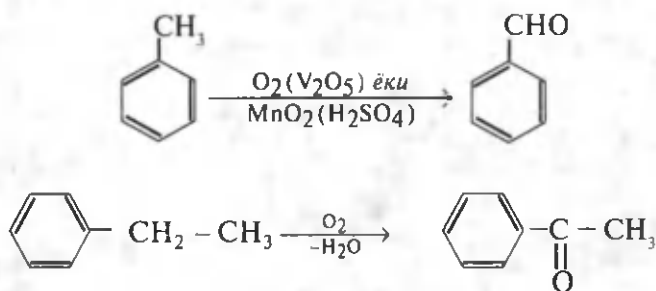


метилфенилкетон (ацетофенон)

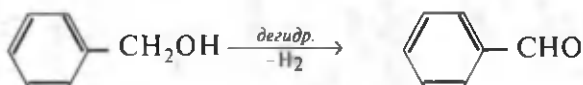
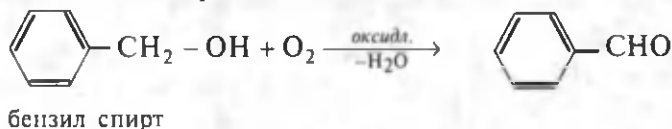
Ароматик альдегид ва кетонлар изомерияси бензол ҳалқасидаги ўринбосарларни карбонил гурпуга нисбатан жойлашган ҳолати, ён занжирнинг тармоқланиши билан боғлиқ:



**Олиниши 1.** *Ароматик углеводородларни оксидлаш.* Ён зан-жирли аренлар оксидланганда масалан, толуол оксидланганда бензальдегид, этил бензол оксидланса — ацетофенон олинади:

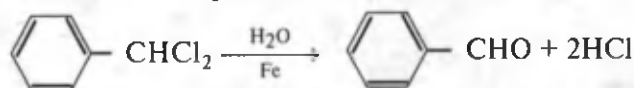


**2.** *Спиртларни оксидлаш ва дегидрогенлаш.* Бирламчи спирт оксидланганда ёки дегидрогенланганда альдегид:

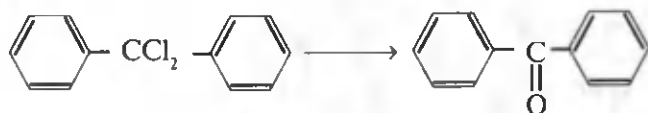


ароматик иккиламчи спиртлардан кетон ҳосил бўлади.

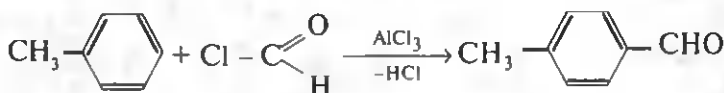
**3.** *Дигалогенли ҳосилалардан.* Гем—дигалогенли ҳосилалар, масалан, бензилиден хлориддан — бензальдегид:



дихлордифенилметандан — дифенилкетон ҳосил бўлади:



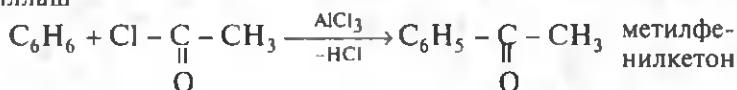
**4.** *Ароматик ядрога бевосита альдегид ёки кетон группа кири-тиш.* Аренларга углерод (II) оксид билан водород хлорид аралаш-маси босим остида таъсир эттирилса ароматик альдегид ҳосил бўлади (Гаттерман—Кох реакцияси):



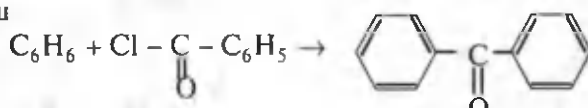
*n*- толуил альдегид

Ушбу реакция фақат ароматик альдегидларга хос бўлиб, *формиллаш* деб аталади. Реакциянинг Фридель — Крафтс бўйича ациллаш усули арен кетонлар ҳосил қилади:

а) ацетиллаш



б) бензоиллаш

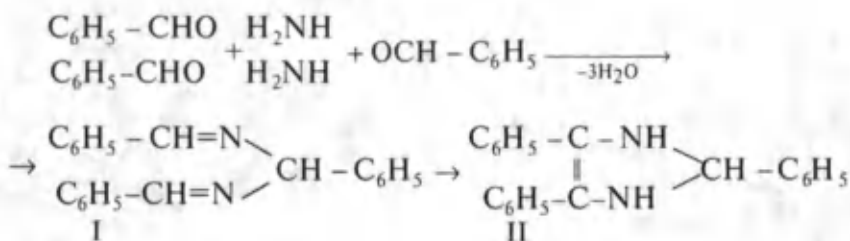


дифенилкетон

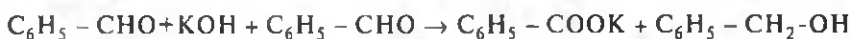
Ароматик альдегид ва кетонларнинг деярли барча хоссалари алифатик турдошлариники сингари. Бироқ бензальдегид альдол конденсатланишга киришмайди. Арен альдегидларнинг ўзига хос реакциялари ҳам бор:

1. Ароматик альдегидлар қисқа вақт ичида турган жойида ўз-ўзидан кислоталарга қадар оксидланади. Альдегидларнинг оксидланиши нур ва катализаторлар таъсирида тезлашади. Ароматик альдегидга озгина ингибитор (фенол ёки аминлар) қўшиб қўйилса, масалан, 0,001% гидрохинон, у оксидланмайди. Бу оксидланиш занжирли реакция эканлигини кўрсатади.

2. Ароматик альдегидлар алифатиклардан фарқ қилиб, аммиак билан 3:2 моль нисбатда реакцияга киришади, бунда *гидроамидлар* ҳосил бўлади. Масалан, бензальдегид аммиак таъсирида гидробензамид (I) ҳосил қилади. У кислота иштирокида қиздирилса *амарин* (II) га айланади:



### 3. Каннищаро реакцияси:

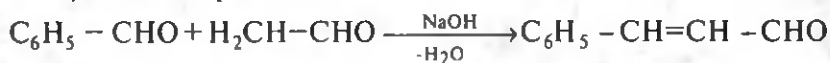


Алифатик альдегидларнинг кўпчилиги бундай шароитда полимерланиб қатронга айланади, аммо  $\alpha$ - ҳолатда водороди бўлмаган алифатик альдегидлар Каннищаро реакциясига осон киришгани каби, аренальдегидлар бунда ҳам оксидланади, ҳам қайта-рилади.

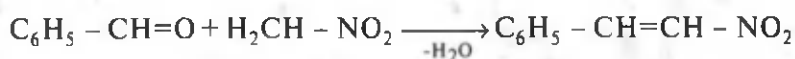
4. Аренальдегидлар алкилальдегидларга қараганда полимерланиш реакциясига қийин киришади.

5. Конденсатланиш реакцияси. Аренальдегидлар алифатик қатор альдегидлар, кетонлар, эфирлар ва кислоталар ангидридлари билан осон конденсатланади.

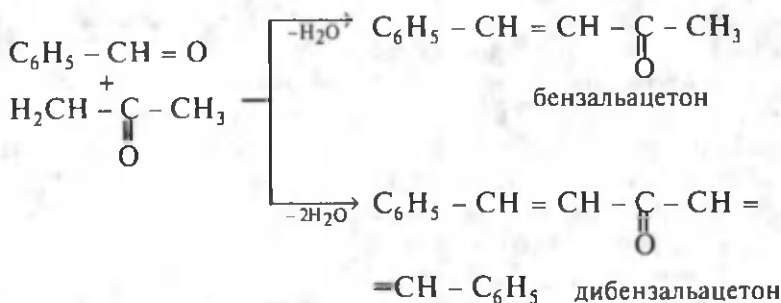
а) Кляйзен реакцияси:



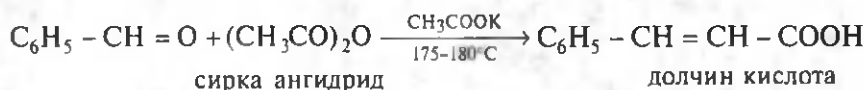
долчин альдегид



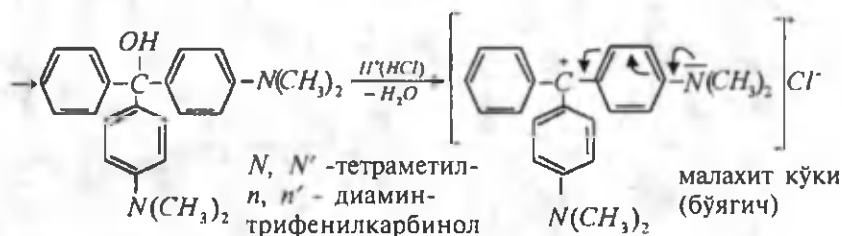
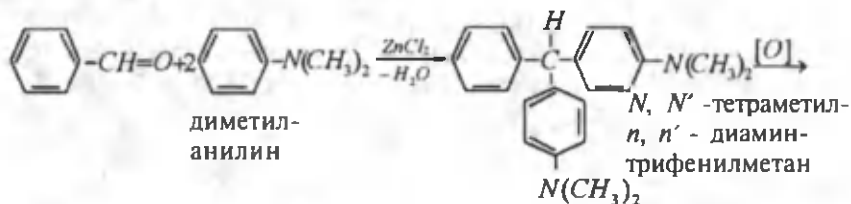
$\omega$ - нитростирол



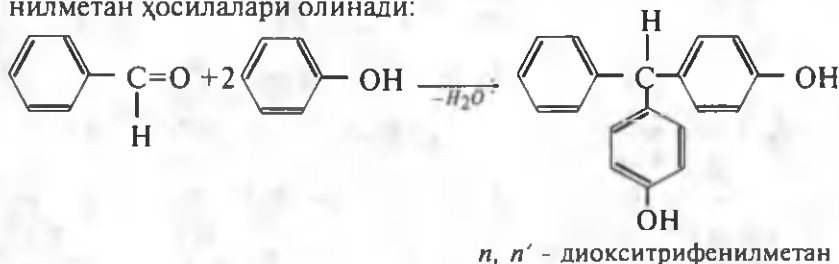
б) Перкин реакцияси:



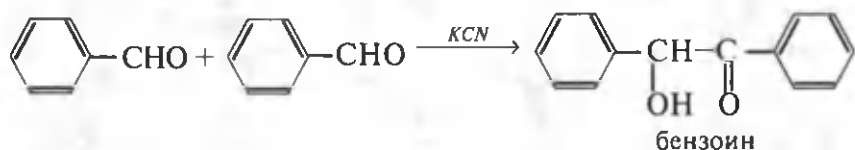
6. Ароматик альдегидлар I тур ўринбосарли арен ҳосилалар: фенол, ароматик амин ва шунга ўхшашлар билан конденсатланиб, бўягичлар синтезида катта аҳамиятга эга ҳосилалар беради. Масалан, трифенилметан қатори бўягичларидан, малахит кўки шу усулда олинади:



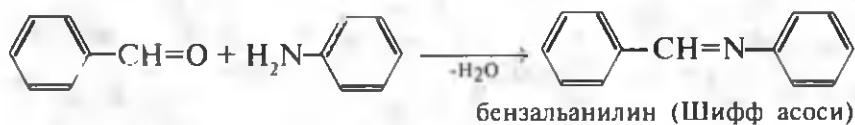
Бензальдегид билан фенол конденсатланишидан ҳам трифенилметан ҳосилалари олинади:



7. Бензоин конденсатланиш. Цианид кислота тузлари таъсирида аренальдегидлар ўзига хос конденсатланади:

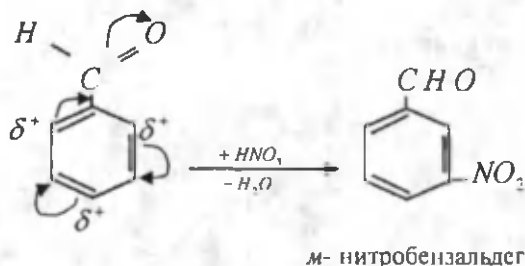


8. Аренальдегидлар бирламчи аренаминлар билан азометинлар ёки Шифф асоси ҳосил қилади:



9. Электрофиль алмашиниш реакциялари. Альдегид ва кетон группалари электрофиль (II тур) ўринбосар бўлгани учун бензол ядросидаги орто- ва пара- ҳолатда электрон зичликни

камайтиради. Альдегид (кетон) группаси таъсирида янги ўрин-босар *мета*- ҳолатга йўналади. Масалан, бензальдегид нитроланганда, асосан, *мета*- нитробензальдегид ҳосил бўлади:

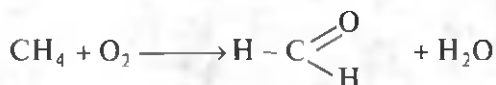


10. Бензальдегидга хлор таъсир эттирилса бензой кислота хлор ангидриди ҳосил бўлади:



#### 4- §. Мухим вакиллари

**Чумоли альдегид** (формальдегид, метаналь),  $\text{HCHO}$   $-21^\circ\text{C}$  да қайнайди, ўзига хос ўткир ҳидли, сувда яхши эрийди, захарли, рангсиз газ. Сувдаги 40% ли эритмаси, одатда, *формалин деб* аталади. Саноатда формальдегид асосан икки хил усулда — метан ва унинг гомологлари чала оксидлаш ҳамда метанолни ҳаво кислороди билан катализаторлар иштирокида оксидлаш ёки дегидрогенлаш орқали олинади:



Молекуласида алкил радикалнинг йўқлиги туфайли формальдегид альдегидлар гомологик қаторининг бошқа вакилларидан ўзига хос хусусиятлари билан фарқ қилади.

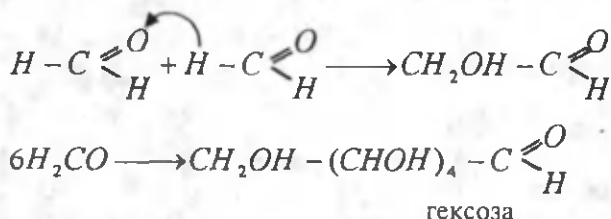
Ишқорий муҳитда оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришади (Канниццаро реакцияси):





Формальдегидни (формалинни) аммиак билан оҳишта қиздирилганда гексаметилентетрамин (уротропин) ҳосил бўлади. Уротропиннинг кўп миқдори фенолформальдегид қатрон, портловчи модда — гексоген олишда ва тиббий дори сифатида ишлатилади. Уротропин ёнади, шу сабабли уни пресслаб „қаттиқ спирт“ деб аталадиган тутунсиз ёнилғи тайёрланади.

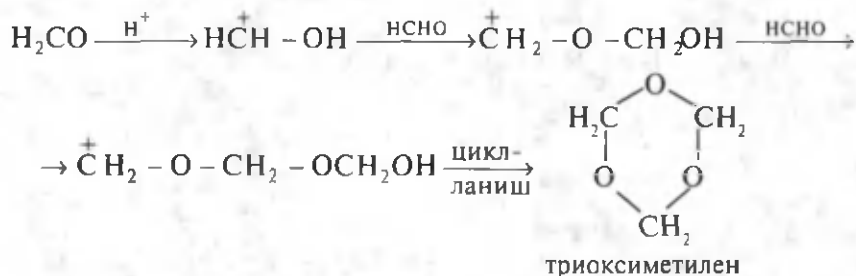
Формальдегид ишқорий муҳитда масалан, оҳак сув  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  иштирокида альдолъ конденсатланиш орқали гидроксильдегидларга; реакция пировардида шакарсимон карбон сувларга айланади (1861, Бутлеров):



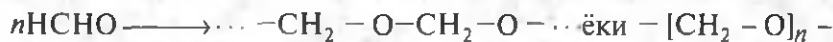
Формальдегиднинг сирка альдегид билан конденсатланишидан тўрт атомли спирт—пентаэритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  ҳосил бўлади.

Пентаэритрит полимерлар ва ниҳоятда кучли портловчи модда—тетранитропентаэритрит (ТЭН)  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$  олишда ишлатилади.

Формальдегид полимерланиб чизикли ва циклик полимерлар ҳосил қилиш хусусиятига эга:



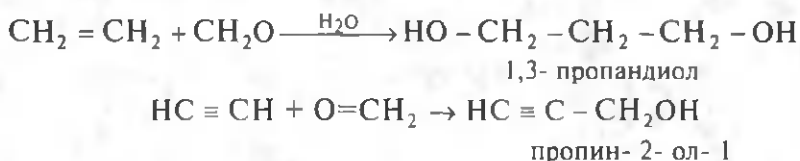
Триоксиметилен альдегид хоссаларни намоён қилмайди, аммо деполимерланиб, формальдегид ҳосил қила олади. Куруқ газсимон формальдегид катализаторлар (масалан, темир карбонил) иштирокида юқори молекуляр полиформальдегидга айланади:



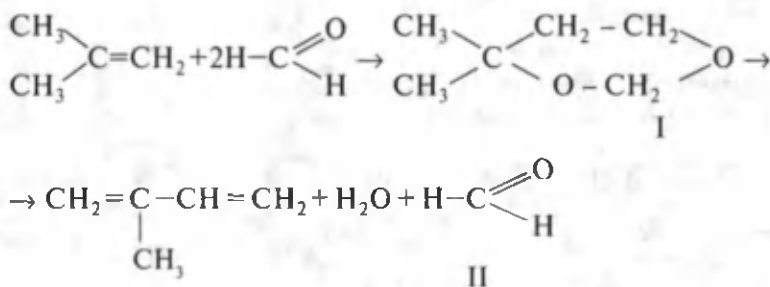
Полиформальдегид  $185^\circ\text{C}$  да суюқланадиган, ғоятда пишиқ қаттиқ модда, одатдаги температурада эритувчиларда эримайди. У синтетик тола ва турли буюмлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

Формальдегид фенол, карбамид ва ш.ў. билан конденсатланишга киришади. Формальдегиднинг фенол билан конденсатланишидан фенолформальдегид, карбамид билан конденсатланишидан карбамид қатронлар ҳосил бўлади. Улар саноатда катта аҳамиятга эга. Улардан кўп миқдорда *резит*, *бакелит*, *токеголит*, *галалит* ва ҳ.к. ишлаб чиқарилади.

Формальдегид тўйинмаган бирикмалар билан ҳам конденсатланади. Масалан, этилен билан икки атомли спирт, ацетилен билан пропаргил спирт ҳосил қилади:



Сульфокислота иштирокида формальдегиднинг изобутилен билан конденсатланишидан дастлаб 4,4- диметил-1,3 — диоксан (I) ҳосил бўлади. У катализаторлар (масалан,  $\text{SiO}_2 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) иштирокида 200—240°C гача қиздирилганда парчаланиб изопропен (II)га айланади:



Формальдегид глицерин синтези, нитро ва аминспиртлар олиш ва ш.ў. соҳаларда ишлатилади. Формальдегид оқсилни ивтиш хусусиятига ҳам эга. Унинг тиббиётда ишлатилиши шу хоссасига асосланган. Тиббиётда дезинфекциялаш, анатомик препаратларни консервлаш, кўнчиликда чармларни оҳорлашда, қишлоқ хўжалигида дон экинларини қоракуядан асрашда ишлатилади.

**Сирка альдегид** (ацетальдегид, этаналь)  $\text{CH}_3-\text{CHO}$  20,8°Cда қайнайди, ўзига хос ўткир ҳидли, сувда ва кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийдиган рангсиз суюқлик. Саноатда ацетальдегид ацетиленни гидратлаш (Кучеров реакцияси), этил спиртни дегидрогенлаш ва алканларни ҳаво кислороди билан

оксидлаш усуллари билан олинади. Улар билан юқорида, тегишли бобларда батафсил танишиб ўтилган.

Ацетальдегидни этилендан ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади:



Лабораторияда ацетальдегид спиртни кислотали муҳитда калий бихромат билан оксидлаб олинади:



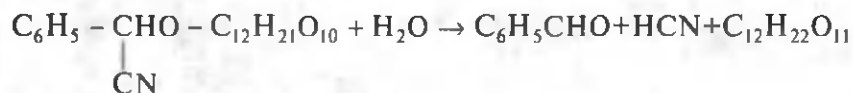
Ацетальдегиддан саноатда сирка кислота, сирка ангидрид, этил спирт, этилсирка эфир, альдоль, бутил спирт, ацеталлар, альдегидаммиак, пентаэритрит ва бошқа бир қатор моддалар олинади. Сирка альдегид формальдегид каби феноллар, аминлар ва ш.ў. билан конденсатланиш реакциясига киришади. Бунда ҳосил бўладиган поликонденсатлар турли хил пластмассалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

**Ацетон** (диметилкетон, пропанон)  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,  $56,5^\circ\text{C}$  да қайнайди, сувда ва кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийди, ўзига хос ҳидли, рангсиз, учувчан суюқлик.

Саноатда ацетон асосан изопропил спиртни оксидлаб ёки дегидрогенлаб олинади. Ацетоннинг ўзи энг яхши эритувчилардан бири. Шунинг учун лок-бўёқ, ацетат ипак, киноплёнкалар, тутунсиз ўқ-дори, синтетик толалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ацетон кўпчилик бирикмалар, масалан, хлороформ, йодоформ, бромформ, сульфональ, синтетик каучук (полиизопрен), канифоль елим, органик шиша ва шунга ўхшашлар олишда муҳим хом ашё.

**Бензальдегид**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  рангсиз суюқлик,  $179^\circ\text{C}$  да қайнайди, аччиқ бодом ҳидли. Табиатда гилос, ўрик, шафтоли данагида, айниқса, аччиқ бодом мағзида амигдалин глюкозиди ҳолида учрайди. Амигдалин глюкозиди энзим таъсирида гидролизланиб бензальдегид, цианид кислота ва генцибиоза ҳосил бўлади:



Саноатда бензальдегид толуолни бевосита оксидлаш, бензальдихлоридни гидролизлаш усули билан олинади. Бензальдегид трифенилметан қатори бўягичларини (масалан, яшил малахит) синтез қилишда кенг ишлатилади. Тиббиёт, парфюмерия ва қандолат саноатида ҳам бензальдегид керакли микдорда ишлатилади. Бензальдегид турган жойида кислород таъсиридан оксидланиб, бензой кислотага айланади. Шунинг учун бензальдегидни идиш бўғизигача қуйиб сақланади.

**Ацетофенон** (метилфенилкетон),  $\text{CH}_3\text{—CO—C}_6\text{H}_5$  кристалл модда,  $20^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $202^\circ\text{C}$  да қайнайди. Сувда эримайди. Саноатда сирка ва бензой кислота буғлари аралашмасини  $400\text{—}500^\circ\text{C}$  да катализаторлар (торий оксиди, магний оксиди) устидан ўтказиб олинади:



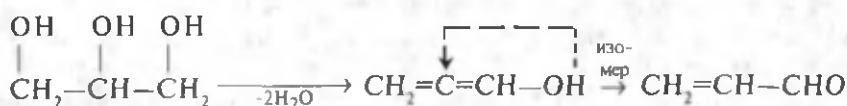
Тошкўмир қатрони таркибида ҳам учрайди. Хушбўй ҳидга эга, асосан парфюмерия саноатида ишлатилади.

**Бензофенон** (дифенилкетон),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$   $27$  ва  $49^\circ\text{C}$  да суюқланадиган икки хил модификацияда мавжуд, хушбўй, атир-упа, совун ишлаб чиқаришда ишлатилади.

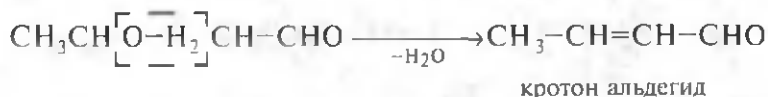
## 5- §. Тўйинмаган альдегид ва кетонлар

Молекуласида қўш  $\text{C}=\text{C}$  ва карбонил  $\text{C}=\text{O}$  боғ тутган бирик-малар тўйинмаган альдегид ва кетонлардир.

Этилен қатордаги альдегидларнинг биринчи вакили *акролеин* (пропеналь)  $\text{CH}_2=\text{CH—CHO}$  глицеринни сув тортиб олувчи сульфокислота (ёки калийгидросульфат) иштирокида ҳай-далганда ҳосил бўлади:

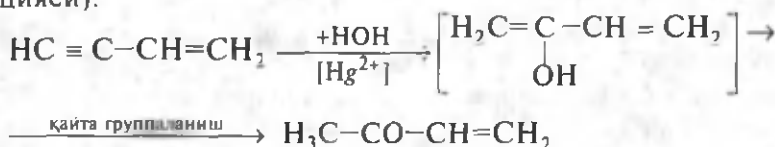


Акролеин гомологлари одатда тўйинган альдегидларни куюқ ишқор иштирокида конденсатланиш реакциясига учра-тиб олинади:

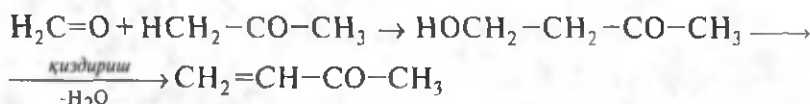


Тўйинмаган кетонларнинг энг оддийси — метилвинилке-

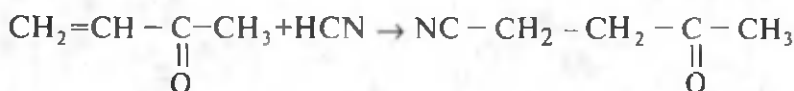
тон,  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$  (бутен-3-он-2),  $81^\circ\text{C}$  да қайнайди, ўткир ҳидли суюқлик. Асосан икки усулда олинади: 1. Винил ацетиленни катализаторлар иштирокида гидратлаш (Кучеров реакцияси):



2. Формальдегид билан ацетоннинг конденсатланишидан ҳосил бўладиган кетонспиртни дегидратлаб:

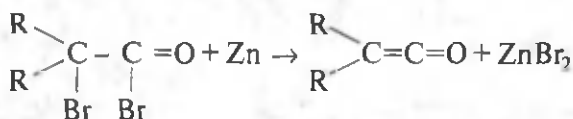


Метилвинилкетонда кетон ҳамда алкенларга хос кимёвий хоссалар бор. Акролеиндан фарқ қилган ҳолда, водород цианид карбонил гурпуга эмас, балки қўшбоғга бирикади:

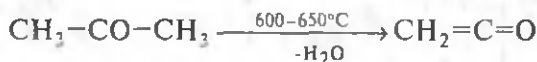


Метилвинилкетон осон полимерланади. Метилвинилкетондан олинган пластмасса рангсиз, тиниқ шишасимон массадан иборат.

**Кетенлар.** Молекуласида  $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$  гурпуга тутган бирикмалар кетенлардир. Кетенлар тўйинмаган кетонлар эмас. Улар ўзига хос хоссали алоҳида синф вакиллари. Галоген алмашинган кислота-ларнинг галоген ангидридларидан:



ацетон ва сирка кислота ангидридини пиролизга учратиб:



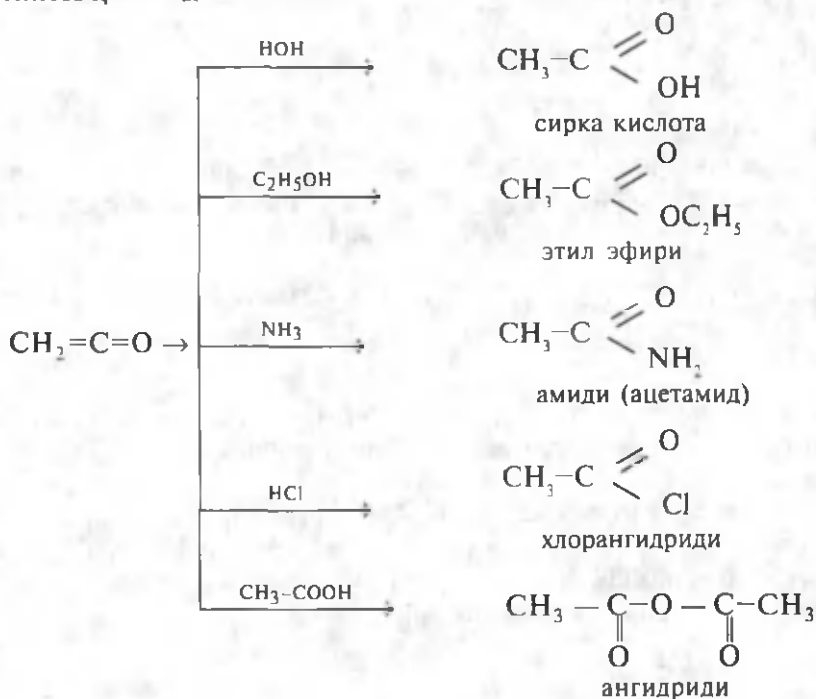
саноатда сирка кислотанинг ўзидан триэтилфосфат  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  иштирокида пиролизлаб олинади:



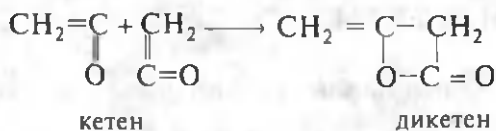
Тескари йўналишидаги реакцияни чеклаш учун реакция маҳсулотлари тезда совитилади. Унинг ўзи ва гомологлари:

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  метилкетен:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  диметилкетен  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  диэтилкетен.

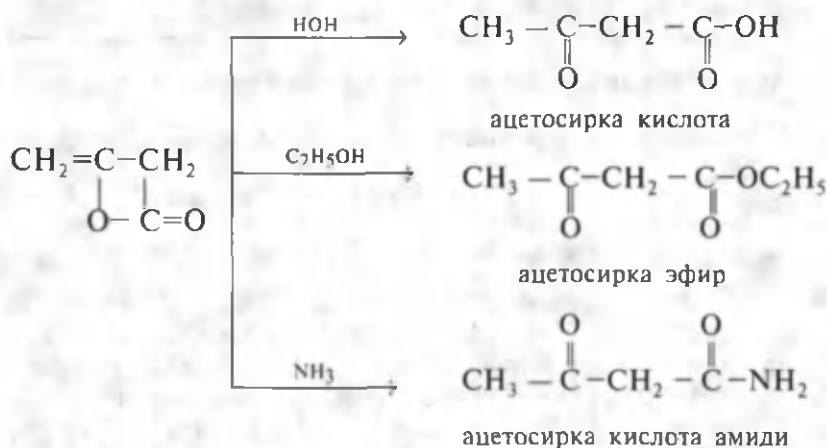
Ўткир ҳидли, заҳарли газ, молекуласида қўзғалувчан водород атоми бўлмаган органик эритувчиларда яхши эрийди. Кетен, карбонил бирикмаларнинг хоссаларини намоён қилмайди. Аммо, этилен боғ ҳисобига бирикиш реакциясига тез киришади. Шу сабабли кетендан саноатда сирка кислота ва унинг ҳосилалари синтез қилинади. Масалан:



Кетен осон полимерланади, аниқроғи аввал димер, сўнгра полимер ҳосил қилади. Димери *дикетен* деб аталади. У циклик β-лактон:



Дикетен сув, этил спирт ва аминлар билан жуда тез реакцияга киришади:



### Савол ва топшириқлар

1. Тузилиши жиҳатидан альдегид ва кетонлар нимаси билан фарқланади?
2. Оксосинтез деб қандай реакцияларга айтилади?
3. Формалин қандай модда ва у нималар учун ишлатилади?
4. Альдегид ва кетонларда бирикиш реакциялари қайси ҳолада асосида содир бўлади?
5. Ацеталь ва яримацеталлар деб қандай моддаларга айтилади? Мисоллар келтиринг.
6. Альдоль ва кратон конденсатланиш реакцияларига мисоллар келтиринг. Улар қайси ҳолатларда содир бўлади?
7. Чумоли альдегид бошқа альдегидлардан қайси хоссаси билан фарқланади?
8. Каннищаро реакциясининг моҳияти нимадан иборат?
9. Кетонлар альдегидлардан қайси кимёвий хоссалари билан фарқланади?
10. Соф ва аралаш ароматик кетонлар қандай тузилишга эга?
11. Кетонлар қандай модда ва улардан нималар синтез қилинади?

## IX.1. ТҮЙИНГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

## 1- §. Тузилиши, синфланиши, изомерияси, номенклатураси

ОН  
|  
— C = O

Молекуласида карбоксил — C = O группа сақловчи бирикмалар *карбон кислоталар* дейилади. „Кислота“ сўзи лотинча *acetum* — сирка ва *acidus* — нордон сўзларидан ҳосил бўлган. Карбоксил группа кислоталарнинг асослилигини аниқлайди, шунинг учун карбон кислоталар молекуласидаги карбоксил группаларнинг сонига қараб *бир асосли* монокарбор қуйидаги (I; II; III; IV) формулалар, *икки асосли* (дикарбон) (V), уч *асосли* (трикарбон) (VI) ва кўп асосли (поликарбон) бўлади.

Карбон кислоталар карбоксил группа боғланган радикал табиатига қараб тўйинган ва тўйинмаган, шунингдек очиқ занжирли, ёпиқ занжирли алициклик ва ароматик бўлади.

I.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$     II.  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$     III.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$   
пропан кислота                      акрил кислота                      бензой кислота  
(тўйинган бир асосли)                      (тўйинмаган бир асосли)                      (ароматик бир асосли)

IV.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$     V.  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$     VI.  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$   
циклогексан-                      1,2,3-                      пентантрикарбон кислота  
карбон кислота                      пентантрикарбон кислота  
(алициклик бир асосли)                      (тўйинган уч асосли)

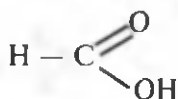
малон кислота  
(тўйинган икки асосли)

Тўйинган бир асосли карбон кислоталарнинг умумий формуласи қуйидагича  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ . Худди шунга ўхшаш, ароматик бир асосли карбон кислоталарнинг умумий формуласи  $\text{Ar}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ .

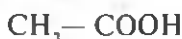
Тўйинган бир асосли карбон кислоталарнинг гомологик қатори қуйидаги умумий формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  га эга.



Гомологик қатори



чумоли кислота



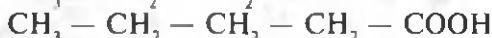
сирка кислота



пропион кислота



мой кислота

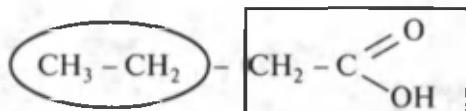


валериан кислота

Тўйинган бир асосли карбон кислоталарни номлашда кўпинча тарихан мавжуд номенклатурадан фойдаланилади. Маълумки, бундай номлар кислота дастлаб қандай хом ашёдан олинганлигини кўрсатади.

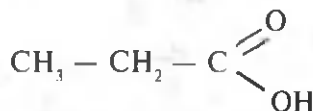
**Рационал** номлаш сирка кислотага нисбатан тузилади, яъни радикаллар номига „сирка кислота“ сўзи қўшиб ўқилади.

Масалан:



этилсирка кислота

**Расмий** номенклатурага биноан, асосий углеводород занжиридаги карбоксил группа углероди ҳар доим биринчи бўлади, шунда тегишли углеводород номига „кислота“ сўзини қўшиб қўйлади:



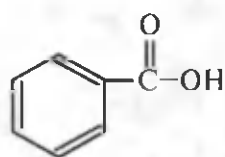
пропан кислота

Карбон кислоталарнинг тўртинчи вакилидан бошлаб изомерия ҳодисаси мавжуд. Изомерлар углерод занжирларининг тузилиши бўйича ҳосил бўлади. Масалан: бутан кислота изомерлари.

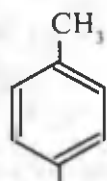
	Тарихий ном	Рационал	Расмий
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{array}$ <p>кислота                      кислота</p> <p>CH<sub>3</sub></p> <p> </p> $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{array}$	мой кислота	этилсирка	бутан
	изомой кислота	диметил-сирка кислота	2-метил-пропан кислота

Ароматик карбон кислоталар карбоксил группанинг жойланишига қараб икки турда бўлади:

1. Соф ароматик кислоталар — карбоксил группаси бензол ядросида жойлашган:

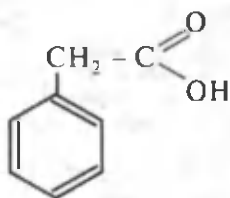


бензой кислота

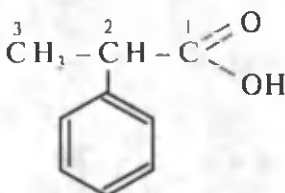


*m*-толуил кислота

II. Алкил ароматик кислоталар — карбоксил группаси ён занжирда жойлашган.



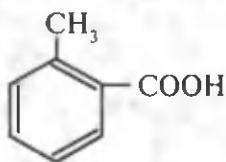
фенилсирка кислота  
(рационал)



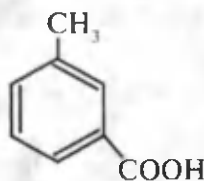
2-фенилпропан кислота  
(расмий)

Ароматик тўйинган бир асосли кислоталарда изомерлар икки йўл билан ҳосил бўлади:

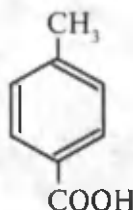
1. Карбоксил группанинг ядрога жойланиши бўйича:



*o*-толуил



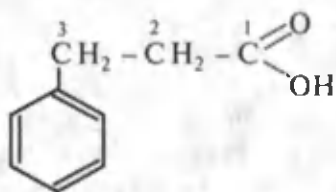
*m*-толуил



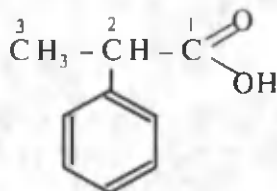
*p*-толуил кислоталар

Буларнинг номи ароматик углеводород номидан ҳосил бўлади.

2. Карбоксил группаси ён занжирда жойланиши бўйича:



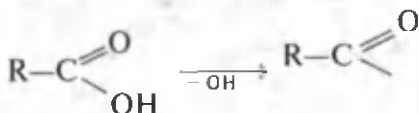
3-фенилпропан кислота



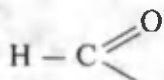
2-фенилпропан кислота

Буларнинг номи тегишли очиқ занжирли кислоталар номидан ҳосил бўлади.

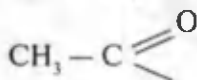
Карбоксил группадан гидроксил айрилганда ҳосил бўладиган радикаллар *ациллар* дейилади:



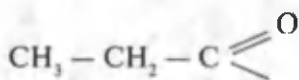
Улар тарихий ва расмий номланишда қуйидагича номланади:



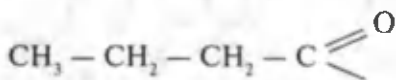
формил, метаноил



ацетил, этаноил



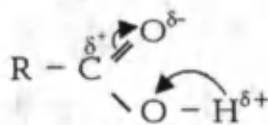
пропионил, пропаноил



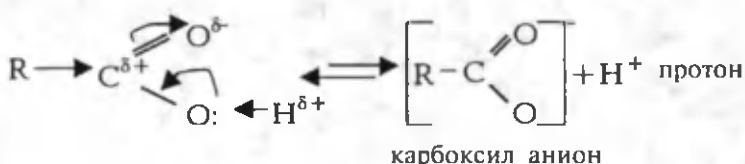
бутирил, бутаноил

**Карбоксил группанинг табиати.** Тўйинган карбон кислоталарнинг радикалларидаги углерод атоми  $sp^3$ -гибридланиш ҳолатида бўлади. Карбоксил группа қўшбоғ билан боғланган, углерод эса  $sp^2$ -гибридланишга эга. Карбоксил группادا альдегидларга қараганда иккинчи кислород атомининг мавжудлиги кислоталардаги  $>C=O$  карбонил группа хоссаларини ўзгартиради. Унда электрон зичлик бирмунча ортиқ.

Карбон кислоталардаги —ОН группاداги водород-кислород боғ қутбланган. Бундай қутбланиш оқибатида электронлар жуфти кислородга батамом ўтади. Натижада углерод нисбатан мусбат зарядга эга бўлиб қолади:



Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири карбоксил группа мисолида ёрқин намоён бўлади. Ундаги карбонил группа мустақил карбонилларга мос хоссага эга эмас, чунки кислород гидроксил группадаги кислороднинг электронларини ҳам ўзига тортиб туради. Натижада гидроксил группадаги водород билан кислород орасидаги боғланиш заифлашади ва водород атоми протон ҳолида осон ажралади — диссоциланади:

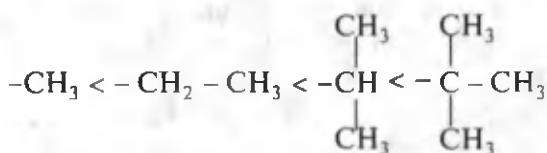


Диссоциланиш даражаси карбоксил группа билан боғланган радикалга ҳам боғлиқ. Радикал катгалашган сари карбон кислота-ларнинг диссоциланиш константаси камаяди. Карбоксил группа билан боғланган радикалнинг табиатига қараб *кислотали хоссаси* ўзгаради.

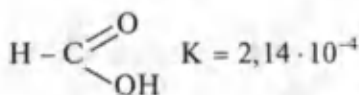
Кислота радикалида электронакцептор группа — *-I эффект* мавжуд бўлса кислотали хосса ортади.



Агарда электродонорли группа — *+I эффект* мавжуд бўлса кислоталилик камаяди.



Аслида карбон кислоталар кучсиз кислоталардир. Улар ичида энг кучлиги чумоли кислота.

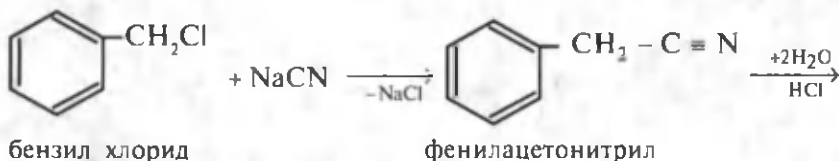
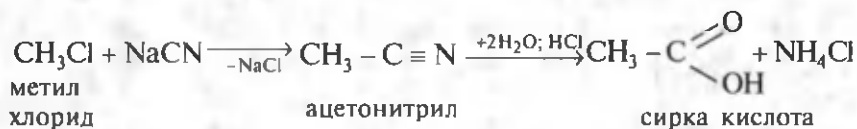




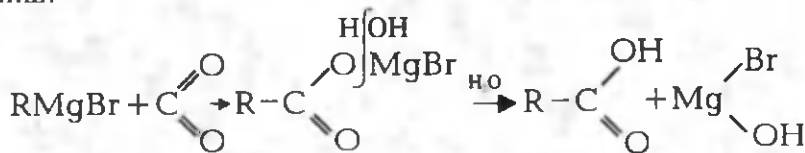
## 2- §. Олиниш усуллари, физик ва кимёвий хоссалари

1) *Органик бирикмаларни оксидлаш*: очиқ занжирли ароматик углеводородлар, спиртлар, альдегид ва кетонларнинг оксидланиши натижасида карбон кислоталар ҳосил бўлиши аввалги бўлимларда кўрсатилган. Бу усуллар катта аҳамиятга эга, улар техника ва лабораторияларда кенг қўлланилади.

2) *Галогенли бирикмалардан нитриллар орқали олиш*:

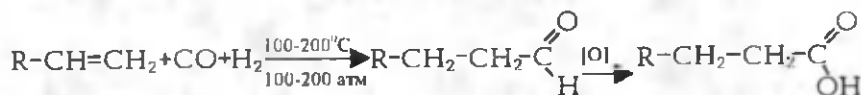


3) *Карбоксиллаш билан магнийорганик бирикмалар орқали олиш*:

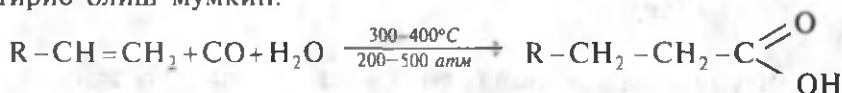


4) *Оксосинтез (карбониллаш)*.

а) аввал альдегид ҳосил қилиб уни оксидлаш:



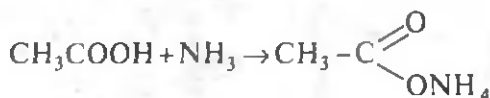
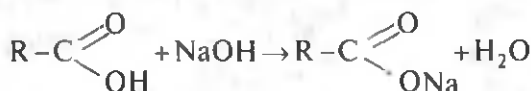
б) этилен углеводородларига Ni, тетракарбинол ёки фосфат кислота катализаторлари иштирокида сув буғи таъсир эттириб олиш мумкин:



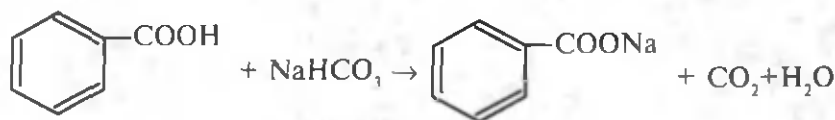
**Физик хоссалари.** Дастлабки уч вакили ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик. Сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Кейинги  $C_4-C_9$ -гача бўлган вакиллари ёқимсиз ҳидли, мойсимон суюқлик, сувда ёмон эрийди. Катта молекулали карбон кислоталар — қаттиқ, сувда деярли эрмайди. Тўйинган бир асосли кислоталарнинг ҳаммаси органик эритувчиларда яхши эрийди (масалан, спиртда, эфирда).

**Кимёвий хоссалари.**

1) *туз ҳосил бўлиши:* карбон кислоталар ишқорий металллар, ишқорлар, металл оксидлари, карбонатлари билан туз ҳосил қилади:



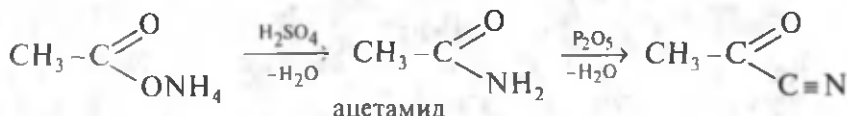
сирка кислотанинг аммонийли тузи



натрий бензоат

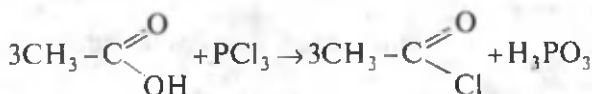
Бир асосли тўйинган карбон кислоталар кучсиз кислоталар бўлганлиги учун ишқорий металл тузлари осон гидролизланади;

2) *карбон кислоталарнинг аммонийли тузлари қиздирилганда* кислота амидлари, нитриллар ҳосил бўлади:

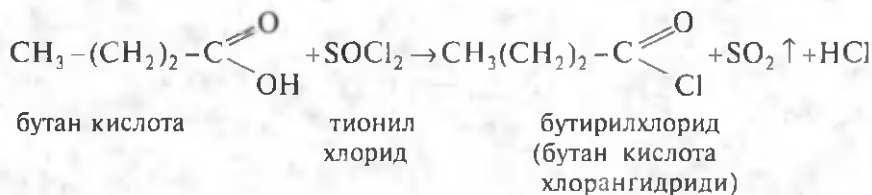


ацетамид

3) *кислота галогенангидридларининг ҳосил бўлиши:*

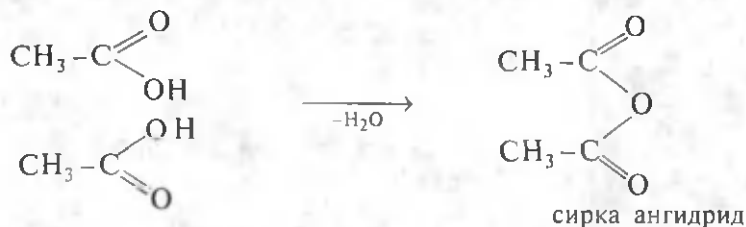


ацетилхлорид (сирка кислота хлорангидриди)



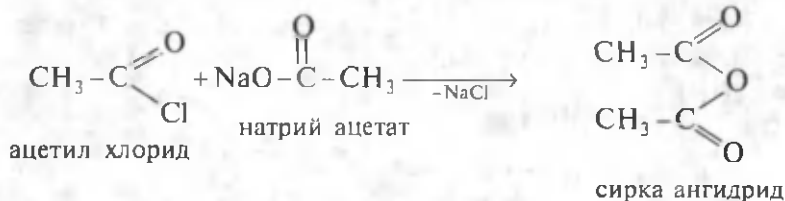
Галоген ангидридлар — суюқлик, баъзилари қаттиқ, ўткир ҳидли. Ҳавода тутайди;

4) *кислота ангидридларининг ҳосил бўлиши*. Кислоталар дегидратланганда ангидридлар ҳосил бўлади:



Бу усулни ҳамма кислоталарга қўллаб бўлмайди.

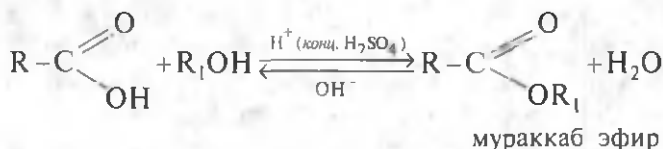
Карбон кислотанинг қуруқ тузи ва галогенангидриди аралашмаси қиздирилганда ҳам кислота ангидриди ҳосил бўлади:



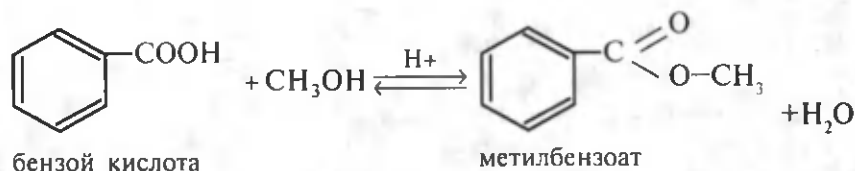
Ангидридлар реакцияларга ниҳоятда мойил бирикмалар бўлиб, турли хил моддаларни ациллаш учун кўп ишлатилади;

5) *этерификация* — мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши.

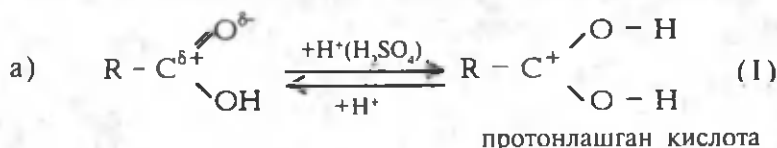
Карбон кислота спирт билан сув тортиб олувчи модда —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ёки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  иштирокида қиздирилса, мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Бу реакция *этерификация реакцияси* дейилади.



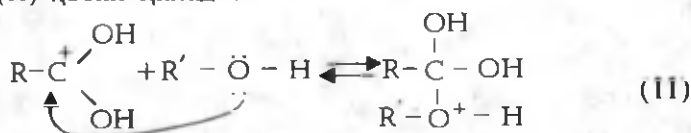
Бу реакцияда сувнинг водороди спирт молекуласидан,  $\text{OH}$  эса кислотадан ажралиб чиқади. Реакция тезлиги спирт ва кислота молекуласининг тузилишига боғлиқ. Нормал тузилишдагилар изотузилишдагиларга қараганда реакцияга тез киришади.



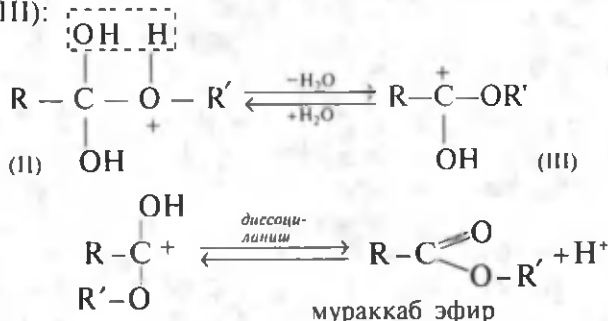
Этерификация реакциясининг механизми қуйидагича: кислота карбонил группасидаги кислород  $\text{H}^+$  протонини бириктириб олади ва қуйидаги оралиқ бирикма (I) ҳосил бўлади:



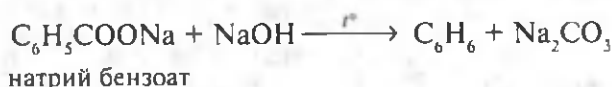
б) протонлашган бирикма спирт молекуласи билан оралиқ комплекс (II) ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган оралиқ комплекс — оксоний (II) тезда 1 молекула сув ажратиб, мураккаб эфирнинг янги карбокатионига парчаланadi (III):



б) *декарбоксиллаш*. Карбон кислота тузларини декарбоксиллаш натижасида алканлар ҳосил бўлиши аввалги бўлимларда кўрсатилган эди. Худди шунингдек, ароматик кислота тузлари ҳам декарбоксилланиб аренлар ҳосил бўлади:



Икки валентли металллар билан бир асосли кислота тузлари декарбоксилланса кетонлар ҳосил бўлади.



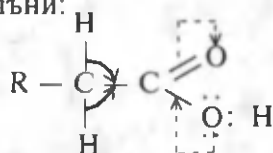
### 3- §. Карбон кислоталарнинг галогенли ҳосилалари

Карбон кислоталар ҳам оксобирикмалар каби радикалдаги водород атомларини бошқа атомлар ёки атомлар группасига, масалан: галогенларга алмаштира олади. Кислота радикалидаги бир ёки бир неча водород атомлари галогенларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар *кислоталарнинг галогенли ҳосилалари* дейилади.

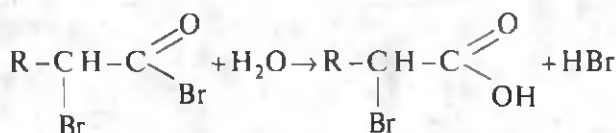
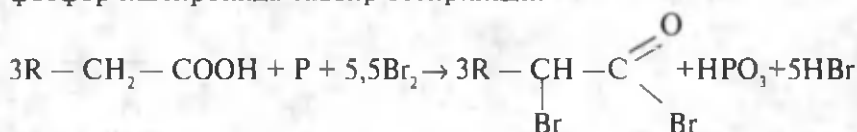
Карбоксил группа ва галогеннинг ўзаро бир-бирига нисбатан жойланишига қараб улар  $\alpha$ -,  $\beta$ -, ва  $\gamma$ -галоген кислоталарга бўлинади. Галоген атомининг сонига қараб эса бир, икки ва кўп галогенли кислоталарга бўлади.

Галогенли кислоталар формуласи	Тарихий номи	Расмий номи
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	хлорсирка кислота	2-хлорэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{}^3\text{CH}_3 - \text{}^2\text{CH} - \text{}^1\text{COOH} \\   \\ \text{Br} \end{array}$	$\alpha$ -бромпропион кислота	2-бромпропан кислота
$\begin{array}{c} \text{}^4\text{CH}_3 - \text{}^3\text{CH}_2 - \text{}^2\text{CH} - \text{}^1\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\alpha$ -хлормой кислота	2-хлорбутан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{}^\beta\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\beta$ -хлормой кислота	3-хлорбутан кислота
$\begin{array}{c} \text{}^\gamma\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\gamma$ -хлормой кислота	4-хлорбутан кислота
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	дихлорсирка кислота	2,2-дихлорэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\   \\ \text{F} \end{array}$	трифторсирка кислота	2,2,2,-трифторэтан кислота

**Олиниш усуллари.** 1) *бевосита галогенлаш* нисбатан қийин, чунки гидроксил группадан электронларнинг силжиши карбонил углеродини электронга бўлган тўйиниши бир қадар бетарафланади, яъни:

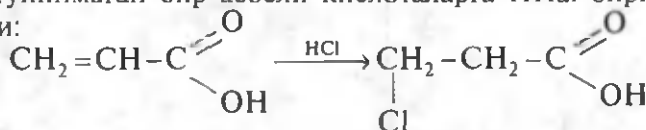


$\alpha$ -галоген кислоталарни олишда кислоталарга хлор ёки бром фосфор иштирокида таъсир эттирилади:



2)  $\beta$  ва  $\gamma$  - галоген кислоталар олиниши:

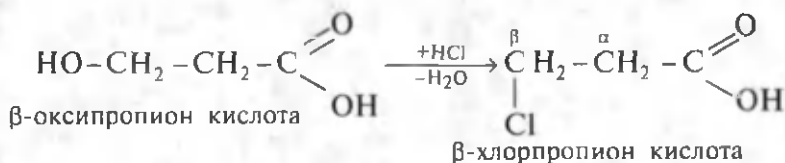
а) тўйинмаган бир асосли кислоталарга  $HNaI$  бириктириб олинади:



акрил кислота

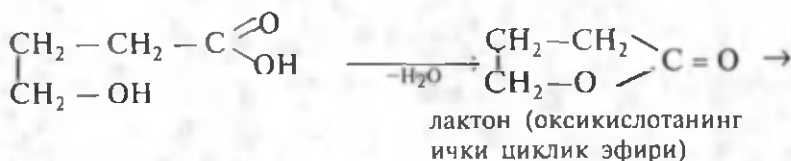
$\beta$ -хлорпропион кислота

3) оксикислота ва лактонларга  $HNaI$  таъсир эттириб олинади:

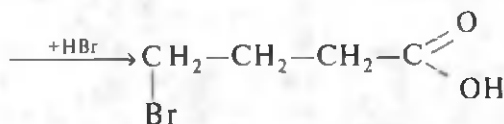


$\beta$ -оксипропион кислота

$\beta$ -хлорпропион кислота



лактон (оксикислотанинг ички циклик эфири)



$\gamma$ - броммой кислота

**Физик ва кимёвий хоссалари.** Галоген кислоталарнинг баъзи бири суяқ, баъзилари эса кристалл моддалардир. Терига тегса куйдиради, кўзнинг шиллиқ пардасини яллиғлантиради. Галоген кислоталарда реакцияга мойиллик икки гурппада мавжуд:

$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  ҳамда  $\text{Hal}$ . Шунинг учун реакциялар икки йўл билан бориши мумкин. Реакция карбоксил гурппа бўйича борса, у ҳолда галоген кислоталар карбон кислоталарнинг барча хоссаларини намоён қилади. Улар туз, галоген ангидрид, мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Реакция галоген ҳисобига борса, галоген кислоталар галоген алкилларнинг барча хоссаларини намоён қилади. Галоген  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  каби гурппаларга осон алмашинади.

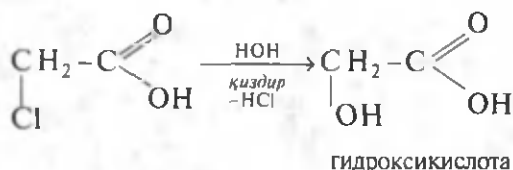
Галоген кислоталарда галоген галогенангидридларга қараганда анча мустақкам боғланган. Галоген кислоталар оддий карбон кислоталарга нисбатан кучли кислоталардир.

Уларнинг кучига галогеннинг тури ҳам қуйидаги тартибда таъсир кўрсатади:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .

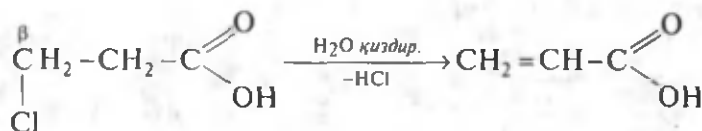
Кислоталилик кучи галогеннинг сонига ҳамда ҳолатига ҳам боғлиқ.  $\alpha$ -ҳолатдаги галоген кислоталар ( $\beta$ - ва  $\gamma$ -га нисбатан) кучли ҳисобланади.

Галоген сони ортиши билан кислоталилик ҳам ортади.

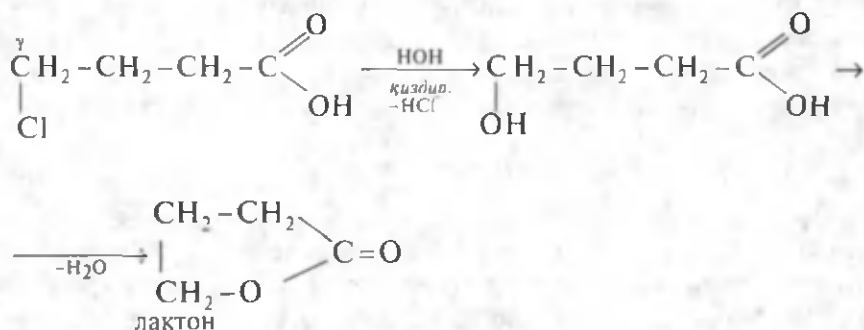
Галоген кислоталарнинг кимёвий хусусиятлари галоген атомларининг ҳолатига боғлиқ.  $\alpha$ -галоген кислоталарни сув билан озгина қиздирилганда галоген атомлари  $\text{OH}$  гурппасига алмашинади, натижада гидроксикислота ҳосил бўлади:



**$\beta$ -кислоталар:** сув билан қиздирилганда  $\text{HNaI}$  ажралиб чиқади ва тўйинмаган кислота ҳосил бўлади. Галогенводороднинг ажралиши Зайцев қоидаси асосида боради:



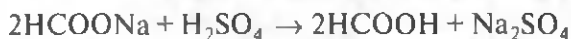
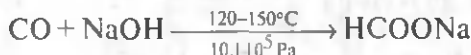
**$\gamma$ -кислоталар:** сув билан қиздирилганда лактонлар ҳосил бўлади.



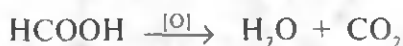
#### 4- §. Карбон кислоталарнинг айрим вакиллари

1. **Чумоли кислота** —  $\text{HCOOH}$  рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик. Қайнаш температураси  $100,5^\circ\text{C}$ . Сув билан яхши аралашади. У биринчи марта қизил чумолидан ажратиб олинган, қичитқи ўт, арча таркибида ҳам бўлади.

Саноатда чумоли кислота унинг натрийли тузидан олинади. Тузи эса углерод (II) оксидни  $\text{NaOH}$  эритмасидан ўтказиб олинади:

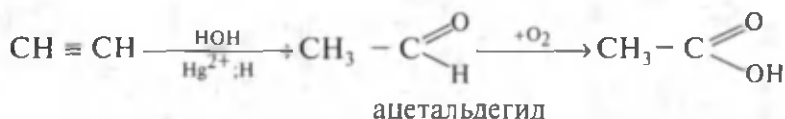


Чумоли кислота карбон кислоталарга хос ҳамма реакцияларга киришади. Чумоли кислотанинг бошқа карбон кислоталардан фарқи шундаки у осон оксидланади, натижада сув ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади:

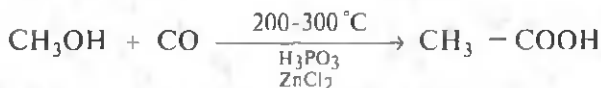


Чумоли кислота тўқимачилик, кўнчилик тиббиёт ва озиқ-овқат саноатида ёғларни гидрогенлашда ҳамда никелли катализаторлар олишда ишлатилади.

2. **Сирка кислота** —  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик. Қайнаш температураси  $118,5^\circ\text{C}$ . Сув билан яхши аралашади,  $+16,5^\circ\text{C}$  дан паст температурада музга ўхшаш кристаллга айланади. Сирка кислота бир қанча усуллар билан олинади. Саноатда сирка кислота қуйидаги усул билан олинади:



Ацетальдегид ноёб модда, шунинг учун сирка кислота метанол ва углерод (II) оксиддан ҳам олинади:

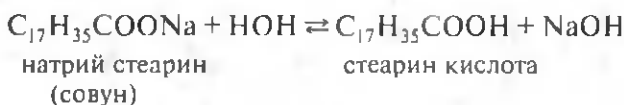


Сирка кислота озиқ-овқат саноатида гўшт ва балиқ маҳсулотларини консервланиш, кимё саноатида мураккаб эфир, ацетат тола, хушбўй моддалар олишда ишлатилади.

3. **Пальмитин** —  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  ва **стеарин** —  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  **кислоталар**.

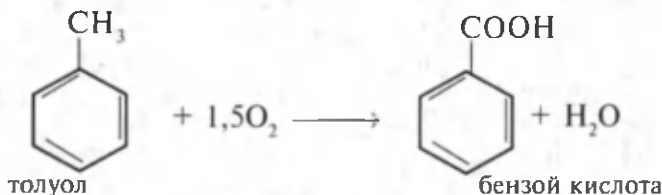
Булар юқори молекуляр кислоталардир. Улар табиатда кенг тарқалган. Улар ҳайвон ёғларида глицерин эфери ҳолида учрайди. Пальмитин ва стеарин кислоталар аралашмаси ёғларни гидролиз қилиб олинади. Улар ҳидсиз қаттиқ моддалар. Сувда ёмон эрийди. Углерод атомларининг сони  $\text{C}_{10}$  дан  $\text{C}_{20}$  гача бўлган кислоталар парафинларни ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Бу жараённи  $100-120^\circ\text{C}$  да катализаторлар иштирокида олиб борилади.

Юқори молекулали ёғ кислоталарнинг тузлари **совунлар** дейилади. Ёғ кислоталарнинг натрийли тузи — **қаттиқ совун**, калийли тузи эса — **суюқ совун** дейилади. Оддий совун асосан пальмитин, стеарин ва олеин кислоталарнинг натрийли тузлари аралашмасидир.

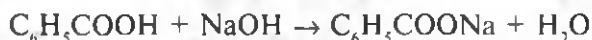


4. **Бензой кислота** —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  кристалл модда,  $122,4^\circ\text{C}$  да суюқланади. У ароматик кислоталарнинг энг оддий вакили. У антисептик хоссага эга, шунинг учун ундан озиқ-овқат саноатида ва тиббиётда фойдаланилади. Бензой кислота ҳар хил бўягичлар ва турли органик моддалар тайёрлашда ишлатилади.

Саноатда бензой кислота толуолдан олинади:



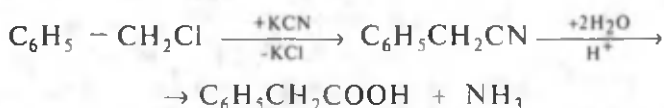
Бензой кислота хоссалари жиҳатдан ациклик кислоталарга ўхшайди:



Бензой кислота ва унинг натрийли тузи озиқ-овқат маҳсулотларини консервацияда кенг миқёсда ишлатилади. Уларнинг сақлаш муддатини оширади.

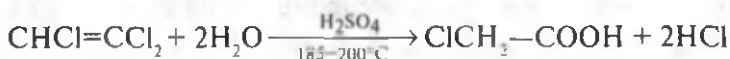
5. **Бензоил пероксид** —  $(C_6H_5CO)_2O_2$ . У рангсиз кристалл модда. 106—108°C да суюқланади. Бензоил пероксид саноатда винил мономерларни полимерлашда инициатор сифатида ишлатилади. Озиқ-овқат саноатида ёғ ва мойларни, унларни оқартирувчи реагент сифатида ишлатилади.

6. **Фенилсирка кислота** —  $C_6H_5 - CH_2 - COOH$ . Кристалл модда, 76°C да суюқланади, 265°C да қайнайди. Уни қуйидаги усул билан олинади:



Фенилсирка кислота ва унинг эфирлари парфюмерия саноатида ишлатилади.

7. **Хлорсирка кислота** —  $ClCH_2 - COOH$  уч хил аллотропик шакл ўзгаришда намоён бўлади:  $\alpha$  ( $t_c = 61,3^\circ C$ ),  $\beta$  ( $t_c = 56,2^\circ C$ ),  $\gamma$  ( $t_c = 52,5^\circ C$ ). Қайнаш температураси 189°C. У трихлорэтиленни 96% ли  $H_2SO_4$  билан гидролизлаб олинади:



Хлорсирка кислота карбоксиметилцеллюлоза, гербицидлар, бўёқлар (индиго) ва доривор моддалар синтезида ишлатилади.

## 5- §. Липидлар

Липидлар номи грекча „липос“ сўзидан олинган. „Липос“ — ёғ демакдир. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималаридан ажратиб олинган бирикмалар *липидлар* дейилади.

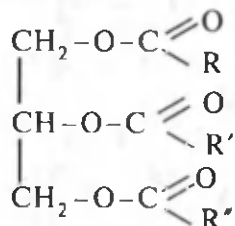
Липидлар сувда эримайди, органик эритувчилар: диэтилэфир, бензин, бензол, хлороформларда яхши эрийди. Улар табиатда кенг тарқалган. Липидлар тирик организмда қатор муҳим функцияларни бажаради. Тирик организмда мембраналарни ташкил этувчи компонент бўлиб хизмат қилади. Липидлар икки гуруҳга бўлинади:

- 1) оддий липидлар — мой ва ёғлар;
- 2) мураккаб липидлар (фосфолипидлар, глюколипидлар ва ш.ў.).

## Оддий липидлар ёки ёғ ва мойлар

Глицерин ва юқори молекулали ёғ кислоталаридан ҳосил бўлган мураккаб эфирлар — *триглицеридлар*, аралашмаси *ёғ* ва *мойлар* дейилади.

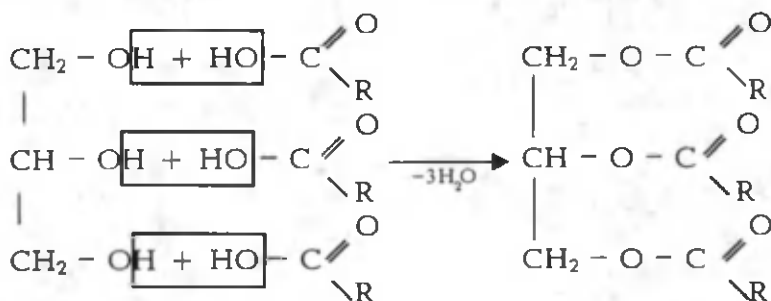
Улар умумий ҳолда қуйидагича ифодаланади:



Бу ерда: R, R', R'' бир асосли, катта молекулали карбон кислоталарнинг радикаллари дир. Масалан, R — пальмитин, стеарин ва олеин, линол ва линолеин кислоталарнинг қолдиғи бўлиши мумкин.

Кўпинча, бу радикаллар ёғларда тўйинган, мойларда эса тўйинмаган бўлади.

Ёғларнинг тузилишини 1811 йилда француз олими Шеврель аниқлаган. 1854 йилда Бертло глицерин билан юқори молекулали кислоталардан ёғларни синтез қилган:



Ҳозирги вақтда табиий ёғлар таркибидан 100 дан ортиқ тўйинган ва тўйинмаган кислоталар ажратиб олинмоқда. Барча ёғлар таркибида глицерин борлиги аниқланган.

Ёғ ва мой таркибига кирувчи кислоталар.

1) тўйинган (ёғ) кислоталар:

Миристин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Пальмитин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

Стеарин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Арахин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

2) тўйинмаган (мой) кислоталар.

Пальмитолеин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Олеин кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .

Линол кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Линолен кислота —  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Арахидон кислота —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

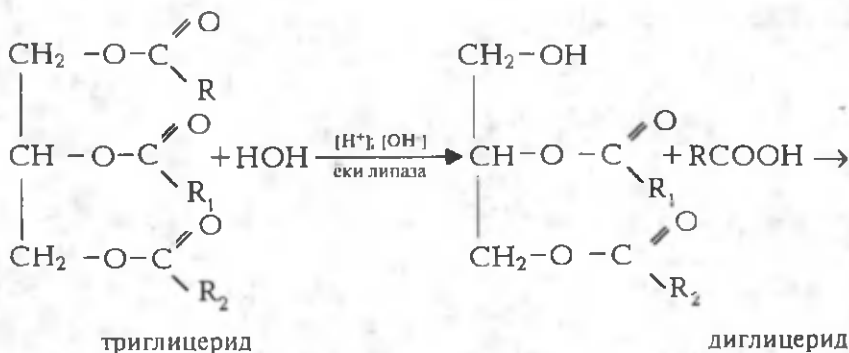
Ҳайвон ёғлари қаттиқ бўлади. Улар таркибида асосан стеарин ва пальмитин кислота қолдиқлари бўлади.

Ўсимлик мойлари суюқ бўлади. Мойли ўсимликларга қуйидагилар кирази: пахта, кунгабоқар, зайтун, зиғир, бодом, ўрик, кокос ва ш.ў.

**Физик хоссалари.** Ёғлар сувда эримайди. Аммо органик эритувчиларда эрийди. Ёғлар қаттиқ, мойлар қовушқоқ суюқлик консистенциясига эга.

**Кимёвий хоссалари.** Глицеридлар мураккаб эфирларга хос барча реакцияларга киришади. Лекин ўзига хос реакциялар ҳам мавжуд:

а) **триглицеридлар гидролизи (совунланиш).** Турли усуллар билан амалга оширилади. Реакция  $220-260^\circ\text{C}$  да олиб борилса гидролиз тезлашади.





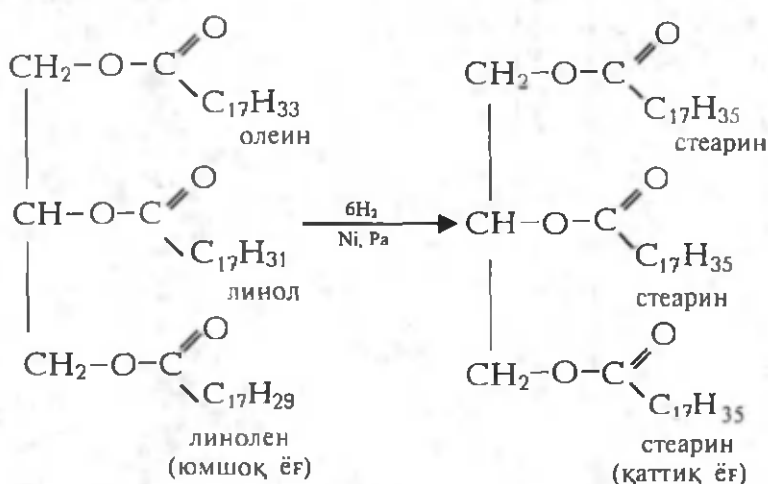
Бу реакция ёғ кислоталар олишда кенг қўлланилади.

Таркибида ёғ бўлган озиқ маҳсулотларининг гидролитик парчаланиши уларнинг бузилишига ва сифати ёмонланишига олиб келади. Айниқса, сақланаётган маҳсулотларнинг намлиги ортиши билан бу жараён тезлашади. Техникада ёғ ва мойларни каталитик гидролиз қилишда *липазадан* фойдаланилади.

Баъзи бир тўйинмаган радикали мойлар оксидланганда шаффоф парда ҳосил қилади. Бундай мойларга *қурийдиган мойлар* дейилади. Уларга зиғир мойи мисол бўлади. Уни қўрғошин оксиди билан қўшиб қиздирилса алиф ҳосил бўлади. Алиф мойли бўёғлар тайёрлашда ишлатилади.

*Мойларни гидрогенлаш.* Мойлар таркибидаги тўйинмаган кислота қолдиқларига водород бирикиши натижасида тўйинган кислота қолдиқлари ҳосил бўлиши *мойларни гидрогенлаш* дейилади.

Ўсимлик мойларига водород бириктирилса мойлар қаттиқ ҳолатга ўтади — мой бўлади.



Ёғларни катализаторлар иштирокида гидрогенлашни 1909 йилда рус олими С.А. Фокин топган ва уни саноатга татбиқ этган.

Балиқ мойини гидрогенлаб *саломас* деб аталувчи ёғ олинади. Бу ёғ техник мақсадларида ишлатилади. Саломасдан сурков мойлари ва совун тайёрланади.

Гидрогенлаш билан олинган қаттиқ ёғлар совун олишда, маргарин ишлаб чиқаришда ишлатилади. Маргариннинг таъми ва хоссасини яхшилаш мақсадида унга сут, А витамини, тухум ва диацетил қўшилади. Булар маргаринга хушбўй ҳид, ранг ва тўйимлилик беради.

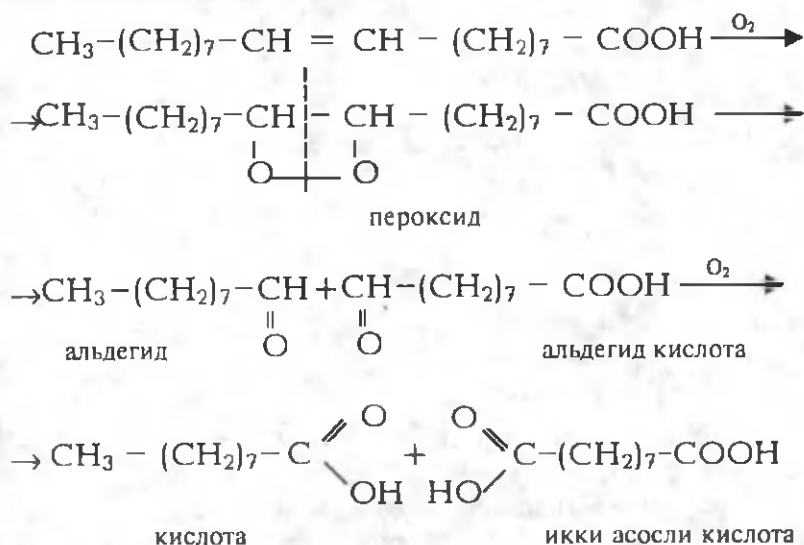
Ёғ ва мойларни тахирланиши. Ёғ ва мойлар ёруғлик, ҳаво кислоталари ҳамда нам ҳаво таъсирида ёқимсиз ҳид ва таъмга эга бўлиб қолади. Мойларнинг оксидланиш ва гидролизланиш жараёни — тахирланиш дейилади. Тахирланиш икки турга бўлинади:

1. Гидролитик.
2. Оксидланиш.

**1. Гидролитик тахирланиш.** Мойларга микроорганизмлар таъсир этиши натижасида гидролитик ўзгаришлар вужудга келади ва эркин катта молекулали кислоталар ҳосил бўлади. Агар мой кислота ҳосил бўлса, у ҳолда липидлар қўланса ҳид ва тахир мазага эга бўлиб қолади. Шунинг учун мой ва ёғларни салқин жойда, ёпиқ идишда сақлаш керак.

## 2. Оксидланиш натижасида тахирланиш.

Ёғ ва мойларнинг оксидланиши натижасида альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади. Мой таркибидаги тўйинмаган кислоталар қўшбоғ турган жойдан оксидланади. Оксидланиш жараёнида альдегид ва альдегид кислота, кислота ва икки асосли кислоталар аралашмаси ҳосил бўлади.



Ёғларнинг оксидланиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар бадбўй ҳидга эга. Ёруғлик, температура, намлик, ҳаво кислоталари оксидланиш жараёнини кучайтиради.

Ҳозирги вақтда ўсимлик мойларидан ишлаб чиқиладиган омехта ёғларга оксидланишни сусайтирувчи *антиоксидантлар* қўшилмоқда. Шунинг учун улар тахир бўлмайди.

### Мураккаб липидлар (липоидлар).

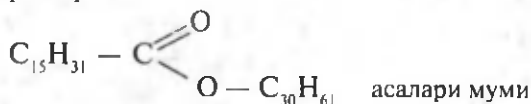
Липидлар ёгга ўхшаш моддалар, ўзининг эрувчанлиги ва тузилиши жиҳатдан оддий ёғларни эслатади, яъни мураккаб эфир тузилишида бўлади. Уларга фосфотидлар, стеаридлар ва шунга ўхшашлар киради.

**Фосфотидлар** — глицерин молекуласидаги иккита гидроксил группанинг водороди икки молекула юқори молекулали тўйинган карбон кислота, учинчи гидроксил группа водороди эса фосфат кислота қолдиғига алмашилишидан ҳосил бўлган.

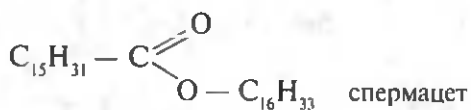
**Мумлар** — катта молекулали ёғ кислоталарнинг юқори молекуляр бир атомли спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирларидир. Келиб чиқишига қараб, мумлар ўсимлик, ҳайвон, асалари муми ва ҳоказо бўлади. Мумлар табиатда кенг тарқалган. Улар ўсимликларни юпқа қатлам билан қоплайди. Бу билан улар барг усти, полиз экинлари поясини қуришдан, сувда бўкишдан сақлайди.

Мум таркибига асосан катта молекулали ёғ кислоталардан пальмитин —  $C_{15}H_{31}COOH$  ва церотин —  $C_{25}H_{51}COOH$  кислоталар, юқори молекуляр спиртлардан цетил —  $C_{16}H_{33}OH$  ва мирицил —  $C_{30}H_{61}OH$  спиртлар киради.

Масалан: *асалари муми* пальмитин кислотанинг мирицил эфиридир:



Спермацет — пальмитин кислотанинг цетил эфиридир:



Саноат аҳамиятига эга бўлган мумлар: ўсимлик мумларидан бири *карнауб*, гуруч ва кунгабоқар мумидир.

Ҳайвон мумларидан: спермацет (1та кашалотдан 1т спермацет олинади). Ҳашарот мумларидан: асалари муми катта аҳамиятга эга. Улар фармацевтика, косметика, тиббиёт ва шунга ўхшашларда кенг қўлланилади.



### Савол ва топшириқлар

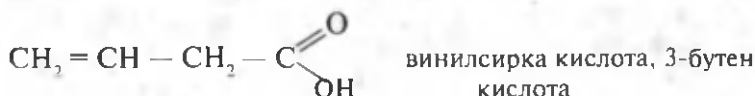
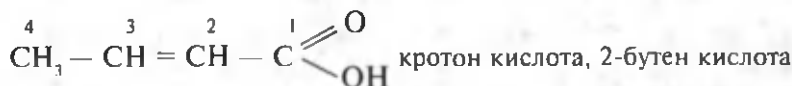
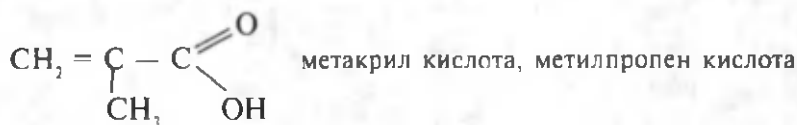
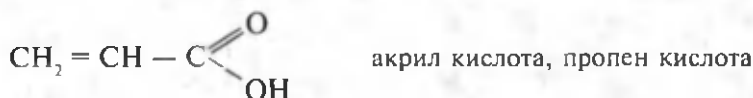
1. Карбон кислоталар деб қандай бирикмаларга айтилади?
2. Ёғ кислоталари деб қандай моддаларга айтилади?
3. Пальмитин ва стеарин кислоталар қаерларда учрайди?

4. Қандай бирикмаларга қаттиқ ва суюқ совун дейилади?
5. Бензой кислота ва унинг натрийли тузи озиқ-овқат саноатининг қайси соҳасида ва нима учун ишлатилади?
6. Бензоил пероксид озиқ-овқат саноатининг қайси соҳасида ишлатилади? У қандай хусусиятга эга?
7. Фенилсирка кислота қаерларда ишлатилади?
8. Нима сабабдан галогенли карбон кислоталар кучлироқ кислота ҳисобланади?
9. Ёғ ва мойлар нима учун тахирланади?
10. Қандай мумлар саноат аҳамиятига эга?

## IX.2. ТҲЙИНМАГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

### 1- §. Тузилиши, изомерияси, номланиши, олиниш усуллари

Таркибида битта қўшбоғ ҳамда карбоксил группа тутган бирикмалар *тўйинмаган бир асосли кислоталар* дейилади. Тўйинмаган этилен қаторидаги кислоталарнинг умумий формуласи  $C_nH_{2n-1}COOH$ , ацетилен қаторидаги кислоталарнинг умумий формуласи  $C_nH_{2n-3}COOH$  бўлади. Уларнинг асосий вакиллари:

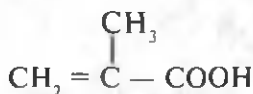


Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар кўпинча тривиал номенклатура бўйича номланади. Масалан, акрил кислота, метакрил кислота.

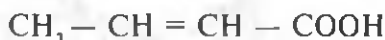
Изомерларнинг тузилиши углерод занжири ва занжирдаги кўшбоғнинг турган ўрнига боғлиқ. Масалан, винилсирка кислотада:



винилсирка кислота, 3-бутенкислота

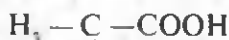


метакрил кислота, 2-метилпропен кислота



кротон кислота, 2-бутен кислота

Булардан ташқари *цис*-, *транс*- изомерлар ҳам мавжуд:



*транс*-кротон кислота

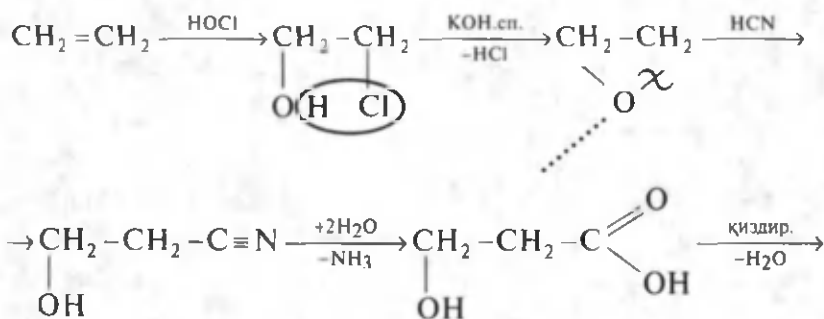


*цис*-изокротон кислота

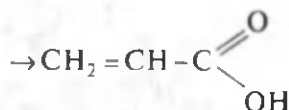
**Олиниш усуллари.** Тўйинмаган бир асосли кислоталарнинг олиниш усулларини икки гурпуга бўлиш мумкин.

1. Тўйинмаган углеводород таркибига карбоксил гурпуни киритиш:

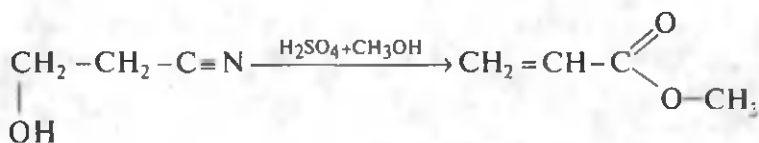
а) техникада, этилендан:



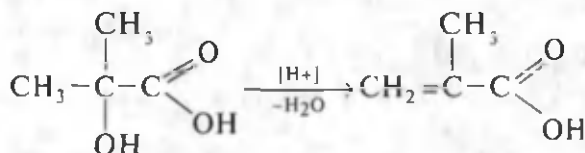
этиленгидроксинитрил



Агарда оралиқ маҳсулот этиленгидроксинитрил  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ва  $\text{CH}_3\text{OH}$  аралашмаси билан қиздирилса, акрил кислотанинг метил эфири — *метилакрилат* олинади.



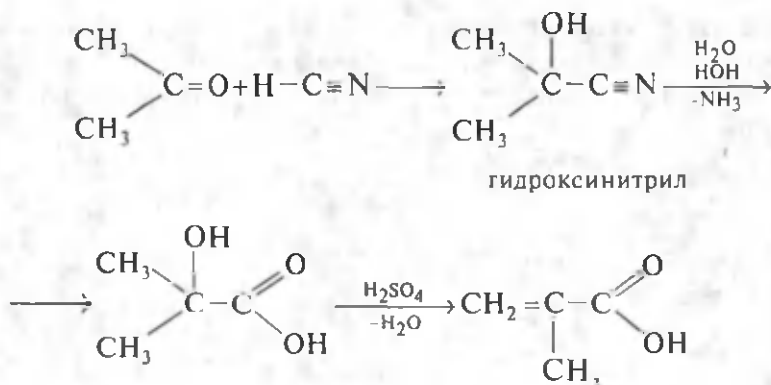
2. Карбоксил группа тутган моддаларда қўшбоғ ҳосил қилиш:



$\alpha$ -гидроксиизомой кислота

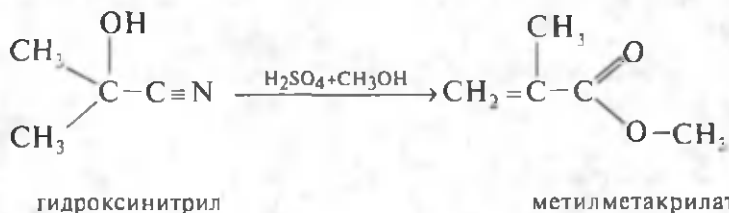
$\alpha$ -метилакрил кислота

б) ацетондан олиниши:



гидроксинитрил

Агарда оралиқ маҳсулот гидроксинитрил  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  аралашмаси билан қиздирилса — *метилметакрилат* ҳосил бўлади:



гидроксинитрил

метилметакрилат

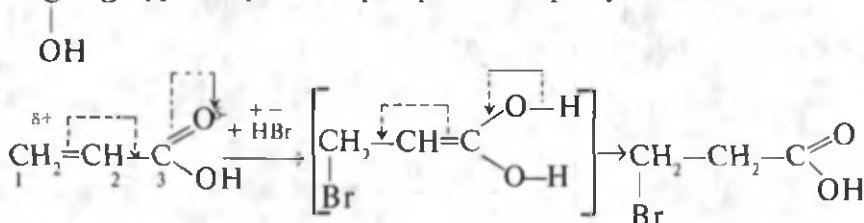
Акрил, метакрил кислота ва унинг эфирлари жуда осон полимерланади. Улардан саноатда органик шиша ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари

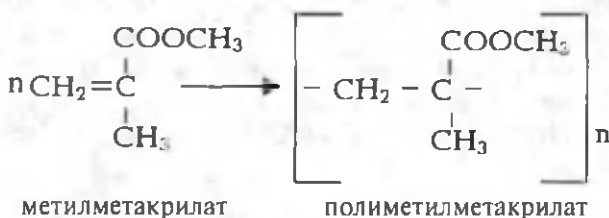
Тўйинмаган бир асосли кислоталар — суюқ, ўзига хос ўткир ҳидга эга. Қуйилари сувда осон эрийди, юқорилари эса ҳидсиз, сувда эримайди.

Тўйинмаган бир асосли кислоталар тўйинган кислоталарга нисбатан кучли кислотадир. Улар таркибида қўшбоғ ва карбоксил группа бўлганлиги учун кимёвий жиҳатдан икки хил хусусият намоён қилади:

1. Этилен углеводородларига хос барча реакциялар: масалан, сув,  $\text{HNaI}$  ва бошқалар қўшбоғ ҳисобига бирикади. Бунда реакция Марковников қондасига тескари амалга ошади, сабаби  $\text{C} = \text{C}$  боғ билан  $-\text{C} = \text{O}$  группаларнинг бир-бирига таъсири кучли.



Тўйинмаган кислоталар ва уларнинг эфирлари осон полимерланади. Метилметакрилат полимерланиши натижасида катта техник аҳамиятга эга бўлган „органик шиша“ ҳосил бўлади.



2.  $-\text{C} = \text{O}$  группа карбон кислоталарнинг барча хоссаларини қайтаради: тузлар, ангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ва ҳ.к. ҳосил қилади.

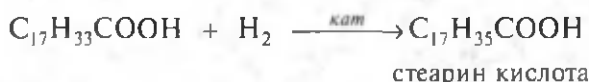
Акрил ва метакрил кислоталар билан юқорида танишиб чиқдик.

## 3- §. Айрим вакиллари, ишлатилиши

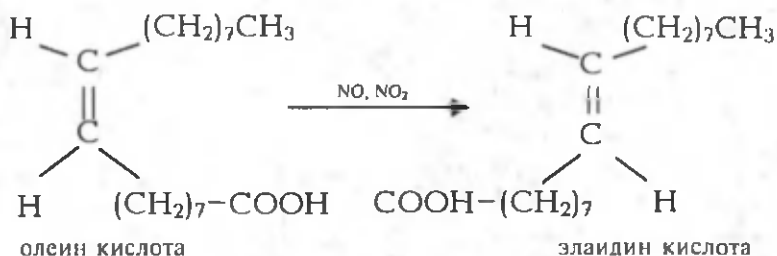
**Кротон кислота** (2-бутен кислота) —  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$  *цис-* ва *транс-* изомерларга эга. *Транс-*, *цис-* изомерга нисбатан

барқарор. *Транс* - изомер қаттиқ, 72°С да суюқланади, 189°да қайнайди. *Цис*- изомер суюқ.

**Олеин кислота** (*цис*-9-октадецен кислота)  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$  ҳидсиз мойсимон суюқлик. Мойлар таркибида глицерин эфирлари ҳолида учрайди. Бодом мойида бўлади. Олеин кислота гидрогенланганда стеарин кислотага айланади:

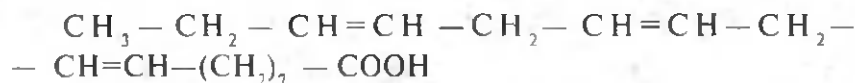


Бу жараён маргарин ишлаб чиқаринида муҳим аҳамиятга эга. Совун тайёрлашда ишлатилади. Олеин кислота мойларни гидролизлаб олинади. Олеин кислота *цис*- изомердир. Унга азот оксидлари таъсир эттириб, *транс*- изомер — **элаидин кислота** олинади.



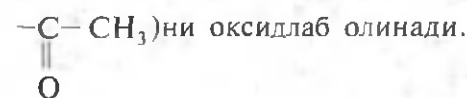
**Линол кислота** (*цис*- 9,12 - октадекадиен кислота) —  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ . Пахта, луб толали ўсимлик мойлари таркибида триглицеридлар ҳолида учрайди. Осон оксидланади, полимерланади. Ундан алиф тайёрланади ва лок-бўёқ саноатида ишлатилади.

**Линолен кислота** —  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$  (окта-9,12,15-декатриен кислота).



— суюқлик. Ўсимлик мойларида мураккаб эфир ҳолида бўлади. Таркибида линол ва линолен кислота бор мойлар муҳим техник хоссага эга. Улар ҳаво кислороди таъсирида осон полимерланади.

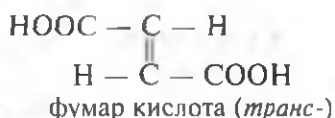
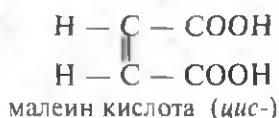
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$  **долчин кислота** (3-фенилпропен кислота) — рангсиз кристалл модда. 133—136°Сда суюқланади. Тропик ўсимликларнинг баргларида учрайди. Саноатда долчин кислота бензилиденацетон ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} -$



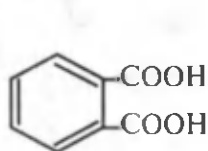




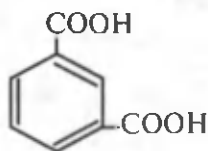
Шунингдек, *цис*- ва *транс*- изомерлар ҳам мавжуд:



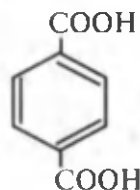
*Ароматик икки асосли кислоталарда* изомерлар икки карбоксил группанинг бензол ҳалқасида бир-бирига нисбатан жойлашиши бўйича ҳосил бўлади.



фтал кислота



изофтал кислота

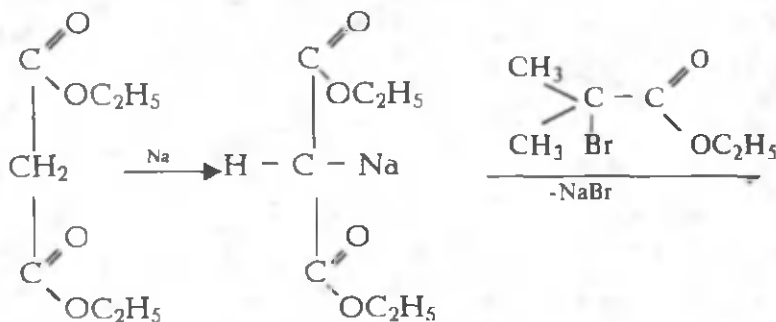


терефтал кислота

Икки асосли кислоталарни номлашда уларнинг тривиал номи кўп қўлланилади. Масалан: оксалат кислота, *малеин* кислота, *о*-, *м*-, *п*-фтал кислоталар.

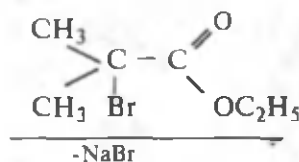
Расмий номенклатурада мос углеводород номига „дикислота“ сўзини қўшиш билан ҳосил қилинади.

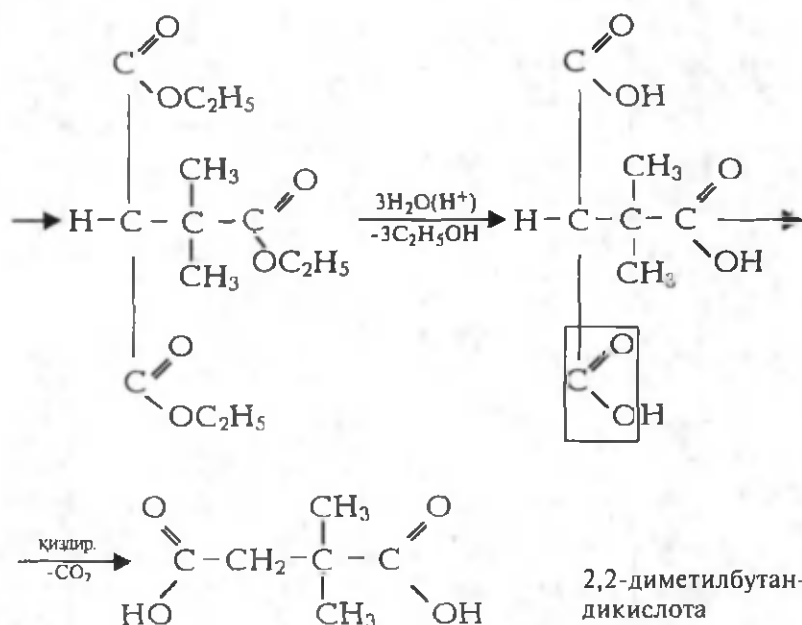
**Олиниш усуллари.** Икки асосли карбон кислоталар олиниш усулларига бир асосли кислоталарни олиниш усуллари-нинг барчаси хос, фарқи шундаки, икки асосли кислоталарда иккита карбоксил группа ҳосил қилиш керак. Ўзига хос усуллар ҳам маълум. Масалан, *малон эфир асосида синтез*. Аслида малон эфири ёрдамида бир, икки, уч асосли карбон кислота синтез қилиш мумкин, қуйида икки асосли карбон кислоталар синтез қилиш, мисоли келтирилган:



малон эфири

натрий малон  
эфири

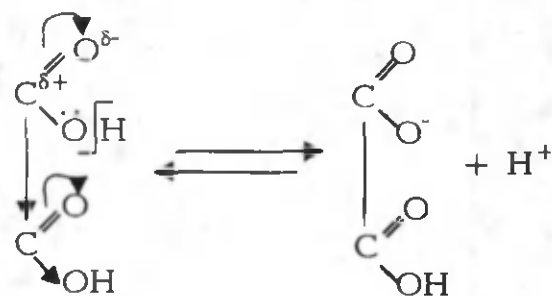




## 2- §. Хоссалари, айрим вакиллари

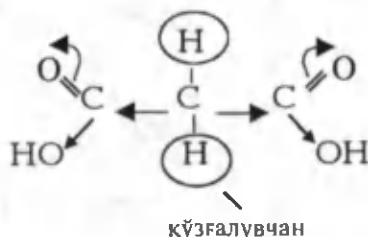
Икки асосли кислоталар рангсиз кристалл модда. Углероди тоқ сонли кислоталар сувда яхши эрийди. Жупт сонлилари эса тоқ сонига нисбатан ёмон эрийди.

Икки асосли карбон кислоталарнинг кимёвий хоссалари бир асослиларига ўхшаш, аммо бу кислоталар икки қатор ҳосилаларни пайдо қилади: нордон ва ўрта тузлар, тўлиқ ва чала мураккаб эфирлар ва ҳоказо. Дикарбон кислоталар бир асосли тўйинган карбон кислоталарга қараганда кучли кислота ҳисобланади. Бу ҳол иккинчи карбоксил гурпуидаги кислород атомида индуктив эффект кучлилиги билан тушунтирилади.



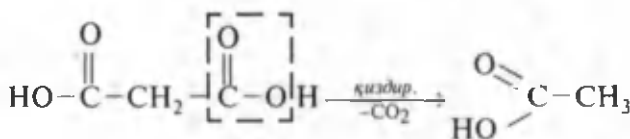
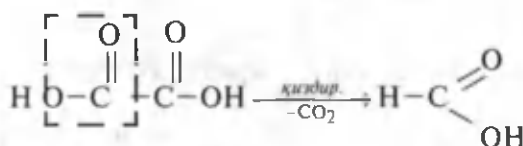
Иккала карбоксил группа орасидаги углерод занжирлари қанча қисқа бўлса, кислота шунча кучли бўлади.

Карбоксил группага нисбатан  $\alpha$ -ҳолатдаги углерод атоми-нинг водороди қўзғалувчан ва турли хил атом ёки атомлар группаси билан алмашинади:

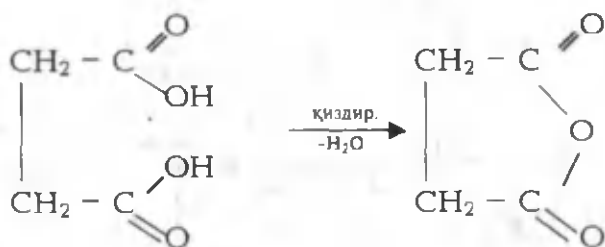


$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  - икки асосли кислоталарнинг ўзига хос хусусиятлари.

1.  $\alpha$  ва  $\beta$ -икки асосли кислоталар ўзининг суюқланиш температурасидан юқорида қиздирилса декарбоксилланади:

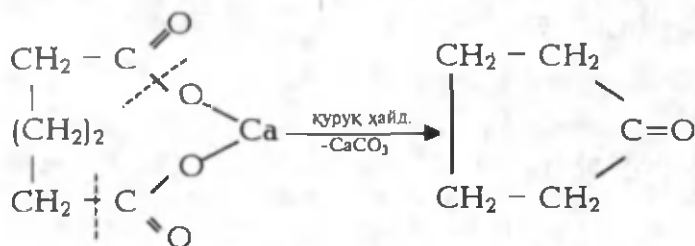


2. Каҳрабо ва глутар кислоталар қиздирилганда  $\text{H}_2\text{O}$  ажралиб циклик ангидрид ҳосил бўлади:

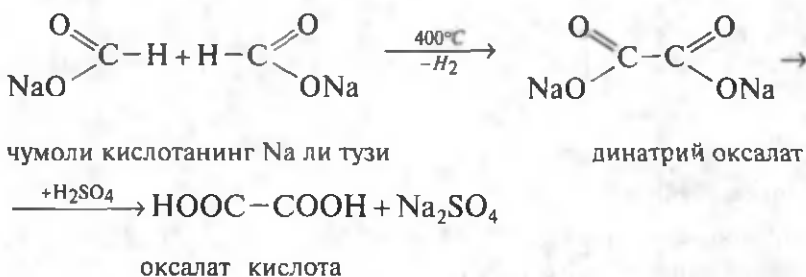


каҳрабо ангидрид

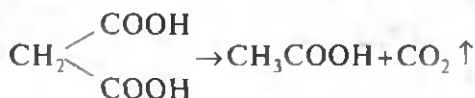
3. Адидин кислотанинг Са ли тузи ҳайдалганда циклик кетон ҳосил бўлади:



1) **оксалат кислота** — рангсиз кристалл моддада 189°C да суюқланади. Туз кўринишида табиатда жуда кенг тарқалган. Оксалат кислота қўзиқулоқ (шовул) ўсимлигида нордон туз  $\text{HOOC} - \text{COOMe}$  ҳолида учрайди. Саноатда чумоли кислота тузларидан олинади.



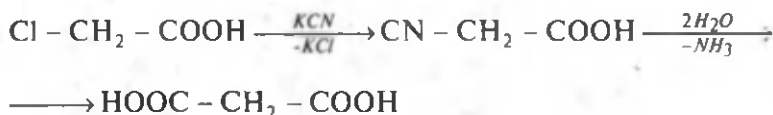
Оксалат кислота — тўқимачилик, полимер (полиэфир), бўёқчилик, кўнчилик, ёғочсозлик саноатида ва аналитик реагент сифатида ишлатилади.



2) **малон кислота**  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  — кристалл қаттиқ модда, 136°C да суюқланади. Юқори температурада осон парчаланadi:

Малон кислотанинг диэтил эфири катта аҳамиятга эга. Уни **малон эфири** дейилади. Малон эфири  $\text{CH}_2(\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  мева ҳидини берувчи хушбўй суюқлик. Малон кислота лавлаги ва олма таркибида бўлади. Олма кислотанинг оксидланишидан ҳосил бўлади.

Саноатда монохлорсирка кислотадан олинади:

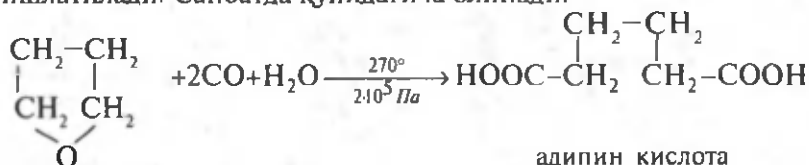


малон кислота

3) **кахрабо кислота** —  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$  кристалл модда,  $185^\circ\text{C}$  да суюқланади. Кахрабо кислота пишмаган мевалар таркиби (қорақанд, крижовник, узум)да бўлади. Саноатда малеин кислотани гидрогенлаб олинади:



4) **адипин кислота** —  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  оқ кристалл модда.  $153^\circ\text{C}$ да суюқланади. Сувда қийин, спиртда эса осон эрийди. Ундан озиқ-овқат саноатида лимон ва вино кислота ўрнида фойдаланилади. Кимё саноатида турли хил маҳсулотлар олишда ишлатилади. Саноатда қуйидагича олинади:



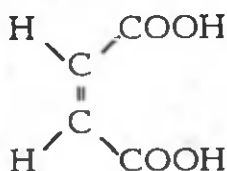
адипин кислота

тетрагидрофуран

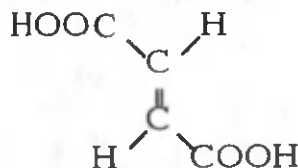
Адипин кислота асосан полиамид смолалар ва синтетик тола — нейлон олишда ишлатилади

5) **малеин ва фумар кислоталар** —  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  (1,2-этилендикарбон кислота). Унинг икки фазовий конфигурацияси мавжуд:

*цис*-изомери — малеин, *транс*-изомери — фумар кислота деб аталади.

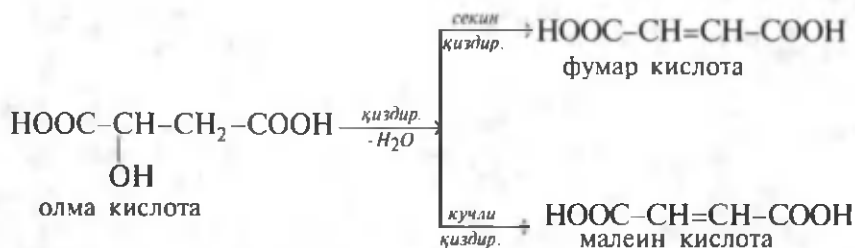


*цис*- малеин кислота



*транс*- фумар кислота

Фумар кислота табиатда кўп тарқалган, кўпгина ўсимликлар, айниқса қўзиқорин таркибида кўп учрайди. Малеин кислота табиатда учрамайди. Фумар ва малеин кислоталар олма кислотадан дегидратлаб олинади. У ёки бу модданинг ҳосил бўлиши реакция шароитига боғлиқ:



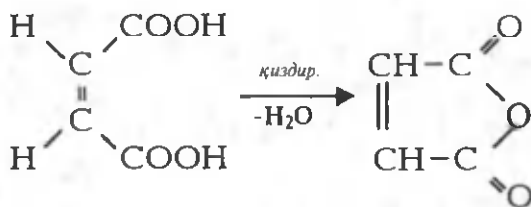
Малеин ва фумар кислоталар физик ва кимёвий жиҳатдан бир-биридан фарқ қилади:

**Малеин кислота:**

- а) кристалл модда
- б) 130°C да суюқланади
- в) сувда яхши эрийди
- г) кучли кислота
- д) малеин ангидрид беради

**Фумар кислота:**

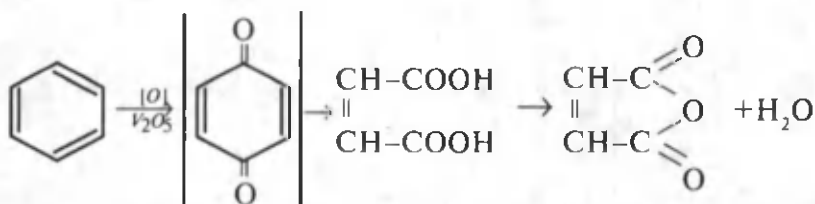
- а) кристалл модда
- б) 287— 288°C да суюқланади
- в) сувда ёмон эрийди
- г) малеинга нисбатан кучсиз
- д) фумар ангидрид бермайди



малеин кислота

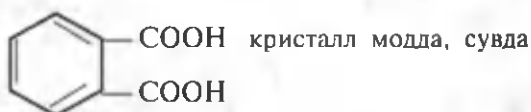
малеин ангидрид

Фумар кислота ангидрид ҳосил қилмайди. Шу реакция орқали малеин кислота билан фумар кислотани бир-биридан ажратиш мумкин. Саноатда малеин ангидрид бензолдан олинади:

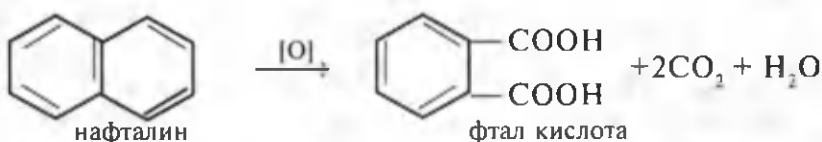


Малеин ангидрид озик-овқат саноатида ёғ ва мойни, қуруқ сутни стабиллашда шунингдек, полимерлар саноатида турли муҳим сополимерлар олишда ишлатилади. Малеин кислота саноат маҳсулоти сифатида ҳам муҳим аҳамиятга эга.

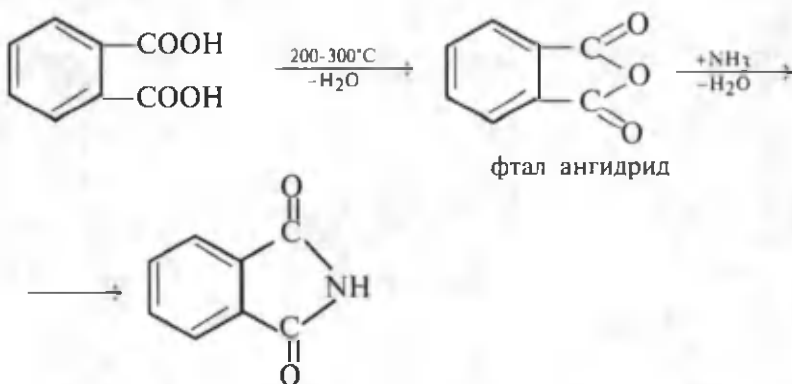
б) **фтал кислота**



*o*, *m*, *p* - ксилолларни оксидлаб олинади. Нафталиндан ҳам олиш мумкин:



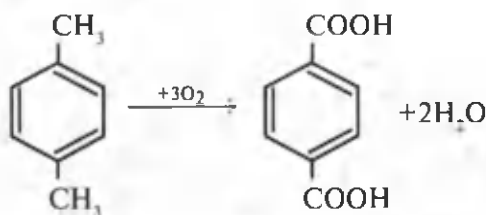
Фталангидрид ва фталимидлар *o*- фтал кислотадан ҳосил бўлади:



Фталимид қаттиқ модда, бўягичлар тайёрлашда ва ҳар хил органик синтезлар учун хом ашёдир.

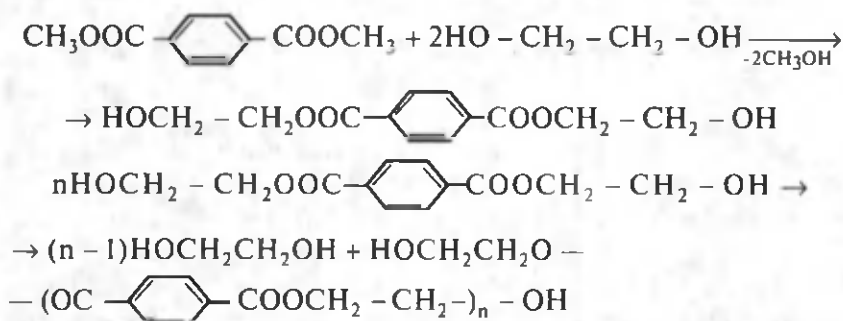
7) **терефтал кислота** 300°Сда суюқланмай туриб, ҳайдаладиган аморф куқун.

Терефтал кислота саноатда *p*-ксилолни 160°С да, босим остида, катализатор иштирокида ҳаво ксилороди билан оксидлаб олинади:





Терефтал кислотанинг этиленгликоль билан ҳосил қилган полимер эфири — *полиэтилен терефталат* катта амалий аҳамиятга эга. Полиэтилен терефталат диметилен терефталатни этиленгликоль билан конденсатлаб олинади:



Полиэтилен терефталатдан тайёрланган тўқимачилик полиэфир толалар илм аҳли ичида уч хил: *лавсан*, *дакрон* ва *терилен* деб аталади.

Газламаларга лавсан қўшиб тўқилса улар пишиқ бўлади ҳамда ёғим бўлмайди.



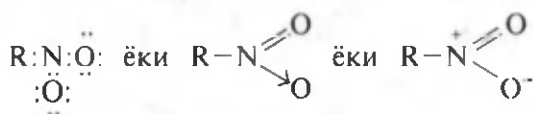
### *Савол ва топшириқлар*

1. Тўйинмаган кислоталар тўйинган кислоталардан нимаси билан фарқ қилади?
2. Акрил кислота ва унинг қўлланилиши ҳақида нималарни биласиз?
3. Тўйинмаган кислоталар ҳосилаларидан олинadиган қайси полимер маҳсулотларни биласиз?
4. Тўйинмаган кислоталарнинг қандай табиий бирикмалари бор?
5. Икки асосли карбон кислоталар бир асослиларидан қайси хоссалари билан фарқланади?
6. Декарбоксиллаш реакцияси нима? Мисоллар келтиринг.
7. Фумар ва малеин кислоталардан қайси бири ва нима учун табиатда учрамайди?
8. Адипин кислота саноатда қандай мақсадда ишлатилади?
9. Малон кислота эфирлари асосида қандай моддалар синтез қилиниши мумкин?
10. Малеин ангидриди асосидаги Дильс-Альдер реакцияси моҳияти нимада?
11. Фтал ангидрид саноатда қайси мақсадда ишлатилади?

**1- §. Нитробирикмалар таърифи, синфланиши, ўзига хослиги**

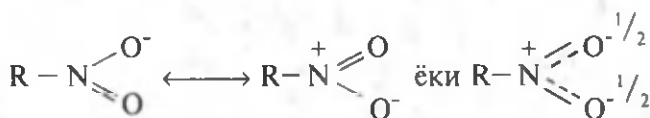
Таркибида  $\text{NO}_2$ — группа углерод атоми билан бевосита боғланган органик бирикмалар *нитробирикмалар* дейилади.

Тўйинган мононитробирикмаларнинг умумий формуласи:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$  ёки  $\text{R}-\text{NO}_2$ . Ароматик нитробирикмаларда  $-\text{NO}_2$  бевосита ядро билан боғланган бўлади:  $\text{Ar}-\text{NO}_2$ . Нитробирикмалар алкилнитритлар  $\text{R}-\text{ONO}$ , яъни нитрит кислота эфирларига изомер. Нитробирикмалар тузилишини қуйидаги *октет формула* билан ифодалаш мумкин:



Бу электрон тузилиш формуласига кўра, нитрогруппадаги битта кислород азот билан қўшбоғ ҳосил қилиб бириккан. Аммо бундай тасвир нитробирикмаларнинг асл табиатини акс эттира олмайди, чунки нитробирикмаларнинг реал молекуласида иккала  $\text{N}-\text{O}$  орасидаги масофа (0,120 нм) тенг, яъни кислородлар электрон булутининг зичлиги бир хил, валент бурчаги ҳам

$\left( \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} = 130^\circ \right)$  тенг. Шу сабабли нитробирикмалар формуласини қуйидагича ифодалаш маъқул:



**Изомерланиши ва номланиши.** Алканларнинг моноалмашиланган бошқа ҳосилалардаги каби изомерия нитропропандан бошланади. Нитробирикмалар бирламчи, иккиламчи, ва учламчи бўлади:  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ ,  $(\text{R})_2\text{CH}-\text{NO}_2$  ва  $(\text{R})_3-\text{NO}_2$ .

Нитробирикмалар рационал номенклатурага мувофиқ, тегишли углеводород номи олдига „нитро“ сўзи қўшиб аталади.

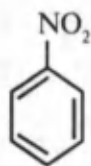
Масалан, нитрометан, нитроэтон ва х. з.

Расмий номенклатурага мувофиқ, углеводород занжиридаги нитрогруппанинг ўрни рақам билан кўрсатилади: масалан, 2-нитробутан.

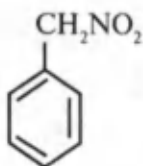
$C_4H_9NO_2$  – нитробутан изомерлари ва номланиши:

Формуласи	Рационал	Расмий
$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-NO_2$	бирламчи нитробутан	1-нитробутан
$CH_2-CH_2-\underset{\substack{  \\ NO_2}}{CH}-CH_3$	иккиламчи нитробутан	2-нитробутан
$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-CH_2-NO_2$	бирламчи нитроизобутан	1-нитро- 2-метилпропан
$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{\substack{  \\ NO_2}}{C}}-CH_3$	учламчи нитробутан	2-нитро- 2-метилпропан

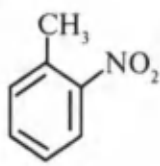
Ареннитробирикмаларда ҳам номланиш қоидалари шундай: нитробензол: *o*-, *m*-, *p*- нитротолуол ёки 2-, 3-, 4- нитротолуол.



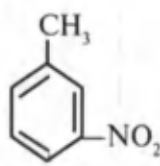
нитро-  
бензол



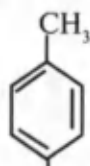
фенил-  
нитро-  
метан



*o*-толуол  
2-нитро-  
толуол



*m*-толуол  
3-нитро-  
толуол



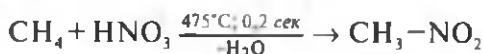
*p*-толуол  
4-нитро-  
толуол

## 2- §. Алкил ва арилнитробирикмаларнинг олиниши ва физик хоссалари

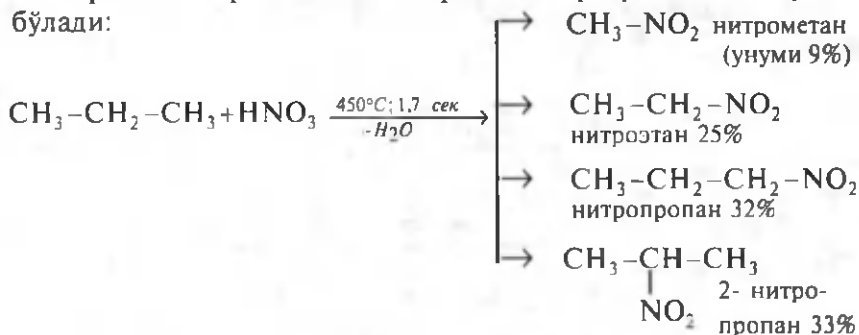
1. Алканларни газ ёки суюқ фазада нитро кислота ёки азот (IV) оксид билан бевосита нитролаш, алкилнитробирикмалар олишнинг асосий саноат усулидир.

Одатда, қуйи алканлар (гексангача) газ фазада, ўрта молекулали (декангача) ва бензол ҳосилалари суюқ фазада нитроланади.

Метанни газ фазасида нитролаш энг қийин:



Пропан нитроланганда нитроалканлар аралашмаси ҳосил бўлади:

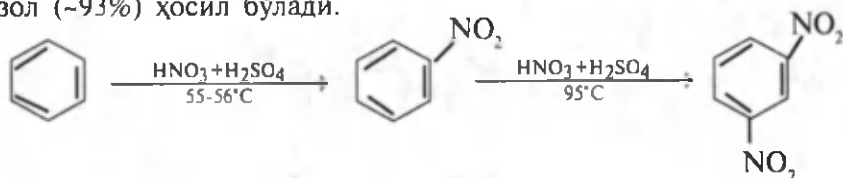


Бутан, пентан, изопентан нитроланганда ҳам нитроалканлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Суюқ фазада алканларни бевосита нитролаш босим остида олиб борилади.

Алканларни нитролашда конц.  $\text{HNO}_3$  ишлатилмайди, чунки унинг таъсирида алканлар асосан оксидланади.

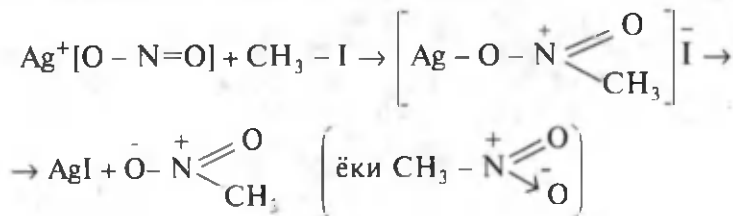
1. Ядрога нитрогруппа тутган ароматик углеводородларга нитрат ва сульфат кислота аралашмаси (нитроловчи аралашма) таъсир эттирилади. Масалан, бензол нитроланганда дастлаб нитробензол, сўнгра (~8%) *o*-изомер аралашган *m*-динитробензол (~93%) ҳосил бўлади.



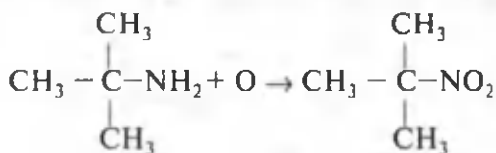
2. Галогеналканлардан олиниши:



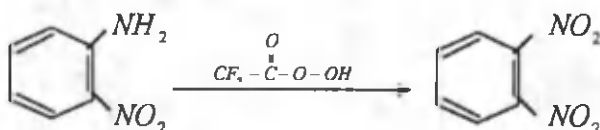
Нитрит кислотада азот уч валентли, яъни  $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ . Галогеналканларга нитрит кислота тузи таъсиридан эфир  $\text{RONO}$  ҳосил бўлиши керак, қисман бундай эфир ҳосил бўлади ҳам. Бу реакция натижасида нитроалканлар ҳосил бўлиши куйидаги формула билан тушунтирилади:



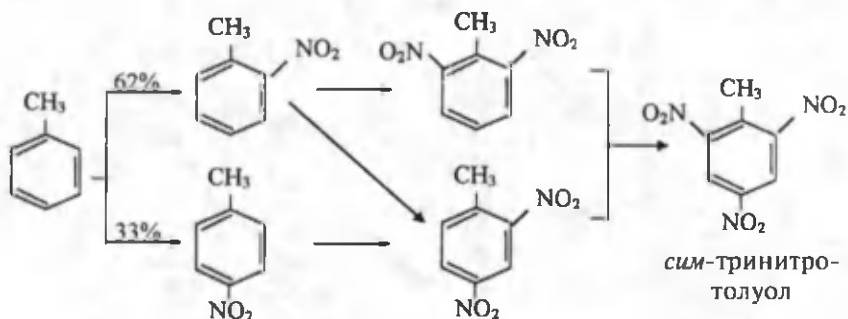
3. Учламчи нитроалкил бирикмалар тегишли аминларни оксидлаб олинади:



o-динитробензол ҳам нитроанилинни оксидлаб олинади:



Бензол гомологлари бензолга нисбатан осон нитроланади, масалан, толуол одатдаги шароитда нитроланганда *сим*-тринитротолуол ҳосил бўлади (кучли портловчи — *тротил*):



**Физик хоссалари.** Нитроалканларнинг қуйи гомологлари ёқимли ҳидли, рангсиз суюқлик. Сувда ёмон, органик эритувчиларда (эфирда, спиртда) яхши эрийди. Эритмаси электр токини ўтказмайди. Нитробирикмалар молекуласи кучли қутблангандир, диполь моменти 3,5—4,0 D га тенг. Шунинг учун нитробирикмаларнинг қайнаш температураси спиртлар ва карбонилли бирикмаларга қараганда юқори. Парчаланмасдан ҳайдалади, буғи заҳарли. Молекуляр массаси ортиши билан қайнаш температураси кўтарила боради, зичлиги эса камаяди. Молекуласида 4 тагача углерод атоми бўлган нитробирикмаларнинг зичлиги одатда бирдан катта, углеродлар сони тўрттадан кўп бўлса бирдан кичик бўлади. Нитробирикмаларнинг ИҚ-спектрида тўлқин узунлиги 1375 ва 1580  $\text{cm}^{-1}$  доирасида кенг нур чўққили бўлади. Тўйинган нитробирикмаларнинг айрим физик хоссалари 14- жадвалда берилган.

Ареннитробирикмалар аччиқ бодом ҳидли, заҳарли, суюқ ёки қаттиқ моддалардир. Ареннитробирикмалар нейтрал моддалар. Улар кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эримайди.

14-жадвал

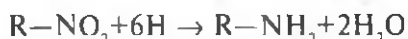
### Тўйинган нитробирикмаларнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Температураси		Зичлиги, $d_4^{20}$
		Суюқ-ланиш, °C	Қай-наш, °C	
нитрометан	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	-28,55	101,19	1,1382
нитроэтан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	-89,52	114,07	1,0506
1-нитропропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	-103,99	131,18	1,0014
2-нитропропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	-91,32	120,25	0,9884
1-нитробутан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	-81,33	152,77	0,9734
2-нитробутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	-132	139,50	0,9654
1-нитро-2-метилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-76,85	141,72	0,9635
2-нитро-2-метилпропан	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+26,23	127,16	0,9503

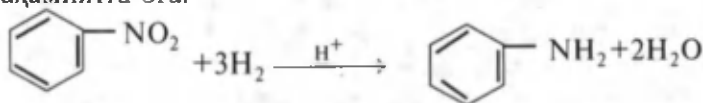
### 3- §. Нитробирикмаларнинг кимёвий хоссалари ва аҳамияти

Нитробирикмаларнинг муҳим хоссалари нитрогруппанинг ўзига хос тузилиши билан боғлиқ.

1. *Қайтариш.* Бунда бирламчи аминлар ҳосил бўлади:

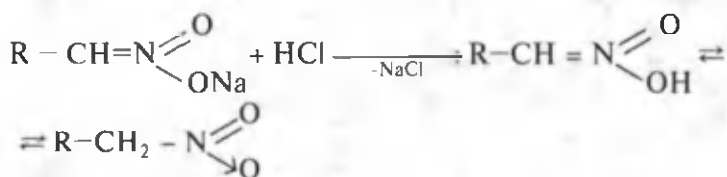


Нитробензолнинг анилингача қайтарилиши саноатда катта аҳамиятга эга:



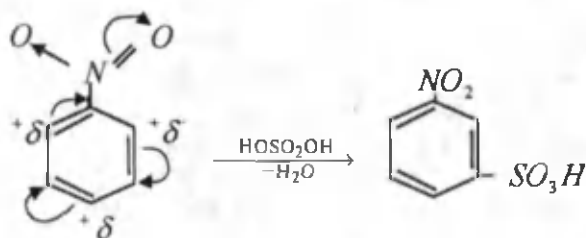


нинг кучли кислотали соф *аци-* шакли ҳосил бўлади, у осон изомерланиб, одатдаги бетараф шаклига ўтади:

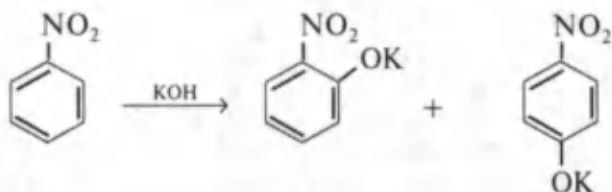


Шунинг учун нитробирикмалар *псевдокислоталарга* кирди. Псевдокислоталарга бетарафлик хос. Шунга қарамасдан ишқорий металллар билан кислоталар каби тузлар ҳосил қилади. Нитробирикмалардаги бу ҳодисани бирламчи, иккиламчи алифатик ва ароматик нитробирикмаларнинг *таутомер ўзгариши* дейилади.

3. *Ароматик нитробирикмалар ядросидаги электрофил ва нуклеофил реакциялар.* Нитроаренлар бензол каби турли алмашилиш реакцияларига киришади. Нитрогруппа электрофил алмашилиш реакциялари жараёнида янги ўринбосарни ядрога киришини қийинлаштиради ва уни *мета-* ҳолатига йўналтиради. Нитробензол нитроланганда *м-* динитробензол ҳосил бўлиши ҳақида юқорида айтиб ўтилган эди, уни сульфоланганда *м-*нитробензосульфо кислота ҳосил бўлади:



Нуклеофил алмашилиш реакцияларида нитрогруппа янги ўринбосарларни *о-* ва *п-* ҳолатга йўналтиради. Масалан, нитробензолни кукунсимон  $\text{KOH}$  билан қиздирилганда *о-* ва *п-* нитрофенолятлар аралашмаси ҳосил бўлади:







## Савол ва топшириқлар

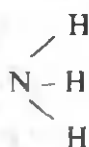
1. Нитробирикмалар тузилишининг ўзига хослиги нимада?
2. Нитролаш реакциясини қандай фазада ўтказган яхши?
3. Нитробирикмалар қайтарилишининг аҳамияти қандай?
4. Таутомерия ҳодисаси қандай нитробирикмаларда содир бўлади?
5. *Аци-нитро* ва *аци-* шакллар орасидаги фарқ нимада?

## XI БОБ

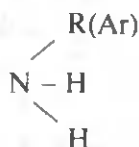
## АМИНЛАР

### 1- §. Аминларнинг ўзига хос синфланиши, номланиши

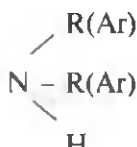
Аминларни аммиакдаги водород атомларининг алкил, арил радикалларига алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар деб қараш мумкин. Аммиакдаги неча атом водород алкил, арил радикалларга алмашганига қараб, аминлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлади:



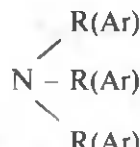
аммиак



бирламчи амин



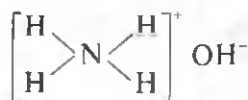
иккиламчи амин



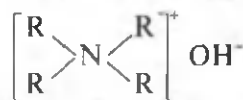
учламчи амин

Бирламчи аминларда  $-\text{NH}_2$  амингруппа, иккиламчи аминларда  $>\text{NH}$  имингруппа деб аталади. Аминлар молекуласидаги радикаллар бир хил ёки ҳар хил бўлиши мумкин.

Аммоний ҳосилаларда тўртала водород атоми алкил радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар тўртламчи аминлар ёки *аммонийли асослар* дейилади:

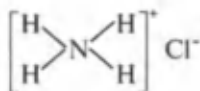


аммоний гидроксид

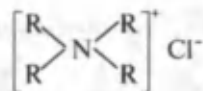


тўртламчи алкил аммоний асос

Тўртламчи аммонийли асослар аммоний тузларига ўхшаш тузлар ҳосил қилади, яъни:



аммоний хлорид



тетраалкил аммоний тузи

Ароматик тўртламчи аммоний ҳосилалар йўқ.

*Номланиши, изомерияси.* Аминлар рационал ва расмий номенклатурага асосан номланади. Рационал номланишда радикаллар номига „амин“ сўзи қўшиб аталади:




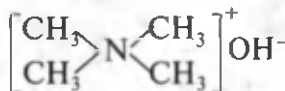
метиламин  
(бирламчи амин)



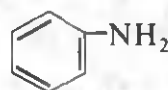
диметиламин  
(иккиламчи амин)



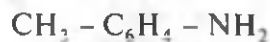
  
триметиламин (учламчи)



тетраметил-  
аммоний асос  
(тўртламчи амин)



фениламин  
(анилин)



o-, m-, p- толуидин-  
лар



этилендиамин

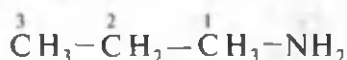


бензиламин

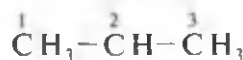


гексаметилендиамин

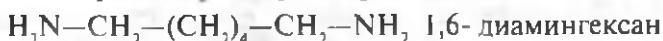
Расмий номенклатурага мувофиқ тегишли углеводород номи олдига „амин“ сўзи қўшиб аталади ва аминогруппанинг занжиридаги ўрни рақам билан кўрсатилади:



1- аминопропан



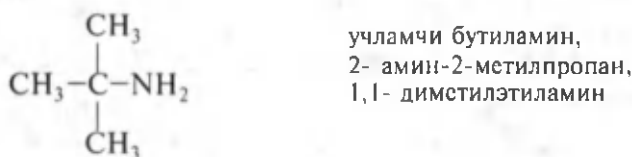
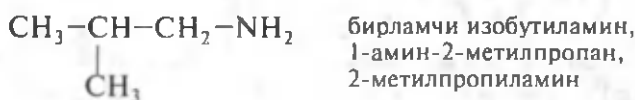
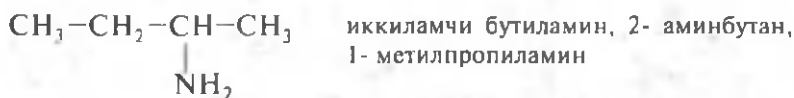
  
2- аминопропан



Аминларнинг изомерияси углерод занжирида амингруппанинг жойлашган ўрнига ҳамда азот атоми билан боғланган углеводород радикаллариининг сонига ва тузилишига боғлиқ.

Қуйида мисол тариқасида таркиби  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  га мос келадиган аминларнинг изомерлари ва уларнинг рационал ҳамда расмий номи келтирилган.



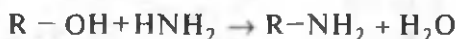


Аминлар учун оддий эфирлардаги каби *метамерия* ҳодисаси ҳам тааллуқли. Масалан, диэтиламин  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  бутиламинга  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  метамер.

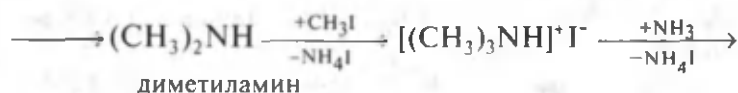
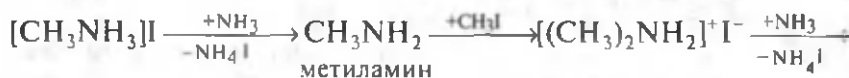
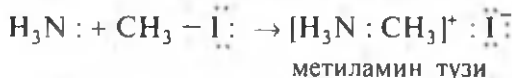
## 2- §. Аминларнинг олиниши ва физик хоссалари

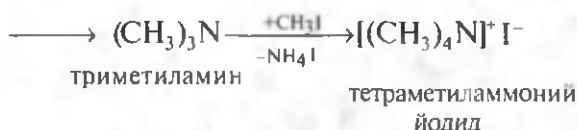
Аминлар саноатда ва лаборатория амалиётида кўп ишлатилади. Шу сабабли аминлар олинишининг турли хил усуллари ишлаб чиқилган.

1. *Спиртлардан олиниши.* Спирт буғининг аммиак билан арашмаси  $300^\circ\text{C}$  да катализаторлар  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ёки  $\text{ThO}_2$  устидан ўтказиб саноатда бирламчи (иккиламчи, учламчи) аминлар олинади:



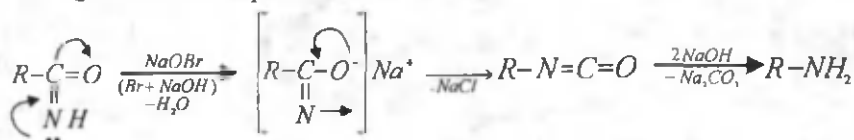
2. *Галогеналкиллардан олиниши.* Аммиак ўзининг бўлинмаган электрон жуфти ҳисобига галогеналкиллар бириктириб, дастлаб аминларнинг тузини ҳосил қилади. Тузлар ишқорий ишловдан сўнг ёки аммиакнинг мўл миқдори билан реакцияга киришиши натижасида парчаланadi ва аминлар ҳосил бўлади:



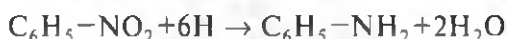


Ҳосил бўлган аминлар аралашмасига ишқор таъсир эттирилиб, сув буғи билан ҳайдалади. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи ҳайдалади, тўртламчи аммоний асос эса ҳайдалмасдан қолбада қолади.

3. *Кислоталар амидларидан гипогалогенид таъсири билан.* Реакция қуйидагича боради:



4. *Нитробирикмаларни қайтариш.* Саноатда ва лабораторияда ароматик аминлар олишнинг асосий усули. Нитробирикмалар қайтарилганда бирламчи аминлар ҳосил бўлади:



Қайтарувчилар сифатида темир ва хлорид кислота ёки сульфохлорид кислота, қалай ва хлорид кислота, водород сульфид, ишқорий металл сульфидлари, гидросульфитлар ишлатилади. Нитробирикмаларни каталитик ва электрохимий усуллар билан ҳам қайтариш мумкин.

Нитробирикмалар аминларгача қайтарилганда, реакция шариоитига қараб, ҳар хил оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Масалан, ароматик нитробирикмалар кислотали ва бетараф муҳитларда оралиқ моддалар сифатида нитрозобирикмалар, гидросиламин; ишқорий муҳитда — нитрозобирикмалардан кейин арилгидроксиламинлар, азоксибирикмалар, сўнгра азобирикмалар, гидразобирикмалар ва ниҳоят аминлар ҳосил бўлади (нитробирикмалар кимёвий хусусиятларига қаранг).

**Физик хоссалари.** Қуйи аминлар — метиламин, диметиламин ва триметиламин газ, қолганлари — суюқлик, аминларнинг ҳиди аммиакни эслатади. Қуйи аминлар аммиак каби сувда яхши эрийди. Эритмаси асосли хоссага эга. Юқори аминлар сувда эримайди, ҳидсиз, қаттиқ моддалар.

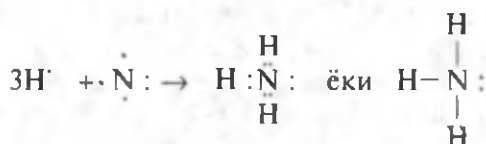
Ароматик аминлар ўзига хос қўланса ҳидли, рангсиз, қайнаш температураси юқори бўлган суюқ ёки қаттиқ, заҳарли моддалар. Сувда кам эрийди. Молекулада аминогруппанинг сони ор-

тган сайин эрувчанлик ҳам ортиб боради. Масалан, диаминларга қараганда триаминлар сувда яхши эрийди. Ароматик аминларни зичлиги бирга яқин.

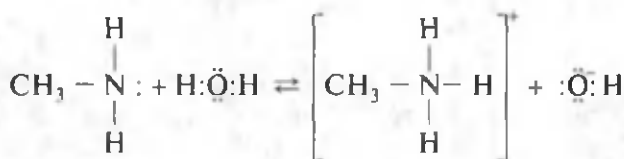
### 3- §. Алкил (арил) аминларнинг кимёвий хоссалари. Айрим вакиллари ва аҳамияти

**Кимёвий хоссалари.** Аминларнинг кимёвий хоссалари асосан, амингруппанинг ўзгариши ҳисобига боради ва бунда асосий ролни азотнинг бўлинмаган электрон жуфти ўйнайди. Аминлар кимёвий хоссалари жиҳатидан аммиакни эслатади.

1. **Асосли хоссалари.** Уч валентли азот бирикмаларида азотнинг икки электрони ковалент боғ ҳосил қилишда қатнашмайди, яъни бўлинмаган электрон жуфти мавжуд:



Ана шу бўлинмаган электрон жуфти ҳисобига аминлар кислоталар, электрофиль реагентлар билан реакцияга киришади. Масалан, аминлар сувда эриганда, аммиак каби водород протонини бириктириб, аммоний асос ҳосил қилади. Янги ҳосил бўлган *донор* – *акцептор* ёки координацион боғ эритмада гидроксил ионлар бўлишини таъминлайди:



ёки  $[\text{CH}_3-\text{NH}_3]\text{OH}$ ;  $[(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2]\text{OH}$ ;  $[(\text{CH}_3)_3-\text{NH}]\text{OH}$

Шунинг учун аминларнинг сувдаги эритмаси аммиак каби асосли хоссага эга. Аммо бу асослар ҳам аммоний гидроксид каби одатдаги температурада, айниқса қиздирилганда сув ва аминларга парчаланadi.

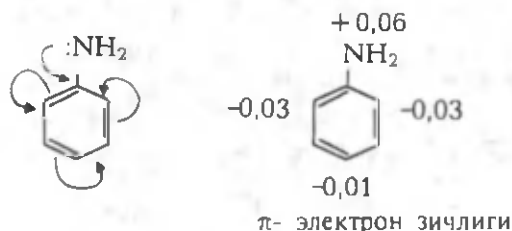
Асослар деганда протонга мойил (нуклеофиль) электрондонор реагентлар тушунилади. Асосликнинг миқдорий ифодаси аминларнинг *ионланиш константаси*. Унинг қийматини аминларни потенциометрик титрлаб топилади.

## Баъзи асосларнинг ионланиш константалари

Номи	Формуласи	Ионланиш константаси, К
Аммиак	$\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$43,8 \cdot 10^{-5}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$51,2 \cdot 10^{-5}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Кўрииб турибдики, аммиакдаги дастлабки икки водород атоми алкил гурпуага алмаштирилганда асосли хосса кучаяди. Демак, алифатик аминлар аммиакка нисбатан кучли асос.

Ароматик аминларда асосли хосса алифатик аминларга қараганда кучсиз. Бунинг сабаби бензол ҳалқасидаги электронга бўлган мойиллик туфайли азотнинг бўлинмаган электрон жуфти ҳалқадаги  $\pi$ - электронлар билан ўзаро таъсирлашиб, ядрога силжийди ва *o*- ва *n*- углерод атомларининг  $\pi$ - электронлар зичлигини оширади. Натижада бўлинмаган электрон жуфтида протон бириктириш хусусияти камаяди:



Ҳалқада электрон тортувчи функционал гурпуалар бўлса, бундай аминларнинг асосли хоссаси янада кучсизланади. Бунга мисол қилиб, *o*-, *m*-, *n*- нитроанилинларнинг диссоциланиш константасини кўрсатиш мумкин:

<i>o</i> - $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
<i>m</i> - $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$4 \cdot 10^{-12}$
<i>n</i> - $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$1 \cdot 10^{-12}$

Амингруппа алкилланганда эса асос хосса кучаяди:

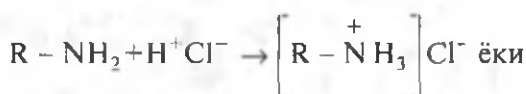
N- метиланилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$   $7,1 \cdot 10^{-10}$

N,N- диметиланилин  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $1,1 \cdot 10^{-9}$

Аксинча, иккинчи ароматик ядронинг N-билан бирикиши асосли хоссани кескин камайтиради: дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$   $7,6 \cdot 10^{-14}$ .

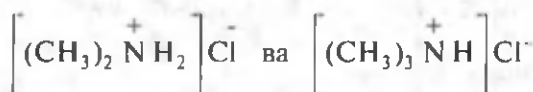
Трифениламинда эса асосли хосса йўқ. Тетраариламмоний ҳосилаларнинг эса — ўзи йўқ. Демак, арил радикаллар асосли хоссани камайтиради. Шунинг учун ароматик аминлар лакмус қоғозини кўкартирмайди, аммо кучли минерал кислоталар билан барқарор туз ҳосил қилади. Тузлари сувда эриганда гидролизланиб кислотали муҳит беради.

2. *Туз ҳосил бўлиши.* Аминларнинг асосли хоссаси минерал кислоталарни бириктириб туз ҳосил қилишида ҳам намоён бўлади:



$R - NH_2 \cdot HCl$  бирламчи аминларнинг хлоргидрати

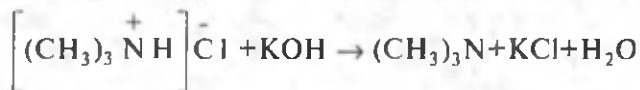
Иккиламчи ва учламчи аминлар хлорид кислота билан қуйидаги аммоний тузларини беради:



Аминлар тузларининг тузилиши ва хоссалари аорганик аммоний тузлариникига тамомила ўхшаш.

Аммоний катиони  $R - \overset{+}{N} H_3$  кислота протони ва амин азотидаги бўлинмаган электрон жуфти ҳисобига вужудга келади.

Амин(аммоний) тузлари қаттиқ, ҳидсиз, сувда яхши эрийди. Кучли кислоталар билан тузлари масалан, хлоргидрат ва сульфатлар гидролизланади ва кислотали муҳит беради. Аммоний тузлари каби ишқорлар таъсиридан парчаланади:

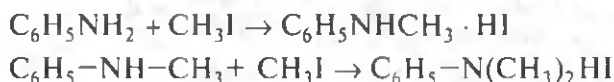


Шу билан эритмадан аминларни (аммиак сингари) ажратиб олиш мумкин. Амин тузлари қиздирилганда Гоффман реакциясига тескари йўналишда парчланиши мумкин, яъни:



3. *Аминларнинг алкилланиши.* Бунда алифатик ва ароматик бирламчи ва иккиламчи аминлар ўз водородларини алкил ва арил радикалларга алмаштиради (Гоффман реакцияси). Бу реакциядан аминлар миқдорини аниқлашда (алкил реагентлар — метилйодид, диметилсульфатнинг сарфланишидан) фойдаланиш мумкин.

Бу реакция иккиламчи ва учламчи аминлар олиш усули бўлиб ҳам хизмат қилади:

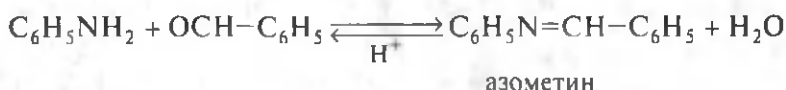


4. *Ациллаш*. Бирламчи ва иккиламчи аминлар ацилловчи органик кислота, уларнинг ангидрид ёки галогенангидридлари иштирокида қиздирилганда ацилланади. Масалан, анилинга сирка ангидрид ёки сирка кислота таъсир эттирилганда ацетанилид ҳосил бўлади:



Аминларнинг ацил ҳосилалари тузилиши жиҳатидан кислоталар амидларидир. Демак, асос хоссаларига эга эмас. Улар одатда кристалл моддалар бўлиб, анча юқори ва аниқ суюқланиш температурасига эга. Шу сабабли айрим аминларни аниқлашда ишлатилади.

5. *Альдегидлар таъсири* — *Шифф асослари ҳосил бўлиши*. Бирламчи ароматик аминлар альдегидлар билан Шифф асоси деб аталувчи асос — *азометинлар* ҳосил қилади:



Бундай асосларга суюлтирилган кислоталар таъсир эттирилганда улар қайтадан альдегид ва аминга парчаланadi.

6. *Карбиламин-изоцианидлар ҳосил бўлиши*. Бирламчи ароматик аминлар ишқорнинг спиртдаги эритмасида хлороформ билан қиздирилса ўта қўланса ҳидли *карбиламинлар* ёки *изоцианидлар* ҳосил бўлади:

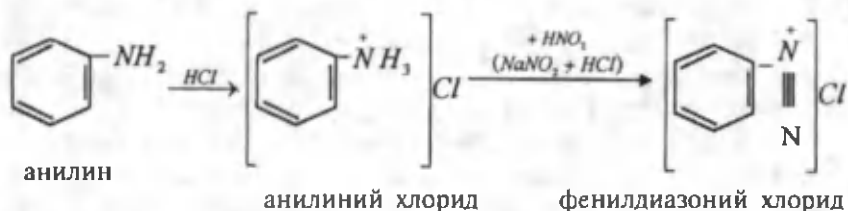


Бу реакция бирламчи аминларни аниқлашда хизмат қилади.

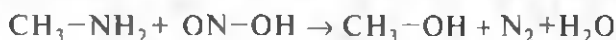
7. *Нитрит кислота таъсири*. Аминлар билан нитрит кислота орасида борадиган реакциялар айниқса муҳим аҳамиятга эга.

а) бирламчи ароматик аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда диазоний тузлар ҳосил бўлади. Бунинг учун бирламчи амин бирон минерал кислота муҳитида тузга айлантирилиши керак. Ҳосил бўлган туз, натрий нитритдан кислотали муҳитда ҳосил бўлган  $\text{HNO}_2$ , реакцияга киришиб диазоний бирикма беради:

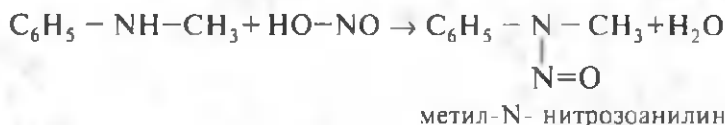




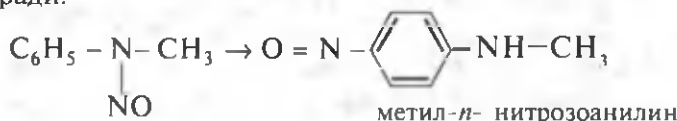
Бу реакцияни *диазотлаш* деб аталади. Бундай шароитда алифатик аминлар эркин азот ажратиб, спирт ҳосил қилади:



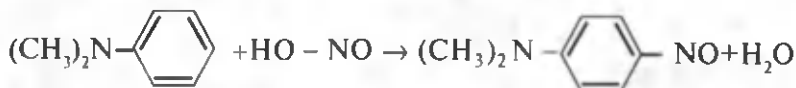
б) иккиламчи ароматик аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришганда, иккиламчи алкиламинлар сингари нитрозоаминлар ҳосил қилади:



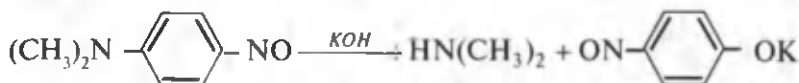
Ароматик нитрозобирикмалар минерал кислоталар таъсирида қайта группаланиб, нитрозогруппани ядронинг *n*-ҳолатига кўчиради.



в) учламчи ароматик аминлар паст температурада нитрит кислота билан бевосита *n*- нитрозобирикма ҳосил қилади:

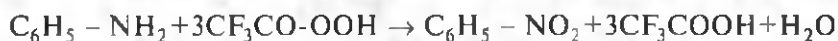


*n*- ҳолат бўш бўлмаса, нитрозогруппа *o*- ҳолатни эгаллайди. *n*- нитрозодиалкиланилинларга ишқорлар таъсир эттирилганда у осон иккиламчи амин ва нитрозофенолга парчаланadi. Бу реакция иккиламчи алкиламинлар олишининг қулай усулидир:



Учламчи соф алкиламинлар нитрит кислота билан реакцияга киришмайди. Улар аралашмаси қиздирилганда учламчи амин иккиламчи алкиламин ва альдегидга парчаланadi.

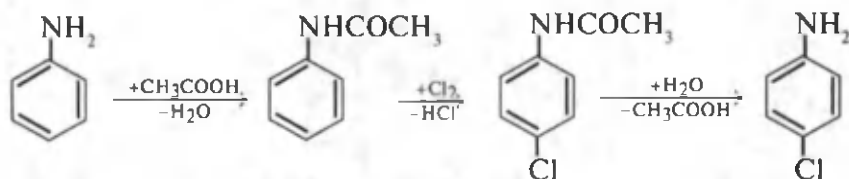
8. *Оксидланиш.* Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда осон оксидланади. Масалан, анилин турган ерида ҳаво кислороди таъсирида сариқ→қизғиш→қора рангга айланиб қолади. Кислотали муҳитда назорат остида оксидланса хинон ҳосил бўлади. Анилинни хромат кислота билан оксидлаб, қора бўйғич — «анилин—қора» олинади. Ароматик аминлар трифторрацетил пероксид таъсирида оксидланганда яхши унум билан тегишли ароматик нитробирикмалар ҳосил бўлади.



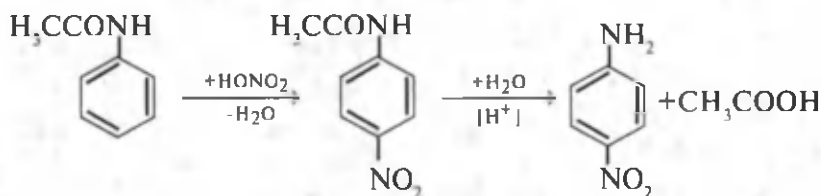
Умуман, оксидловчилар табиати ва реакция шароитини танлаш орқали анилиндан нитробензолгача бўлган ҳамма оралиқ моддаларни ҳосил қилиш мумкин. Масалан, анилин моноперсульфо кислота  $HOSO_2 - O - OH$  билан оксидланганда нитрозобензол  $C_6H_5 - NO$ , калий перманганат билан оксидланганда азобензол  $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$  ва ниҳоят нитробензол  $C_6H_5 - NO_2$  ҳосил бўлади.

9. *Ароматик аминлар ядросидаги электрофил реакциялар.* Амин группа 1- тур ўринбосар бўлганлигидан ва *n*- ҳолатлардаги углеродлар  $\sigma$ - комплекс ҳосил қилишига мойиллиги туфайли ароматик аминлар электрофил алмашилиш реакцияларига киришади. Бунда *n*-маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Анилин галогенланганда одатда алмашилиш даражаси турлича бўлган маҳсулотлар аралашмаси ҳосил бўлиши билан бирга оксидланиш реакцияси ҳам боради. Шунинг учун галогенлар билан аминларни ўзини эмас, балки уларнинг ацил ҳосилалари, масалан ацетанилид галогенланади:

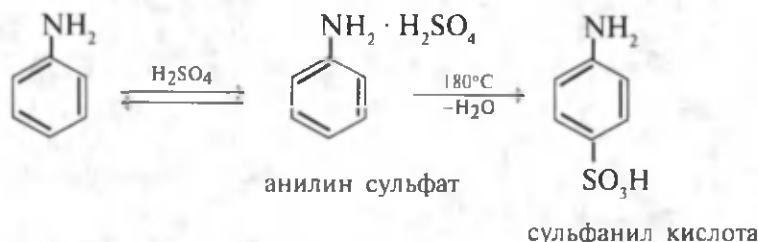


*Нитроланишдан* ҳосил бўладиган нитроацетанилидлар гидролизга учратилиб, нитроанилинга айлантирилади:



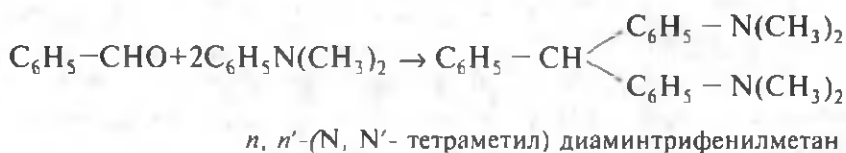
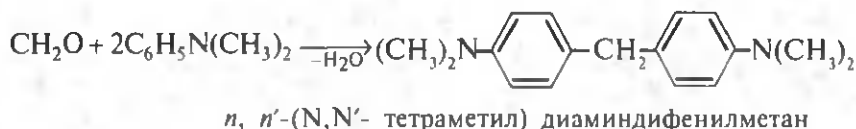
Нитроанилинлар бўягичлар ишлаб чиқариш саноатида кенг кўламда ишлатилади.

Аминлар *сульфоланганда* ҳам *n*-изомерлар ҳосил бўлади. Анилин сульфо кислота билан 180°C гача қиздирилганда сульфанил кислота ҳосил бўлади. Бунда дастлаб анилин сульфат тузи ҳосил бўлади. У юқори температурада *o*- ва *n*- ҳолатларга сульфоланувчи озод анилинга диссоциланади. Реакция натижасида термодинамик жиҳатдан барқарор маҳсулот *n*-изомергина бўлади:



Сульфанил кислота анилин бўягичлар ишлаб чиқариш саноатида кенг ишлатилади. Сульфанил кислота амиди тиббиётда оқ стрептоцид номи билан ишлатилади:  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  ва беҳисоб сульфаниламид препаратлар деб номланувчи синтетик дори-ларга хом ашёдир.

10. *Конденсатланиш реакциялари.* Амин гурпуга нисбатан *o*- ва *n*- ҳолатлардаги водород атомларининг қўзғалувчанлиги туфайли учламчи ароматик аминлар кучсиз электрофиль реагентлар билан конденсатланиш реакциясига осон киришади. Бу турдаги реакцияларга, биринчи навбатда, альдегидлар билан бордиган конденсатланиш реакциясини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:



11. *Тетраметиламмоний ҳосилалар.* Алкиламмоний галогенид тузлари ҳам кумуш оксид таъсиридан тетраметиламмоний гидрат ҳосил қилади, яъни:



У кучли асос хоссалари билан ишқорларга яқин. Соф ароматик тўртламчи асос йўқ.

*Айрим вакиллари ва аҳамияти.* Аминлар саноатда кенг миқёсда ишлатилади. Уларнинг кўпи кимёвий реакцияларда органик асос сифатида фойдаланилади. Баъзи аминлар урани сульфокислотали эритмадан танлаб ажратиб олишда ишлатилади. Улар қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда ҳам ишлатилади. Масалан,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  нинг суюқ эритмасининг ҳиди селёдка балиқ ҳидига ўхшаш бўлгани учун қишлоқ зараркунандалари учун сохта емиш ўрнида ишлатилади.

*Анилин.* Энг оддий ароматик амин — фениламин. У табиий бўёқ *индигони* оҳак иштирокида ҳайдаб олинган. Тошкўмир смоласи таркибида ҳам бор.

Н.Н. Зинин биринчи марта нитробензолни қайтариб, синтетик анилин олиш усулини топди.

Анилин — рангсиз, сувда ёмон эрийдиган мойсимон суюқлик,  $182^\circ\text{C}$  да қайнайди. Сақланганда оксидланиб қораяди. Буғи заҳарли, хлорли оҳак таъсиридан бинафша рангга киради. Анилин кимё саноатининг асосий маҳсулотларидан бири — бўягичлар, каучуклар вулканланишини тезлаштирувчи, оксидланишга қарши моддалар (*антиоксидант*), ракета ёқилғиси, дори-дармон ва ҳоказолар ишлаб чиқаришда бошланғич модда сифатида ишлатилади.

*N-метиланилин* (монометиланилин) —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$   $196,2^\circ\text{C}$  да қайнайди рангсиз суюқлик. Пироксилин ўқ-дорисини стабиллашда ишлатилади.

*N,N-диметиланилин* —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $193^\circ\text{C}$  да қайнайди суюқлик, бўягичлар (масалан, малахит-яшил), портловчилар (тетрил) олинишида ишлатилади.

*Дифениламин*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$   $54^\circ\text{C}$  да суюқланадиган кристалл модда. Триазин қатори бўягичларини ишлаб чиқаришда, шунингдек, ўқ-дорини стабилловчи сифатида ишлатилади.

*Толуидинлар.* *n*-Толуидин — кристалл модда, қолган изомерлари суюқлик. Бўягичлар ишлаб чиқаришда (айниқса, фуксин) кенг кўламда ишлатилади.





## Савол ва топшириқлар

1. Аминларнинг аммиакка ўхшашлиги ва фарқини кўрсатинг.
2. Тўртламчи соф арил аммоний борми?
3. Аминларнинг сувдаги эритмаси қандай хосса намоён қилади? Буни яна нималарда кўриш мумкин?
4. Алкил ва арил аминларга нитрит кислота қандай фарқ билан таъсир қилади?
5. Диаминларнинг аҳамияти нимада? Полиамидлар нима?

## XII БОБ

## ДИАЗО- ВА АЗОБИРИКМАЛАР

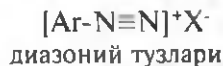
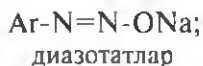
### 1- §. Диазо- ва азобирикмалар таърифи. Улардаги умумийлик ва фарқ

Молекуласида ўзаро бир-бири билан боғланган  $-N=N-$  иккита азот сақловчи бирикмаларга *диазо-* ва *азобирикмалар* дейилади.

Уларнинг умумий формуласи қуйидагича:  $ArN_2X$ . Молекуласида азогруппа  $-N=N-$  бўлиб, у иккита углеводород радикали билан боғланган моддалар — *азобирикмалар* дейилади:  $Ar-N=N-Ar$ . Азогруппадаги бир азот атоми ароматик углеводородлар қолдиғи билан, иккинчи азот атоми анорганик бирикма қолдиғи билан боғланган бўлса  $Ar-N=N-X$ , бундай бирикмаларга *диазобирикмалар* дейилади.

Бу ерда  $X=Cl, Br, I, SO_3H, NO_2, OH, ONa$  ва ҳоказо бўлиши мумкин.

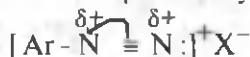
Тузилиши ҳар хил, аммо бир-бирига осон айлана оладиган бирикмалар (таутомер) қуйидаги формулага эга:



Булар ичида энг аҳамиятлиги диазоний тузларидир. Диазоний тузлари тузилиши жиҳатидан аммоний тузларига ўхшашлиги аниқланган. Диазоний тузлари диазокаатион ва аниондан ташкил топган:



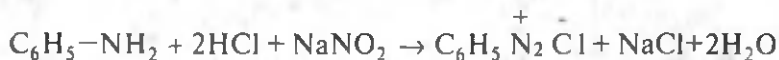
Диазокаатион — туташ электрон булут ҳосил қилган ион бўлиб, бунда ҳар қайси атоми қисман мусбат заряд тутади:



Диазобирикмалар сувли эритмада кислота-асосли ва таутомер мувозанатда турган, ўзаро мураккаб шаклларда мавжуд бўлиши аниқланган.

## 2- §. Олиниши, физик ва кимёвий хоссалари

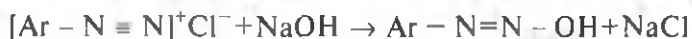
Бирламчи ароматик аминларнинг сувли эритмасига кучли минерал кислоталар ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) иштирокида нитритлар таъсир эттирилганда Diazobirikmalar ҳосил бўлади. Ушбу реакцияни *диазотлаш* деб аталади. Реакцияни амалга ошириш учун нитрит тузини эритмада ортиқча миқдорда  $\text{HNO}_2$  пайдо бўлишга қадар қўшиш керак. Буни йодкрахмал қоғоз кўкариши билан синаб кўрилади. Бир эквивалент аминга 2,5 эквивалент минерал кислота олиш зарур. Унинг бир эквиваленти нитрит кислота ажралишига, иккинчиси диазоний туз ҳосил бўлиши учун сарфланади. Масалан, анилинга хлорид кислота иштирокида нитрит таъсир эттирилганда фенилдиазоний хлорид ҳосил бўлади:



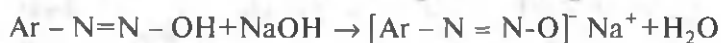
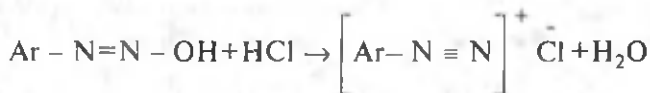
Диазоний тузлар одатдаги температурада беқарор бўлгани учун, диазотлаш реакциясини муз билан совитиш ёрдамида,  $5^\circ\text{C}$  дан юқори бўлмаган температурада олиб борилади.

Бирламчи алифатик аминлардан бундай шароитда фақат спирт ва молекуляр азот ҳосил бўлади, яъни ароматик аминлар кимёвий хоссалари жиҳатидан алифатик аминлардан нисбатан барқарорлиги билан фарқ қилади.

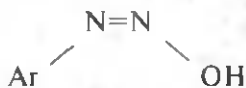
Диазоний тузлар эритмасига ишқор қўшилса, диазогидрат ҳосил бўлади:



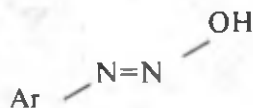
Диазогидрат сувли эритмада амфотер хоссага эга: кислота таъсиридан туз, диазоний ишқор таъсиридан диазотатлар ҳосил қилади:



Диазотатлар, диазоцианидлар ва шунга ўхшаш  $-\text{N}=\text{N}-$  група тутган Diazobirikmalar *син-* ва *анти-* деб аталувчи икки хил фазовий изомерлар шаклида мавжуд бўлиши мумкин:

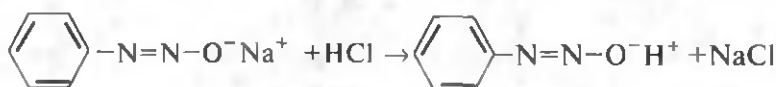


син-арилдиазо гидрат

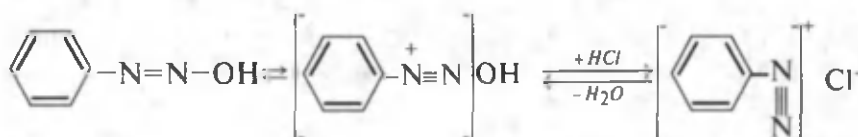


анти-арилдиазо гидрат

Диазотатга кислота қуйилса диазогидрат ҳосил бўлади, яъни тузга кислота қўшилса янги кислота ва туз ҳосил бўлади:



Аммо у шу кислотали муҳитда ўз аввалги ҳолига — diaзоний тузга айланади:



Демак, diaзоний гидрат чин асос бўлиш билан бирга сохта *псевдокислота*, диазогидрат эса чин кислотали хосса намоён қилиш билан бирга *псевдоасос*дир.

**Физик хоссалари.** Диазобирикмаларнинг амалий жиҳатдан энг қизиқарлиси diaзоний тузлардир. Уларнинг кўпи сувда яхши эрийдиган, қуруқ ҳолида ғоят портловчи, беқарор кристалл моддалардир. Эритмада бу тузлар бутунлай ионларга диссоциланган бўлади ва эритмаси нейтрал муҳитга эга.

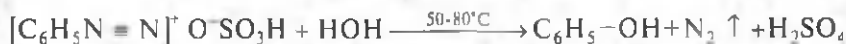
**Кимёвий хоссалари.** Улар бир қатор ўзгаришларга киришишга қодир. Diaзоний бирикмалар орқали бирламчи аминлардан турли синфдаги ҳосилалар синтез қилиш мумкин.

Diaзоний тузлар реакциялари асосан икки хил:

- азот ажралувчи;
- азот ажралмас.

*Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар:*

1. *Diaзогруппанинг гидроксилга алмашиниши.* Ароматик diaзоний тузларининг сувдаги эритмалари кислотали муҳитда қиздирилса азот ажралиб чиқади ва феноллар ҳосил бўлади:

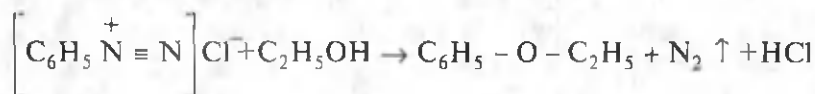


Ушбу реакция фенол олишнинг асосий усулларида бири, амалда кенг қўлланилади.

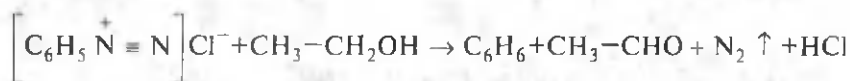
2. *Алкоксигруппага алмашиниши ва қайтарилиши.* Diaзоний тузлар спирт иштирокида қайнатилганда икки хил реакция боради:



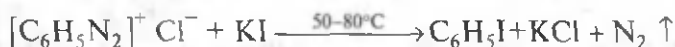
а) диазогруппа алкоксига алмашинади ва фенолнинг оддий эфири ҳосил бўлади:



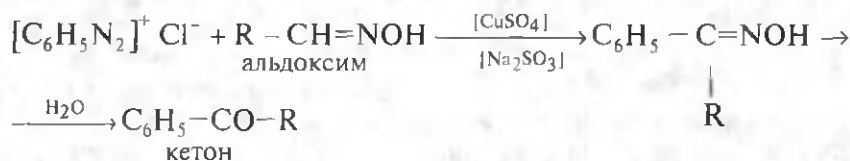
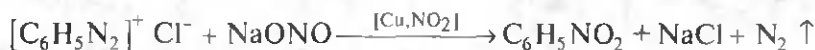
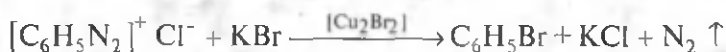
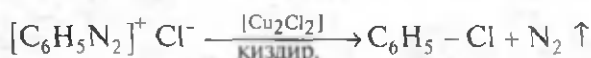
б) диазобирикма ароматик углеводородга қайтарилади, спирт альдегидга қадар оксидланади:



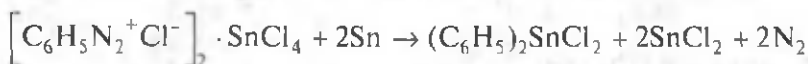
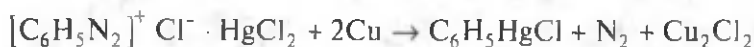
3. Галогенларга алмашиниши.



4. Бошқа атом ёки атомлар группаларига алмаштириш ҳам мумкин. Буларга бир неча мисоллар келтираамиз.



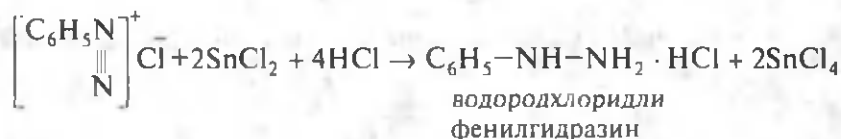
5. Металларга алмашинув. Диазоний тузларга металл кукунлари таъсир эттириб, металлорганик бирикмалар ҳам олиш мумкин:



Азот ажралмасдан борадиган реакциялар:

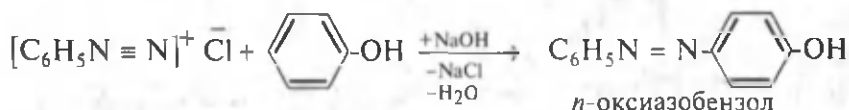
буларга қайтарилиш, оксидланиш ва бирикиш реакциялари киради.

1. *Қайтарилиш.* Диазобирикмаларга юмшоқ шароитда қалай II хлориднинг кислотадаги эритмаси ёки рух кукунини солиб таъсир эттирилса арилгидразинлар ҳосил бўлади:

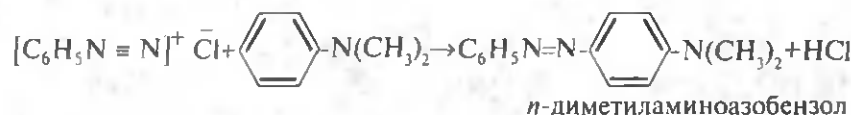


### 3- §. Азобўягичлар ҳосил бўлиши — азобирикиш реакцияси

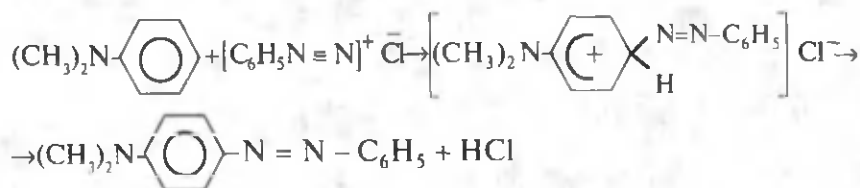
Диазобирикмаларнинг ҳамма реакциялари ичида азобирикиш реакцияси энг аҳамиятлигидир. Бунда феноллар ёки учламчи аминлар diaзоний тузлар билан ўзининг  $\text{Ar-N=N-}$  қолдигини бириктириб гидроксиазо-ёки аминазобирикмалар ҳосил қилади. Азобирикишда феноллар ва учламчи ароматик аминлар ўз пара-ҳолати билан реакцияга киришади, *n*- ҳолат банд бўлса реакция *o*- ҳолатда рўёбга чиқади.



Ҳосил бўлган азобирикмаларда қатнашган diaзоний туз— *диазотаркиб*, азобирикишда қатнашган фенол ёки аминлар — *азотаркиб* қисмларидир:



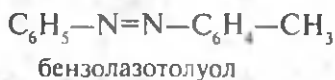
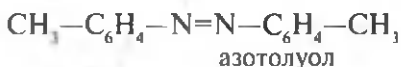
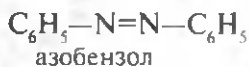
Гидроксиазо- ва аминазобирикмалар рангли бирикмалар- *азо* бўягичлардир. Нитролаш, сульфолаш, галогенлаш реакциялари сингари азобирикиш реакцияси ҳам электрофиль алмашиниш реакцияси жумласига киради. Фақат diaзોકатион  $\text{Ar-N}^+ \equiv \text{N}$  фаол ҳисобланади. Диазобирикмаларнинг бошқа шакллари азобирикишда иштирок этмайди:



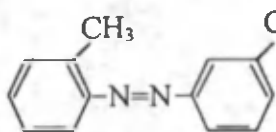
Кучли кислотали муҳитда азобирикиш реакцияси бормайди, чунки амингруппа аммоний гурпулага айланиб, ароматик ядро фаолиятини пасайтиради. Феноллар билан азобирикиш реакцияси кучсиз ишқорий муҳитда олиб борилади, чунки фенолга қараганда фенолят ион анча фаол.

*Азобирикмалар* молекуласида азогурпула  $-N=N-$  — нинг иккала бўш валенти ҳам углеводород радикали билан боғланган бўлади.

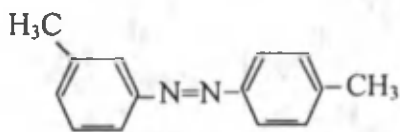
Молекуласида иккита бир хил углеводород радикали бўлса, азобирикма номи олдига *азо-* сўзи қўшиб аталади. Симметрик бўлмаган азобирикмалар номланишида эса *азо-*сўзи икки радикал номи ўртасига қўйилади:



Азобензол ҳосилаларини номлашда радикаллардаги ўрин-босарларнинг жойлашган ўрни ҳам кўрсатилади:

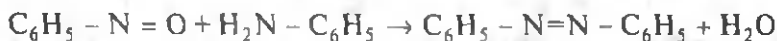


2- метил- 3'- этил-азобензол



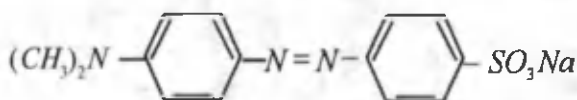
м, м'- азотолуол

Азобирикмалар нитробирикмалар ёки азобирикмаларни қайтариб, шунингдек, аминлар ёки гидроазобирикмаларни оксидлаб олиниши мумкин. Нитрозобирикмалар ароматик аминлар билан реакцияга киришганда ҳам азобирикмалар ҳосил бўлади:

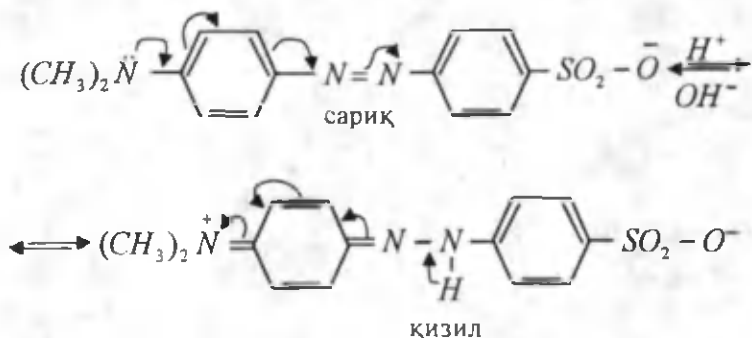


Азобирикмалар — рангли моддалардир, чунки улар молекуласида нур спектрининг кўриниш соҳасида ютилишига ёрдам берувчи *хромофор* гурпула  $-N=N-$  бор. Гипоксиазо- ва аминазобирикмалар *бўягичлардир*, чунки улар молекуласидаги *ауксохром* гидроксид- ва аминогурпулалар рангини барқарорлаш ва кучайтириш хусусиятига эга ва бўягични бўяладиган тола билан кимёвий боғланишига ёрдам беради. Азобўягичлар энг кўп тарқалган ва арзон синтетик бўёқлар таркибига кирувчи

асосий таркибий қисм. Лабораторияда индикатор сифатида ҳам ишлатиладиган азобўяғич — метилоранж қуйидаги тузилишга эга:

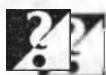


Реакция муҳитига қараб уни турли рангга ўтиши қуйидаги мувозанат билан аниқланади:



Аминоазобирикмалар кислоталар билан реакцияга киришиб барқарор туз ҳосил қиладиган асос хоссага эга, гидроксиазобирикмалар эса бир вақтда ҳам фенол, ҳам кучсиз асос хоссасига эга. Аминоазобирикмалар ишқорий бўяғичлар синфини, уларнинг сульфокислоталари ва гидроксисульфокислоталари эса кислотали бўяғичлар синфини ташкил қилади.

Азобўяғичлар таркибидаги азогруппанинг сонига қараб, улар *моно*-, *био*-, *трио*- ва *полиазобўяғичларга* бўлинади.



### Савол ва топшириқлар

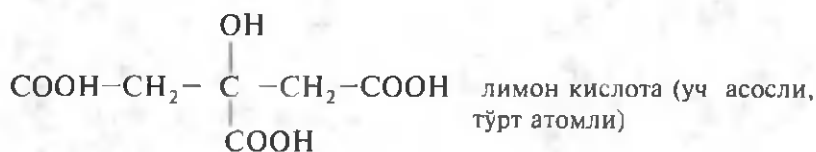
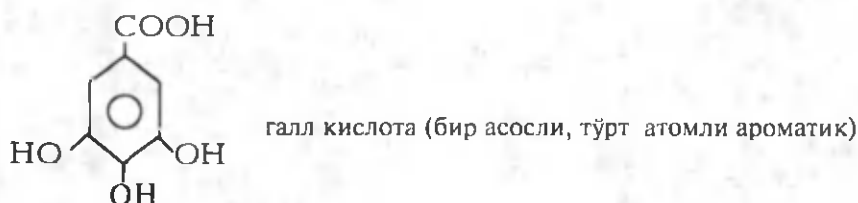
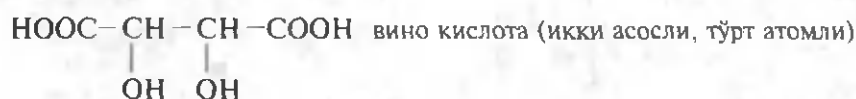
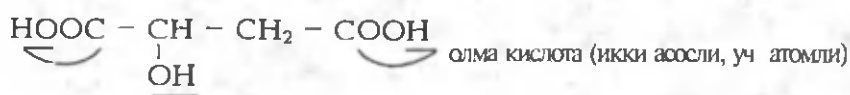
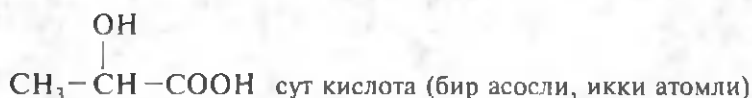
1. Азо- ва диазобирикмаларнинг фарқи нимада?
2. Азот ажралувчи ва азот ажралмас реакциялар ёрламида қандай синф бирикмаларини олиш мумкин?
3. Азобўяғич нима? Улар таркибидаги хромофор, ауксохром гуруҳларнинг аҳамияти нимада?

### 1- §. Гидроксикислоталарнинг тузилиши, изомерланиши, номланиши, олинш усуллари

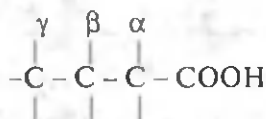
Таркибида карбоксил ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) ва гидроксил (ОН) группа сақловчи органик бирикмаларга *гидроксикислоталар* дейилади.

Улар молекуласидаги карбоксил группа сонига қараб бир, икки, уч асосли гидроксикислоталарга, гидроксил группа билан карбокси группа умумий сонига қараб икки, уч, тўрт ва ҳ.к. атомли гидроксикислоталарга бўлинади. Гидроксикислоталар ўз навбатида алифатик, ароматик, гетероциклик гидроксикислоталарга бўлинади.

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  — гидроксисирка (гликол) кислота (бир асосли, икки атомли)

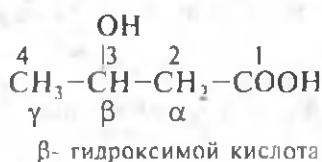


Гидроксикислоталар гидроксил группанинг карбоксил группага нисбатан жойланишига қараб  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - гидроксикислоталарга бўлинади:

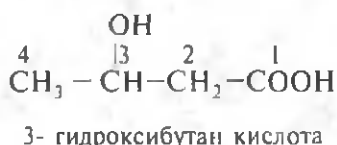


Кўпчилик гидроксикислоталар *тривиал* номенклатура бўйича номланади: суг, лимон, олма, вино ва ҳ.к. кислоталар.

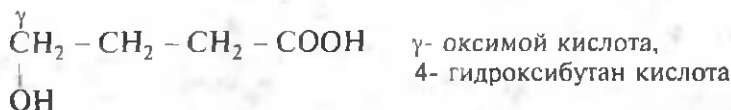
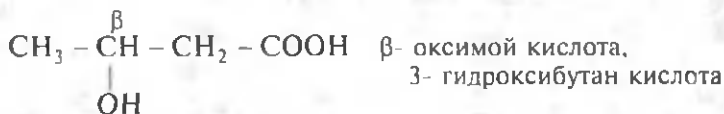
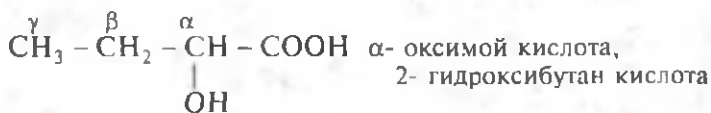
*Рационал* номлашда тегишли карбон кислота номига *гидроксисўзи* қўшиб, гидроксил группа ўрнини юнон алфавитидаги ҳарфлар ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) билан белгилаб ўқилади:

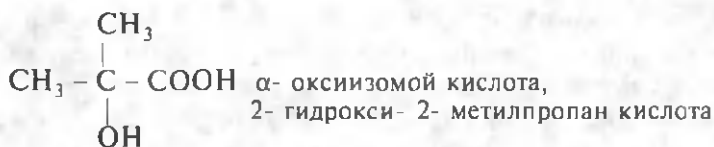


**Расмий** номлашда тегишли карбон кислота номига *гидроксисўзи* қўшиб гидроксил группа тутган углерод атоми рақам билан кўрсатилади:



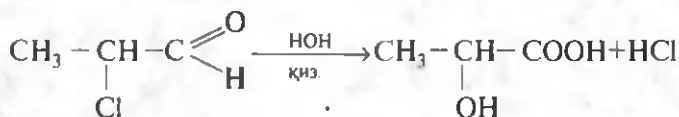
Гидроксикислоталарда изомерия ҳодисаси углерод скелетининг тузилишига ва углерод занжиридаги гидроксил группа ҳолатига боғлиқ, масалан:



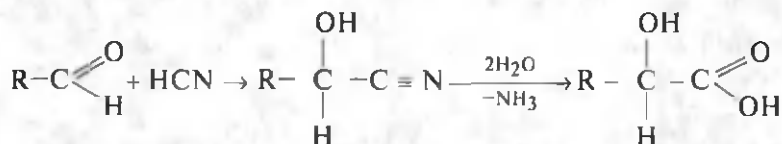


**Олиниши.** Гидроксикислоталар асосан синтетик усул билан олинади:

1)  $\alpha$ -гидроксикислоталар  $\alpha$ -галоген алмашинган карбон кислоталарни сув билан қиздириб олинади:



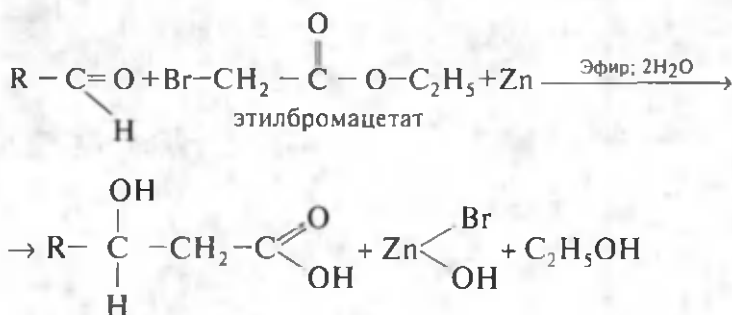
2) гидроксинитрил бирикмаларни минерал кислоталар билан гидролизлаб:



альдегид

гидроксинитрил

3)  $\beta$ -гидроксикислоталарнинг олиниши — Реформатский усули:

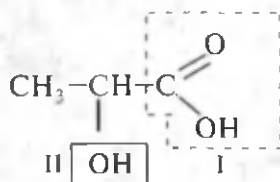


## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари. Оптик изомерлар ҳақида тушунча

**Физик ва кимёвий хоссалари.** Гидроксикислоталар рангсиз, қовушқоқ суюқлик ёки кристалл модда. Қуйилари сувда яхши эрийди. Молекула массаси ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди.

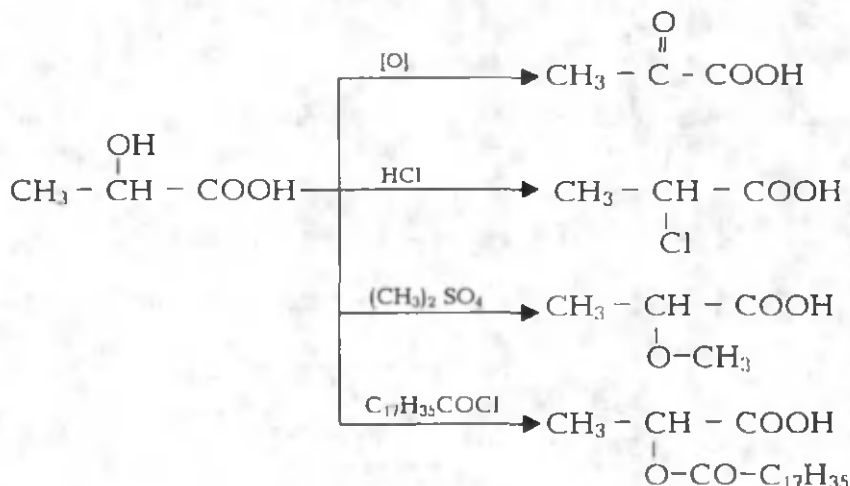
Гидроксикислоталар карбон кислоталарга хос барча кимёвий реакцияларга киришади. Углеводород радикаларининг тузилиши кимёвий хоссаларига таъсир кўрсатади. Ароматик гидроксикислоталар тегишли бензол ҳосилаларига хос барча реакцияларга ҳам киришади.

Асосан реакциялар иккала функционал группа бўйича боради:



**Кислотали хоссаси.** Кислота молекуласига гидроксил группа кириши натижасида кислотали кучи ошади, яъни улар тегишли карбон кислотага нисбатан кучли кислотади.

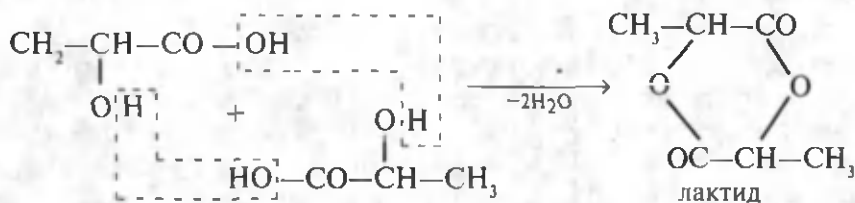
### Спиртли хоссаси



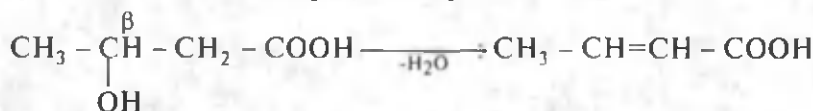
$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  - гидроксикислоталарнинг ўзига хос хусусиятлари:

а)  $\alpha$ - гидроксикислоталар қиздирилганда олти аъзоли циклик мураккаб эфир—*лактидлар* ҳосил бўлади.





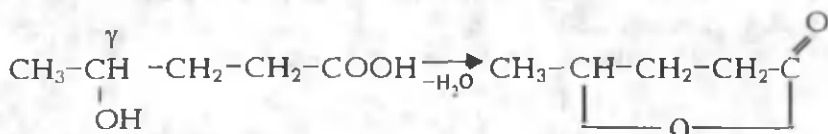
б) β- гидроксикислоталар қиздирилганда сув йўқотиб тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:



β- гидроксимой кислота

кротон кислота

в) γ- ва δ- гидроксикислоталар қиздирилганда мураккаб циклик эфир—лактонлар ҳосил қилади:

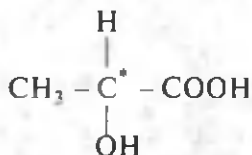


Бу усулда ҳосил бўлган моддаларнинг хилига қараб, α,β,γ-гидроксикислоталарни бир-биридан фарқлаш мумкин.

### Оптик изомерия ҳақида тушунча

Органик бирикмалардаги фазовий изомериянинг бир тури — *оптик изомерия*дир.

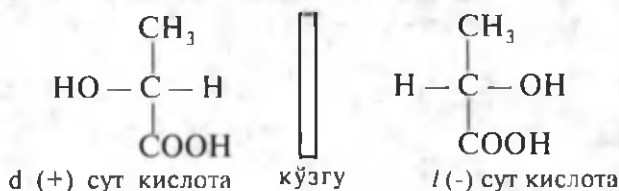
Органик бирикмадаги бирор углерод атоми тўрт хил атом ёки атомлар группаси билан бириккан бўлса, асимметрик марказга эга бўлади. Бундай углерод атоми *асимметрик углерод* дейилади ва C\* билан белгиланади:



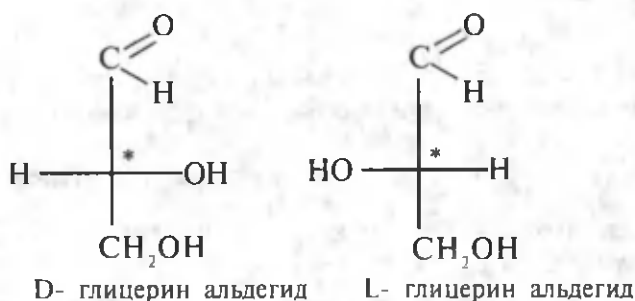
Бир асимметрик углерод атомига эга бўлган бирикмалар молекуласи фазода иккита изомер ҳосил қилади. Бу иккала изомер бир-бирига нисбатан кўзгудаги акс тасвирига ўхшайди. Бундай изомерлар *оптик изомерлар* дейилади. Оптик изомерлардан қутбланган нур ўтказилганда қутбланиш текислиги ўнгга

ёки чапга бурилади. Бу хоссага *оптик фаоллик* дейилади. Демак, қутбланиш текислигини ўнгга ёки чапга бурадиган бирикмалар бир-бирига изомер ҳисобланади. Улар бир-бирига нисбатан *антипод*. Нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга бурадиган изомер *d* ёки (+) ишораси билан чапга бурадиган изомер, ёки *l* (-) ишораси билан белгиланади.

Масалан: Сут кислотада



Нисбий стандарт сифатида ўнгга бурувчи глисерин альдегиддан фойдаланиш таклиф қилинган ва *D* ҳарфи билан, чапга бурувчи глисерин альдегиди эса *L* ҳарфи билан белгиланади. Уларнинг конфигурацияси қуйидагича ифодаланади:

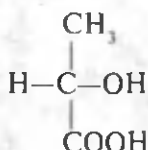


Шундай қилиб, оптик фаол бирикмалар конфигурациясини *D* ва *L* ҳарфлари билан, қутбланган нур текислигини ўнг ёки чапга буришни *d* ва *l* ёки (+) ва (-) ишоралари билан ифодалаш қабул қилинган.

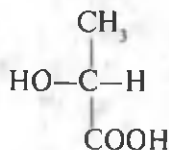
### 3-§. Айрим вакиллари

*Сут кислота* (2- гидроксипропан кислота)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$

У ачиган сут таркибида бўлади. Сут кислотанинг уч хил оптик изомер формалари, яъни қутбланиш текислигини ўнгга бурувчи (+), чапга бурувчи (-) ва оптик актив бўлмаган (±) рацемат формалари мавжуд:

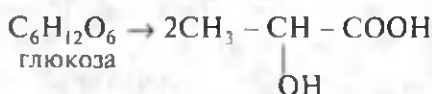


*D* (+) — сут кислота



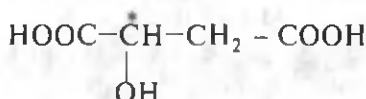
*L* (-) — сут кислота

Иккита оптик изомер (антипод) ва уларнинг тенг аралашмаси — рацемат кўринишда бўлади. У ачиган карам, тузланган бодринг ва пишлоқ таркибида ҳам бўлади. Сут кислота мускул тўқималарда ўнгга бурувчи изомер сифатида учрайди. Шакарсимон бирикма моддаларнинг «сут-кислотали бижғиши» натижасида ҳам сут кислотанинг чапга бурувчи изомери ҳосил бўлади. Саноатда уни шу усул билан олинади.



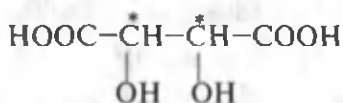
Сут кислота озиқ-овқат саноатида, тўқимачилик ва кўнчиликда ҳам ишлатилади.

**Олма кислота** (гидроксикаҳрабо, 2- гидрокси -1,4- бутандикислота)



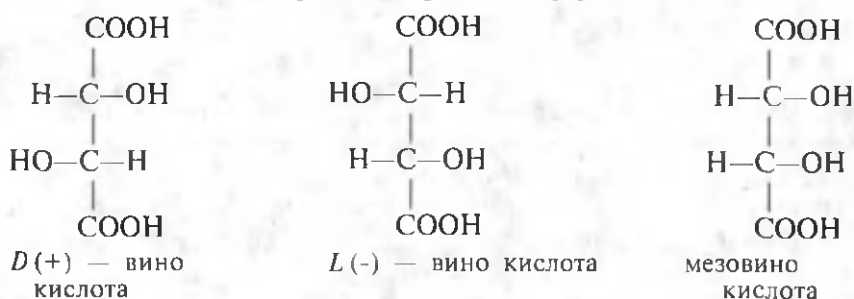
Кислота молекуласида битта асимметрик углерод атоми бор. Шунинг учун у 3 шаклда — ўнгга ва чапга бурувчи изомер ҳамда рацемат шаклида бўлади. Чапга бурувчи олма кислота олма, узум ва шунга ўхшаш меваларда бўлади. Олма кислотани академик О. С. Содиқов раҳбарлигида ғўза баргидан ажратиб олиш усули ҳам маълум. Олма кислота — оқ кристалл модда. Табиий олма кислотасининг суюқланиш температураси 100°C. Сунъий усулда олинган рацематнинг суюқланиш температураси 130°C. Олма кислота озиқ-овқат саноатида, қандолат маҳсулотлари ҳамда алкогольсиз ичимликлар тайёрлашда ишлатилади.

**Вино кислота** (2,3-дигидрокси-1,4- бутандикислота)



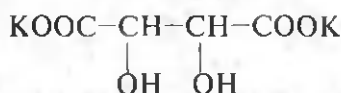
Асосан узум таркибида учрайди. 2 та асимметрик углерод атомига эга. У кристалл модда, суюқланиш температураси 170°C, сувда яхши эрийди. Ҳар бир асимметрик атомга 2 та антипод ва 1 та рацемат тўғри келади.

Оптик изомерлар сони умумий формуласи  $N=2^n$ , бу ерда  $n$  — асимметрик углерод атомлар сони. Шунга асосан вино кислотага 4 та оптик изомер ва 2 та рацемат тўғри келади.



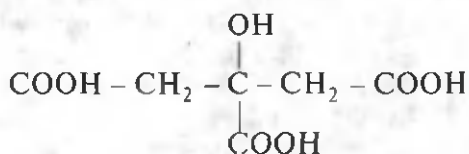
$D(+)$  — вино кислотанинг иккала асимметрик углерод атоми қутбланиш текислигини ўнгга буради.

$D(+)$  — вино кислота, вино бочкалари тагида қоладиган вино дурдасидан ажратиб олинади. Вино дурдаси асосан вино кислотанинг нордон калий тузидан иборат:

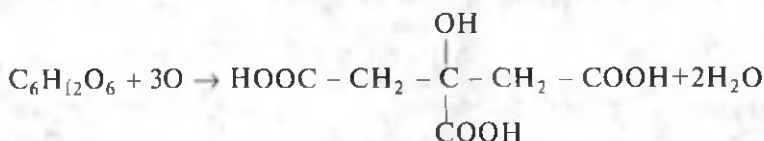


Вино кислота тузлари озиқ-овқат, тўқимачилик саноатида, тиббиётда, радиотехникада ишлатилади.

**Лимон кислота** (3- гидрокси-карбокси-1,5- пентандикислота)



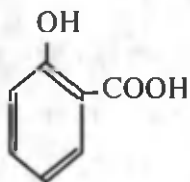
Уч асосли тўрт атомли кислота. У цитрус меваларда, лимон шарбатаида, қорақанд, олча, узум, лавлагги, малина каби меваларда бўлади. Ҳозирги вақтда уни ғўза баргидан олиш усули ишлаб чиқилган. Саноатда лимон кислота шакарсимон бирикмаларни бактериялар ёрдамида бижғитиш йўли билан олинади:



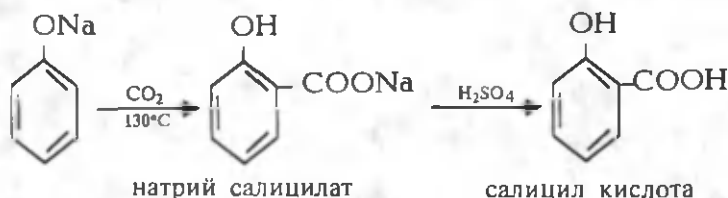
**Лимон кислота** — оқ кристалл, сувда яхши эрийди. Суюқланиш температураси  $153^\circ\text{C}$ . У озиқ-овқат саноатида, ҳар хил

салқин ичимликлар тайёрлашда ишлатилади. Қандолатчиликда, тўқимачиликда, тиббиётда кўп қўлланилади.

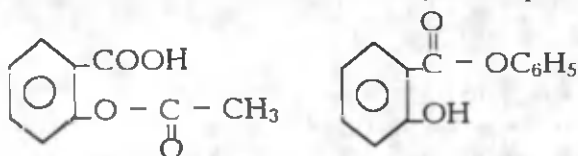
**Салицил кислота**—(о-гидроксибензой кислота).  $C_6H_4(OH)(COOH)$  — ароматик гидроксикислота, 3 хил изомери бор (о,м,п). Булар ичида аҳамиятлиги салицил кислота. Тол баргида ва илдизида бўлади.



Салицил кислота оқ кристалл модда, суюқланиш температураси  $159^{\circ}C$ , сувда ёмон эрийди, Кольбе-Шмид усули билан олинади:



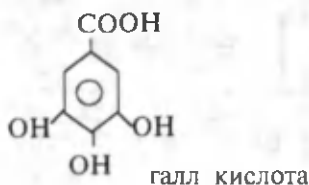
Салицил кислота озиқ-овқат саноатида, меваларни консервациялашда ва тиббиётда ишлатилади. Анилин — бўягичлар саноатида ҳам кенг фойдаланилади. Салицил кислота ҳосилалари дорилардир.



аспирин (ацетилсалицил кислота) салол (фенилсалицил эфири)

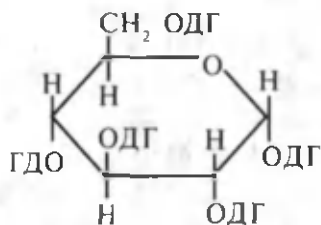
Салол — оқ кристалл. Суюқланиш температураси  $42^{\circ}C$ , сувда яхши эрийди, тиббиётда ишлатилади.

**Галл кислота** (3,4,5- тригидроксибензой кислота).



Табиатда кенг тарқалган, ёнғоқ, дуб (эман) дарахти пўстлоғи, анор пўсти, чой баргида бўлади. У — оқ кристалл модда, қайноқ сувда, спирт ва эфирда осон эрийди. Совуқ сувда яхши эримайди. Галл кислота саноатда катта аҳамиятга эга. У кучли қайтарувчи — олтин, қумушни уларнинг тузлари эритмаларидан соф металл ҳолида қайтаради, дерматол номи билан ишлатилади. Лок-бўёқ саноатида ҳам кенг фойдаланилади.

**Танин** — ошловчи модда. У эман барги, гуддаларидан олинади. Танин — чой, қаҳва таркибида кўп бўлади. Улардаги аччиқ таъм танин борлигини билдиради. Танин — оқ кукун, сувда осон эрийди. Хитой танинининг тузилиши қуйидагича:



ДГ — дигалл кислота қолдиғи

пентадигаллоилглюкоза



### Савол ва топшириқлар

1. Гидроксикислоталар деб қандай бирикмаларга айтилади?
2. Гидроксикислоталар қандай синфларга бўлинади?
3.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - гидроксикислоталарнинг ўзига хос қандай хусусиятлари бор? Мисоллар билан тушунтиринг.
4. Сут, олма, вино, лимон кислоталар қаерларда учрайди ва ишлатилади?
5. Салицил кислота, салол, галл кислота, танин озиқ-овқат саноатининг қайси соҳасида ишлатилади?
6. Оптик изомерия нима? Асимметрик углерод атоми деб қандай углеродга айтилади?
7. Оптик изомерларни қайси усул билан бир-биридан ажратиш мумкин?
8. Рацемат деб қандай моддага айтилади?

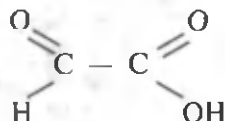
## XIV БОБ

### ОКСОКИСЛОТАЛАР

#### (АЛЬДЕГИД ВА КЕТОН КИСЛОТАЛАР)

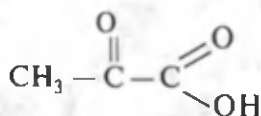
### 1- §. Тузилиши, номланиши, олинishi усуллари

Молекуласида альдегид ва карбоксил группа бўлган органик бирикмалар *альдегид кислоталар* дейилади. Масалан:



глиоксил кислота

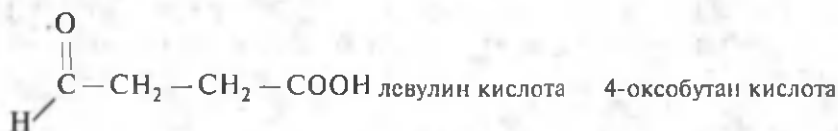
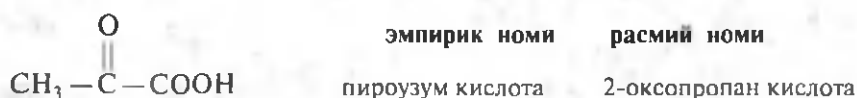
Молекуласида кетон ва карбоксил группа бўлган органик бирикмалар *кетон кислоталар* дейилади. Масалан:



пироузум кислота

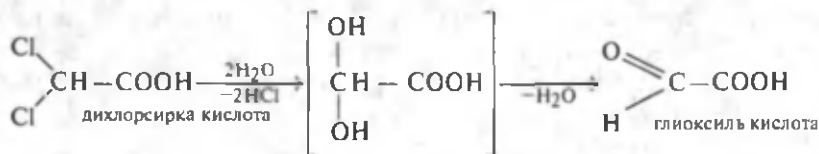
Карбонил ва карбоксил группанинг бир-бирига нисбатан жойлашишига қараб улар  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - альдо- ва кето- кислоталарга бўлинади. Оксокислоталар эмпирик ҳамда расмий номенклатура бўйича номланади.

Расмий номланишда тегишли кислота номига „оксо“ қўшим-часи қўшиб ўқилади. Номерлаш карбоксил группа углеродидан бошланади. Альдо- ёки кето- группанинг ўрни рақам билан кўрсатилади:

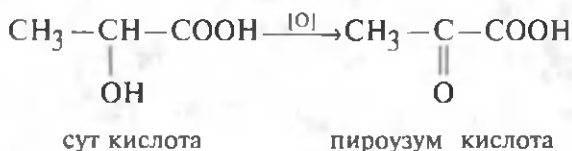


**Олиниш усуллари.** Оксокислоталарни карбоксил бирикмалар таркибига карбонил группа киритиш ёки карбонил бирикмаларига карбоксил группа киритиш билан олиш мумкин. Умумий олиниш усулларига қуйидагилар киради:

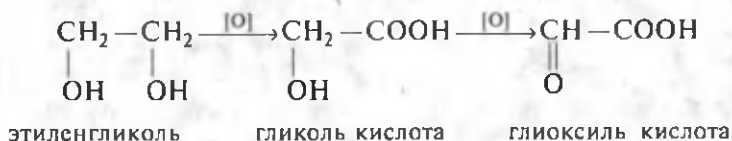
1) дигалоген кислоталарни гидролизлаш:



2) гидроксикислоталарни оксидлаш:



3) гликолларни оксидлаш:

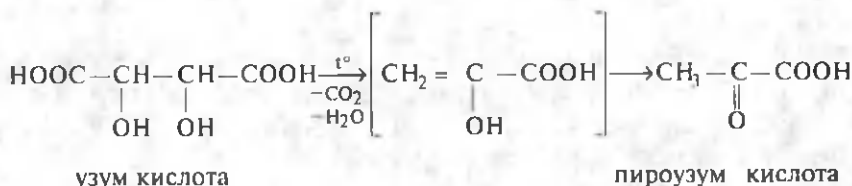


Оксокислоталар ҳар иккала функционал группа хоссаларини намоён қилади.

## 2-§. Хоссалари, айрим вакиллари

а) **глиоксиль кислота** — альдокислота  $\text{CHO} - \text{COOH}$  табиатда кенг тарқалган. Хом мева таркибида учрайди. Тиниқ суюқлик, сувда яхши эрийди.

б) **пироузум кислота** —  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{COOH}$ . Кето кислота рангсиз суюқлик, сирка кислота ҳиди келади. Қайнаш температураси —  $165^\circ\text{C}$ , суюқланиш температураси —  $13,6^\circ\text{C}$ ; сув билан яхши аралашади. У спиртли ва бошқа турли бижғитиш усулларида ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулот. Синтетик усулда узум кислотани пиролизлаб олинади, шунинг учун пироузум кислота номини олган.



Икки функционал группа бир-бирига яқин жойлашганлиги учун у сирка кислотадан кучли кислота.

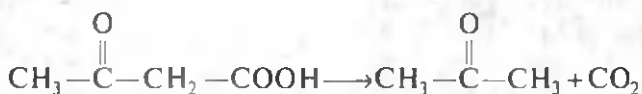
$\alpha$ - кето кислоталарнинг асосий реакцияларидан бири — декарбоксилланишидир:





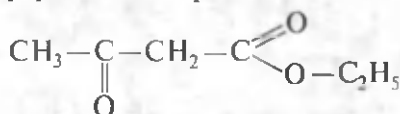
в) **Ацетосирка кислота**  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$   $\beta$ -кето-кислоталар вакили,  $T_{\text{суюқ}} = 36-37^\circ\text{C}$ .

Ёғ кислоталар оксидланиши натижасида ҳосил бўлади, эркин ҳолда сироп (қийм) симон суюқлик. Ацетосирка кислота беқарор, у тез ацетонга айланади.

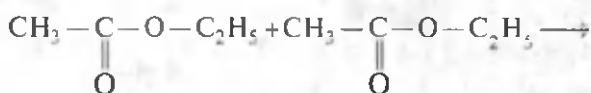


Ацетосирка кислота тузлари, эфирлари барқарор бирикмалардир.

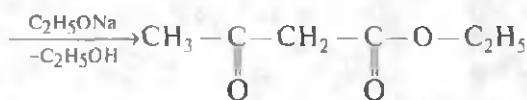
**Ацетосирка эфир** — ацетосирка кислотанинг этил эфири.



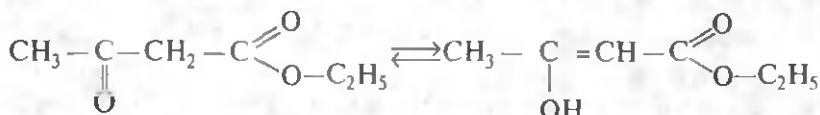
Кляйзен конденсация усули билан олинади:



сирка кислота этил эфири



Ацетосирка эфир кето-эноль таутомерлар ҳолида учрайди:



кето-шакл

эноль-шакл

Кето- ва эноль-шаклларни бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Эноль шакл кето- шаклга нисбатан беқарор. Бунинг учун эфир  $-78^\circ\text{C}$  гача совитилади ва тоза кето-шакл (кристалл,  $T_{\text{суюқ}} = -38^\circ\text{C}$ ) ажратиб олинади. Эноль- шаклини ҳайдаш йўли билан  $T_{\text{суюқ}} = -44^\circ\text{C}$  да ажратиб олинади. Ҳар иккала шаклдаги тоза модда вақт ўтиши билан бир-бирига айлана боради.

Ацетосирка эфир асосида синтез орқали турли органик бирикмалар олинади.



1. Оксокислоталар қайси синф органик моддаларига киради?
2. Оксокислоталардаги изомерлар нимаси билан бир-биридан фарқланади?
3. Пироузум кислота номи нимага асосланган?
4. Глиоксаль кислота ҳақида нималарни биласиз?
5. Ацетосирка эфирининг *кето*- ва *еноль*- шаклларини келтиринг.
6. Оксокислоталарнинг табиатдаги роли ва манбалари ҳақида нималарни биласиз?

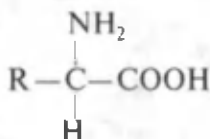
## XV БОБ

## АМИНОКИСЛОТАЛАР

### 1- §. Тузилиши ва олиниш усуллари

Молекуласида амин  $-NH_2$  ва карбоксил  $-COOH$  группалар сақловчи органик моддалар *аминокислоталар* дейилади.

Улар қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



Аминокислоталарни карбон кислота-ларнинг углеводород радикалидаги бир ёки бир неча водород атомлари ўрнини амин группаси олишидан ҳосил бўлган моддалар деб қараш мумкин. Масалан:  $CH_3COOH$

сирка кислота;  $H_2N-CH_2-COOH$  — аминосирка кислота;  $CH_3-CH_2-COOH$  пропион кислота;  $H_2N-CH_2-CH_2-COOH$  аминокпропион кислота.

Аминокислоталар, молекуласидаги радикаллар тузилишига кўра, очиқ занжирли ва ёпиқ ҳалқали кўринишда бўлиши мумкин. Шунинг учун улар алифатик, ароматик ва гетероциклик аминокислоталар турларига бўлинади.

1. *Алифатик аминокислоталар* ўз навбатида қуйидаги тур синфларга бўлинади:

а) молекуласида битта амин  $-NH_2$  ва битта карбоксил  $-COOH$  группа тутувчи моноаминомонокарбон кислоталар;

б) битта амин  $-NH_2$  ва иккита карбоксил группа  $-COOH$  тутувчи моноаминдикарбон кислота ва ш.ў;

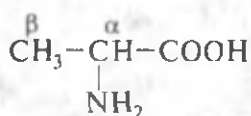
в) молекуласида олтингугурт (ёки бошқа ҳар қандай элемент) тутувчи аминокислоталар;

г) молекуласида гидроксил (ёки карбоксилдан бошқа кслород сақловчи) группа тутувчи аминокислоталар.

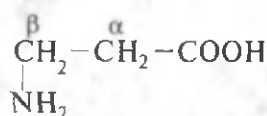
2. *Ароматик аминокислоталар* — бензол ядросида аминогруппа тутувчи аминокислоталар ҳисобланади.

3. *Гетероциклик аминокислоталар*. Соф гетероциклик амин кислоталарда  $-\text{COOH}$  бевосита цикл билан боғланган масалан, пролин; ҳосилавий гетероциклик аминокислоталарда функционал группалар ( $-\text{NH}_2, -\text{COOH}$ ) турли жойларда жойлашган бўлади, уларга триптофан, гистидин ва ҳ.к. киради.

Аминокислоталар молекуласидаги  $-\text{NH}_2$  аминогруппанинг жойлашишига қараб турли изомер ҳолатларида бўлиши мумкин:



$\alpha$ -аминопропион кислота  
( $\alpha$ -аланин)

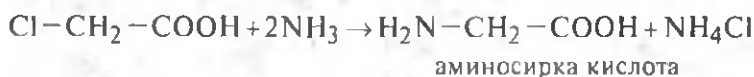


$\beta$ -аминопропион кислота  
( $\beta$ -аланин)

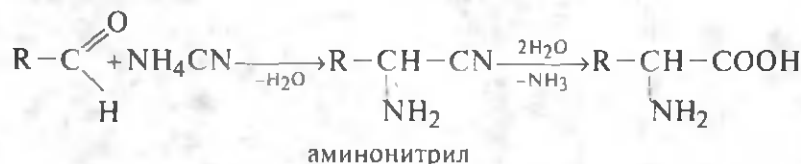
Аминокислоталар ичида энг муҳимлари  $\alpha$ -аминокислоталар ҳисобланади, чунки улар оқсил таркибига киради ва оқсил гидролизланганда ҳосил бўлади.

#### Олиниш усуллари:

1. Галоген алмашган карбон кислоталарга аммиак таъсир эттириш, *Фишер усули*:

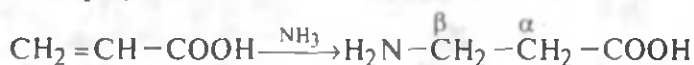


2. Альдегид ёки кетонларга аммоний цианид таъсир эттириш (*Зелинский реакцияси*):



3. Тўйинмаган кислоталарга аммиак бириктириш.

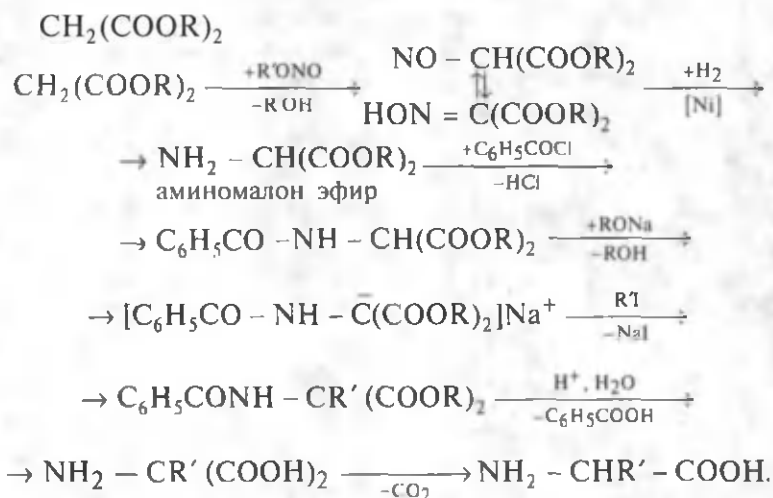
Бу усулда  $\alpha$ -аминокислоталардан ташқари,  $\beta, \gamma$ -аминокислоталар ҳам олинади:



акрил кислота

$\beta$ -аминопропион кислота

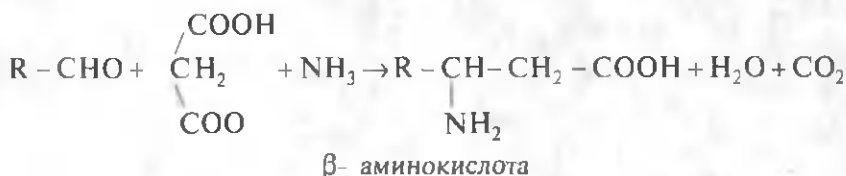
4. Малон эфири асосида синтез:



$\alpha$ -аминокислота

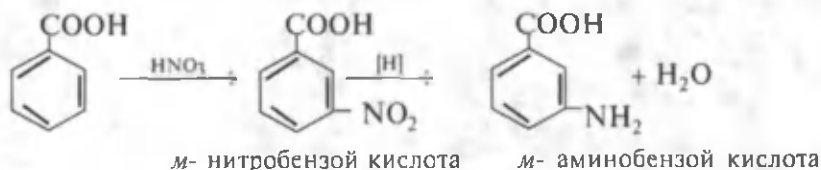
Бу усул билан ён занжирида турли хил радикал (R) тутувчи аминокислоталар олиш мумкин.

5. Альдегидларни аммиакнинг спиртли эритмасида малон кислота билан конденсатлаш (*Радионов реакцияси*):



Бу усул  $\beta$ -аминокислоталар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

6. Нитрогруппа сақловчи ароматик кислоталарни қайтариб ҳам аминокислоталар олинади:

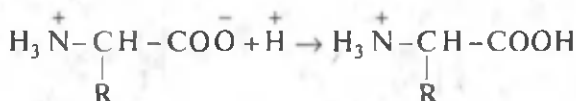


## 2- §. Физик ва кимёвий хоссалари

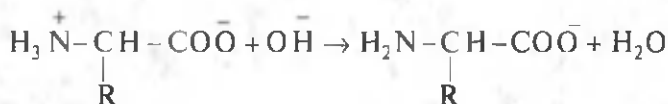
Аминокислоталар — рангсиз кристаллар, қиздирилганда суюқланиб парчалана бошлайди. Шунинг учун суюқланиш температураси у ёки бу аминокислотани аниқлашда мезон бўла

олмайди. Аминокислоталарнинг молекуласида бир вақтнинг ўзида кислота ва асос группаларининг мавжудлиги ички молекуляр нейтралланишга олиб келади. Шунга асосан, эркин аминокислоталар қуйидаги кўринишдаги ички тузлар ҳолида бўлади:  $\text{H}_2\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ . Уларни биполяр ион деб ҳам қараш мумкин.

Бу ҳол уларнинг физик хоссаларида ҳам намоён бўлади, жумладан аминокислоталар худди анорганик тузларга ўхшаш сувда яхши, органик эритувчиларда кам эрийди. Аминокислоталарнинг сувли эритмаси деярли нейтрал ( $\text{pH} \approx 6,8$ ) муҳитга эга бўлиб, кучли кислотали муҳитда биполяр ион катионга:



ишқорли муҳитда эса анионга айланади:



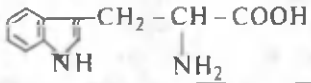
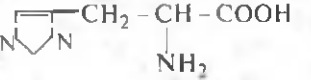
Аминокислоталар маълум бир  $\text{pH}$  да шундай ҳолатга эга бўладики, бу ҳолат *изоэлектрик нуқта* дейилиб, бу нуқтада ( $\text{pH}$  да) аминокислота катион ва анионлари бир-бирига тенг бўлади. Бу ҳолатда аминокислота молекулалари энг кўп миқдорда биполяр ион ҳосил қилади.

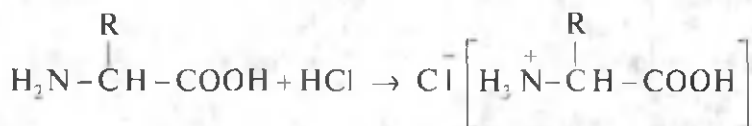
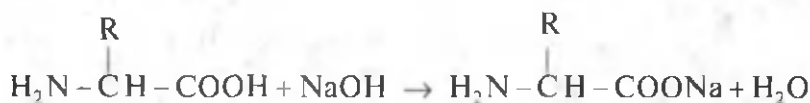
Моноаминокарбон кислоталар учун изоэлектрик нуқта  $\text{pH} = 6$  га яқин бўлиб, молекулага иккинчи карбоксил группа киритилса  $\text{pH} < 6$ , учинчи аминогруппа киритилса  $\text{pH} > 6$  бўлади.

Аминокислоталарнинг кимёвий хоссалари бошқа гетерофункционал группали бирикмаларга ўхшаб, уларнинг молекуласи таркибидаги бошқа функционал группаларга ҳам боғлиқ.

Аминокислоталар хоссаларининг ўзига хослиги, улардаги қарама-қарши кимёвий хоссали икки хил функционал группа мавжудлигида, яъни асос хоссасини намоён этувчи амин ва кислота хоссасини намоён этувчи карбоксил группалар борлигидир. Шунинг учун аминокислоталар баъзи анорганик бирикмалар — алюминий, рух гидроксидлари каби ҳам асос, ҳам кислота хоссасини намоён этувчи амфотер бирикмадир. Аминокислоталарнинг амфотерлиги уларнинг кислоталар билан ҳам, асослар билан ҳам реакцияга киришиб, туз ва сув ҳосил қилишида кўринади:

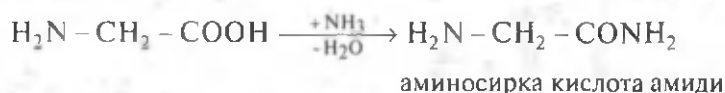
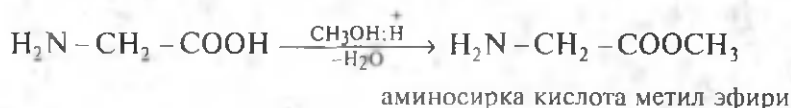
Баъзи  $\alpha$ -аминокислоталарнинг физик хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқ. т-си, °С.	Изоэлектрик нуқта (рН бирлигида).
Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	292	6,0
Аланин	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	297	6,0
Валин	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{COOH}$	315	6,0
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$	337	6,0
Изолейцин	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{COOH}$	284	6,0
Аспарагин кислота	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{COOH}$	270	2,8
Глутамин кислота	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	249	3,2
Орнитин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	140	9,5
Лизин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	224	9,7
Серин	$\text{HO}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{COOH}$	228	5,7
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{COOH}$	275	5,5
Триптофан		382	5,8
Гистидин		277	7,5

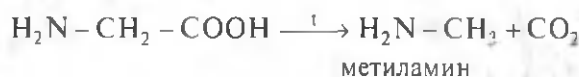


Аминокислоталар молекуласидаги карбоксил группа ҳисобига қуйидаги кимёвий реакцияларга киришади:

1) эфир ва амид ҳосил қилиш:

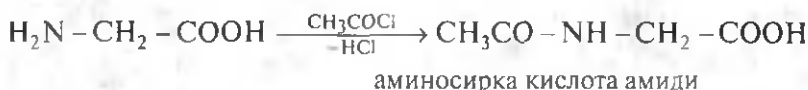


2) декарбоксиллаш:

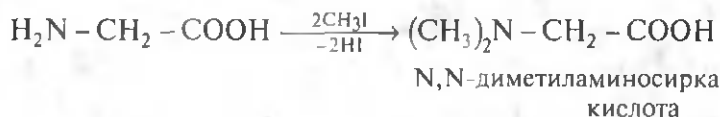


Аминогруппа ҳисобига қуйидаги кимёвий реакцияларга киришади:

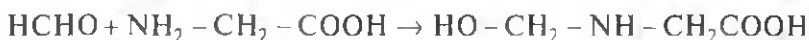
1) N- ациллаш:



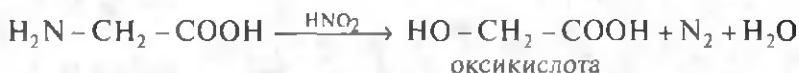
2) N- алкиллаш:



3) альдегидлар билан конденсатланиш. Формальдегид билан N- конденсатланиш гидроксиметиламинокислота ҳосил қилади. Улар алифатик кислоталар каби титрланади. Шунинг учун аминокислоталар миқдор анализида қўлланилади:



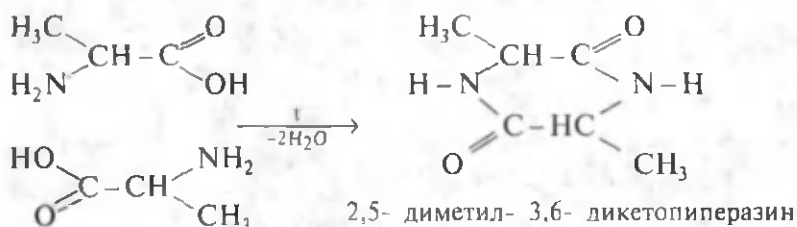
4) нитрит кислота таъсиридан азот ажралиб, гидроксикислота ҳосил бўлади (*диазореагент парчаланиши*):



Реакцияда ажралаётган азот миқдорига асосан аминокислота таркибидаги аминогруппа сонини аниқлаш мумкин.

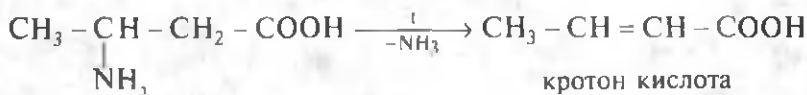
**$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислоталарни бир-биридан фарқловчи реакциялар.**

Аминокислоталарнинг баъзи хоссалари аминогруппа ва карбоксил группаларнинг ўзаро жойлашиш ўрнига боғлиқ. Жумладан, улар қиздирилганда турлича ўзгаришга учрайди:  *$\alpha$ -аминокислоталар* қиздирилганда икки аминокислота молекуласидан молекулалараро сув ажралиб, *дикетопиперазинлар* ҳосил бўлади:



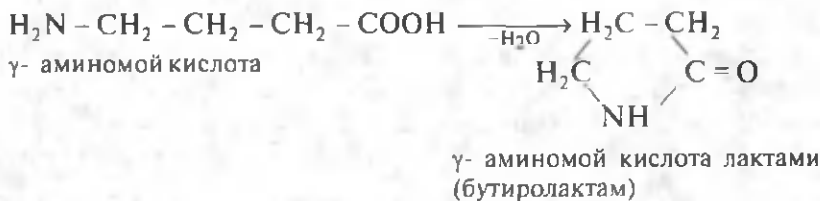
$\alpha$ -аминопропион кислота

*$\beta$ -аминокислоталар* қиздирилганда осонлик билан аммиакни йўқотиб, тўйинмаган карбон кислоталарга айланади:



$\beta$ -аминомой кислота

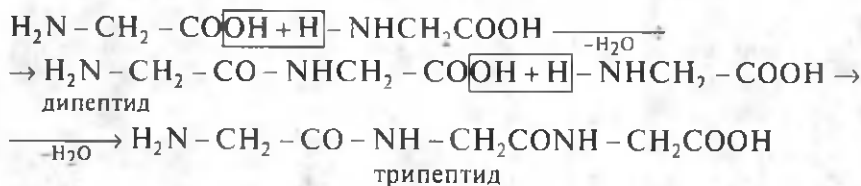
*$\gamma$ -аминокислоталар* бир молекула сув ажратиб ички молекуллар циклик амид-лактамлар ҳосил қилади:



Демак, аминокислоталар қиздирилганида қайси маҳсулот ҳосил бўлишига қараб  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислоталарни бир-биридан фарқлаш мумкин.

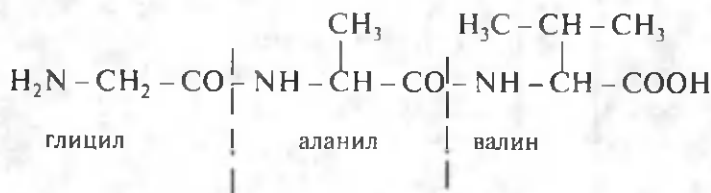


Аминокислоталар молекуласидаги амин- ва карбоксил группалар ҳисобига ўзаро молекулалараро реакцияларга киришиб амид боғли — CO—NH—моддалар ҳосил қилади. Амид боғ эса *пептид боғ* деб юритилади. Пептиддаги аминокислота қолдиғи сонига кўра, улар *дипептид*, *трипептид* ва ... *полипептидларга* бўлинади:



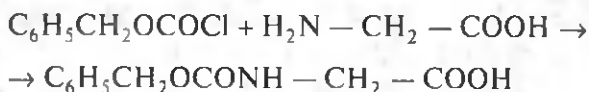
ва ҳоказо —  $[\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CONH}]_n$  полипептид.

Полипептид занжирининг бир учиде аминогруппа турганда N — занжир охири, иккинчи учиде эркин карбоксил группа бўлганда C — занжир охири дейилади. Полипептид номи N-занжир охиридан бошланиб, ҳар бир аминокислота номи сўнгидаги *-ин* қўшимчаси — *ил* га алмаштирилган ҳолда ва C- охириги аминокислота номи сақланган шаклда яхлитланиб аталади:

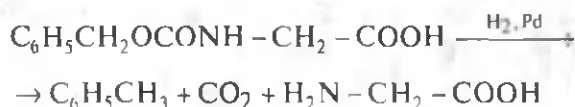


Маълум тузилишга эга бўлган пептид ҳосил қилиш учун реакцияда иштирок этадиган аминокислотанинг амин ёки карбоксил группаси ҳимоя қилинади. Акс ҳолда аминокислотанинг иккала группаси ҳам реакцияга киришиб, бир неча пептидлар аралашмаси ҳосил бўлади. Ҳимоя қилиш учун NH<sub>2</sub> ёки COOH группалар вақтинча реакцияга кириша олмайдиган бирикмага айлантирилади ва реакция охирида қайтадан эркин ҳолатга ўтказилади.

Карбоксил группа, одатда, эфирлаш билан ҳимоя қилинади ва реакция охирида ишқор иштирокида гидролизлаб очилади. Аминогруппани ҳимоялаш учун, масалан, *карбобензоксиллаш* реакцияси ишлатилади:

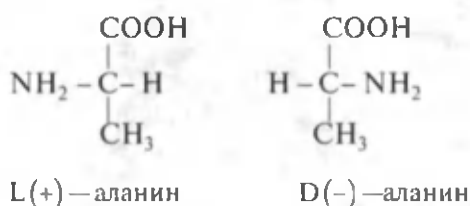


Реакция охирида модда палладий катализаторлигида водород билан қайтарилса, аминогруппа очилиб, толуол ва  $\text{CO}_2$  ажралиб чиқади:



Аминокислота ва пептидлар *нингидрин* билан қўшиб қиздирилганда кўк-бинафша рангга бўялади, бу реакция уларни сифат анализида ишлатилади.

Аминокислоталар таркибида асимметрик углерод атоми бўлганлиги учун оптик изомерлар ҳосил қилади:



Табиатда асосан оптик фаол аминокислоталар учраб, уларнинг кўпчилиги L-қаторга киради. Синтез усули билан олинган аминокислоталар антиподлар аралашмасидан иборат, уларни ажратишда кимёвий усуллардан фойдаланилади.

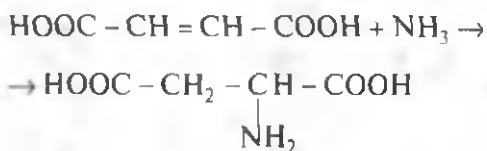
### 3- §. Айрим вакиллари

**$\alpha$ -аминосирка кислота**  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (глицин, гликокол). У ипак оқсили гидролизланганда ҳосил бўлади. Одатда тери чиқиндиларидан олинадиган елимни суюқ сульфокислота билан гидролизлаб олинади. Глицин гидролиз усули билан оқсилдан олинган биринчи аминокислота (1820) ширин мазага эга.

**$\alpha$ -аминопропион кислота**  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  ёки  $\alpha$ -аланин ипак фибриони таркибида 25 % гача бўлади.

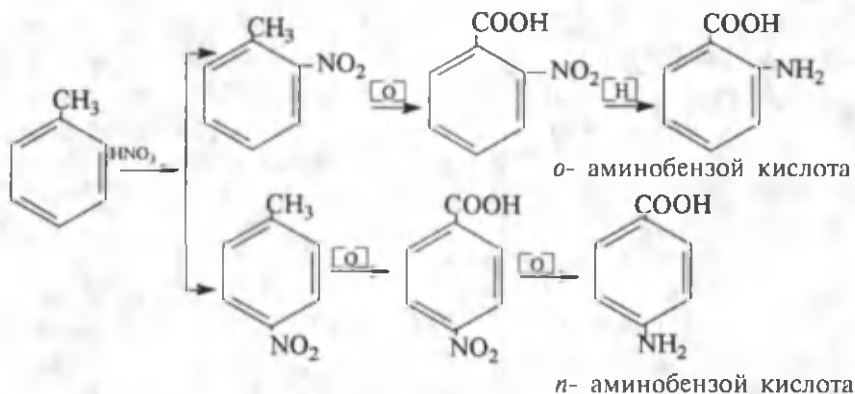
**$\epsilon$ -аминокапрои кислота**  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ . Қон гемоглобини, сут оқсили — казеин, тухум оқсили — альбумин гидролизланганда ҳосил бўлади. Қиздирилса, цикланиб, капролактамга айланади. Капролактамдан капрон полимери олинади.

**Аминокаҳрабо кислота** — аспарагин  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  оқсиллар гидролизланганда ҳосил бўлади. Малеин ёки фумар кислотага аммиак бириктириб олиш мумкин:

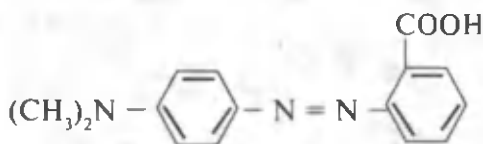


аспарагин кислота

Таркибида бензол ҳалқаси бор аминокислоталардан орто-аминобензой (антранил) ва *para*-аминобензой кислоталар катта аҳамиятга эга. Улар синтетик бўягичлар олишда кенг қўлланилади ва толуолни сульфокислота иштирокида нитролаш, оксидлаш, қайтариш реакциялари орқали олинади:



Антранил кислотадан азобўягич *метилқизил* олинади:



У индикатор сифатида ишлатилади.

Икки аминогруппали монокарбон кислоталардан *лизин* ( $\alpha, \epsilon$ -диаминкапрон кислота)  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$

У оқсил таркибига кирувчи ёлғиз диаминокислотадир.

Молекуласида —ОН группа тугувчи аминокислоталар *гидроксиаминокислоталар* дейилади. Улардан *серин* ( $\beta$ -окси- $\alpha$ -аминпропион кислота)  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$  ипак қурти пилласидан ажратиб олинган.

Таркибида олтингугурт элементини сақловчи аминокислоталардан *метионин* ( $\alpha$ -амин- $\gamma$ -метилтионмой кислота)  $\text{CH}_3\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_2\text{)—COOH}$ . Метионин оз миқдорда оқсил таркибида бўлиб, модда алмашинувида муҳим роль ўйнайди ва жигар касалликларини даволашда ишлатилади.

#### 4- §. Оқсиллар

Оқсиллар барча ўсимлик, ҳайвон ва микроорганизмлар ҳаёти учун муҳим бўлган органик моддалар ҳисобланади. Оқсиллар *оддий оқсил* — *протеинга* ва *мураккаб оқсил* — *протеидларга* бўлинади.

Протеинлар фақат аминокислоталарнинг қолдиқларидан ташкил топган бўлиб, гидролизланиш жараёнида аминокислоталарга ажралади. Протеидлар оқсиллар билан бирга оксимид бирикмалардан тузилган бўлиб, уларнинг гидролизланиши аминокислоталардан ташқари фосфат кислота, глюкоза ва гетероциклик бирикмаларга ўхшаш бошқа бирикмалар ҳам ҳосил қилади.

Протеинлар ўз навбатида қуйидаги синфларга бўлинади:

**Альбуминлар** — сувда яхши эрийдиган оқсиллар, қиздирилганда юшмайидиган, эримайдиган оқсилларга айланиб қолади — *денатурацияга* учрайди. Улар тузларнинг тўйинган эритмалари таъсиридан чўкмага тушади. Альбуминлар тухумнинг оқ қисмида, қон зардобиди, сут таркибида кўп учрайди.

**Глобулинлар** — тузларнинг суюлтирилган эритмаларида эрийди. Сувда эримайди. Тузларнинг концентрланган эритмалари таъсирида чўкмага тушади. Уларнинг молекуласи альбуминлар молекуласига нисбатан анча йирик бўлади. Улар сутда, қон зардобиди кўп миқдорда бўлади. Зардоб альбуминининг молекула массаси 70000 бўлса, зардоб глобулинининг молекула оғирлиги 150000, яъни 2 марта каттадир. Глобулинлар тухум, мускул, ўсимлик уруғлари, каноп, нўхатда ва шунга ўхшашларда учрайди.

**Проламинлар** — таркибида пролин сақловчи, сувда эримайдиган, 60—80 % ли спирт эритмасида эрийдиган ўсимлик оқсиллари. Улар бугдой, арпа, маккажўхори донларида бўлади.

**Протаминлар** — балиқ уруғи таркибида учрайдиган оқсиллар, оддий аминокислоталардан тузилган.

**Гитонлар** — мураккаб оқсиллар таркибида учрайди.

**Склеропротеинлар** — гидролиз жараёнига чидамли, ишқор, кислота, туз, сувда эримайдиган оқсиллар. Тери, соч, тирноқ, мугуз таркибида учрайди. Ипак таркибига кирувчи фиброин ҳам — склеропротеин.

Протеидлар таркибидаги оқсилсиз бирикмалар турига қараб қуйидаги синфларга бўлинади:

**Хромопротеидлар** — оқсил ва бўяғич моддадан иборат. Хромо-протеидлар ҳисобланадиган гемоглобинда оқсил — глобин ва бўяғич модда — *геминдир*.

**Нуклеопротеидлар** — гидролизланганда гестонлар, протаминлар ва нуклеин кислоталарга ажраладиган оқсиллар. Протоплазма, хужайра ядроси ва вируслар таркибида учрайди. Ишқорларда эрийди.

**Фосфопропротеидлар** — гидролизланиш натижасида оддий оқсил ва фосфат кислотага ажралади, кучсиз кислота хоссасига эга, оддий вакили сут оқсили — *казеин*.

**Гликопротеидлар** — гидролизланганда оддий оқсил ва карбон сувга парчаланаяди, суюлтирилган ишқор эритмаларида эрийди, уларнинг оддий вакили сўлак таркибига кирувчи оқсил ҳисобланади.

Оқсиллар таркибини ўрганиш шуни кўрсатадики, аксарият оқсил молекулалари маълум кетма-кетликда бириккан аминокислоталарнинг занжиридан иборат. Оқсиллардаги аминокислоталарнинг полипептид занжирида жойлашиши *оқсилларнинг бирламчи тузилиши* дейилади.

Оқсил молекулаларидаги NH ва CO боғлари ўртасида вужудга келадиган водород боғлар ҳисобига оқсил молекулалари спиралсимон ҳолатга ўтиши *оқсилларнинг иккиламчи тузилиши* дейилади.

Оқсиллар молекуласидаги олтингурут сақловчи аминокислоталар ўртасидаги —S—S— дисульфид боғлар ҳосил бўлиши туфайли оқсил молекулалари бошқа яна бир конформацияга эга бўлиб қолади. Оқсилларнинг бундай кўринишига *оқсилларнинг учламчи тузилиши* дейилади.

Оқсиллар учун қуйидаги сифат реакциялар мавжуддир:

**Ксантопротеин реакцияси** — оқсиллар учун хос реакциялардан бири бўлиб, уларнинг нитрат кислота таъсирида сарғайиб, сўнг аммиак эритмаси таъсиридан сариқдан пушти тусга ўтишидир. Бунда оқсиллардаги ароматик аминокислоталарнинг ароматик группаси нитроланади.

**Биурет реакцияси** — оқсилларга мис тузлари эритмаси ва ишқор таъсир эттирилганда бинафша ранг пайдо бўлади.

**Миллон реакцияси** — оқсилларга симоб нитратнинг нитрат кислотадаги эритмаси таъсир эттирилганда, қизил ранг пайдо бўлади. Бу оқсилларда фенол группаси борлигини билдиради.

*Сульфгидрил реакцияси* — оқсилга қўрғошин тузлари, ма-салан, плюмбит қўшиб қиздирилса, қора чўкма—қўрғошин сульфид ҳосил бўлади. Бу оқсил молекуласида сульфид груп-па борлигини билдиради.

Оқсиллар учун ўзига хос хоссаларидан бири, уларнинг тур-ли физик ва кимёвий таъсирлар натижасида бошланғич хусу-сиятларини йўқотишидир. Оқсилларнинг турли ташқи муҳит омиллари таъсирида структурасини бузилишига *оқсиллар де-натурацияси* дейилади.

Денатурация жараёни мураккаб жараён, бунда оқсил моле-куласидаги бир қатор боғлар: водород боғлар, аминокислоталар-га тегишли гидрофоб боғлар бузилади, улар бир-бирига ёпи-шиб, сув билан яхши аралашмайдиган „мицеллалар“ ҳосил қилади. Натижада мусбат ва манфий қутбли группа ўртасида ионли боғ-ланишлар, молекулалараро дисульфид S—S — группа ҳисобига ҳосил бўлган кўндаланг боғлар йўқолади.

Денатурация ҳодисаси қиздириш, органик ва анорганик моддалар, кислота, ишқор, энзимлар, ультрабинафша ва ион-ланган нурлар таъсирида кузатилади. Оқсилларни денатурация-дан сақлаш учун уларни совуқда, тегишли рН да тутиш лозим. Кўпчилик кимёвий бирикмалар: кўп атомли спиртлар, глице-рин, додецилсульфат, баъзи ёғ кислоталар маълум концентраци-яда оқсилларни денатурациядан сақлайди.

Ҳайвон организми умумий ҳажмининг 15 % ини оқсиллар ташкил қилади. Улар ҳужайранинг барча *органондлари* — цито-плазма, ядро, хромосома, мембрананинг таркибига киради. Ти-рик организмнинг жамики хусусиятлари оқсилларсиз юзага чиқмайди. Ҳужайрада оқсиллар қуйидаги функцияларни бажа-ради:

1. Оқсилларнинг каталитик функцияси. Ҳужайрада кетадиган ҳамма биокимёвий жараёнларни тезлаштирувчи *биологик ката-лизаторлар* — ферментлардир, улар ҳам оқсил.

2. Ҳимоя функцияси — организмга четдан кирган микроб-ларни, вирусларни зарарсиз ҳолга келтирувчи, қоннинг тарки-бидаги *лейкоцитлар* ҳам оқсиллардир.

3. Транспорт функцияси — ўпкадан ҳужайра ва тўқималарга молекуляр кислородни, ҳужайра ва тўқималарда биокимёвий оксидланиш жараёнида ҳосил бўлган  $CO_2$  ни ўпкага ташиб бе-рувчи, қоннинг таркибидаги *гемоглобин* ҳам оқсил модда ҳисоб-ланади.

4. Тузилиш функцияси — организмга шакл берувчи тери, соч, тирноқ, қош ва ҳоказолар ҳам оқсил моддаларидир.

Ҳаётнинг энг муҳим кўринишлари: овқат ҳазм қилиш, таъсирланиш, ўсиш, кўпайиш оқсил ва табиатдаги махсус моддалар функциясидир.



### Савол ва топшириқлар

1.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - аминокислоталарни қайси реакциялар ёрдамида бир-биридан фарқлаш мумкин?
2. Аминокислота таркибидаги аминогруппа сонини қандай аниқласа бўлади?
3. Биполяр ион нима?
4. Аминокислоталарнинг амфотерлик хоссаси ва изоэлектрик нуқтаси деганда нималар тушунилади?
5. Аминокислота таркибидаги карбоксил группа сонини қандай қилиб аниқласа бўлади?
6. Аминокислоталарда оптик изомерлар борми? Мисоллар келтиринг.
7. Полипептидлар қандай номланади? Мисоллар келтиринг.
8. Полипептидларда N—занжир охири ва C—занжир охири нима? Мисоллар келтиринг.
9. Оқсиллар учун қандай сифат реакцияларини биласиз?
10. Оқсил билан полипептидлар орасида қандай фарқ бор?

## XVI БОБ

### КАРБОНСУВЛАР (УГЛЕВОДЛАР)

#### 1- §. Карбонсув (углевод)ларнинг тузилиши ва синфланиши

Хоссалари жиҳатидан оксиальдегид ва оксикетонларга яқин турган табиий моддалар группаси *карбонсув* (углевод)лар деб аталади. Уларнинг таркибида альдегид, кетон ва спирт (ОН) группалар бор.

Карбонсув (углевод)лар ўсимлик ва ҳайвон организмлари таркибига кирадиган, углерод, водород ва кислороддан ташкил топган бирикмалардир. Улар гидроксиальдегид ва гидроксикетонларга ўхшаш табиий моддалар ҳисобланади. Карбонсувларнинг умумий формуласи:  $C_n(H_2O)_m$  кўпинча  $n = m = 6$ , яъни улар углерод (карбон) ва сувдан ташкил топганга ўхшайди:  $C_6H_{12}O_6(C+H_2O)_6$  глюкоза.

Лекин карбонсувлар қаторига кирмайдиган юқоридаги формулага мос келувчи сут кислота  $C_3H_6O_3$  ( $3C + 3H_2O$ ) каби ёки юқоридаги умумий формулага тўғри келмайдиган, аммо табиатан карбонсув бўлган тетроза (углерод сони 4 та), пентоза (5 та), метилпентоза —  $C_6H_{12}O_5$ , метилгексозалар —  $C_7H_{14}O_6$  каби карбонсувлар ҳам мавжуд.

Карбонсувлар асосан ўсимликларда кўп учрайди. Улар ўсимликлар турли қисмларининг қуруқ ҳолида 80 % ни ташкил қилиб, улар ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Одам ва ҳайвонлар организмида карбонсувлар миқдори 2 % га яқин. Лекин улар овқат билан қабул қилиниб, доимо катта миқёсда алмашиниб туради.

Ўсимликларда карбонсувлар фотосинтез жараёни билан қуёш нури энергияси ҳисобига  $CO_2$  ва  $H_2O$  молекулаларидан синтезланиб, бошқа органик бирикмаларнинг бошланғич хом ашёси сифатида иштирок этади.

Карбонсувлар органик бирикмаларнинг катта синфи бўлиб қуйидагича синфланади:



## 2- §. Моносахаридлар (Монозлар)

**Синфланиши ва номенклатураси.** Моносахаридлар молекуласидаги углерод атомлари сонига қараб триоза  $C_3H_6O_3$  (масалан, глицератальдегид), тетроза  $C_4H_8O_4$  (эритроза), пентоза



$C_5H_{10}O_5$  (рибоза), гексоза  $C_6H_{12}O_6$  (глюкоза, фруктоза), гептоза  $C_7H_{14}O_7$  (седогептулоза) группаларга бўлинади. Табиатда икки хил моноз: пентозлар ва гексозлар кенг тарқалган.

Айрим моносахаридлар ўзини оксиальдегидларда (альдозлар), бошқалари оксикетонлардек (кетозлар) тутади. Табиатда узум *шакари* — глюкоза ва мева *шакари* — фруктоза кўп учрайди.

**Номенклатураси.** Моносахаридлар номи молекуладаги углерод атомлари сонининг юнонча номига — „оза“ қўшиш билан ҳосил қилинади. Масалан, бешта углерод атоми бўлганлари — *пентозлар*, олтига углероддилари эса — *гексозлар* ва ҳ.к.

Альдегид ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ) ёки кетон ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ) группанинг борлигига

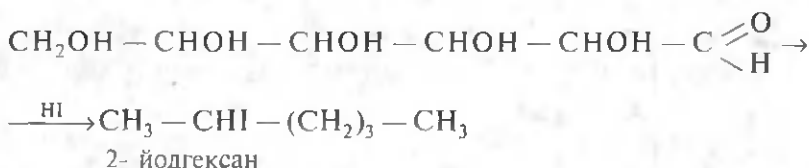
қараб, моносахаридлар *альдозлар* ва *кетозларга* бўлинади.

Моносахаридларнинг айрим вакиллари эмпирик ном билан аталади. Аммо уларнинг номи шакар группасига мансублигини кўрсатувчи „оза“ қўшимчаси билан тугайди.

**Тузилиши.** Моносахаридлар тузилишини муҳим вакиллари бўлган глюкоза ва фруктоза мисолида кўриб чиқамиз. Буларнинг иккаласи бир хил молекуляр формулага эга  $C_6H_{12}O_6$  бўлган изомерлардир.

Глюкоза ва фруктозаларнинг тузилиши бир қанча реакциялар орқали тасдиқланган.

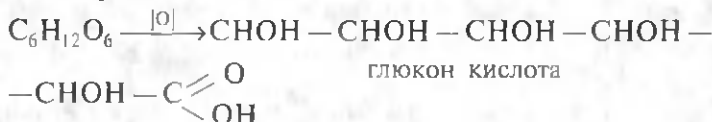
**Глюкоза.** 1. Глюкоза  $\text{HI}$  билан қайтарилганда 2-йодгексан ҳосил бўлади:



Бу реакция глюкозани тармоқланмаган (нормал) углерод атомлари занжирига эга эканлигини исботлайди:



2. Глюкоза юмшоқ шароитда оксидланганда глюкон кислота ҳосил бўлади:



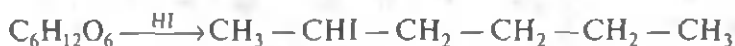
Бу реакция глюкоза таркибида альдегид группа мавжудлигини кўрсатади.

3. Глюкозани ациллаш ва алкиллаш орқали унинг молекуласида бешта гидроксил (окси) группа борлиги исботланган:



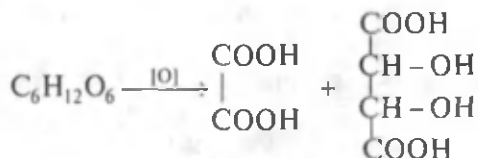
### Фруктоза.

1. Фруктозага HI таъсир эттирилганда 2- йодгексан ҳосил бўлади:



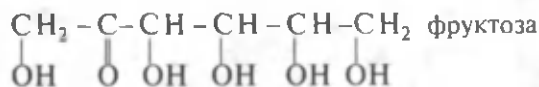
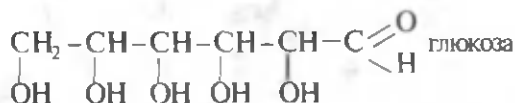
Бу ўзгариш фруктоза молекуласидаги углерод атомлари занжири тармоқланмаганлигини тасдиқлайди.

2. Оксидланиш жараёнида занжир узилиб оксалат ва вино кислоталар ҳосил бўлиши, фруктоза 2- ҳолатда CO группа тутган кетоза эканлигини кўрсатади:



3. Фруктоза ҳам сирка ангидрид билан реакцияга киришади ва унинг молекуласида 5 та гидроксил группа борлигини кўрсатади.

Юқоридаги реакцияларга асосланган ҳолда глюкоза ва фруктоза учун қуйидаги тузилиш формулаларини ёзиш мумкин:



Юқоридаги формулаларга асосан глюкоза кўпатомли альдегидоспирт, фруктоза кўпатомли кетоспиртдир.

Моносахаридлар альдегидларга хос баъзи реакцияларни бермайди.

Жумладан, глюкоза ва фруктоза  $NaHSO_3$  билан реакцияга

киришмайди, фуксин сульфит кислота билан рангли эритма ҳосил қилмайди.

2. Глюкоза бир неча асимметрик углерод атомларига эга ва шунинг учун оптик фаолдир. Янги тайёрланган глюкоза эритмасини оптик фаоллиги кузатилганда, унинг солиштирма бурувчанлик катталиги маълум вақтгача ўзгара боради. Бу ҳодиса *мутаротация* дейилади.

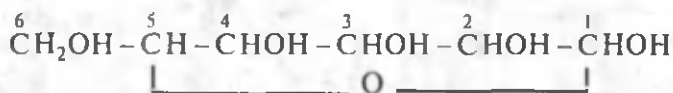
3. Юқорида келтирилган формулага биноан, глюкозадаги барча ОН группалар бир хил хоссага эга бўлиши керак, лекин битта гидроксил хоссаси қолган тўртасидан фарқ қилади. Масалан, глюкоза  $\text{CH}_3\text{I}$  ва  $\text{Ag}_2\text{O}$  билан пентаметилглюкоза ҳосил қилади;  $\text{CH}_3\text{OH}$  ва  $\text{HCl}$  таъсир эттирилганда эса фақат бир гидроксил реакцияга киришади ва метилглюкозид ҳосил бўлади.

Ҳар қайси моносахарид бир неча *таутомер* ҳалқали шаклларда бўла олиши исботланган.

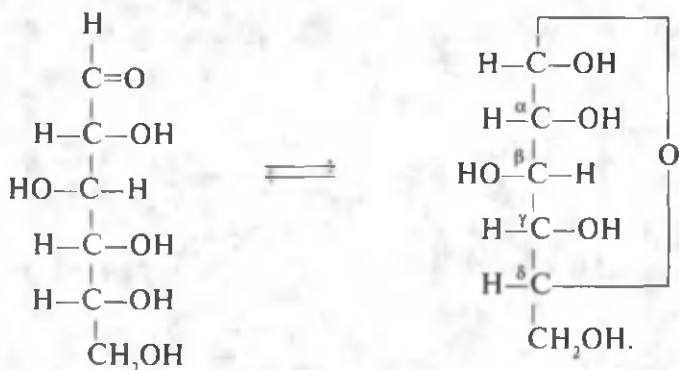
Эритмада моносахаридларнинг эркин альдегид ва кетон шакллари билан бирга таутомер ярим ацетал шакллари ҳам бўлади.

Ярим ацеталлар ОН группалар ҳисобидан ҳосил бўлди.

Ҳалқали ярим ацетал шакл ҳосил бўлганда  $\text{C}=\text{O}$  группанинг кислородига бешинчи углерод атомидаги гидроксил группанинг водороди ўтиб, глюкозидгидроксил ҳосил бўлади:



Эритмада альдегид шакл яримацеталь шакл орасида ҳар доим мувозанат қарор топади:



0,0026 %

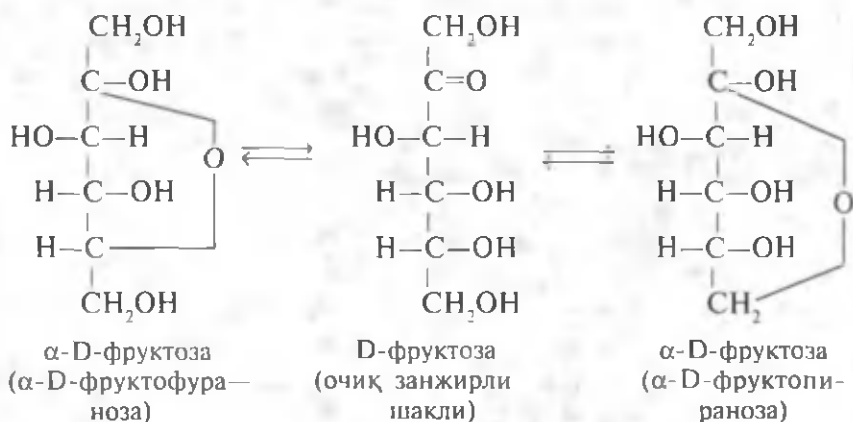
глюкозанинг альдегид шакли

99,974 %

глюкозанинг ярим ацеталь шакли

Кислород тутган беш аъзоли гетероцикллар *фуран*, олти аъзолилари *пиран* деб аталгани учун, беш аъзоли моносахаридлар—*фуранозалар*, олти аъзолилари—*пиранозалар* деб номланган.

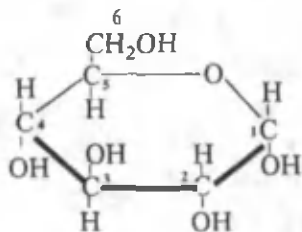
Кетозлар—фруктозаларда ҳам ҳалқа ҳосил бўлади. Бунда ҳалқа бешинчи ва олтинчи углерод атомларидаги гидроксил ҳисобига ҳосил бўлади:



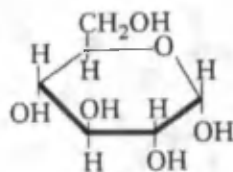
Очиқ занжирли глюкоза альдегидга хос реакцияларга киришади, ҳалқа шаклидагиси—спиртларга хос реакцияларга киришади, чунки глюкозид гидроксил биринчи навбатда реакцияга киришади.

Англия олими Хеурзс шакарлар учун истиқболли формулани таклиф қилди.

Глюкоза учун Хеурзс формуласи қуйидаги кўринишда бўлади (I):



$\alpha\text{-D-}$  глюкопираноза (I)



$\alpha\text{-D-}$  глюкопираноза (II)

Хеурзс формуласини ёзишда кўпинча углерод атомларининг симболи ташлаб кетилади — формула (II).

## Моносахаридларнинг изомерияси

Моносахаридлар группасидаги изомерия бир неча сабабларга боғлиқ.

1. Альдегид ва кетон группага боғлиқ бўлган изомерия.

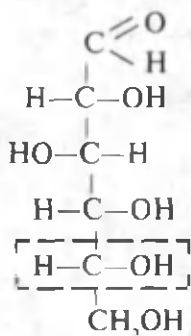
2. Асимметрик углеродларга боғлиқ бўлган изомерия.

Вант-Гофф ва Лебель формуласига кўра уларда имконият бўлган стереоизомерлар (фазовий) сони  $N=2^n$  га тенг,  $n$ — асимметрик углерод атомлар сони.

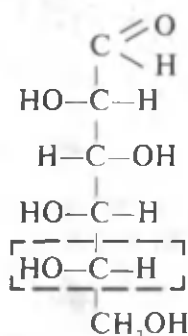
Демак, альдогексозада стереоизомерлар сони  $N=2^n=16$  га тенг бўлади.

16 та изомерларидан 8 таси антиподлар қолган 8 та изомерлар кўринишида бўлади. Альдогексозлар диастереоизомер бўлгани учун улар бир-биридан физик ва кимёвий хоссалари билан фарқ қилади ва ҳар хил номлар билан аталади. Масалан, глюкоза галактоза, манноза ва ҳ.к.

Стереоизомерлар Э.Фишер таклиф этган проекцион формулалар билан ифодаланadi. Фишер моносахаридлардаги бешинчи углерод атомида (H) ва (OH) группанинг ўзаро жойланишига қараб D ва L- қаторга бўлишни таклиф қилди. Гидроксил группа ўнг томонда турган моносахаридларни D- қаторга, чап томонда турганларини L- қаторига киритди:

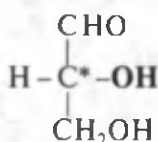


D(+)- глюкоза

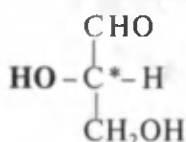


L(-)- глюкоза

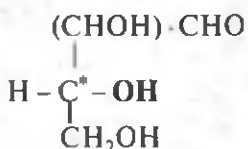
Моносахаридларни D ва L-қаторга бўлиш учун глицерин альдегиди оптик изомерлари асос қилиб олинган.



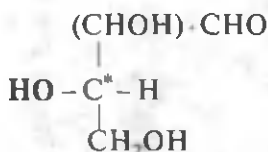
D- глицерин альдегид



L- глицерин альдегид



*D*- қатордаги  
моносахарид



*L*- қатордаги  
моносахарид.

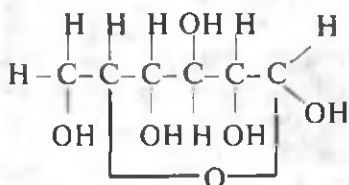
*D* ва *L*— ҳарфлар фақат охирги асимметрик атомнинг конфигурациясини ифодалайди.

(+) ўнга, (–) чапга ишоралар қутбланиш текислигини буриш белгисидир.

**2. Моносахаридларда ҳалқа таутомерияси мавжудлиги туфайли юзага келадиган изомерия.**

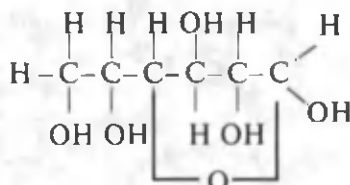
Ҳалқали таутомер шакллар фарқи икки хил сабабга боғлиқ.

1. Гексозларнинг ҳалқали шакллари олти ва беш аъзоли бўлиши мумкин: Масалан:



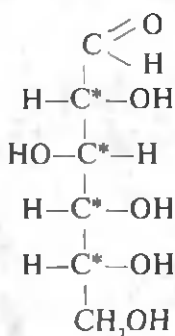
олти аъзоли ҳалқа—  
—глюкопираноза  
(барқарор шакл)

ва

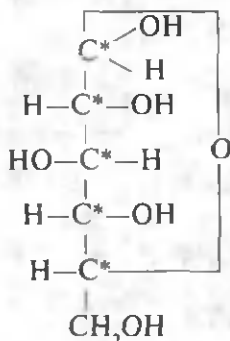


беш аъзоли ҳалқа—  
—глюкофураноза  
(беқарор шакл)

2. Моносахаридларнинг ҳалқали шакллари фазода полуацетал гидроксилнинг жойланиши билан фарқ қилади. Глюкозанинг очиқ занжирли альдегид шаклида 4 та асимметрик углерод бор (I). Бу шакл ҳалқа шаклига айланганда яна битта асимметрик углерод атоми пайдо бўлади (II). У биринчи углерод атомидир.



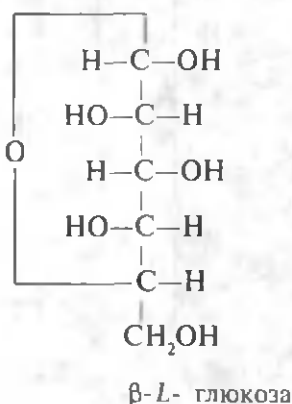
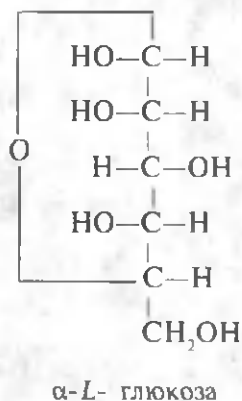
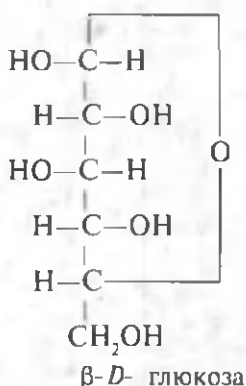
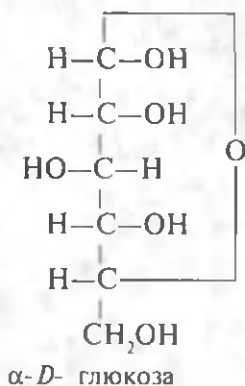
глюкоза (I)



глюкозанинг ҳалқали тузилиши (II)

(II) — тузилишда 5 та асимметрик углерод бор, шунинг учун уларнинг фозовий изомерлар сони  $N=2^5=32$  бўлади.

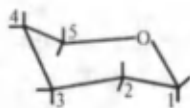
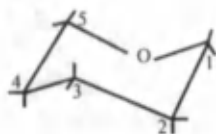
Агар ярим ацеталь гидроксил бошқа гидроксиллар билан бир томонда жойлашган бўлса,  $\alpha$ -*глюкоза*, қарама-қарши томонда жойлашган бўлса  $\beta$ -*глюкоза* деб аталади. Моносахаридларнинг  $\alpha$ -шаклларини ифодалашда ярим ацеталь гидроксил (глюкозид гидроксил) *D*-қатордагиларники ўнг томонга, *L*-қатордагиларники эса чап томонга ёзилади:



Ҳалқа шаклидаги шакарларда —бурилиш изомерияси ҳам мавжуд. Бурилиш изомерияси олти аъзоли ҳалқада углерод атомларини фазода ўрнашиши билан боғлиқ.

Пираноза ҳалқаси бир неча (8 та) конформерлар кўринишида бўлади. Улардан 2 таси кресло ва олтитаси ванна шаклидадир.

Иккита креслога ўхшаш конформерлар барқарордир, чунки ҳалқадаги барча оксилал ўринбосарлар экваториал ва тескари тузилишда бўлади:

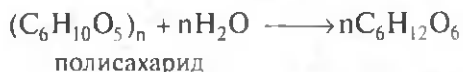
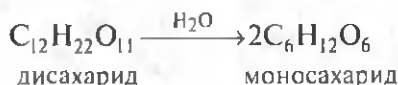


### Моносахаридларнинг олиниши

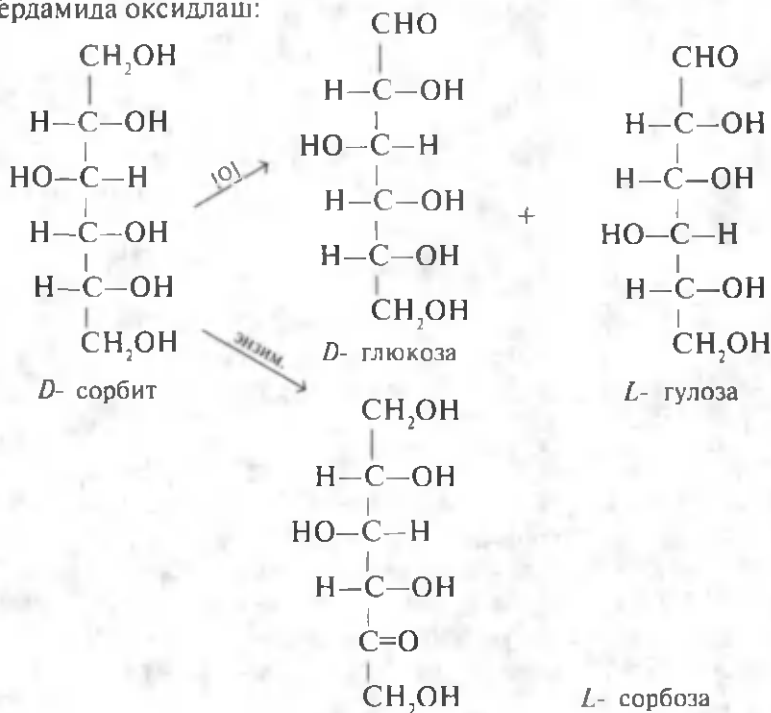
Моносахаридлар табиатда соф ва бирикма ҳолда кўп тарқалган. Масалан, глюкоза узум ва бошқа ширин мевалар таркибида соф ҳолда кўп учрайди, фруктоза (глюкоза билан биргаликда) асал таркибида бўлади.

Моносахаридлар табиий манбалардан олинади.

1. Ди- ва полисахаридларга кислоталар ёки ферментлар таъсир эттириб гидролизланади:



2. Кўп атомли спиртларни оддий оксидловчилар ёки энзимлар ёрдамида оксидлаш:



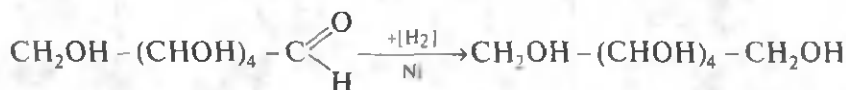


3. Оксинитрил синтези (кимёвий хоссаларига қаранг).

**Физик хоссалари.** Моносахаридлар — кристалл модда, сувда яхши эрийди, эритмада ҳалқа шаклга ўтиш хусусиятига эга, ширин таъмли ҳамда кўзгу фаолдир.

**Кимёвий хоссалари.** Моносахаридлар спиртлар, карбонил бирикмалар ва ярим ацеталлар хоссаларини намоён қилади.

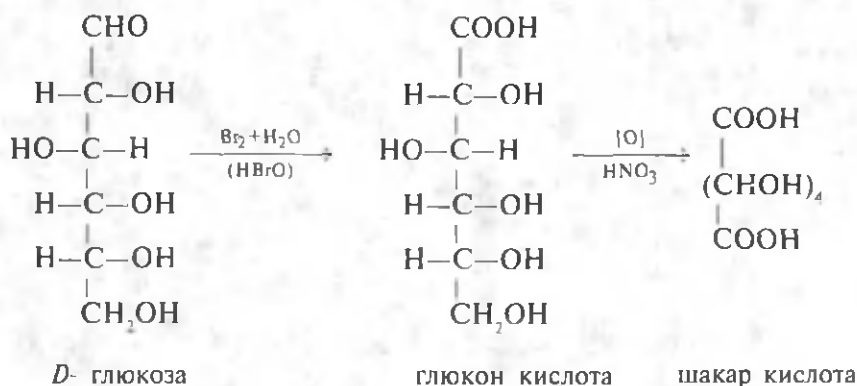
**Қайтарилиши.** Моносахаридлар қайтарилганда кўп атомли спиртлар ҳосил бўлади:



*D*-глюкоза

*D*-сорбит

**Оксидланиши.** Моносахаридлар оксидланганда полиоксикислоталар ҳосил бўлади:



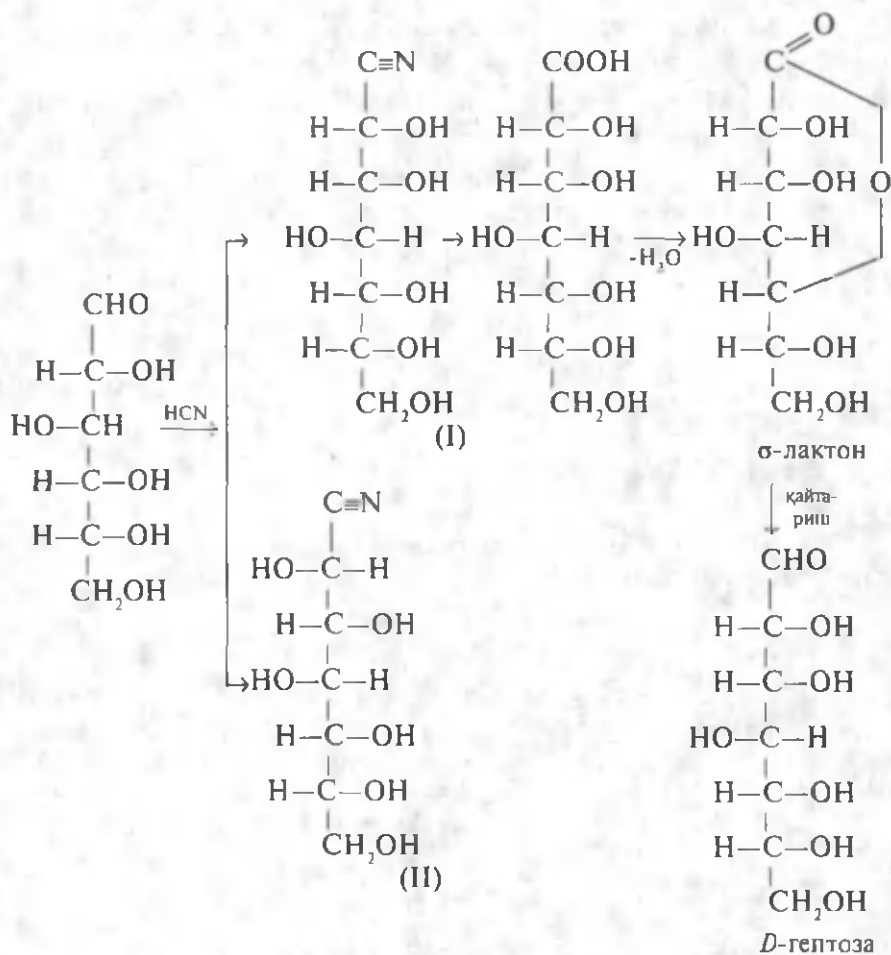
*D*- глюкоза

глюкон кислота

шакар кислота

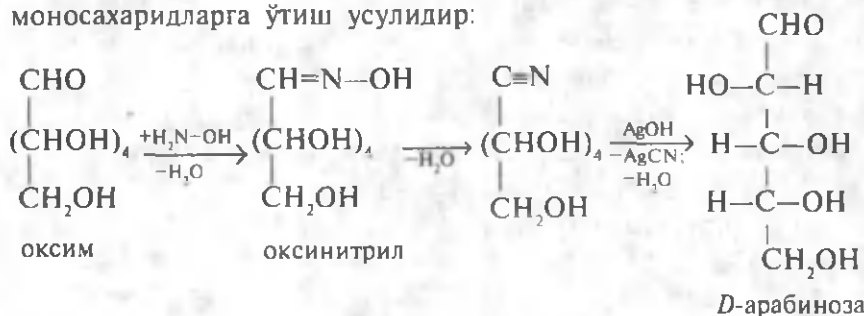
Кетозлар оксидланганда углерод занжири карбонил гурпа тутган жойдан парчаланиб, икки асосли кислоталар ҳосил бўлади. Икки асосли кислоталар осон лактонларга ўтади.

**Оксинитрил синтези.** HCN карбонил гурпага бирикиб, биринчи углерод атоми конфигурацияси билан фарқ қилдиган иккита диастереоизомер — оксинитриллар (I) ва (II) ни ҳосил қилади. (I) дан гептоза ҳосил бўлади.



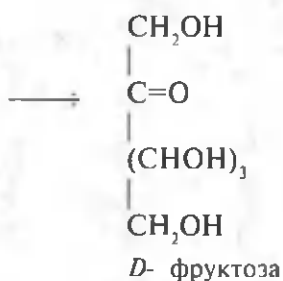
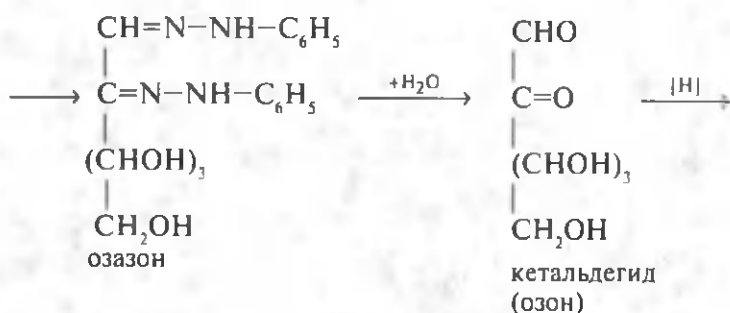
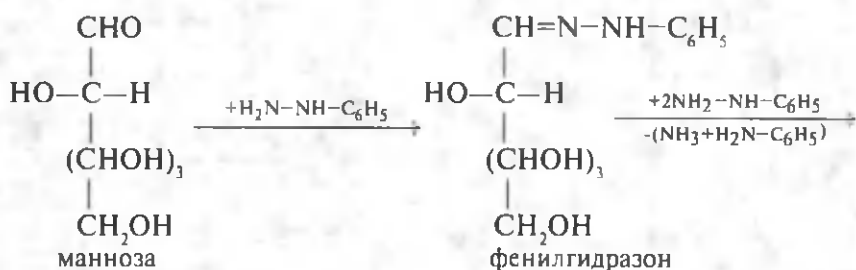
Бу реакция қуйи моносахаридлардан юқори моносахаридларни олиш имконини беради.

**Гидроксилламин билан реакцияси.** Ушбу реакция карбонсувлар тузилишини аниқлаш ва юқори моносахаридлардан қуйи моносахаридларга ўтиш усулидир:

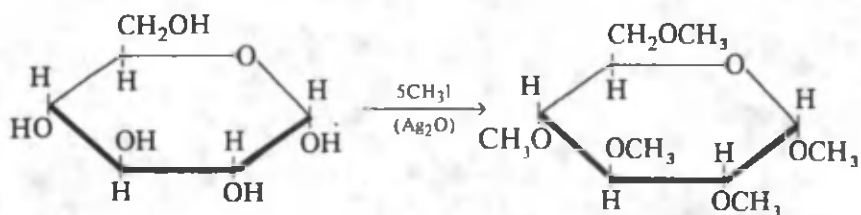


**Фенилгидразин билан реакцияси.**

Бу реакция ёрдамида альдозлардан кетозларга ўтиш мумкин:



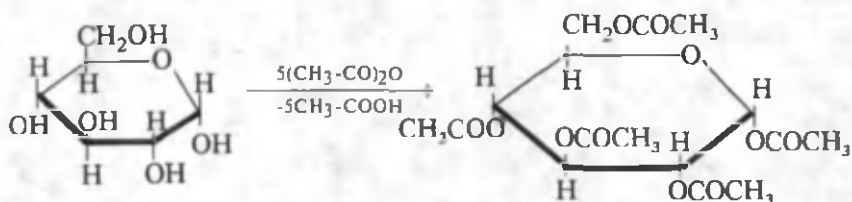
**Алкиллаш реакцияси.** Маннозалардаги гидроксил группинг водород атомларини углеводород радикалларига алмаштириш мумкин:



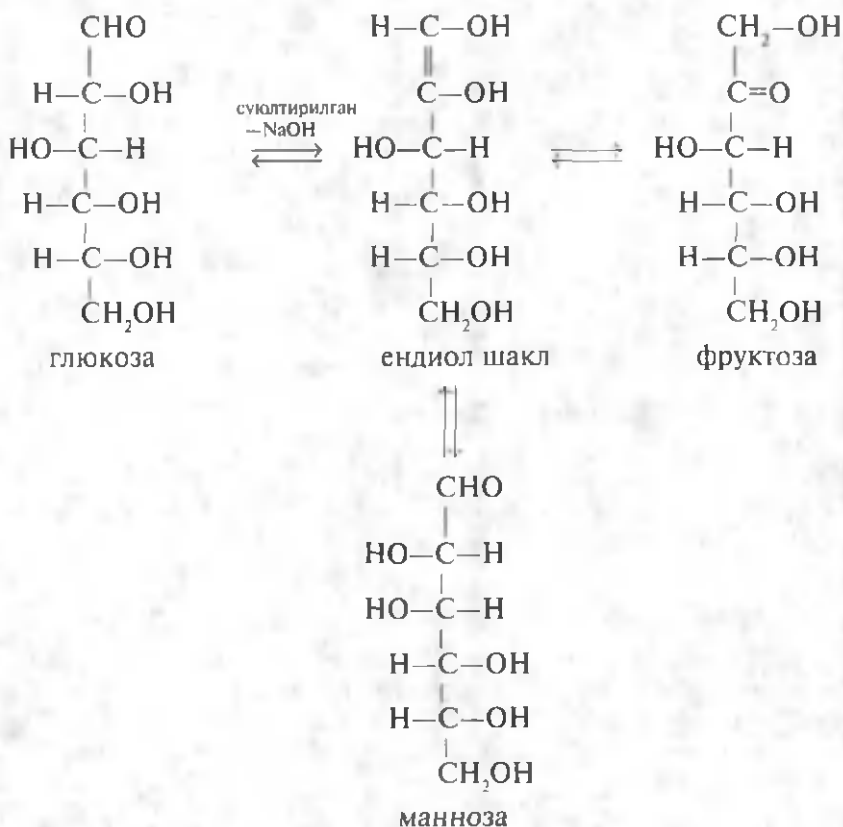
$\alpha$ -D- глюкопираноза

Пентаметил- $\alpha$ -D- глюкопираноза

*Ациллаш реакцияси.* Глюкозага сирка кислота ангидриди таъсир эттирилганда пентаацетилглюкоза ҳосил бўлади:



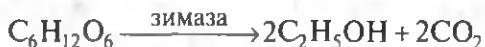
8. *Ишқорлар таъсири.* Монозлар ишқорлар таъсирида изомерланади.



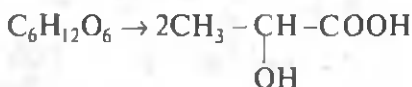
### Гексозларнинг бижғиши.

Моносахаридларнинг бижғиши бир неча турга бўлинади:

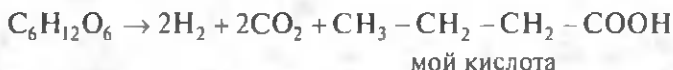
1. *Спиртли бижғиш.* Глюкоза этил спирт билан карбонат ангидридга парчаланadi. Саноатда бу бижғишдан спиртли ичимликлар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.



2. *Сут кислотали бижғиш.* Глюкозани сут ачитувчи бактерия ферменти билан бижғитишда содир бўлади. Сутдан турли сутли маҳсулотлар (кефир, қатик, творог ва ҳ.к.) олинади.

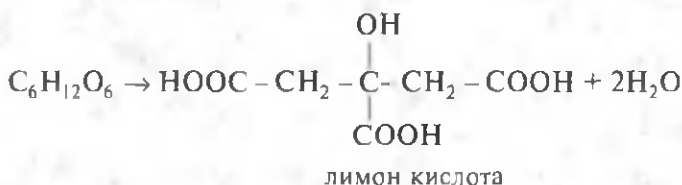


3. *Мой кислотали бижғиш.*



Озиқ-овқат маҳсулотларида мой кислота йиғилиши натижа-сида улар тахирланиб қолади.

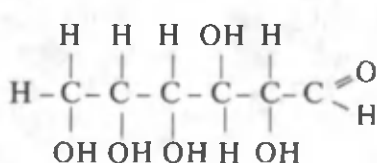
4. *Лимон кислотали бижғиш.*



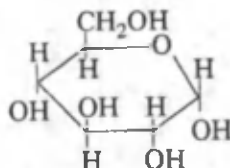
Бу бижғиш жараёни саноатда кўп ишлатилади.

## Моносахаридларнинг муҳим вакиллари

**D(+)** — Глюкоза (узум шакари)



*D*- глюкоальдоза

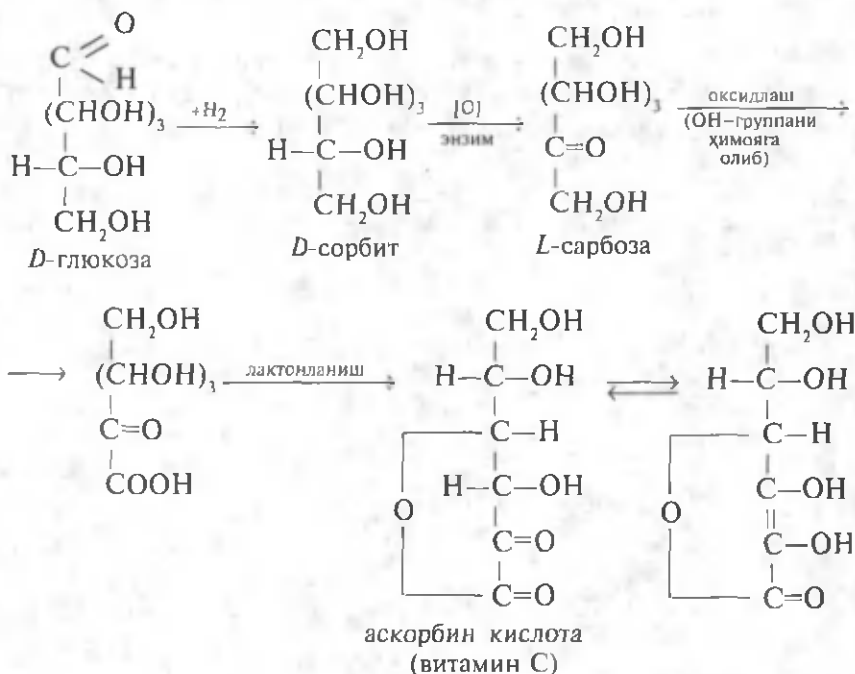


*D*- глюкопираноза

Глюкоза ширин таъмли рангсиз модда, 146 °C да суюқланади. Табиатда α-, *D*-форма (шакл)да бўлади, кутбланган нур текислигини ўнгга буради. Саноатда крахмалдан олинади.

Глюкоза озиқ-овқат саноатида, тўқимачиликда қайтарувчи сифатида, медицинада, фармацевтикада ишлатилади.

Глюкозадан аскорбин кислота олинади:



**Фруктоза** ёки мева шакари, левулеза. Фруктоза соф ҳолда ўсимликларда, ширин мева шарбатларида, асалда бўлади. Шакарқамиш таркибига киради, уни гидролизга учратиб фруктоза олинади.

Сувсиз фруктоза 102—104° да суюқланади. Сувдаги эритмаси қутбланган нур теқислигини чапга буради. Шунинг учун *левулеза* деб аталади.

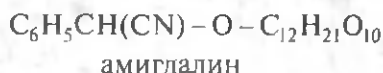
Фруктозанинг бошқа моносахаридлардан фарқ қиладиган ўзига хос реакцияси *Селеванов* реакциясидир: фруктоза эритмаси кучли HCl ва резорцин билан бирга қиздирилганда олча-қизил рангга бўялади, яъни фруктозадан оксиметилфурфурол ҳосил бўлади:



**Гликозидлар.** Моносахарид таркибидаги полуацетал гидроксилнинг водороди бирор радикал билан алмашиниши натижасида ҳосил бўлган моддалар *гликозидлар* дейилади.

Гликозидлар ҳайвонот ва ўсимликлар дунёсида кўп тарқалган бўлиб, физиологик актив моддалар.

Гликозидларга *амигдалин* мисол бўлади:

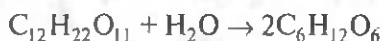


Айрим гликозидлар доривор моддалардир.

### 3- §. Дисахаридлар

Дисахаридлар шакарсимон полисахаридлар синфига кириб, олигосахаридлар группасига мансуб. Олигосахаридлар полисахаридлар каби гидролизланиб, моносахаридлар беради. Олигосахаридларга паст молекулали полисахаридлар деб қараш мумкин. Улар сувда эрийди ва кристаллана олади.

Дисахаридлар икки моносахарид молекуласидан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлади. Дисахаридларнинг умумий формуласи  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Улар гидролизланганда икки молекула моносахарид ҳосил бўлади:



Дисахаридлар тузилишини аниқлашда қуйидагиларга эътибор бериш лозим:

1. Гидролиз натижасида қандай моносахаридлар ҳосил бўлади?

2. Моносахаридлар ўзаро қандай боғланган?

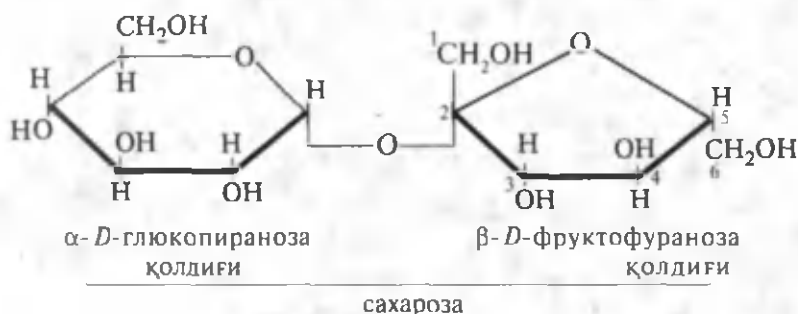
Дисахаридлар ҳосил бўлишида икки моносахарид ўзаро яримацетал шакл гидроксидлари билан (1—1 боғланиш) ёки бир моносахариднинг глюкозид гидроксиди ва иккинчисининг 4- гидроксиди билан бирикиши мумкин. Шунга қараб, дисахаридлар қайтарувчанлик хоссасига эга бўлиши (*қайтарувчан дисахаридлар*) ёки бўлмаслиги мумкин (*қайтармас дисахаридлар*).

3. Дисахаридлардаги цикл пираноза ёки фураноза характерида эканлигини аниқлаш.

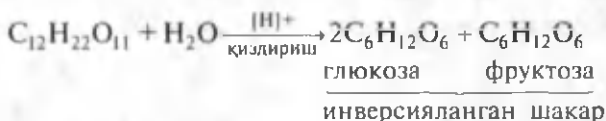
4. Глюкозид боғнинг  $\alpha$ - ёки  $\beta$ - шаклига эга эканлигини аниқлаш.

Молекуласида эркин глюкозид гидроксиди бўладиган дисахаридлар (малтоза, лактоза ва целлобиоза) тегишли моносахаридларга хос ҳамма реакцияларга киришади, яъни мутаротацияга эга, оксидланса бион кислоталар, гидроксил амин билан оксим, гидразин билан гидразон, фенил гидрозин билан озон ва бошқа маҳсулотлар ҳосил қилади. Бу дисахаридлар *қайтарувчан* дисахарид эканлиги маълум, яъни би-

ринчи углеводдаги *альдо* группаси очик. Иккала глюкозид гидроксиди дегидратацияда иштирок этган дисахаридлар (масалан, сахароза) *қайтармас* дисахаридлар бўлади:



Сахароза альдегид ва кетонларга хос реакцияларни бермайди: Фелинг суюқлигини қайтармайди, ишқор эритмалари таъсирида ўзгармайди. Гидролиз қилинса тенг миқдордаги *D*- глюкоза ва *D*- фруктозаларни ҳосил қилади. Бу маҳсулот *инверт шакар* (сунъий асал) деб аталади. Инверт шакар қутбланган нур текислигини чапга буради, чунки фруктозанинг чапга буриш хусусияти глюкозанинг ўнгга буришидан кучлироқ. Табиий асал инверсияланган шакарга мисол бўла олади, чунки унинг таркиби тенг миқдордаги глюкоза ва фруктозадан иборат.



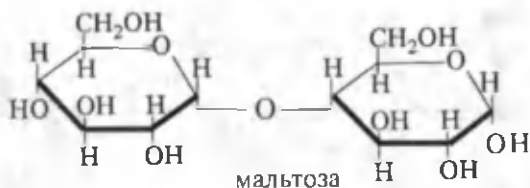
*Сахароза* энг зарур озиқ моддалардан ҳисобланади. Шафтоли, нок, қовун, тарвуз, ананас каби мевалар таркибида бўлади. Қанд лавлагида сахароза миқдори 29 % гача, шакарқамишда 14—16 % бўлади. Саноатда сахароза шу мевалардан олинади.

*Мальтоза* гидролизланса икки молекула глюкоза ҳосил бўлади:



*Мальтоза* (солод шакари) крахмалга солод (ундирилган бугдой майсаси шарбати) таъсир эттириб олинади.

Унинг тузилиши қуйидагича:

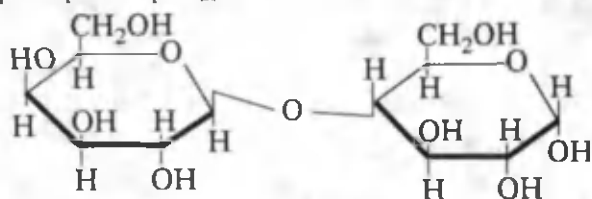




Мальтоза қайтарувчи дисахариддир.

*Целлобиоза* ҳам гидролизланса икки молекула глюкоза ҳосил бўлади. Целлобиозани ўзи полисахарид целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. У мальтоза каби дисахарид, мальтоза α- глюкозид бўлса, целлобиоза β- глюкозид ҳисобланади.

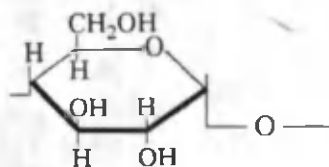
*Лактоза* (сут шакари). Лактоза сутда 4—5 % миқдорда бўлади. Лактоза мутаротация ҳодисасига эга, аммо сахарозага ўхшаш ширин мазали эмас. У гидролизланса D- галактоза ва D- глюкозага парчаланadi. Лактоза мутаротацияланиб икки хил: α- ва β- шаклларни ҳосил қилади:



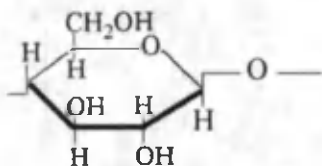
лактоза

#### 4- §. Полисахаридлар (Полиозлар)

Икки муҳим полисахарид — *крахмал* ва *клетчатка* (целлюлоза) глюкоза қолдиқларидан тузилган. Полисахаридларнинг умумий формуласи қуйидагича  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Полисахаридлар молекуласининг ҳосил бўлишида глюкозид ва тўртинчи гидроксил иштирок этади, яъни 1,4-глюкозид боғи ҳосил бўлади:



крахмал элементар катaгининг тузилиши (α-1,4-глюкозид боғи)



клетчатка элементар катaгининг тузилиши (β-1,4-глюкозид боғи)

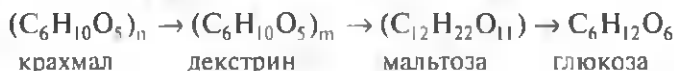
**Краxмал.** Фотосинтез орқали ўсимликларнинг баргида ҳосил бўлади ва моносахаридларгача парчаланиб ўсимликларнинг бошқа қисмларига тарқалади. У картошкада 20%, маккажўхори донида 70%, буғдойда 75%, гуручда 80% гача бўлади.

Краxмал таркибида 10—20% гача сув бўлади.

Сув билан коллоид эритма ҳосил қилади. Унинг эритмаси қутбланган нур текислигини ўннга буради:  $[\alpha] = +195^\circ$ . Йод эритмаси крахмал эритмасини тўқ кўк рангга бўяйди. Крахмал қайтарувчи хоссага эга эмас.

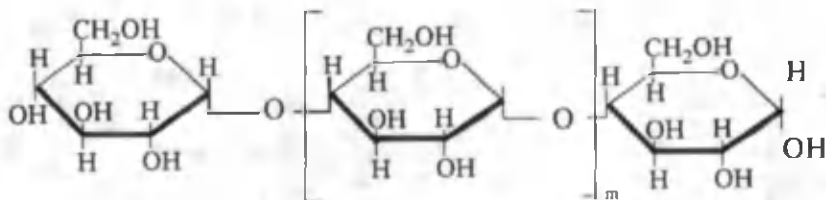
Крахмал икки хил полисахарид аралашмаси — амилоза ва амилопектиндан иборатдир. Крахмал 15—25% амилоза ва 75—85% амилопектиндан ҳосил бўлади.

Крахмал декстринларгача парчаланadi.



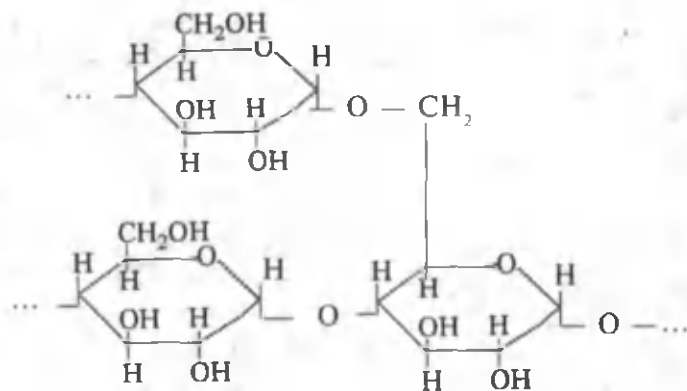
Крахмал озиқ-овқат саноатида, декстрин тўқимачилик саноатида қўлланиладиган елим ишлаб чиқаришда ишлатилади.

**Амилоза.** Унинг молекулалари бир неча юз глюкоза қолдиқларидан ташкил топган. Улар чизиқли тузилган ва  $\alpha$ -1,4-глюкозид боғ орқали боғланган:



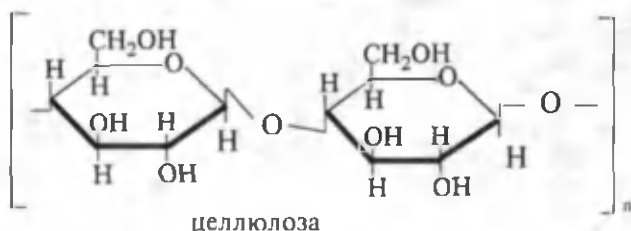
Амилоза иссиқ сувда эрийди, унинг эритмаси йод билан тўқ кўк ранг ҳосил қилади.

**Амилопектин.** Унинг занжири тармоқланган бир неча глюкоза қолдиқлари  $\alpha$ -1,4-глюкозид боғ орқали бириккан. Аммо тармоқланиш нуқталаридаги глюкоза қолдиқлари занжири асосан  $\alpha$ -1,6-глюкозид боғига эга:



Амилопектин иссиқ сувда ҳам эримади, клейстер ҳосил қилади. Амилопектин йод билан бинафша ранг беради.

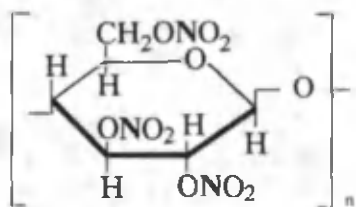
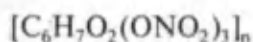
**Целлюлоза ёки клетчатка** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>. Целлюлоза табиатда кенг тарқалган: ундан ўсимлик ҳужайра девори тузилган целлюлоза тоза ҳолда учрамайди. Энг тоза целлюлоза пахта толасидир (96%). Ёғочда 40—60% атрофида. Целлюлоза молекулалари чизиқли тузилган бўлиб, β-1,4-глюкозид боғлар орқали бириккан:



Целлюлоза тўлиқ гидролизланганда β-D-глюкоза, чала гидролизланганда эса β-глюкозид целлобиоза ҳосил бўлади.

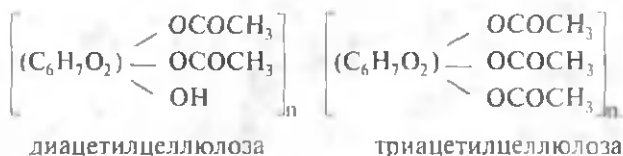
Саноатда целлюлоза арча дарахтидан олинади. Целлюлоза асосан ип, каноп, ҳар хил қоғозлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Саноатда целлюлозадан техник спирт олинади. Целлюлозадан оддий ва мураккаб эфирлар олинади. Целлюлоза нитрат, сирка ва ксантоген кислоталар билан ҳосил қилган эфирлари катта аҳамиятга эга.

Реакция шароитига қараб *моно*-, *ди*- ва *тринитрат* целлюлоза ҳосил бўлади:



тринитроцеллюлоза  
(пироксилин)

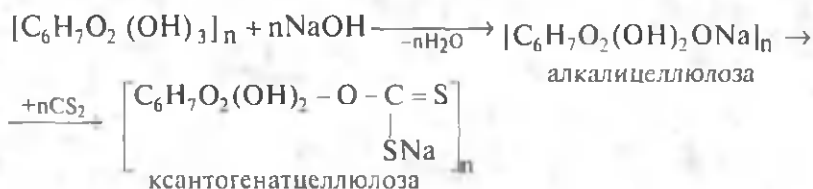
Моно -ва ди- нитратцеллюлоза аралашмаси *коллоксиллин* деб аталади. У табобатда ишлатилади. Коллоксилинга камфора ва спирт аралаштириб, целлулоид олинади. Пироксилин тутунсиз порох ишлаб чиқаришда ишлатилади. Целлюлоза сирка кислота билан моно-, ди ва триацетил эфирлар ҳосил қилади:



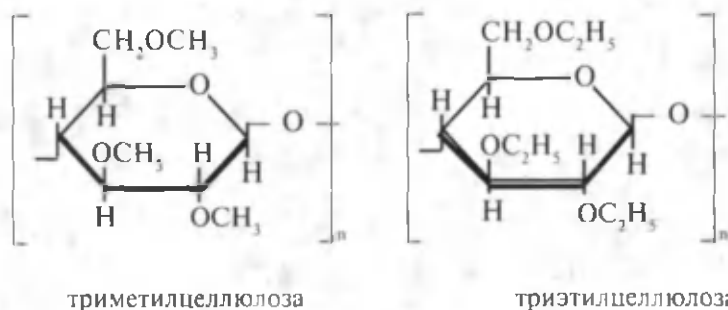
Улар ацетат ипаги олишда ишлатилади. Триацетилцеллюлозадан киноплёнкалар, локлар тайёрланади.

**Ксантогенатцеллюлоза** (вискоза).

Ксантоген целлюлоза целлюлозадан олинади:

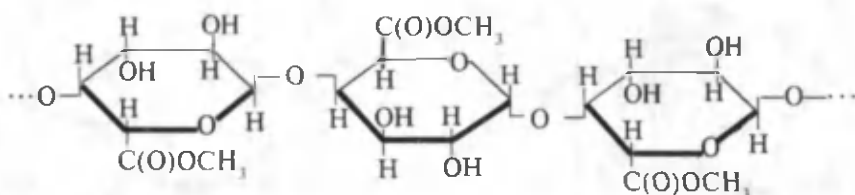


Целлюлозанинг оддий эфирлари триметил целлюлоза ва триэтилцеллюлоза тўқимачилик ва бўёқ саноатида ишлатилади.



**Пектин.** Кўпгина ўсимлик тўқималари, айниқса мевалар (олма, нок, узум ва цитруслар), илдизли мевалар (лавлаг, сабзи) таркибида *пектин моддалар* деб аталадиган полисахаридлар учрайди. Улар  $\alpha$ -1,4' глюкозид боғлар билан боғланган D- галактурон кислотанинг узун занжиридан иборат, бир қисм карбоксил группалари метил эфир ҳолидадир. Пектин таркибига галактоза молекулаларидан иборат *галактан* ва арабиноза қолдиқларидан иборат — *арабан* полисахаридлари ҳам киради. Пектин моддалар сахароза ва кислоталар билан жем ҳосил қилади. Пектин тегишли полисахаридлар сувли эритмаларидан спирт таъсирида чўктириб олинади. Пектинлар-

нинг ўзи полигалактурон кислотанинг метил эфири ҳисобланади:



### Савол ва топшириқлар

1. Карбонсувларнинг тирик организмлар ҳаётий фаолиятидаги роли нималардан иборат?
2. Кетоза ва альдозаларни қайси реакциялар ёрдамида фарқлаш мумкин?
3. Карбонсувларни D- ва L- қаторлари бир-биридан нималар билан фарқланади?
4. Эпимерланиш нима, қайси эпимерларни биласиз?
5. Фруктозанинг пираноза ҳолидаги кимёвий формуласини ёзинг.
6. Мутаротация нима, у ҳодиса нимани кўрсатади?
7. Дисахаридлар кимёвий хоссаларига қараб қандай синфларга бўлинади? Мисоллар келтиринг.
8. Полисахаридлар таркибига қараб қандай синфларга бўлинади?
9. Ацетилцеллюлоза ва уни ишлаб чиқариш ҳақида нималар биласиз?
10. Пектин моддалар ҳақида нималар биласиз?

## XVII БОБ

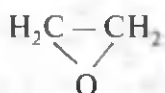
## ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

### 1- §. Тузилиши ва синфланиши

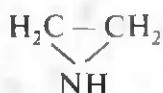
Молекуласида углерод атомидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент атомлари бўлган циклик бирикмалар *гетероциклик бирикмалар* дейилади.

Карбоциклик бирикмалардагидек, гетероциклар орасида ҳам беш ва олти аъзоли ҳалқалар энг кўп учрайди. Бунинг сабаби, 5—6 аъзоли цикллар барқарорлигидандир, чунки уларда ички таранглик кам.

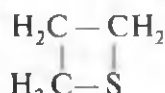
Қуйида уч ва тўрт аъзоли гетероциклик бирикмалар келтирилган



этиленоксид



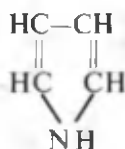
этиленамин



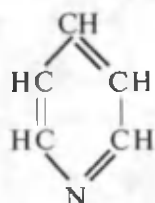
триметиленсульфид

Уларда валент бурчаклари тетраэдрдан анча фарқ қилиб, ички таранглиги катта ва шу сабабдан беқарор — хоссалари жиҳатидан тўйинмаган бирикмаларга ўхшаб кетади. Гетероциклар молекуласида метилен группа  $-\text{CH}_2-$  ўрнига метин группа  $\text{CH}$  бўлгандагина улар барқарор ва бензол каби ароматик хоссаларга эга бўлади.

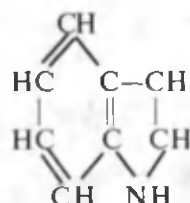
Гетероциклик бирикмалар беш-, олти- ва кўп аъзоли бўлиши билан бирга, бир ёки бир неча гетероатомли, шунингдек ўзаро ва бензол ҳалқа билан конденсатланган ҳам бўлади. Бунда икки ёки ундан ортиқ цикли бирикмалар ҳосил бўлади:



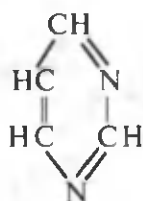
пиррол



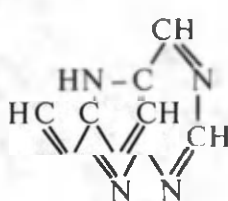
пиридин



бензопиррол



пиримидин



пурин

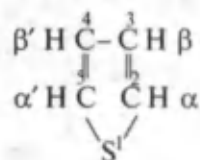
Табиатда ва техникада гетероциклик бирикмаларнинг аҳамияти жуда катта. Ўсимлик хлорофили, қон гемини, индиго қатори бўёқлари, пенициллин, витаминлар, алкалоидлар, пигментлар ва шунингдек, кўпгина доривор моддалар ҳам гетероциклик бирикмалар синфига киради.

Гетероциклик бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари ҳалқадаги боғларнинг хусусиятига боғлиқ. Гетероциклик бирик-

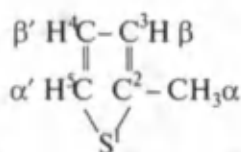
маларнинг баъзилари ароматик хоссага эга. Бундай гетероциклик бирикмаларга фуран, тиофен ва пирролни мисол қилиш мумкин.

Бундай гетероциклик бирикмалар бензол каби бирикиш реакциясига қараганда алмашилиш реакциясига осон киришади. Улар қайтарувчи ва оксидловчилар таъсирига ҳам анча барқарор.

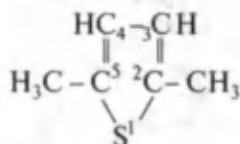
Гетероциклик бирикмаларнинг номланиши ароматик қаторга хос бирикмалар номланишига ўхшайди. Бунда гетероциклининг номи сўзнинг асоси қилиб олинади, ўринбосарлар эса ароматик бирикмалардагидек номланади. Масалан: -ОН группа „гидрокси“, — COOH группали бирикмалар эса *карбон кислоталар* дейилади. Ҳалқадаги атом ёки группанинг ўрни рақам билан кўрсатилади, бунда ҳисоб гетероатомдан бошланади. Агар бирикмада бир неча гетероатом бўлса, рақамлаш кислород атомидан бошланиб, сўнг олтингугурт ва азот атомига ўтади:



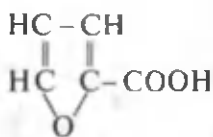
тиофен



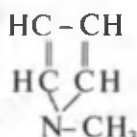
2 ёки α-метилтиофен



α-, α'-диметилтиофен  
(2,5-диметилтиофен)



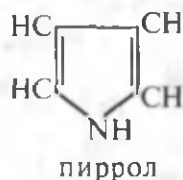
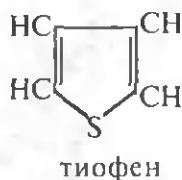
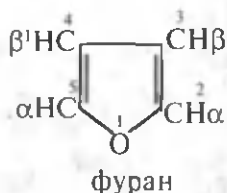
α-фуранкарбон кислота



N-метилпиррол

## 2-§. Беш аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар

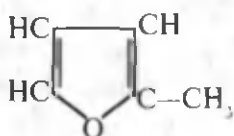
Беш аъзоли гетероциклик бирикмаларда бир ёки бир неча гетероатом бўлиши мумкин. Молекуласи беш аъзоли ҳалқадан иборат гетероциклик бирикмаларнинг кенг тарқалгани — *фуран, тиофен, пиррол* ва уларнинг гомологлари:



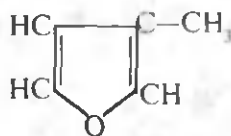
Улар тузилиш жиҳатидан бир-бирига яқин бўлиб кўпгина умумий белгилари ҳам бор. Фуран, пиррол ва тиофеннинг ўзаро яқинлиги уларнинг бир-бирига айлана олишида кўринади.

### Изомерияси.

Гетеро ҳалқали бирикмалар изомерияси ўринбосарларни гетероатомга нисбатан жойланишига боғлиқ:

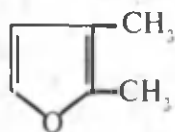


2-метилфуран,  
α-метилфуран

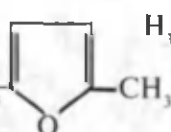


3-метилфуран,  
β-метилфуран

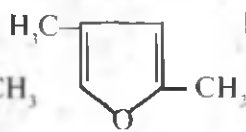
Икки алмашинганларида тўртта изомер бўлади:



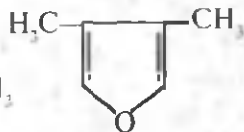
2,3-диметил-  
фуран,  
α, β-диметил-  
фуран



2,5-диметил-  
фуран,  
α, α'-диметил-  
фуран



2,4-диметил-  
фуран,  
α, β'-диметил-  
фуран



3,4-диметил-  
фуран,  
β, β'-диметил-  
фуран.

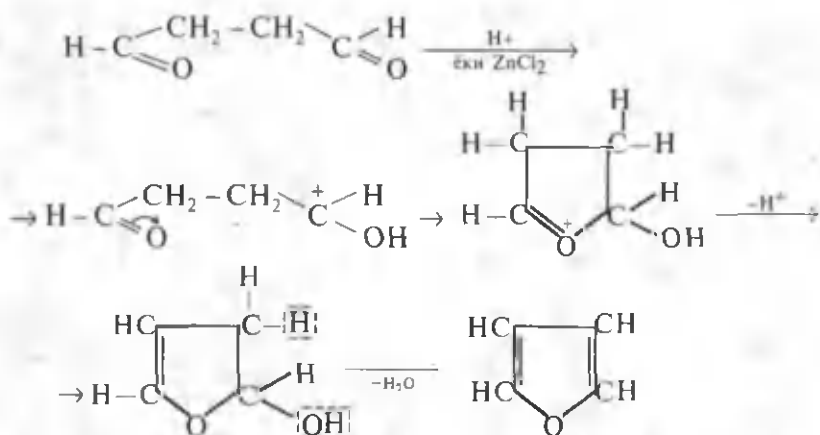
### Умумий олиниш усуллари.

Беш аъзоли, бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар тузилиши бир хиллиги туфайли, уларнинг баъзи бир олиниш усуллари ҳам бир хилдир.

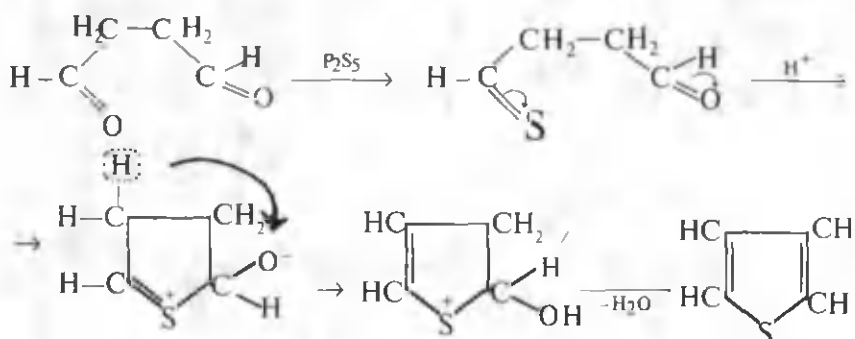
1. Фуран, тиофен ва пиррол олишнинг умумий усуллари-дан бири — 1,4-диоксибирикмаларни дегидратлаб ҳалқалаш:

а) фуран олишда карбонил группанинг биридаги нуклеофиль кислород атоми, иккинчи карбонил группанинг электрофиль углерод атомига ҳужум қилади. Натижада иккинчи карбонил группа протонлашади ва кейинчалик дегидратланиш ва депротонланишдан фуран ҳалқаси ҳосил бўлади:

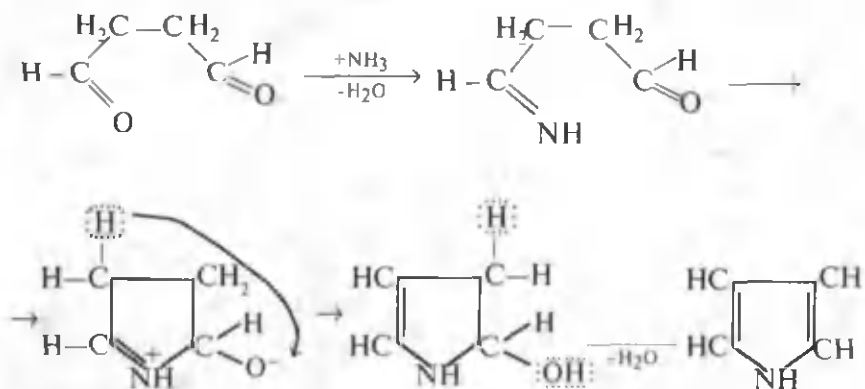




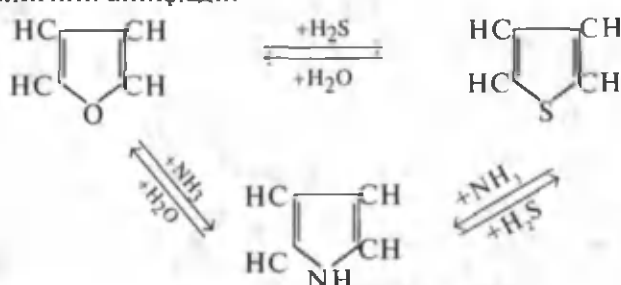
б) тиофен олишда ҳам реакция шундай боради, фақат реакцияда фосфор (V) сульфид ишлатилади:



в) 1,4-дикарбонил бирикма ва аммиакдан *пиррол* олинади:



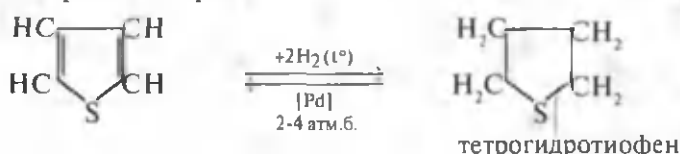
1936 йилда Ю.К.Юрьев фуран, тиофен ва пиррол 450 °С катализатор—алюминий оксид таъсирида бир-бирига айланиши мумкинлигини аниқлади:



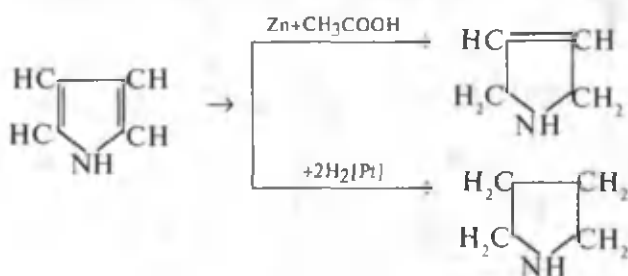
**Кимёвий хоссалари.** Фуран, тиофен, пиррол бирикиш, алмашиниш, ҳалқанинг очилиши ва гетероатомларнинг алмашиниши билан борадиган реакцияларга киришади.

### 1. Бирикиш реакциялари.

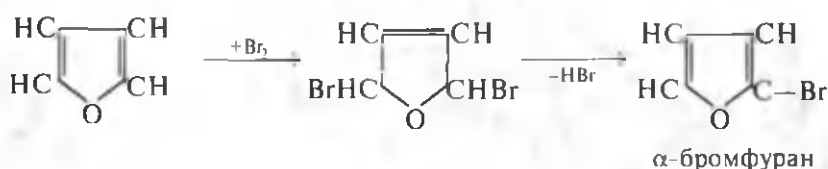
#### 1. Водороднинг бирикиши



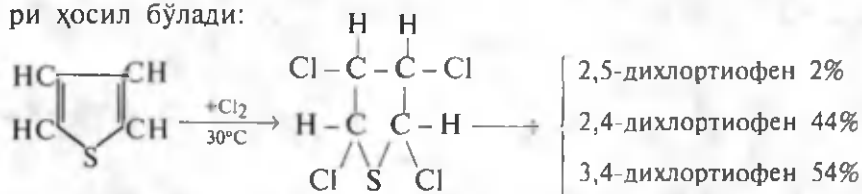
Пиррол сирка кислота ва рух билан қайтарилганда 2,5-дигидропиррол (пирролин) ҳосил бўлади. Платина иштирокида гидрогенланганда эса пирролидин ҳосил бўлади:



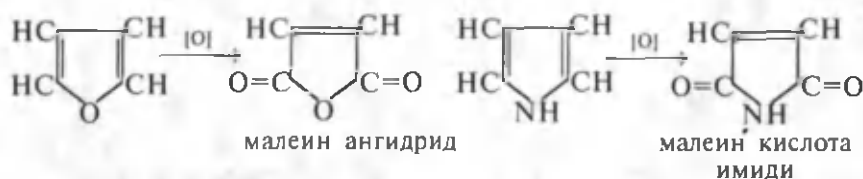
2. Галогенларнинг бирикиши. Фуранга галогенлар паст температурада 2,5-ҳолатда бирикади.



Тиофенга хлор бирикишидан дихлортиофен аралашмалари ҳосил бўлади:



3. *Оксидловчилар таъсири.* Кучсиз ишқорий муҳитда фуран малеин ангидридгача, пиррол малеин кислота имидигача оксидланади:

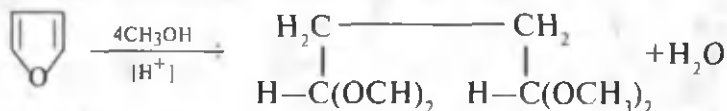


Тиофен жуда қийин оксидланади.

## II. Кислота-асос хоссаи.

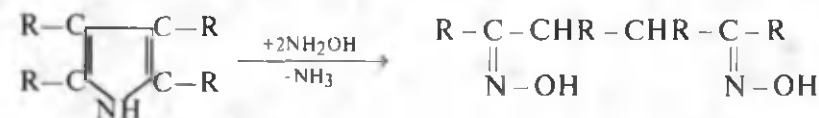
Фуран ва пиррол кислоталар таъсирида ароматик хоссаини йўқотиб  $\alpha$ -углерод атом бўйича осон протонланади.

Концентрланган  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  совуқда ва бошқа минерал кислоталар билан қиздирилганда фуран ҳалқасини парчалайди. Водород хлорид билан тўйинтирилган  $\text{CH}_3\text{OH}$  каҳрабо альдегиднинг ацеталини ҳосил қилади:

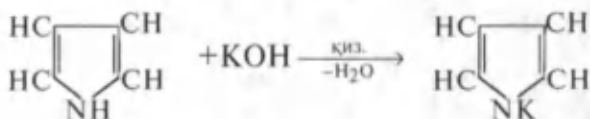


Бу реакция пирролда шиддатли кетади ва рангли полимерлар ҳосил бўлади.

Пирролнинг ҳосилалари спиртли  $\text{NH}_3\text{OH}$  қайтарилса 1,4-дикетонларнинг диоксимиға айланади:



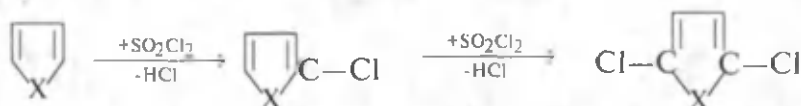
Тиофен фуран ва пирролдан фарқ қилади. У кислоталар билан тион тузлар ҳосил қилмайди, демак, кислотали муҳитда ароматик хоссаини йўқотмайди. Фуран ва тиофен ишқор ва ишқорий металллар таъсирига чидамли. Пиррол калий ёки  $\text{KOH}$  билан туз ҳосил қилади.



### III. Алмашиниш реакциялари.

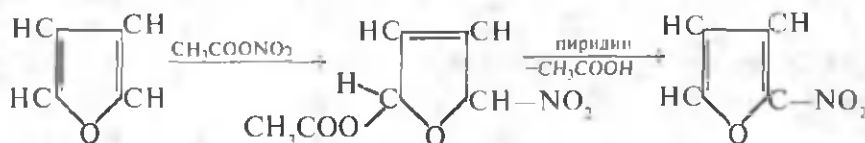
Фуран, тиофен ва пирролларда алмашиниш барча ҳолларда биринчи навбатда  $\alpha$ -ҳолатларга, агар иккала  $\alpha$ -ҳолатлар банд бўлса, алмашиниш  $\alpha$ -ҳолатдаги ўринбосарнинг табиатига қараб  $\beta$ -ҳолатлардан бирида боради.

1. *Галогенлаш.* Фуран, тиофен ва пирролда хлорлашни сульфурил хлорид ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) таъсир эттириш орқали олиб борилади:



2,5-дихлор маҳсулотлар

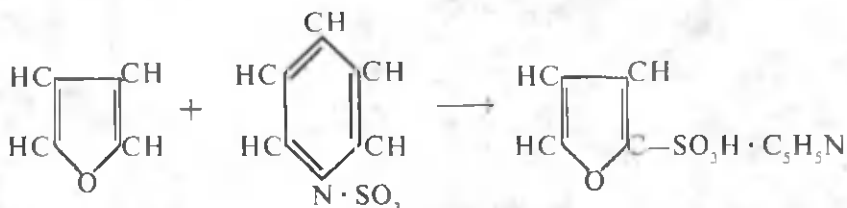
2. *Нитролаш.* Азот кислота билан фақат юмшоқ шароитда тиофен нитроланади. Фуран ҳалқаси эса парчаланиб кетади. Шунинг учун фуранни нитролашда ацетил-нитрат ишлатилади. Барча ҳолларда аввал  $\alpha$ -нитробирикмалар ҳосил бўлади:



2-нитро-5-ацетокси-2,5-дигидрофуран

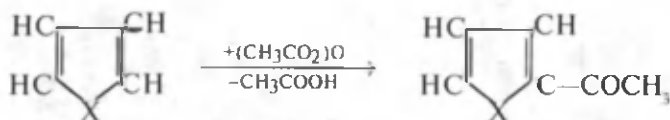
2-нитрофуран

3. *Сульфолаш.* Тиофен  $\text{H}_2\text{SO}_4$  билан осон сульфоланади. А.П.Терентьев фуран ва пирролни пиридин сульфотриоксид ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ ) билан сульфолаш усулини топди:



фуран- $\alpha$ -пиридин сулфо кислота

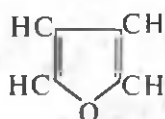
4. *Ациллаш.* Фуран ва пиррол  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  иштирокида кислота ангидридлари билан, тиофен  $\text{AlCl}_3$  иштирокида кислота хлорангидридлари билан ациллаш реакциясига киришади:



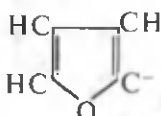
**IV. Гетероатомнинг алмашилиш реакцияси.** Ю.К.Юрьев реакциясига қаранг (410- бет).

### Муҳим вакиллари

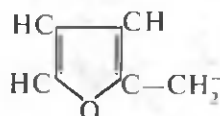
#### Фуран



фуран



фурил радикали



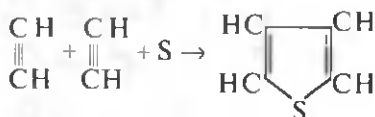
фурфурил радикали

Фуран рангсиз суюқлик, 31°C да қайнайди, сувда эримайди. Хлорид кислота билан ҳўлланган арча чўпи фуран бугида кўк рангга бўялади. Фуран пирозлиз кислотадан, фурфуролальдегиддан олинади. Фуран ва фуран қатори бирикмалари алмашилиш, бирикиш, кислородни алмаштириш ва ҳалқа бузилиши билан борадиган реакцияларга киришади.

**Тиофен** 84°C да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Унинг тозаланмаган керосин ҳидини эслатувчи ўзига хос ҳиди бор.

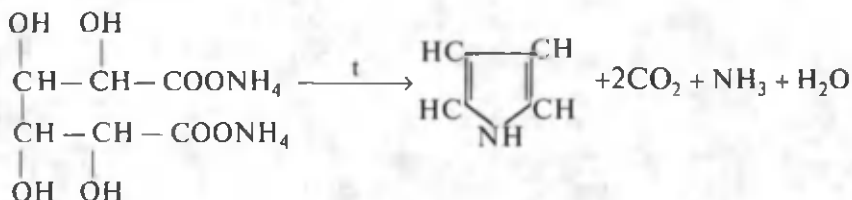
Тиофен бирикмалари тошкўмир қатрони таркибида бўлади. Тиофен иссиқлик таъсирига барқарор. Кўп хоссалари жиҳатидан у бензолни эслатади, лекин бензолга нисбатан реакция фаол.

Тиофен ацетиленни 300°C гача қиздирилган темир колчедани устидан ўтказиб олинади:



Тиофен, фуран ва пиррол каби алмашилиш реакцияларига осон киришади. Тиофенга бром ёки йод таъсир эттирилса α-бром ва α-ёттиофенлар ҳосил бўлади, улардан магнийорганик бирикмалар ҳосил қилса бўлади. Бензол каби гидрогенланади — дигидроотиофен ва тетрагидроотиофен ҳосил қилади.

**Пиррол** сувда ёмон эрийдиган суюқлик. У биринчи марта тошкўмир қатронидан ва суякни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўладиган мойдан олинган. Пирролни слиз кислотаси аммоний тузининг глицериндаги эритмасини қиздириб ҳам олиш мумкин:

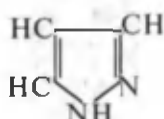


Пирролда -NH- группаси бўлгани учун уни циклик иккиламчи амин деб қараш мумкин. Диен бирикмаларга хос хусусият пирролда фуранга нисбатан кучлироқ. Пиррол ишқорлар таъсирига анча барқарор, фуран каби „ароматиклик“ хусусиятга эга. Нитрат кислота таъсирида пиррол парчаланadi. Концентранган сульфо кислота таъсиридан қатронга айланади.

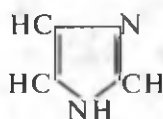
Пиррол альдегид, кетонлар билан осон конденсатланади: бунда фақат  $\alpha$ -ҳолатидаги водород атомлари реакцияга киришади.

**Бир неча гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмалар**

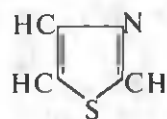
Бир неча гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмалар гетероатомидан бири азот бўлган бирикмаларга *азоллар* дейилади. Азолларнинг энг муҳим вакиллари қуйидагилардир:



пиразол



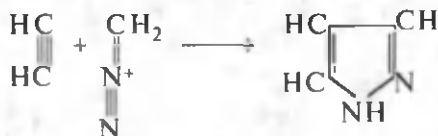
имидазол



тиазол

**Пиразол** 70°C да суюқланадиган кристалл модда, унинг ҳосилалари табиатда топилган эмас. Уларнинг ҳаммаси синтетик усул билан олиниб, дори моддалар ва бўягичлар сифатида ишлатилади.

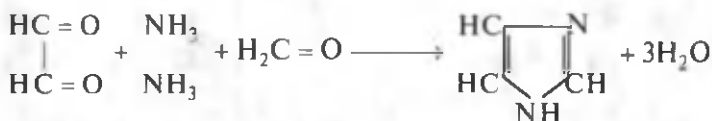
Пиразол диазометан ва ацетилендан қуйидагича олинади:



пиразол

Пиразол кучсиз асос. У оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таъсирига чидамли. Унинг пирролдан фарқи, тегишли кислоталар таъсирида нитроланиши ва сульфоланиши жараёнида ўринбосарлар тўртинчи углерод атомига келиб жойлашади.

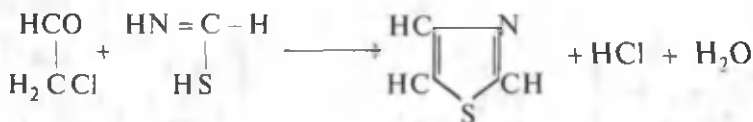
**Имидазол** 90°C да суюқланади; пиразол изомери. У аммиак, глиоксаль ва формальдегиддан олинади (Дебуеш, 1858):



Унинг ҳосилалари оксилнинг парчаланиш маҳсулотларида бўлади. Имидазол ҳалқаси баъзи бир алкалоидлар таркибига кириди.

Имидазол тиазолга қараганда кучли асос. Минерал кислоталар билан реакцияга киришиб, гидролизланмайдиган тузлар ҳосил қилади. Шу билан бирга -NH- группасининг водород атоми кислота хоссасини намоён қилади. Масалан, имидазолнинг калийли ҳосилалари мавжуд.

**Тиазол.** 117°C да қайнайдиган учувчан суюқлик. У қуйидагича олиниши мумкин:



хлорсирка  
альдегид

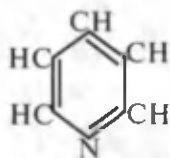
тиоформаид

тиазол

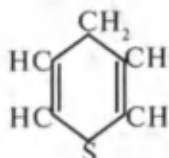
Тиазол ҳалқаси антибиотик — пенициллин таркибига кириди.

### 3- §. Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар. Алкалоидлар

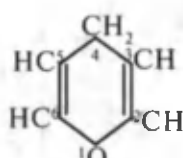
Бензол ҳалқасидаги бир метин группа гетероатомларга алмашинса, қуйидаги олти аъзоли гетероцикллар ҳосил бўлади:



пиридин



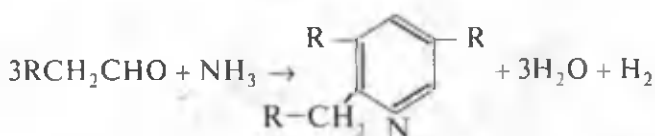
тиопиран



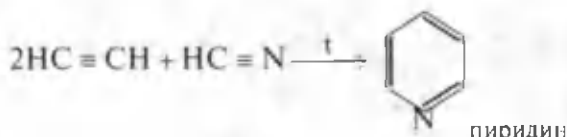
пиран

**Пиридин** ва унинг ҳосилалари тошкўмир қатронида, ёғоч қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган, айниқса, ҳайвон суюқлари қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган маҳсулотларда кўп учрайди.

Пиридин 1854 йилда тошкўмир қатронидан ажратиб олинган. Ҳозирги кунда ҳам тошкўмирдан ёки синтез қилиб олинмоқда. Асосий синтетик усуллардан бири карбонил группали бирикмаларнинг аммиак билан конденсатланишига асосланган:



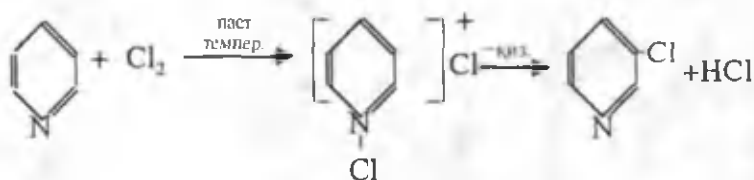
Пиридинни бензол каби ацетилен билан цианид кислота ара-  
лашмасини қиздирилган най ичидан ўтказиб олинади:



Пиридин ўзига хос ўткир ҳидли суюқлик, кўпчилик орга-  
ник моддаларни эритади. Хоссаларига кўра бензолга ўхшайди.  
Пиридин ҳалқасида электрофилъ, нуклеофилъ ва алмашиниш ре-  
акциялари содир бўлади:

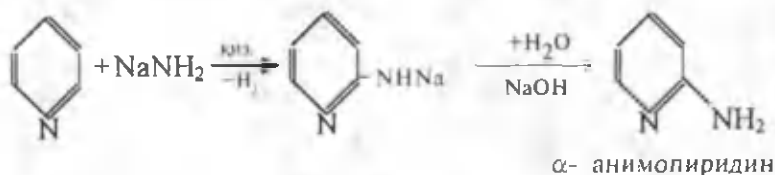
Алмашиниш реакциялари

а) электрофилъ алмашиниш:



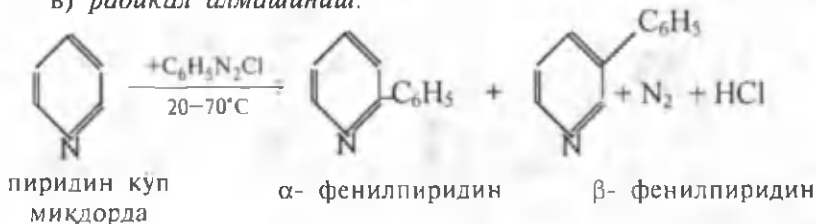
б) нуклеофилъ алмашиниш:

β- хлорпиридин



α- анимопиридин

в) радикал алмашиниш:



пиридин кўп  
миқдорда

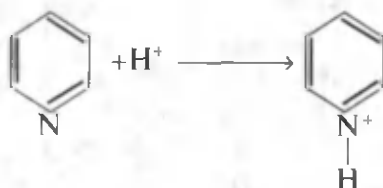
α- фенилпиридин

β- фенилпиридин

Пиридин ва унинг гомологлари кучсиз асос хоссасига эга.  
Улар кучли минерал ва органик кислоталар таъсирида сувда  
осон гидролизланадиган тузлар ҳосил қилади. Кучсиз органик  
кислоталар таъсирида туз ҳосил қилмайди.



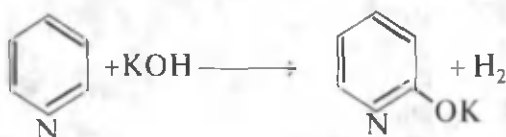
Пиридин алмашилиш реакцияларига бензолга нисбатан қийин киришади. Бунинг асосий сабаби ҳалқадаги азотнинг ядрогаги умумий электронлар зичлигини камайтирганидир. Бундан ташқари электрофиль алмашилиш реакциялари (сульфолаш, нитролаш) кислотали муҳитда олиб борилади ва бундай муҳитда пиридин катион ҳолида бўлади:



пиридиний катиони

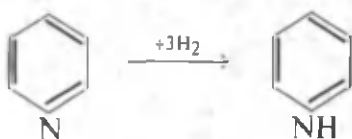
Азотдаги мусбат заряд ядрогаги электрон зичлигини янада камайтириб, электрофиль реагентлар ҳужумини қийинлаштиради.

Пиридин нуклеофиль алмашилиш реакцияларига ҳам киришади. Масалан, 300—400°C да қуруқ КОН пиридин билан қиздирилганда калий-2- гидроксипиридин ҳосил бўлади:



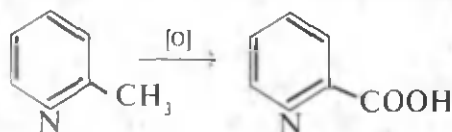
калий-2- гидроксипиридин

Пиридин платина катализаторида водород билан осон қайтарилиб пиперидинга айланади:

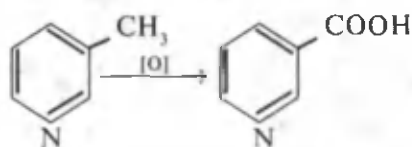


пиперидин

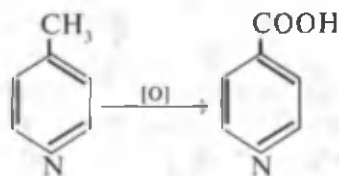
Пиперидин сувда эрувчан, рангсиз суюқлик, иккиламчи алифатик амин хоссаларига эга. У пиридинга нисбатан анча кучли асос. Пиридин гомологлари  $\text{KMnO}_4$  ёки хромли аралашма билан оксидланганда тегишли пиридинкарбон кислоталар ҳосил бўлади:



пиколин кислота



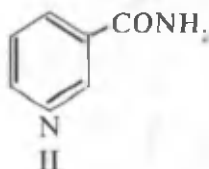
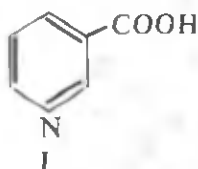
никотин кислота



изоникотин кислота

Изоникотин кислота гидразида *фтивазид* номи билан сил касаллигини даволашда ишлатилади.

Никотин кислотани никотин ва анабизинни нитрат кислота ёрдамида оксидлаб олинса ҳам бўлади. Никотин кислота (I) ва унинг амиди (II) витамин PP деб юритилади:

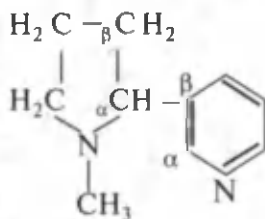


Организмда PP витамини етишмаса, одамда пеллагра касаллиги пайдо бўлади.

Пиридин ҳалқаси ўсимликларда учрайдиган кўпгина алкалоидлар таркибига киради.

Алкалоидлар ўсимликларда тайёр ҳолда учраб, ўсимликлар ҳаётининг фаолияти маҳсулидир. Алкалоидлар ўсимлик ва қисман ҳайвон организми таркибидаги азотсақловчи, асосли хоссага эга органик бирикмадир.

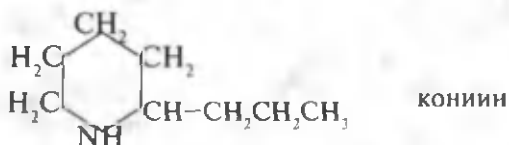
Муҳим алкалоидлардан бири *никотин* 3-[2-(N-метилпирролидил)] - пиридиндир:



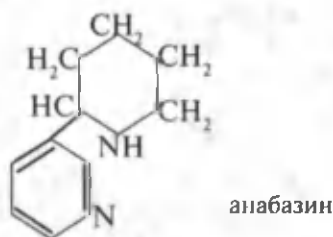
НИКОТИН

Никотин нисбатан учувчан, заҳарли модда, заҳарлилиги жиҳатидан цианид кислотага яқинлашади. Никотиннинг арзон манбаи — тамаки ва унинг чанги.

Заҳарли ўсимлик бўлган сассиқ талафутандан олинadиган конинин, (2-пропилпиперидин) таркиби жиҳатидан энг оддий алкалоидлардан бири:

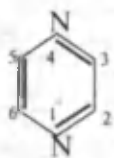


Алкалоид Марказий Осиёда кенг тарқалган ёввойи ўт *Anabasis aphylla* таркибидан ажратиб олинган *анабазин* ёки 2-(3-пиридил)-пиперидин деб аталади:

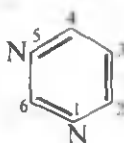


Анабазин қишлоқ хўжалиги зараркунанда ҳашаротларига қарши ишлатиладиган кучли кимёвий воситалардан бири.

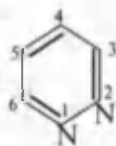
**Диазинлар.** Ҳалқасида икки атом азот сақлаган олти аъзоли гетероциклларга *диазинлар* дейилади:



пиразин



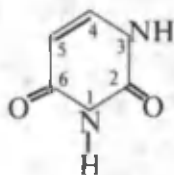
пиримидин



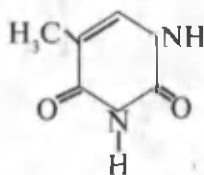
пиридазин

Булардан пиримидин ва унинг ҳосилалари катта аҳамиятга эга. Пиримидин кимёвий хоссаларига кўра пиридинга ўхшайди, лекин электрофил алмашилиш реакцияларига қийин киришади.

Нуклеин кислоталар гидролизланса углеводород уларнинг фосфатлари билан пурин асослари — аденин, гуанин; пиримидин асослари — урацил, тимин ва цитозин ҳосил бўлади.



урацил



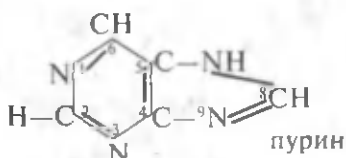
тимин

Улар ҳам икки гетероатомли олти аъзоли гетероцикликлардир.

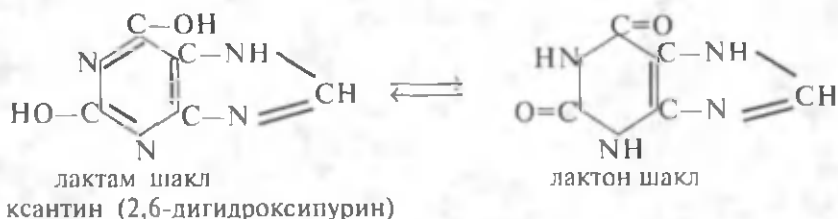
Урацил, тимин ва цитозинлар асосан лактам шаклида мавжуд. Уларнинг лактон шакллари фақат эритмаларда кам миқдорда бўлади.

#### 4-§. Конденсатланган ядроли гетероциклик бирикмалар

**Пури**н группаси асослари конденсатланган кўпядроли гетероциклик бирикмаларга киради. Уларнинг биринчи вакили пуриндир:

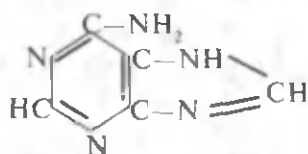


Пурин группаси асослари сифатида *ксантин*ни олиш мумкин. У икки хил таутомер шаклда бўлади:

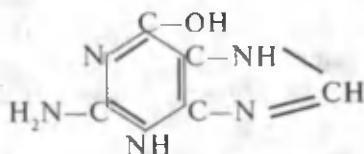


Ксантин кўпчилик ҳайвон тўқималарида, қон, сийдик, жигар ва сийдик тошларида бўлади.

**Аденин** ва **гуанин** пури қаторига кирувчи моддалар бўлиб, улар кенг тарқалгандир.



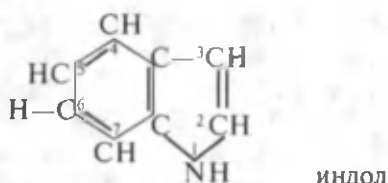
аденин (6- аминопури)



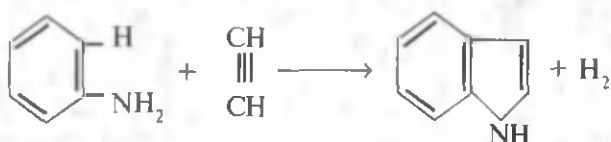
гуанин (2-амино- 6-гидроксипури)

Аденин кристалл модда, асос хоссасига эга. Гуанин сувда эрмайди, кислоталар таъсирида осон гидролизлануви тузлар ҳосил қилади.

**Индол** рангсиз қаттиқ модда:



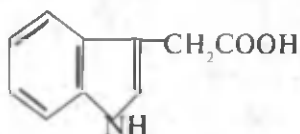
Индол баъзи гуллар (жасмин)нинг эфир мойлари таркибида бўлади. Уни анилин бугини ацетилен билан бирга 600—700°C да қиздириб най ичидан ўтказиб олиш мумкин:



Индол табиий кўк рангли бўяғич *индиго* таркибига киради. Индигони рух кукуни билан қўшиб қиздирилса, индол ҳосил бўлади. Индол кимёвий хоссалари жиҳатидан кўп ҳолларда пирролни эслатади. Унинг —NH группаси ҳам ўз водородини металлларга жуда осон алмашади. Улар орқали индолнинг гомологлари ва бошқа ҳосилаларини олиш мумкин.

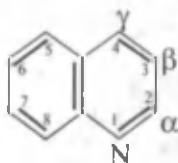
Оқсил моддаларининг чиришидан индол билан бир қаторда β-индолилсирка кислота ҳам ҳосил бўлади:

β-индолилсирка кислотаси  
(гетероауксин)



Гетероауксин оз миқдорда эритма ҳолида (0,01—0,1%) ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишини тезлаштиради.

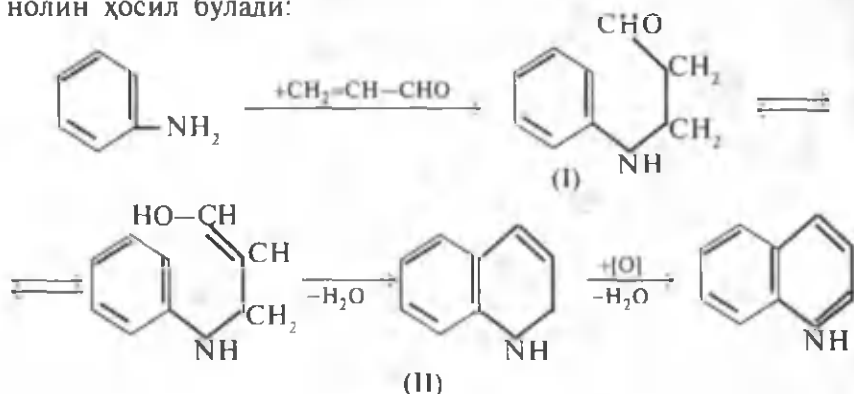
**Хинолин.** Бензол ҳалқа билан олти аъзоли азотсақловчи гетероцикл конденсатланган бирикмаларга *хинолин* (α, β-бензопиридин) мисол бўла олади:



Хинолиннинг баъзи гомологлари тривиал номенклатура бўйича аталади. Масалан, 2-метилхинолин одатда хинальдин деб аталади.

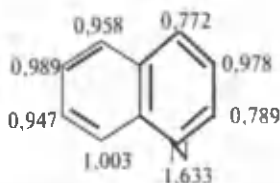
Хинолин биринчи марта тошкўмир қатронида олинган. Хинолиннинг кўпчилик ҳосилалари баъзи нефтлардан ҳам ажратиб олинган.

Хинолин тузилишини исботлайдиган усуллардан энг муҳими *Скрауп синтезидир*. Анилин, глицерин, концентрланган  $H_2SO_4$ , оксидловчилар нитробензол ёки ванадат кислота иштирокида қиздирилади. Скрауп реакцияси қуйидаги босқичларни ўз ичига олади. Сульфат кислота глицеринни акролеинга қадар дегидратлайди, акролеинни анилин билан конденсатланишидан  $\beta$ -анилинпропион альдегид ҳосил бўлади (I), у дегидратланиб дигидрохинолинга айланади (II), ниҳоят дигидрохинолиннинг нитробензол билан оксидланишидан хинолин ҳосил бўлади:

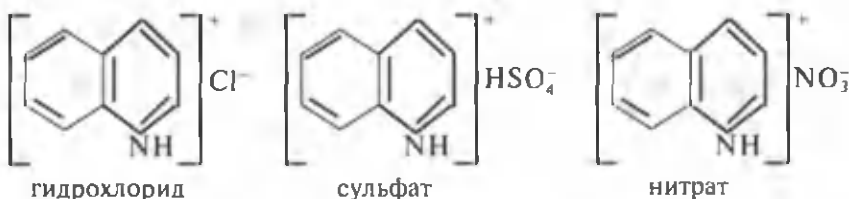


Хинолин  $238^\circ C$  да қайнайди, ёқимсиз ўткир хидли, рангсиз, мойсимон суюқлик, сувда кам эрийди. У кучсиз учламчи асос ( $\kappa = 6,3 \cdot 10^{-10}$ ).

Хинолин купгина кимёвий хоссалари билан пиридинга ўхшайди. Ҳалқадаги электронлар зичлигининг тақсимланишига электроноакцептор азот атоми таъсир қилади:



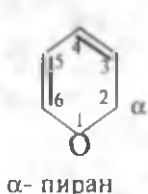
Хинолин кучли минерал кислоталар ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) билан тузлар ҳосил қилади:



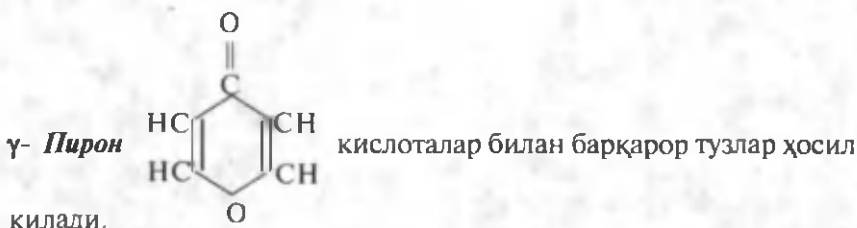
Хинолин ва унинг гомологлари бензолга ва пиридинга ўхшаш турли хил алмашилиш реакцияларига киришади.

### 5-§. Пиран, пирон ва пирилий тузлари

Пиран группаси таркибида кислород бўлган олти аъзоли гетероциклик бирикмалардан ташкил топган. Ўсимликлар дунёсида  $\alpha$ - ва айниқса  $\gamma$ - пиранларнинг ҳосилалари кенг тарқалган:

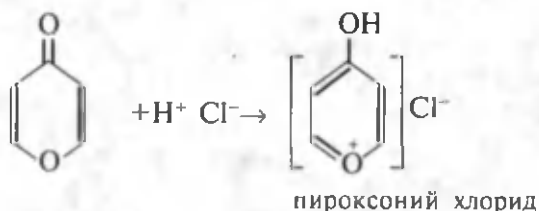


Пиранларнинг ҳосилалари сифатида ўсимликлардаги карбон сувларнинг циклик шакллари пиранозаларни олиш мумкин. Пиранларнинг таркибида  $>C=O$  группа ва икки қўшбоғ бўлган ҳосилалари *пиронлар* деб юритилади.

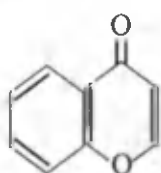


Уларни *пирилий тузлари* деб аталади. Пирилий тузларида кислота протони  $\gamma$ - пиронга бирикиб, мусбат қутбли пирилий иони ҳосил бўлади.

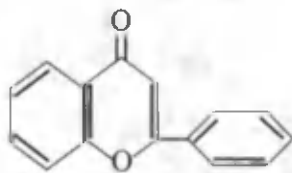
$\gamma$ - пирон ва унинг гомологлари асос хоссаларини яққол намоён қилади. Улар кучли кислоталар билан реакцияга киришиб, оксоний тузлари типдаги пироксоний (пирилий) тузларини ҳосил қилади:



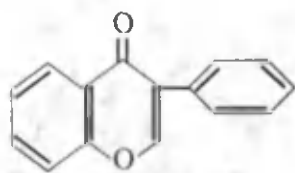
$\gamma$ - пирон ҳосилаларидан хромон, флавон, изофлавонолар диққатга сазовордир:



хромон  
(бензо-γ-пирон)



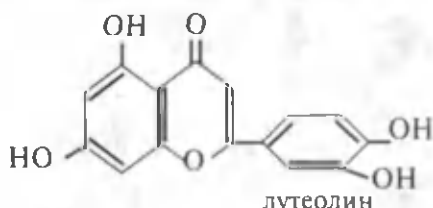
флавон  
(2-фенилбензо-γ-пирон)



изофлавон  
(3-фенилбензо-γ-пирон)

**Хромон** 59°С да суюқланадиган бирикма бўлиб, хоссалари жиҳатидан γ- пиронга ўхшайди. Хромон ядроси витамин Е (токоферол)да, шунингдек ўсимликлар гуллари ва бошқа органларида учрайдиган табиий пигментлар таркибида бўлади.

**Флавон** 99—100°С да суюқланадиган кристалл, сувда деярли эримайди. Кўп ўсимликларнинг гули, пўстлоғи ва ёғочи таркибида учрайдиган сариқ ҳамда жигар ранг бўяғич бирикмалар флавоннинг гидроксид ҳосилаларидир, масалан:



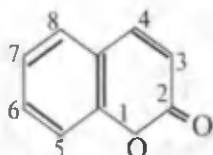
лутеолин

Ўсимликлар гули ва мевалари рангини ҳосил қилувчи пигментлар флавонларнинг ҳосилаларидир. Бу пигментлар *антоцианлар* дейилиб, глюкозидлар ҳисобланади ва кислоталар билан қиздирилса, шакар билан биргаликда бўяғич моддалар — антоцианидларни беради.

Антоцианидлар флавонларга яқин бўлиб, пироксоний асослари синфига киради ва азот атоми тутмаса ҳам, кислоталар билан туз ҳосил қилади.

Ўсимликлар гули ва меваси ранглари улардаги антоцианидлар таркибига боғлиқ бўлади. Антоцианидлар қуруқ гул массасининг 7 фоизгача бўлган қисмини ташкил этади.

α- пиронлар ҳосилаларидан *кумарин* кўп ўсимликларда учрайди, 67°Сда суюқланади, ўта заҳарли, хушбўй ҳидли, қаттиқ бирикма, пироннинг ҳосиласи:



кумарин (бензо-α- пирон)





## *Савол ва топшириқлар*

1. Нима учун уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар нисбатан беқарор бўлади?
2. Беш ва олти аъзоли гетероцикли бирикмаларнинг „ароматиклик“ хоссага эга бўлиш сабаби нимадан иборат?
3. Беш аъзоли гетероциклларнинг „ароматиклик“ хоссалари қайси реакцияларда намоён бўлади?
4. Азот сақловчи гетероциклларнинг асос хоссага эга бўлиш сабаблари нимада?
5. Конденсатланган гетероциклик бирикмаларда қандай циклар бўлиши мумкин?
6. Алкалоидлар ҳақида нималарни биласиз?
7. Антоцианидлар қандай бирикмалар қаторига кириди?
8. Антоцианид бўяғичлар нима?

## МУНДАРИЖА

Сўз боши .....	3
Кириш .....	4

### I БОБ. ОРГАНИК КИМЁ. УНИНГ ТАРАҚҚИЁТ БОСҚИЧЛАРИ

1- §. Органик кимёнинг мустақил фан бўлиш сабаблари .....	5
2- §. Иқтисодни ривожлантиришда органик кимёнинг роли .....	9
3- §. Органик моддаларни текшириш ва тузилишини аниқлаш усуллари .....	11

### II БОБ. ОРГАНИК КИМЁДА НАЗАРИЙ ТАСАВВУРЛАРНИНГ РИВОЖЛАНИШИ

1- §. Органик кимёдаги дастлабки назарий тасаввурлар .....	15
2- §. Органик бирикмаларнинг замонавий тузилиш назарияси .....	20
3- §. Органик бирикмаларда кимёвий боғларнинг турлари .....	22
4- §. Органик реакцияларнинг синфланиши .....	37
5- §. Органик бирикмаларнинг синфланиши .....	44

### III БОБ. УГЛЕВОДОРОДЛАР

#### III.1. Тўйинган углеводородлар (алканлар, парафинлар)

1- §. Алканларнинг номланиши ва изомерияси .....	49
2- §. Алканларнинг олиниш усуллари .....	53
3- §. Кимёвий хоссалари .....	59
4- §. Алканларнинг табиатда учраши. Нефть ва уни қайта ишлаш .....	64
5- §. Тўйинган углеводородларнинг айрим вакиллари .....	68

#### III.2. Тўйинмаган углеводородлар. Бир қўшбоғли тўйинмаган углеводородлар (алкенлар, олефинлар)

1- §. Изомерияси ва номланиши .....	74
2- §. Олиниш усуллари .....	77
3- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	80
4- §. Алкенларнинг полимерланиш реакциялари .....	91
5- §. Энг муҳим вакиллари .....	95

### **III.3. Икки қўшбоғли тўйинмаган углеводородлар (алкадиенлар, диен углеводородлар, диолефинлар)**

1- §. Синфларга бўлиниши .....	97
2- §. Узвий боғланган қўшбоғли (конъюгацион) диенлар .....	99
3- §. Табиий ва синтетик каучуклар .....	106
4- §. Айрим вакиллари .....	109

### **III.4. Учбоғли тўйинмаган углеводородлар (алкинлар, ацетилен қатори углеводородлари)**

1- §. Изомерияси, номланиши ва олиниш усуллари .....	111
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	113
3- §. Энг муҳим вакиллари .....	121

### **III.5. Ёпиқ занжирли углеводородлар (карбоциклик бирикмалар)**

#### **III.5.1. Алициклик бирикмалар**

1- §. Синфланиши ва номланиши .....	122
2- §. Изомерияси .....	127
3- §. Олиниш усуллари .....	131
4- §. Циклоалканлар тузилиши. Байернинг таранглик назарияси .....	135
5- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	142
6- §. Терпенлар .....	147

#### **III.5.2. Ароматик углеводородлар**

1- §. Умумий тушунчалар. Бензолнинг тузилиши .....	154
2- §. Бензол қатори углеводородлари, тузилиши, номланиши .....	160
3- §. Ароматик углеводородларнинг олиниш усуллари .....	163
4- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	167
5- §. Муҳим вакиллари .....	171
6- §. Ароматик ядрога алмашилиш қоидалари .....	172
7- §. Кўп ядроли ароматик бирикмалар .....	182

## **IV БОБ. УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ**

1- §. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари (галогеналканлар) .....	193
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	197
3- §. Айрим вакиллари .....	202
4- §. Дигалогенли ҳосилалар .....	203
5- §. Полигалогенли ҳосилалар .....	206
6- §. Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари .....	208
7- §. Ароматик углеводородларнинг галогенли ҳосилалари .....	213

## **V БОБ. ГИДРОКСИБИРИКМАЛАР (СПИРТЛАР ЁКИ АЛКОГОЛЛАР)**

1- §. Бир атомли тўйинган спиртлар .....	220
2- §. Спиртларнинг айрим вакиллари ва аҳамияти .....	229
3- §. Тўйинмаган спиртлар .....	232
4- §. Икки атомли спиртлар (гликоллар ёки диоллар) .....	234
5- §. Уч атомли спиртлар (триоллар) .....	242

## **VI БОБ. ФЕНОЛЛАР**

1- §. Бир атомли феноллар .....	246
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	247
3- §. Кўпатамли феноллар .....	253
4- §. Ароматик спиртлар .....	257
5- §. Хинонлар .....	258

## **VII БОБ. ОДДИЙ ЭФИРЛАР**

1- §. Тузилиши, номланиши, хоссалари .....	259
2- §. Эфирларнинг айрим вакиллари ва аҳамияти .....	262
3- §. Эпоксид бирикмалар .....	263

## **VIII БОБ. КАРБОНИЛ САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР: АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР**

1- §. Тузилиши, номланиши, олиниш усуллари .....	265
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	270
3- §. Ароматик альдегид ва кетонлар .....	282
4- §. Муҳим вакиллари .....	288
5- §. Тўйинмаган альдегид ва кетонлар .....	292

## **IX БОБ. КАРБОКСИЛ САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР**

### **IX. 1. Тўйинган бир асосли карбон кислоталар**

1- §. Тузилиши, синфланиши, изомерияси, номенклатураси .....	296
2- §. Олиниш усуллари, физик ва кимёвий хоссалари .....	301
3- §. Карбон кислоталарнинг галогенли ҳосилалари .....	305
4- §. Карбон кислоталарнинг айрим вакиллари .....	308
5- §. Липидлар .....	310

### **IX. 2. Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар**

1- §. Тузилиши, изомерияси, номланиши, олиниш усуллари .....	316
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари .....	319
3- §. Айрим вакиллари, ишлатилиши .....	319

### **IX 3. Икки ва кўп асосли карбон кислоталар**

- 1- §. Тузилиши, номланиши, олиниш усуллари ..... 321  
2- §. Хоссалари, айрим вакиллари ..... 323

### **X БОБ. НИТРОБИРИКМАЛАР**

- 1- §. Нитробирикмалар таърифи, синфланиши, ўзига хослиги ..... 330  
2- §. Алкил ва арилнитробирикмаларнинг олиниши ва физик хоссалари ..... 331  
3- §. Нитробирикмаларнинг кимёвий хоссалари ва аҳамияти ..... 334

### **XI БОБ. АМИНЛАР**

- 1- §. Аминларнинг ўзига хос синфланиши, номланиши ..... 337  
2- §. Аминларнинг олиниши ва физик хоссалари ..... 339  
3- §. Алкил (арил) аминларнинг кимёвий хоссалари. Айрим вакиллари ва аҳамияти ..... 341  
4- §. Диаминлар ..... 349

### **XII БОБ. ДИАЗО-ВА АЗОБИРИКМАЛАР**

- 1- §. Диазо- ва азобирикмалар таърифи. Улардаги умумийлик ва фарқ ..... 350  
2- §. Олиниши, физик ва кимёвий хоссалари ..... 351  
3- §. Азобўягичлар ҳосил бўлиши, азобирикиш реакцияси ..... 354

### **XIII БОБ. ГИДРОКСИКИСЛОТАЛАР (ОКСИКИСЛОТАЛАР)**

- 1- §. Гидроксикислоталарнинг тузилиши, изомерланиши, номланиши, олиниш усуллари ..... 357  
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари. Оптик изомерлар ҳақида тушулча ..... 359  
3- §. Айрим вакиллари ..... 362

### **XIV БОБ. ОКСОКИСЛОТАЛАР (АЛЬДЕГИД ВА КЕТОН КИСЛОТАЛАР)**

- 1- §. Тузилиши, номланиши, олиниш усуллари ..... 366  
2- §. Хоссалари, айрим вакиллари ..... 368

### **XV. БОБ. АМИНОКИСЛОТАЛАР**

- 1- §. Тузилиши ва олиниш усуллари ..... 370  
2- §. Физик ва кимёвий хоссалари ..... 372  
3- §. Айрим вакиллари ..... 378  
4- §. Оқсиллар ..... 380

## **XVI БОБ. КАРБОНСУВЛАР (УГЛЕВОДЛАР)**

1-§. Карбон сув (углевод)ларнинг тузилиши ва синфланиши .....	383
2-§. Моносахаридлар (Монозлар) .....	384
3-§. Дисахаридлар .....	399
4-§. Полисахаридлар (полиозлар) .....	401

## **XVII БОБ. ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР**

1-§. Тузилиши ва синфланиши .....	405
2-§. Беш аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар .....	407
3-§. Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар. Алкалоидлар .....	415
4-§. Конденсатланган ядроли гетероциклик бирикмалар .....	420
5-§. Пиран, пирон ва пирилий тузлари .....	423

АСФАНДИЁР БАҲОДИРОВИЧ АЛОВИТДИНОВ  
МУҚАДДАМ ГУЛЯМОВНА ИСМАТУЛЛАЕВА  
САДРИДДИН МАҲАМАДДИНОВИЧ ТУРОБЖОНОВ  
НУРМУҲАММАД АЗИЗОВИЧ ХОЛМУРОДОВ

## ОРГАНИК КИМЁ

*Ихтисослиги кимё бўлган техника олий ўқув юртлари  
учун дарслик*

*„O‘qituvchi“ нашриёт-матбаа ижодий уйи  
Тошкент — 2007*

Муҳаррир *Б. Акбаров*  
Техник муҳаррир *С. Турсунова*  
Бадий муҳаррир *Д. Мулла-Ахунов*  
Компьютерда саҳифаловчи *Ш. Юлдашева*  
Мусаҳҳиҳ *А. Ибрагимов*

IB № 8890

Оригинал-макетдан босишга рухсат этилди. 25.05.2007.  
Бичими 60x90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Кегли 11 шпонли. Таймс гарн. Офсет  
босма усулида босилди. Шартли б.т. 27,0. Нашр.т. 26,72.  
1000 нусхада босилди. Буюртма № 65

Ўзбекистон матбуот ва ахборот агентлигининг „O‘qituvchi“  
нашриёт-матбаа ижодий уйи. Тошкент — 129, Навоий  
кўчаси, 30-уй. //Тошкент, Юнусобод даҳаси, Муродов  
кўчаси, 1-уй. Шартнома № 10—31—06.

24.2  
О-66

**Органик кимё.** Ихтисослиги кимё бўлган техника олий ўқув юртлари учун дарслик/ А.Б. Аловитдинов, М.Г. Исмагуллаева, С.М. Туробжонов, Н.А. Холмуродов. Ўзбекистон Республикаси олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги, Тошкент Кимё-технология институти. — Т.: „O'qituvchi“ НМИУ., 2007. 432 б.

1. Аловитдинов А. Б. ва б.

ББК 24. 2 я 73