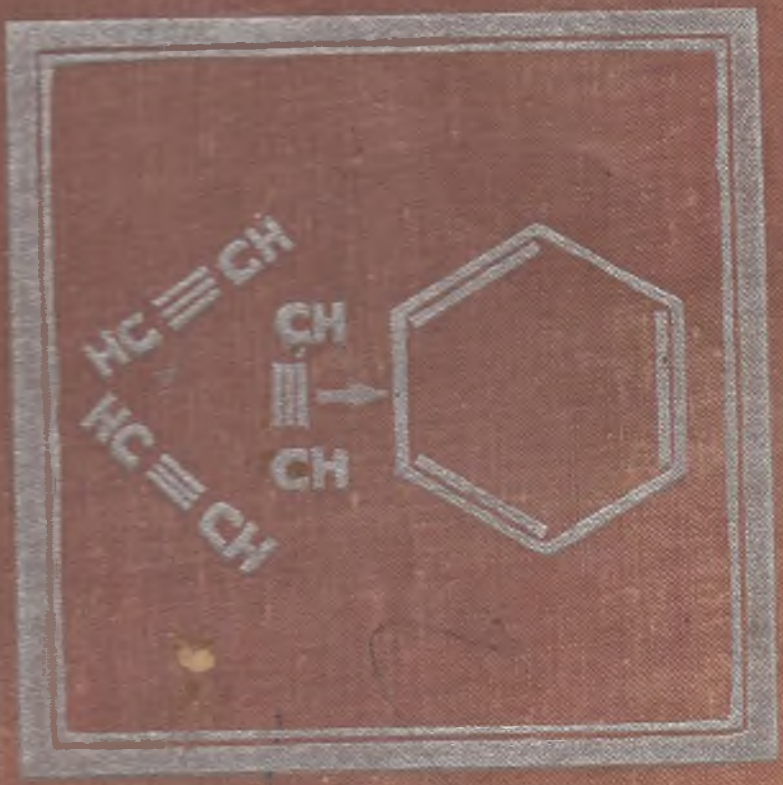
О.С.СОДИКОВ
О.Й.ЙЎЛДОШЕВ
Қ.С.СУЛТОНОВ

ОРГАНИК ХИМИЯ



547
257

О. С. СОДИҚОВ, Қ. С. СУЛТАНОВ,
О. Й. ЙЎЛДОШЕВ

ОРГАНИК ХИМИЯ

ЎзССР Олий ва махсус ўрта таълим министрлиги университетларнинг химия факультетлари учун дарслик сифатида тасдиқлаган

87484

Библиотека
Ташкентского
политехнического института

«ЎҚИТУВЧИ» НАШРИЁТИ
Тошкент—1971

СЎЗ БОШИ

Мазкур дарслик органик химиядан ўзбек тилида ёзилган биринчи китоб бўлиб, унда органик химия асослари ҳозирги замон нуқтаи назаридан ёритишга ҳаракат қилинди. Дарсликнинг ҳажми ва ундаги материалларнинг берилиши университетларнинг химия факультетлари учун мўлжалланган программага мос келади.

Органик химиянинг назарий асослари А. М. Бутлеров тушунчалари заминида берилди. Дарсликда муҳим реакциялар механизмига ва амалий аҳамиятга эга бўлган органик моддаларга катта эътибор қилинди. Рус тилида ёзилган органик химия дарсликларидан фарқли ўлароқ, айни дарсликда элемент-органик, гетероциклик ва юқори молекуляр моддалар тўғрисида умумий маълумотлар берилди, чунки бу бирикмаларнинг кўпчилиги ҳозирги вақтда техника мақсадларида кўплаб ишлатилмоқда. Китобнинг яна бир ўзига хос томони шундан иборатки, унда органик химия соҳасида республикамиз олимлари эришган ютуқлар тегишли жойларда ёритиб ўтилди.

Китоб ҳажмини ихчамлаштириш ва шу билан ўқувчининг материални ўзлаштиришини осонлаштириши учун органик химияда қўлланиладиган физикавий усулларнинг моҳиятига тўхталиб ўтилмади, чунки бу ҳақда ўқувчи мавжуд физика дарсликларидан фойдаланиб, тўлиқ маълумот олиши мумкин. Дарслик ҳажми ихчамлиги, унда баъзи муҳим технологик процесслар ҳам берилганлиги сабабли, бу китобдан педагогика, медицина, қишлоқ хўжалиги ва политехника институтлари студентлари ҳам фойдаланиши мумкин.

Ушбу китоб ўзбек тилида органик химиядан ёзилган дастлабки дарслик бўлганлиги учун камчиликлардан холи эмас, албатта. Китоб ҳақидаги фикр ва мулоҳазаларини қуйидаги адресга юборган ўқувчилардан авторлар ғоят миннатдор бўлади:

Тошкент, Навоий, 30, «Ўқитувчи» нашриёти.

Авторлар.

3 га юборилади. Сув буғи пробирка *2* даги мис сульфат билан бирикиб, кўк рангли кристаллгидрат — мис купороси ҳосил қилади:

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Карбонат ангидрид эса пробирка 3 даги барийли сув — барий гидроксид билан реакцияга киришиб, барий карбонатнинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Шундай қилиб, пробирка *2* даги мис сульфатнинг кўкариши текширилаётган бирикма таркибида водород борлигини, пробирка *3* да оқ чўкма ҳосил бўлиши эса углерод борлигини кўрсатади.

Азотни аниқлаш. Органик бирикмаларда азот бор-йўқлигини аниқлаш учун текшириладиган модда натрий металининг кичик бўлаги билан қўшиб қиздирилади. Текширилаётган органик модда таркибида азот бор бўлса, қиздирилганда натрий цианид ҳосил бўлади:

$$Na + (C)^* + (N) \rightarrow NaCN$$

Қоришма сувда эритилиб, унга бир неча томчи темир (II)-сульфат эритмаси қўшилса, темир (II)-цианид ҳосил бўлади ва у ортиқча натрий цианид билан реакцияга киришиб, натрий ферроцианидга айланади:

$$2NaCN + FeSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

Натрий ферроцианидга темир (III)-хлорид таъсир эттирилса, темир ферроцианид — берлин зангориси ҳосил бўлади:

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

Кўк рангли эритма ёки чўкма ҳосил бўлиши текширилаётган моддада азот борлигини билдиради.

Галогенларни аниқлаш. Бирор органик модда таркибида галогенлар бор-йўқлигини аниқлаш учун шу модданинг этил спиртдаги эритмаси металл ҳолидаги натрий билан қўшиб қиздирилади. Спирт ва натрий орасидаги реакциядан ҳосил бўладиган водород органик бирикмадаги галоген билан реакцияга киришиб, галогеноводород ҳосил қилади. Кейин бу галогеноводород сувда эритилиб, озроқ нитрат кислота қўшилади; сўнгра бу эритмага кумуш нитрат эритмасидан қўшилганда чўкма ҳосил бўлса, бу текширилаётган модда таркибида галоген (оқ чўкма бўлса — хлор, сарғиш чўкма — бром, тўқ сариқ чўкма — иод) борлигини кўрсатади. Айтилганларни реакция ёрдамида қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + H$$

$$\underset{\text{(текширилаётган модда)}}{CHCl_3} + 6H \rightarrow 3HCl + CH_4$$

$$C_2H_5ONa + HCl \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + HNO_3$$

---

* Углерод ва азотни қавс ичида ёзишдан мақсад, уларнинг органик моддада боғланган ҳолда эканлигини кўрсатишдир.

Текширилаётган моддани мис сими учига ўрнатиб, алангага тутилганда яшил ранг ҳосил бўлиши ҳам шу модда таркибида галоген борлигидан дарак беради.

Олтингугуртни аниқлаш. Текширилаётган модда таркибида олтингугурт бор-йўқлигини аниқлаш учун модда азотни аниқлашдаги каби, металл ҳолидаги натрий билан қўшиб қиздирилади ва сувда эритилиб, эритмага қўрғошин нитрат $Pb(NO_3)_2$ ёки қўрғошин ацетат $Pb(CH_3COO)_2$ эритмасидан қўшилади, бунда қора-қўнғир чўкма ҳосил бўлиши текширилаётган моддада олтингугурт борлигини кўрсатади:

$$2Na + (S) \rightarrow Na_2S$$

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow PbS + 2NaNO_3$$

Бундан ташқари, қўрғошин тузлари ўрнига натрий нитропруссид таъсир эттирилса, қизғиш-гунафша ранг ҳосил бўлиши ҳам шу модда таркибида олтингугурт борлигини билдиради.

Органик моддаларнинг миқдорий анализи. Бирикмалар таркибидаги элементлардан ҳар бирининг процент миқдорини аниқлаш миқдорий анализнинг вазифасидир. Анализ принципини буюк немис олими Ю. Либих таклиф этган бўлиб, ҳозирга қадар деярли муҳим ўзгаришга учрамади. Бу принципга кўра, текширилаётган модда ёндирилади ва ёниш маҳсулотларининг (масалан, CO_2, H_2O) миқдори аниқланади. Техника тараққиёти натижасида бу усулга баъзи ўзгартишлар киритилди. Масалан, илгарилари миқдорий анализ учун текширилаётган моддадан 0,2—0,5 *г* керак бўлган бўлса (макроанализ), ҳозир бунга нисбатан бир неча баравар кам моддани ҳам анализ қилиш мумкин.

Бир неча ўн миллиграмм модда текширилса ярим микроанализ, бир неча миллиграмм модда текширилса микроанализ дейилади. Кейинги вақтда ультрамикроанализ методи муваффақиятли равишда қўлланилмоқда. Бу метод учун текшириладиган моддадан 0,1—0,01 миллиграмм олиш кифоядир.

Углерод ва водородни аниқлаш. Текширилаётган моддадаги углерод ва водород миқдорини аниқлашда сифат анализида қўлланилган реакциялардан фойдаланилади. Бунда модда махсус найчада куйдирилади ва парчаланиш маҳсулотларининг миқдори аниқланади.

Агар текширилаётган модда таркибида азот бўлса, найчага соф мис тўр жойлаштирилади (миснинг вазифаси азот оксидини азотгача қайтаришдир).

Найчани печда қиздира туриб, газгольдердан кислород оқими юборилади. Ҳосил бўлаётган ёниш маҳсулотлари аналитик тарозида аниқ тортилган ютгич моддага юттирилади. Сув кальций хлоридли найга, CO_2 концентрланган КОН эритмаси солинган калиаппаратга тушади. Уларга ҳаводаги карбонат ангидрид ўтмаслиги учун натрон оҳак солинган найча қўйилган.

Модда куйдирилгандан кейин ҳар бир ютгич тортилса, уларнинг дастлабки ва охирги оғирликлари фарқидан углерод ҳамда водороднинг моддадаги процент миқдорини ҳисоблаб топиш қийин эмас. Буни қуйидаги мисолда кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, 8,676 *мг* модда ёндирилганда 20,760 *мг* CO_2 ва 2,740 *мг* H_2O олинган. CO_2 нинг молекуляр

оғирлиги 44 га тенг бўлганлиги учун олинган карбонат ангидриддаги углерод миқдорини қуйидагича пропорция тузиб ҳисоблаш мумкин:

$$44 — 12$$
$$20{,}760 — x$$

$$\text{бундан } x = \frac{20{,}760 \times 12}{44} = 5{,}662 \text{ мг C.}$$

Энди бу миқдорларни процентга айлантирамиз:

$$y = \frac{20{,}760 \times 12 \times 100}{44 \times 8{,}676} = 65{,}26\% \text{ C ёки } \frac{5{,}662 \times 100}{8{,}676} = 65{,}27\% \text{C.}$$

Водороднинг процент миқдорини ҳисоблаб топиш учун қуйидагича пропорция тузамиз:

$$18 \text{ о.қ.сувда} — 2\text{о.қ.}H_2$$
$$2{,}740 \text{ „ } x \text{ »}$$

$$x = \frac{2 \times 2{,}740}{18} = 0{,}304 \text{ мг } H_2$$

Энди анализ учун олинган модда таркибидаги водороднинг процент миқдорини ҳисоблаб топишимиз мумкин:

$$y = \frac{2{,}740 \times 2 \times 100}{18{,}0 \times 8{,}676} \text{ ёки } \frac{0{,}304 \times 100}{8{,}676} = 3{,}50\% \text{H}$$

А з о т н и а н и қ л а ш. Азотни микроаналитик аниқлашда, одатда, Дюма ёки Кьелдаль усулидан фойдаланилади. Дюма усули бўйича азотли органик модда карбонат ангидрид тўлдирилган найда қиздирилган мис (II)-оксиддаги кислород ҳисобига ёндирилади ва ҳосил бўлаётган азот махсус асбобга — ишқор солинган азотометрга сиқиб чиқарилади. Азотометрдаги ишқор карбонат ангидридни ўзига ютади. Эркин ҳолдаги азот эса ишқор устига, азотометрнинг даражаланган қисмига йиғилади ва ҳажми аниқланади. Бу ҳажм нормал шароитдаги ҳажмга айлантирилгандан кейин моддадаги азотнинг процент миқдори ҳисоблаб топилади.

Кьелдаль усулида азотли органик модда катализаторлар иштирокида концентрланган сульфат кислота таъсирида парчаланади ва азот аммоний сульфатга айлантирилади. Аммоний сульфат ишқор таъсирида эркин ҳолдаги аммиакка айланади ва уни сув буғи билан ҳайдаб, кислота билан титрланади.

Г а л о г е н л а р н и а н и қ л а ш. Галогенлар, одатда, А. В. Степанов усули билан аниқланади. Бунинг учун текширилаётган моддадаги галоген кумуш галогенидларга айлантирилади ва бу тузнинг миқдорини аниқ ўлчаб, ундаги галогеннинг процент миқдори топилади. Бошқа элементларнинг миқдорий анализлари устида тўхталиб ўтирмаймиз.

Миқдорий элементар анализда олинган натижаларга қараб, текширилаётган бирикманинг энг оддий (эмпирик) формуласини чиқариш мумкин.

Эмпирик формула молекуладаги ҳар хил элементлар атомларининг нисбий миқдорини кўрсатади.

1-м и с о л. Миқдорий анализ натижасида текширилаётган моддада (бензол) 92,25 процент углерод ва 7,75 процент водород борлиги аниқланди. Бу миқдорларни элементларнинг атом оғирликларига бўлсак, углерод учун $C = \frac{92{,}25}{12{,}01} = 7{,}69$, водород учун $\frac{7{,}75}{1{,}008} = 7{,}69$

келиб чиқади. Демак, модданинг энг оддий (эмпирик) формуласи $C_{7,69}H_{7,69}$ ёки бутун сонга айлантирилса, C_1H_1 нисбатда бўлади.

2-мисол. Анализ текширилаётган модда (сирка кислота) 40 процент углероддан, 6,7 процент водороддан ва 53,3 процент кислороддан иборатлигини кўрсатди дейлик.

Оддий эмпирик формулани аниқлаш учун олинган элементларнинг миқдорий қийматларини уларнинг атом оғирликларига бўлиш керак:

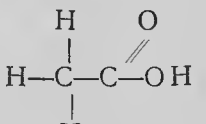
$$C = \frac{40,0}{12,01} = 3,33; \quad H = \frac{6,7}{1,008} = 6,65; \quad O = \frac{53,3}{16} = 3,33.$$

Демак, бу модданинг эмпирик формуласи $C_{3,33}H_{6,65}O_{3,33}$ ёки $C_1H_2O_1$ нисбатда бўлади.

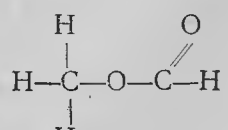
Юқорида келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, эмпирик формулалар органик моддалардаги ҳақиқий атомлар сонини кўрсатмайди. Кўпчилик ҳолларда бир хил эмпирик формулага ҳар хил моддалар тўғри келади. Шунинг учун эмпирик формуладан ҳақиқий ёки молекуляр формулаларга ўтиш учун текширилаётган модданинг молекуляр оғирлигини билиш керак. Қуйида молекуляр оғирликни аниқлаш устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Молекуляр оғирликни аниқлашнинг турли усуллари мавжуд. Бу усуллар ичида кўпроқ қўлланиладигани $M = 2d$ формулага асосланган. Бу формулада M — модданинг молекуляр оғирлиги, d — шу модда бугининг водород бўйича зичлиги.

Молекуляр оғирликни аниқлашнинг эбулиоскопик, криоскопик, осмометрик ва бошқа усуллари ҳам маълум. Молекуляр оғирлик аниқлангач, модданинг молекуляр формуласини осон топиш мумкин. Фараз қилайлик, эмпирик формуласи C_1H_1 бўлган модданинг молекуляр оғирлиги 78 га тенг, яъни атом формула бўйича ҳисоблаб чиқилгандагидан ($C_1H_1 = 13$) 6 марта ортиқ, шунинг учун молекуляр формуласи $(C_1H_1)_6$, яъни C_6H_6 бўлади. Текширилаётган органик модда нималигини аниқлаш учун унинг молекуляр формуласини билишдан ташқари, молекулада атомлар ўзаро қандай кетма-кетликда бирикканлигини ҳам билиш керак. Молекуладаги атомларнинг бир-бири билан қандай изчилликда бирикканлигини ифодаловчи формула модданинг *тузилиш формуласи,* бошқача айтганда, *структура формуласи* дейилади. Структура формулаларни аниқлашнинг умумий усуллари йўқ ва бу вазифа химик-органик учун қийин масалалардан бири ҳисобланади. Шу вақтга қадар структура формуласи аниқланмаган баъзи табиий бирикмалар бор. Одатда, структура формула модданинг турли хил ўзгаришларини ўрганишга асосланиб топилади. Буни бир мисолда кўриб чиқайлик. Фараз қилайлик, $C_2H_4O_2$ формулага эга бўлган модданинг структура формуласини аниқлаш керак. $C_2H_4O_2$ формулага сирка кислота ёки чумоли кислотанинг метил эфири — метилформиат тўғри келади, яъни:



сирка кислота
I



метилформиат
II

Сирка кислотадаги OH ни бирор қолдиққа алмаштириш мумкин:

$$C_2H_4O_2 \rightarrow (C_2H_3O)Cl$$

Синалувчи модда сирка кислота бўлса, натрий ишқори таъсирида қуйидаги реакциялар натижасида метан ва натрий карбонат ҳосил бўлиши керак:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$
$$CH_3COONa + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$$

Ҳолбуки, метилформиат натрий ишқори билан реакция бермайди. Натрий ацетат ўювчи ишқор билан қўшиб қиздирилса, метан ва натрий карбонат ҳосил бўлади:

$$(C_2H_3O)\ ONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Буларнинг ҳаммаси $C_2H_4O_2$ формулани $(CH_3CO)OH$ ҳолда ёзиш мумкинлигини кўрсатади. Шундай қилиб, $C_2H_4O_2$ (I) формулага жавоб беради, чунки (II) формуладан кўрсатилган маҳсулотларга ўтиш мумкин эмас. Одатда, қатъий ишонч ҳосил қилиш учун текширилаётган модда бошқа усул билан синтез қилиниши керак. Ҳосил қилинган модда билан текширилаётган модданинг физикавий ва химиявий константалари бир хил бўлгандагина айни структура формулага тўла ишониш мумкин. Илгари мураккаб органик бирикмаларнинг тузилишини исботлаш учун бир неча йиллар талаб қилинарди. Масалан, морфин алкалоиди 1905 йилда кашф этилган бўлса-да, фақат 1925 йилга келиб унинг структураси исботланган. Лекин ҳозир ҳар хил физик-химиявий усулларнинг яратилиши (инфрақизил спектроскопия, ультрабинафша спектроскопия, масспектроскопия, ядромагнит резонанси, электрон микроскопия ва бошқалар) моддаларнинг структура формулаларини аниқлашни осонлаштирди.

Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси

XIX аср бошларига келиб, жуда кўп янги органик бирикмалар топилди, органик бирикмалар анорганик бирикмаларга нисбатан анча мураккаб тузилишга эга эканлиги ва уларда изомерия ҳодисаси мавжудлиги аниқланди. Буларнинг ҳаммаси кашф этилган ҳамма янгиликларни тушунтириш, маълум бўлган бирикмаларни эса муайян тартибга келтиришни талаб қилар эди. Шундай қилиб, янги назариялар ва биринчи навбатда радикаллар назарияси вужудга келди.

Радикаллар назарияси. Радикаллар назариясининг яратилишига циан бирикмалари устида олиб борилган тадқиқотлар сабаб бўлди. Бу тадқиқотлар натижасида шу нарса аниқландики, *бир қатор химиявий реакцияларда бир неча атомлардан ташкил топган муайян группалар бир бирикма молекуласидан иккинчи бирикма молекуласига ўзгармасдан ўтади.* Бундай группаларни 1815 йилда Гей-Люссак радикаллар деб атади.

$$KCN + Cl_2 \rightarrow KCl + (CN)Cl \quad \text{(цианхлорид)}$$
$$KCN + Br_2 \rightarrow KBr + (CN)Br \quad \text{(цианбромид)}$$
$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$$

Радикаллар назариясига таркиби C_7H_6O бўлган ва ҳозирда бензальдегид деб аталадиган бирикма билан олиб борилган тадқиқотлар жуда ҳам ижобий таъсир кўрсатди. Бу бирикмани ўрганаётган олимлар

ундан бир неча бошқа бирикмалар ҳосил қилдилар ва бу бирикмаларнинг ҳаммасида C_7H_5O группа, яъни радикал ўзгармасдан қолганлигини аниқладилар; бу радикал C_7H_5O бензоил деб атала бошлади:

C_7H_5O-H	бензоил гидрид (бензой альдегид)
C_7H_5O-Cl	бензоил хлорид
C_7H_5O-OH	бензоил гидроксид (бензой кислота)
C_7H_5O-ONa	натрий бензоат

Юқорида айтилганларга асосланиб, органик бирикмалар радикаллардан ташкил топган, деган фикрга келинди ва шу билан органик бирикмаларнинг табиати гўё очилди, яъни органик химия «мураккаб радикаллар химияси» эканлиги исботланди ва унинг ривожланишида янги давр бошланди.

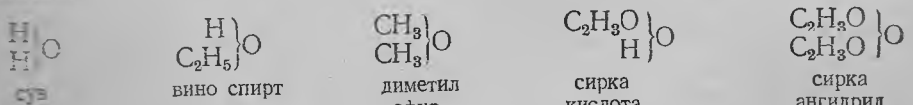
Шу пайтдан бошлаб, янги-янги радикаллар қидириш ва молекуласида шу радикаллар бор бирикмалар олинадиган турли реакцияларни ўрганиш ишлари кенг кулоч ёйди. Қисқа муддат ичида метил (CH_3), этил (C_2H_5), ацетил (C_2H_3O) ва бошқа радикаллар топилди.

Органик химия ривожланишига радикаллар назарияси катта ижобий таъсир кўрсатди, чунки бу назария ижодий изланишларга сабаб бўлди. Лекин радикаллар назариясининг муҳим камчиликлари ҳам бор эди, шунинг учун кейинчалик бу назариядан қуйидаги сабабларга кўра воз кечишга тўғри келди.

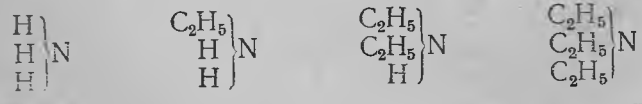
1) Радикаллар назарияси радикаллар қандай тузилган деган масалани ўз ичига олмаган, шу сабабли бир тарафлама бўлиб, фаннинг узоқ муддат ривожланиши учун асосий ҳаракатлантирувчи куч бўла олмас эди.

2) Радикаллар ҳар хил химиявий ўзгаришга учрамайди ёки жуда қийин учрайди деб фараз қилинар эди.

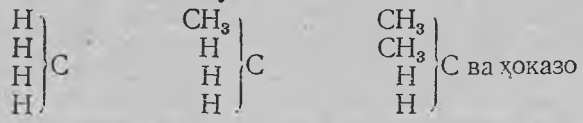
Радикаллар назарияси аста-секин ўз мавқеини йўқота бошлади ва типлар назарияси вужудга келди. Типлар назарияси, аксинча, молекуланинг реакцияларда тез ўзгаришга учрайдиган қисмига эътибор берди. Бу назарияга кўра, органик бирикмалар анорганик бирикмалардаги бир ёки бир неча атомнинг *«қолдиқ»* деб аталувчи группага алмашинишидан ҳосил бўлган моддалар деб қаралади. Айниқса, органик моддаларни ҳар хил элементларнинг водород билан бирикмаси типида деб қараш тўғри деб ҳисоблана бошланди. Биринчи бўлиб сув типидаги бирикмалар қабул қилинди. Бу типга кислородли кўп бирикмалар кирди ва уларнинг кўпчилик реакциялари сув реакцияларига солиштирилди:



Типлар назариясининг катта муваффақиятларидан бири аммиак типидаги бирикмаларнинг — аминларнинг кашф этилиши бўлди:



Бу назариянинг охирги ютуғи ботқоқлик гази (метан) типидаги бирикмаларнинг топилиши бўлди:

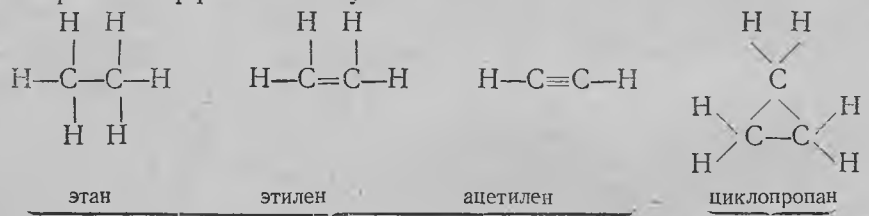


Типлар назарияси ҳам экспериментал фактлар кўпая борган сари мураккаблаша борди ва шунгача етдики, бир модда ҳатто бир неча типга киритилди. Ўтган асрнинг олтмишинчи йилларига келиб, назариянинг практикадан орқада қолиши сезила борди. Углероднинг тўрт валентли эканлиги ва углерод атомлари бир-бири билан бирикиши мумкинлигининг кашф этилиши янги назария яратилишида муҳим ўрин тутди.

А. М. Бутлеровнинг 1861 йилда тузилиш назариясини яратиши органик химиянинг ривожланишида жуда катта роль ўйнади. А. М. Бутлеров яратган тузилиш назариясининг моҳияти қуйидагилардан иборат:

1) Органик бирикмалар молекуласидаги ҳамма атомлар бир-бири билан маълум изчилликда боғланган, бунда уларнинг бир-бири билан бирикиши учун химиявий мойилликнинг муайян қисми сарфланади. Молекуладаги атомларнинг бирикиш тартиби ва боғланиш характерини Бутлеров химиявий тузилиш деб атади.

Углерод атомларининг занжирлари очиқ ёки ёпиқ (циклик) ҳолда бир-бири билан бирикаётганда биттадан, иккитадан ёки учтадан мойиллик бирлиги сарфланиши мумкин:



этан — этилен — ацетилен — углерод атомлари очиқ занжир ҳосил қилган

циклопропан — углерод атомлари ёпиқ ҳалқали занжир ҳосил қилган

2) Моддаларнинг химиявий хоссалари молекуланинг таркибига ва химиявий тузилишига боғлиқ.

3) Таркиби ва молекуляр оғирлиги бир хил, аммо химиявий тузилиши ҳар хил бўлган бирикмалар изомерлар дейилади.

4) Реакцияларда молекуланинг ҳамма қисми эмас, маълум қисми ўзгарганлиги туфайли модданинг химиявий ўзгаришини ўрганиш йўли билан унинг химиявий тузилишини аниқлаш мумкин.

5) Ҳар хил атомлар ва атом группасининг химиявий хоссалари ўзгармайдиган эмас, балки молекуладаги бошқа атомлар ва атом группаларининг бўлишига, айниқса бир-бири билан бевосита боғланган атомлар таъсирига қараб ўзгаради.

А. М. Бутлеров тузилиш назариясига асосланиб, органик бирикмаларнинг ўша пайтгача ҳали маълум бўлмаган синфлари, масалан, учламчи спиртлар борлигини олдиндан айтиб берди ва шундай спирт синтез қилди. Унинг хизмати яна шундаки, молекулани ташкил этган атомлар текисликда эмас, фазода жойлашиши ҳақидаги фикрни биринчи бўлиб ўртага ташлади ва уни ривожлантирди. Бутлеров ўша пайтгача бўлган назарияларга қарши ўлароқ, молекулани ҳаракатсиз, тинч қо-

тиб қолган атомлар йиғиндиси эмас, балки ўзгарувчан ҳаракатчан система деб қаради ва бу фикрни исботлашга ҳаракат қилди. Бутлеров буни шундай ифодалаб ёзган эди. *«Ҳозирги вақтда биз химиявий бирикмани ўлик, ҳаракатсиз бирор нарса деб тушунмаймиз, аксинча, унинг доимий ҳаракат қилиш қобилияти бўлиб, бу унинг энг майда заррачаларида жойлашган деб ҳисоблаймиз»*. Бу фикри билан Бутлеров таутомерия деб аталувчи «қайтар изомерия»га асос солди.

А. М. Бутлеров яратган ва ҳозирда ҳамма давлатларда эътироф қилинаётган тузилиш назариясининг кашф қилинганига 100 йилдан ошган бўлишига қарамай ундан ҳозир бутун дунё химиклари муваффақиятли фойдаланиб келмоқдалар.

Структура формулалар, одатда, бир оз қисқартиб ёзилади, яъни водород атомлари билан углерод атомлари орасидаги боғ кўрсатилмайди. Масалан, C_4H_{10} эмпирик формулага эга бўлган углеводородни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ — *н* - бутан

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

изобутан

Углеводородлар молекуласидан битта водород атоми чиқариб юборилганда қолган қолдиқ углеводород радикали дейилади:

$CH_3—CH_3$ — этан; $CH_3—CH_2—$ — этил

$CH_3—CH_2—CH_3$ — пропан; $CH_3—CH_2—CH_3—$ — пропил

Битта синфга оид углеводородларнинг бир вакилидан иккинчи вакилига ўтиш учун углеводородга $>CH_2$, яъни метиленгруппасини қўшиш керак:

$$CH_2\left\{\begin{matrix}CH_4\\C_2H_6\\C_3H_8\end{matrix}\right.$$ ва ҳоказо

Бундай бир-биридан CH_2 га фарқ қиладиган қатор гомологик қатор, $>CH_2$ группа эса гомологик фарқ деб аталади. Бир-биридан битта ёки бир неча $>CH_2$ группага фарқланадиган ҳамда химиявий тузилиши ва химиявий хоссалари жиҳатидан ўхшаш бўлган бирикмалар гомологлар дейилади.

Изомерияга келганда, уларнинг хили кўп. Бу ерда фақат уларнинг номларини айтиб ўтамиз, холос.

1) Углероднинг ҳар хил занжир ҳосил қилишидан келиб чиққан изомерия. Бунга *н*- бутан ва изобутан яққол мисол бўла олади.

2) Функционал группанинг жойлашган ўрнига қараб ҳосил бўлган изомерия:

$CH_3—CH_2—CH_2OH$ $\qquad$ $CH_3—CHOH—CH_3$

Бу икки спиртда углерод занжири бир хил, фақат функционал гидроксил группа ҳар хил углерод атомида жойлашган.

3) Геометрик изомерия ёки цис-транс изомерия. Бу изомерия қўшбоғли органик бирикмаларда содир бўлади. Бунга тегишли темани ўтаётганимизда яна қайтамиз.

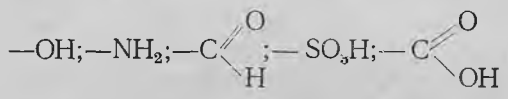
4) Динамик изомерия, бошқача айтганда, таутомерия. Бу изомериянинг бошқа изомериялардан фарқи ундаги изомерларнинг бир-бири билан маълум мувозанатда бўлишидир.

5) Метамерия, бошқача айтганда, радикаллар изомерияси. Бу хилдаги изомерия оддий эфирларда, аминларда, кетонларда ва шунга ўхшаш бирикмаларда учрайди.

6) Оптик изомерия. Бундай изомерия асимметрик углерод атомларида, яъни асимметрик углерод атоми бор бирикмаларда бўлади.

Изомериянинг бошқа турлари ҳам маълум.

Углеводородларнинг ҳосилаларини тузилиши жиҳатидан, асосан, икки қисмдан иборат дейиш мумкин. Булардан бири углеводород қолдиғи бўлиб, уларнинг хоссалари бир-бирига ўхшаш ёки яқин бўлади. Иккинчи қисмини реакцияга киришиш хусусияти жиҳатидан фарқ қиладиган ва молекуланинг характерини белгилайдиган группа ташкил этади. Масалан, метил спирт, метиламин ва сирка кислота углеводород радикалидан — метилдан ҳамда унга тўғри келган гидроксил, амин ва карбоксил группалардан таркиб топган. Бу группалар, яъни —



ва бошқалар бирикмаларнинг химиявий хусусиятларини белгилаб берувчи группа бўлганлиги учун улар *функционал группалар* дейилади. Бир хил функционал группали бирикмалар хоссалари жиҳатидан ўхшаш ва шу сабабли функционал группалар органик бирикмаларни классификациялашда катта аҳамиятга эга.

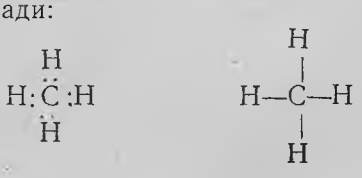
Органик химияда учрайдиган боғлар

Электронларнинг кашф этилиши, уларнинг атомлар таркибига киришини аниқлаш каби ишлар органик химияда электрон тушунчаларни вужудга келтирди.

Гетерополяр (электровалент) боғлар. Агар турли зарядларга эга бўлган ионлар электростатик тортишиш кучи билан бир-бирига тортилиб турса, бундай боғлар *электровалент боғлар* дейилади. Анорганик моддалар, кўпинча, ионлардан ташкил топган моддалар ҳисобланади, бироқ улар орасида атомлари бошқа турдаги боғлар билан бирикканлари ҳам бор. Масалан, водород молекуласидаги атомлар электростатик тортишиш кучи билан бириккан бўлмай, балки ҳар бир водород атоми ўз электрони билан қатнашади ва умумтурғун қатлам вужудга келади.

Гомеополяр (ковалент) боғланишлар. Молекулалардаги атомлар электростатик тортишиш кучи туфайли эмас, балки умумий жуфт электронлар ҳосил қилиши туфайли вужудга келган боғланиш *гомеополяр,* бошқача айтганда *ковалент боғланиш* дейилади. Кейинги вақтларда «Ковалент боғланиш» термини кўпроқ ишлатиладиган бўлиб қолди. Органик бирикмаларнинг жуда кўпчилиги ана шундай ковалент боғланиш билан боғланган.

Метаннинг оддий ва электрон структура формулалари таққосланганда бир боғ билан боғланиш электронларнинг битта умумий жуфти борлигидан далолат беради:

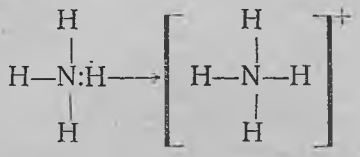


Ковалент боғланишли бирикмалардаги боғлар қутбланган, яъни уларда доимий диполь момент бўлади.

Ковалент боғларнинг диполь моменти 1,0 D дан (Дебай деб ўқилади ва диполь моментининг ўлчов бирлиги ҳисобланади) ошмайди.

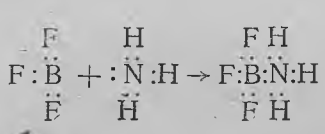
Ион боғланишли бирикмаларда диполь момент 9—12 D га тенг, яъни анча катта қийматга эга.

К о о р д и н а ц и о н б о ғ л а р. Бир атомнинг жуфт электрони ҳисобига ҳосил бўлган ковалент боғ *координацион боғ* деб аталади:

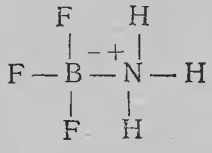


Янги ҳосил бўлган N—H боғ қолган учта N—H боғдан фақат келиб чиқиши билан фарқланади. Жуфт электронини берган атом ёки ионлар (масалан, аммиакдаги азот) *донор,* иккинчиси эса *акцептор* дейилади.

С е м и п о л я р б о ғ л а р. Ковалент ва электровалент боғлар йиғиндисидан иборат боғланишлар *семиполяр* (ярим поляр) боғланиш дейилади.



Кўриниб турибдики, B—N боғ реакцияга қадар азотга тегишли бўлган жуфт электрон ҳисобига ҳосил бўладй; оддий арифметик ҳисоблаш азот мусбат зарядли (бу зарядлар расмий), бор эса манфий зарядли (бу зарядлар ҳам расмий) эканлигини кўрсатади. Шунинг учун бор фторидининг аммиак билан бирикмасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Демак, B—N боғ семиполяр боғдир.

Агар метан молекуласидан иккита водород атоми чиқариб юборилса, икки валентли радикал $>CH_2$ ҳосил бўлади. Этан молекуласидан иккита водород олинса, у этилен C_2H_4 га айланади; бу радикални иккита метилен группанинг ўзаро бирикишидан келиб чиққан деб қараш мумкин, яъни $CH_2=CH_2$. Бундаги икки углерод ўртасидаги боғ *қўшбоғ* дейилади. Этилен тўйинмаган углеводородларнинг биринчи вакили бўлиб, иккинчи вакили пропилен $CH_3—CH=CH_2$, учинчи вакили эса уч хил изомерга эга:

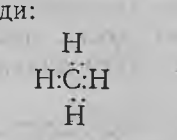
$$CH_3—CH_2—CH=CH_2; \qquad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2; \qquad CH_3—CH=CH—CH_3$$

Бундай қўшбоғли углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n} (n — ҳар қандай бутун сон).

Булардан ташқари, уч валентли радикал ($\equiv CH$), яъни метин ҳам бўлади. Иккита шундай радикалнинг бир-бирига бирикишидан ацетилен деб аталувчи углеводород $HC\equiv CH$ ҳосил бўлади. Ацетилендаги

углеродлар ўртасидаги боғ *учбоғ* деб аталади. Учбоғли углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-2} (n — ҳар қандай бутун сон бўлиши мумкин).

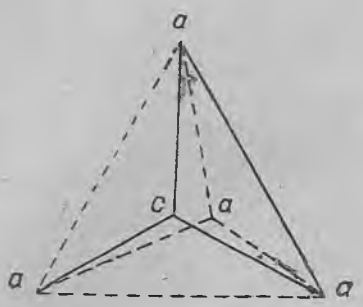
Ароматик бирикмаларда углерод-углерод боғи алоҳида параметрга эга: С—С боғдаги боғ узунлиги 1,54А° (1А°$=10^{-8}$ *см*), қўшбоғдаги углерод-углерод масофаси 1,32 А° га тенг. Бензолдаги ҳамма углерод-углерод боғлар бир-бирига тенг ва 1,40 А° узунликдадир. Боғ ҳосил бўлишида иккала атом электронлари қатнашишига асосланиб *октет назарияси* яратилди. Бу назарияга кўра, атомлар ўртасидаги боғ иккита валент электрон ҳисобига ҳосил бўлади ва иккала атом учун умумий бўлиб қолади. Электронларни нуқта ҳолида ифодаласак, метаннинг формуласи қуйидагича бўлади:



Кўриниб турибдики, углерод атоми атрофини саккизта электрон ўраб олган, бундай ҳол октет (окта — саккиз демакдир) дейилади. Октет назарияси химиявий боғларнинг табиатини аниқлашда катта роль ўйнайди.

Маълумки, атомлар мусбат зарядланган ядродан ва манфий зарядланган электронлардан иборат. Ковалент боғ ҳосил бўлишида ташқи электронлар қатнашиб, умумий жуфт электронлар ҳосил бўлади.

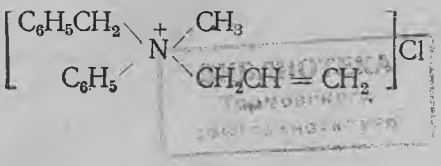
1874 йилда француз олими Лебел ва голланд олими Вант-Гофф углерод билан боғланган тўртта атом ёки радикаллар фазода тетраэдр ҳолида жойлашган бўлади деган назарияни илгари сурди.



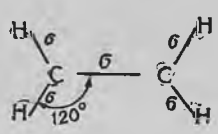
a—бир хил ёки ҳар хил группалар бўлиши мумкин. Агар тетраэдр учларида ҳар хил группалар, тетраэдр марказида эса асимметрик углерод атоми турган бўлса, оптик изомерия вужудга келади. Молекулада битта асимметрик углерод атоми бўлса, у ҳолда модда иккита изомерга эга бўлади. Ҳар иккала изомер бир-бирига жуда ўхшаш бўлиб, ўнг қўлга чап қўлнинг ўхшаши ёки уларнинг кўзгудаги тасвири кабидир. Буни вино кислота мисолида кўриш мумкин 350-бет). Фазовий изомериянинг бу тури *кўзгу изомерия* номини олди. Бундай изомерларнинг оптик актив эканлиги, яъни улар қутбланган ёруғлик майдонини маълум бурчакка — бири ўнгга, иккинчиси эса чапга буришига кўра *оптик изомерия* деб ҳам аталади.

Бошқа элементлардан ташкил топган моддаларда ҳам валентликлари ҳар хил атом ва группалар билан бирлашган асимметрик атомнинг бўлиши ундан оптик изомерияни кутиш мумкин деган хулосага олиб келади.

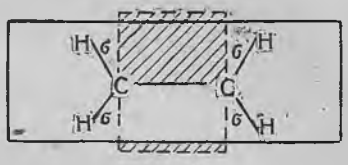
Ҳақиқатда ҳам уч ва тўрт ковалент боғли бир қатор азот бирикмаларида бундай стереоизомерия борлиги исботланган. Масалан, бензилфенилметилаллиламмоний тузи оптик изомерларига ажратилган:



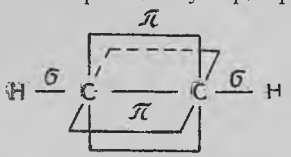
Этиленда эса углеродлар ўртасидаги боғлар икки хил бўлади. Булардан бири одий ковалент боғ ёки σ- (сигма) боғ ва уларни ҳосил қилган электронлар σ-электронлар дейилади. Шу нуқтаи назардан этилендаги бешта σ-боғ ўртасидаги бурчак 120°га тенг.



Лекин бундай жойлашишда ҳар бир углерод атомларида биттадан жуфтланмаган электрон бўш қолади. Шунинг учун бўш қолган бу электроилар бутунлай бошқа характерга эга бўлган боғ ҳосил қилади. Бундай боғ π-боғ ва уни ҳосил қилган электронлар π электронлар дейилади ва улар асосий текисликка нисбатан перпендикуляр ҳолда бўлади:



Ацетилен молекуласида ҳамма тўрт атом бир текисликда жойлашган ва 2 та π-боғ бир-бирига перпендикулярдир:



Ароматик бирикмаларда углерод-углерод боғи C—C ва C=C лардан иборат. Улардаги углеродлар бир-бири билан σ-боғдан ташқари π-боғи билан ҳам боғланган.

Органик бирикмаларнинг классификацияси

Органик бирикмаларнинг ҳаддан ташқари кўплиги ва хилма-хиллиги улар учун аниқ илмий классификация бўлишини талаб қилади. Органик бирикмаларнинг ҳозирги замон классификацияси химиявий тузилиш назариясига асосланган.

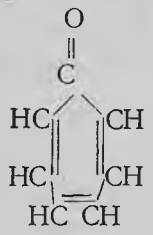
Классификацияга углеводородлар асос қилиб олинган ва қолган ҳамма органик бирикмалар углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг бошқа группаларга алмашинишидан келиб чиққан деб қаралади. Бунга сабаб углеводородларнинг бошқа синфга оид бирикмаларга қараганда соддароқ таркибга эга эканлиги ва кўпчилик органик бирикмаларда углеводород радикаллари молекуланинг асосий қисмини ташкил қилишидир.

Органик бирикмаларни қуйидаги учта асосий группага бўлиш мақсадга мувофиқдир.

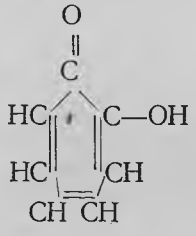
I. Ациклик бирикмалар. Бу группага кирган бирикмалар *ёғ қатори* бирикмалари ёки *алифатик* бирикмалар деб ҳам аталади. Буларга молекуласида углерод ҳалқаси йўқ углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари киради. Бу группага ёғлар ҳам кирганлиги учун илгари *ёғ қатори* бирикмалари деган ном берилган эди ва бу ном ҳозирда ҳам ишлатилади. Ациклик бирикмалар метан қатори углеводород-

лари C_nH_{2n+2} га, этилен углеводородлар C_nH_{2n} га ва бошқа қаторларга бўлинади. Қўшбоғли ва учбоғли бирикмалар *тўйинмаган алифатик бирикмалар* деб аталади.

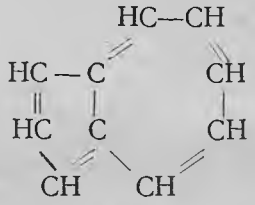
II. Изоциклик, бошқача айтганда карбоциклик бирикмалар. Бу бирикмаларда углерод атомлари цикл ёки ҳалқа ҳосил қилган ҳолда бўлади. Улар ўз навбатида алициклик ва ароматик бирикмаларга бўлинади. Алициклик бирикмаларга асосан циклопарафин ва уларнинг ҳосилалари киради. Ароматик бирикмалар ўзига хос хусусиятларга эга. Бу хил бирикмалар асосан олти углерод атомидан ташкил топган циклик группалардан иборат. Ароматик бирикмаларнинг энг биринчи вакили бензолдир. Ҳозир молекуласида бензол ҳалқаси бўлмайдиган ароматик бирикмалар ҳам маълум:



тропан



тропалон



азулен

III. Гетероциклик бирикмалар. Бу группага кирган бирикмалар молекуласи ҳам асосан цикл ёки ҳалқадан иборат бўлиб, фақат циклни ҳосил қилишда углероддан бошқа атомлар (гетероатом) ҳам қатнашиши жиҳатидан карбоциклик бирикмалардан фарқ қилади. Одатда, гетероатом ролини азот, олтингугурт ва кислород бажаради.

Органик бирикмалар қуйидаги синфларга бўлинади:

1) **Углеводородлар.**

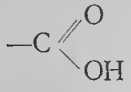
2) **Галогенли ҳосилалар** — углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларининг галогенга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар.

3) **Спиртлар** — молекуласида гидроксил группа бўладиган бирикмалар.

4) **Оддий эфирлар** — молекуласида иккита углеводород радикали кислород орқали бирлашган моддалар.

5) **Альдегид ва кетонлар** — молекуласида карбонил (>C=O) группа бор моддалар. Булар орасидаги фарқ шундаки, альдегидларда карбонилдаги бир боғ водород билан, иккинчиси углеводород радикали билан, кетонларда эса карбонилдаги иккала боғ ҳам углеводород радикали билан боғланган.

6) **Органик кислоталар**, бошқача айтганда **карбон кислоталар** — молекулаларида карбоксил группа (—COOH) бор бирикмалар. Карбоксил группани карбонил ва гидроксил группалар йиғиндисидан иборат деб қараш мумкин, чунки унинг тузилиши қуйидагича:



7) **Олтингугуртли органик бирикмаларга** тиоспиртлар (меркаптанлар), тиоэфирлар ва сульфокислоталар киради.

8) **Функционал группасида азот атоми бор ҳосилалар.** Уларга қуйидагилар киради:

а) бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар,
б) нитриллар.

9) **Функционал группасида кислород билан боғланган азот атоми бор ҳосилалар:**
а) нитробирикмалар,
б) нитрозобирикмалар.

10 **Фосфинлар, арсинлар, стибинлар ва висмутинлар.**

11) **Молекуласида ўзаро бириккан азот атомлари бор бирикмалар:**
а) гидразинлар,
б) азобирикмалар,
в) диазобирикмалар.

12) **Металл-органик бирикмалар** — бу бирикмаларда металл атомлари тўғридан-тўғри углерод атоми билан боғлангандир.

13) **Кўп атомли бирикмалар.** Уларнинг ҳосил бўлиши учун углеводородлардаги икки ёки ундан ортиқ водород атомлари бошқа группаларга алмаштирилиши керак.

Бир-биридан фақат 2, 4, 6 ва умуман жуфт водород атомларнинг камчилиги билан фарқланадиган углеводород қатори *изологик қатор* деб аталади. Масалан, этилен ва ацетилен этан углеводородидан 2 ёки 4 водород атомларининг олинишидан келиб чиққан, демак этан, этилен ва ацетилен бир-бирига изологдир. Пропан, пропилен ва метилацетиленлар ҳам бир-бирига изологдир.

Энди ҳар қайси синфга оид бирикмаларни алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

1-қисм

АЦИКЛИК БИРИКМАЛАР (АЛИФАТИК ҚАТОР)

1-БОБ

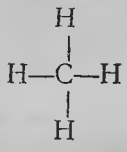
ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (ПАРАФИНЛАР ЁКИ АЛКАНЛАР) C_nH_{2n+2}

Органик химияни ўрганиш энг оддий бирикмалар, яъни углеводородларни ўрганишдан бошланади.

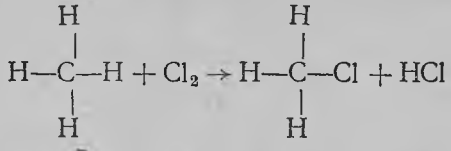
Углеводород сўзи икки атомнинг: углерод ва водород атомларининг номидан келиб чиққан.

Углеводородларнинг биз ўрганадиган биринчи синфи турлича номга эга бўлиб, улар тўйинган углеводородлар, яъни парафинлар (алканлар) деб аталади. Тўйинган углеводородларнинг парафинлар (латинча *parum* — к а м ва *affinitas* — м о й и л сўзларидан олинган) деб аталишига сабаб шуки, улар одатдаги шароитда бошқа моддалар билан (ҳатто кучли кислота ва ишқорлар билан ҳам) химиявий реакцияга киришмайди.

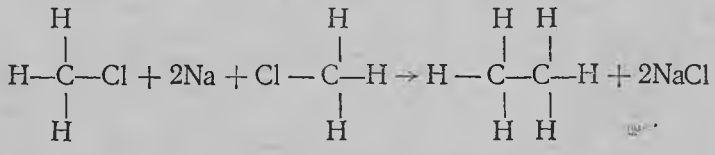
Тўйинган углеродларнинг энг оддий вакили метан (CH_4) дир. Метан молекуласида углерод атомининг тўртала валентлиги тўртта водород атоми билан боғланган, яъни тўйингандир:



Метан тўйинган углеводородларнинг асоси бўлиб, ундан шу қаторга кирувчи ҳамма углеводородларни синтез қилиб олиш мумкин. Масалан, метанга газ ҳолидаги хлор таъсир эттирилганда метил хлорид олинади:

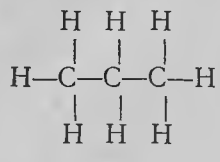


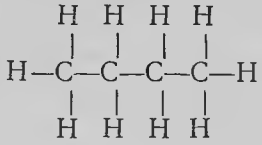
Ҳосил бўлган метил хлоридга натрий метали таъсир эттирилса, метандан кейинги углеводород — этан ҳосил бўлади:

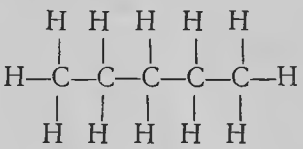


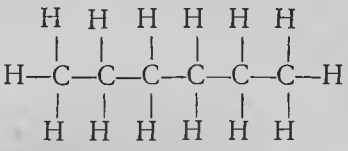
Кўриниб турибдики, этанда ҳам углерод атомларининг барча валентлиги тўла тўйинган. Аммо, этанда углерод атомларининг ҳар бири тўртта эмас, балки учта водород билан боғланган бўлиб, қолган биттадан валентлиги эса ўзаро боғлангандир.

Тўйинган углеводородларнинг кейинги вакилларини ҳам юқоридаги реакцияларга ўхшаш реакциялар ёрдамида синтез қилиб олиш мумкин:


пропан


бутан


пентан


гексан

Бу углеводородларнинг тузилиш формулаларига синчиклаб қарасак, уларнинг ҳар бири ўзидан олдинги углеводороддан CH_2 группа билангина фарқланишини кўрамиз. Шундай қилиб, тўйинган углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n+2} билан ифодаланади. Тўйинган углеводородларнинг химиявий хоссалари бир-бирига жуда ўхшаш бўлади.

Химиявий хоссалари жиҳатидан ўхшаш бўлиб, молекулаларининг таркиби жиҳатидан бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 группа билан фарқланувчи бирикмалар гомологлар деб аталади ва гомологик қаторни ҳосил қилади.

Юқорида кўриб ўтилган метан, этан, пропан, бутан ва ҳоказолар тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторини ташкил қилади; уларнинг биринчи вакили метан бўлганлиги сабабли, бу қатор метаннинг гомологик қатори деб ҳам аталади.

Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторини немис олими Карл Шорлеммер текширган. Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторини қуйидагича ёзиш мумкин:

Метан . . .	CH_4	Гексан . . .	C_6H_{14}
Этан . . .	C_2H_6	Гептан . . .	C_7H_{16}
Пропан . . .	C_3H_8	Октан . . .	C_8H_{18}
Бутан . . .	C_4H_{10}	Нонан . . .	C_9H_{20}
Пентан . . .	C_5H_{12}	Декан . . .	$C_{10}H_{22}$

ва ҳоказо.

Тўйинган углеводородларда углерод атомлари сонини n десак, водород атомларининг сони $2n+2$ бўлади. Демак, тўйинган углеводородларнинг умумий формуласини қуйидагича ёзиш мумкин: C_nH_{2n+2}.

Масалан, гексаннинг молекуласида углерод атомларининг сони $n=6$ бўлганлиги сабабли водород атомларининг сони $2n+2=(2\times6)+2=14$ бўлади, яъни: C_6H_{14}.

Молекуласида углерод атомлари ўзаро оддий (бирламчи) боғ билан ва унинг қолган валентликлари водород атомлари билан боғланган бирикмалар тўйинган, ёки бошқача айтганда, парафин углеводородлар деб аталади.

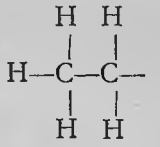
Тўйинган углеводородлар номенклатураси ва уларнинг изомерлари

Органик химияни чуқур ўрганиш ва мустаҳкам эгаллаб олиш учун органик бирикмаларнинг, жумладан, тўйинган углеводородларнинг номенклатурасини (қандай номланишини) яхши билиш зарур. Чунки номенклатура орқали исталган органик бирикмаларнинг структура формуласини ёза олиш мумкин.

Тўйинган углеводородлар гомологик қаторининг тўртта аъзоси — метан, этан, пропан ва бутан тарихий ном билан юритилади. Гомологик қаторнинг кейинги аъзоларининг (C_5H_{12} дан бошлаб) номи эса углеводород молекуласини ташкил қилувчи углерод атомлари сонини грекча ёки латинча ифодалаб, унга-**ан** қўшимчаси қўшиб аталади. Масалан, молекуласида бешта углерод атоми бор углеводород пентан («пента» грекча беш демакдир), еттита углерод атоми бор углеводород — гептан («гепта» грекча етти) дейилади ва ҳоказо.

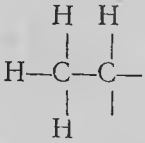
Тўйинган углеводород молекуласидан битта водород атоми чиқариб юборилганда углеводородлар радикали ҳосил бўлади. Углеводород молекуласининг бўш валентлиги бор қолдиғи углеводород радикали дейилади. Радикаллар одатдаги шароитда эркин ҳолда мавжуд бўлмайди. Махсус шароитда эса қисқа вақт ичида мавжуд бўлади, сўнгра ўзаро ёки бошқа атом билан бирикади.

Радикалнинг валентлиги, уни тўйинтириш учун зарур бўлган бир валентли атомларнинг сони билан аниқланади. Буни аввало анорганик химиянинг айрим мисолларида кўриб чиқамиз. Сув молекуласидан водороднинг битта атоми чиқариб юборилганда бир валентли гидроксил (—OH) радикали ҳосил бўлади. Нитрат кислота молекуласидан гидроксил группаси чиқариб юборилса бир валентли нитрогруппа ($—NO_2$) радикали ҳосил бўлади ва ҳоказо. Шунга ўхшаш, тўйинган углеводородларнинг иккинчи вакили — этан молекуласидан водороднинг битта атоми чиқариб юборилганда бир валентли этил радикал ҳосил бўлади.



этил радикали

Агар водороднинг иккита атоми чиқариб юборилса, у ҳолда икки валентли радикал — этилиден ҳосил бўлади.



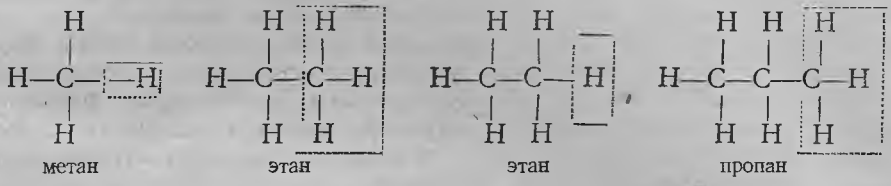
этилиден радикали

Углеводород радикалларининг номи, радикал қайси тўйинган углеводороддан ҳосил қилинган бўлса, шу углеводород номининг қўшимчасини ўзгартириш йўли билан ҳосил қилинади. Масалан, бир валентли радикалларнинг номи тўйинган углеводородларнинг номидаги-**ан** қўшимчаси-**ил** қўшимчага алмаштириш, икки валентли радикалларда эса — **илиден** қўшимчага алмаштириш йўли билан ҳосил қилинади (икки валентли радикал — метилен бундан мустасно дир).

CH_4 ... метан;	CH_3 ... метил;	CH_2 ... метилен;
C_2H_6 ... этан;	C_2H_5 ... этил;	CH_3CH ... этилиден;
C_3H_8 ... пропан;	C_3H_7 ... пропил;	C_2H_5CH ... пропилиден;
C_4H_{10} ... бутан;	C_4H_9 ... бутил;	C_3H_7CH ... бутилиден.

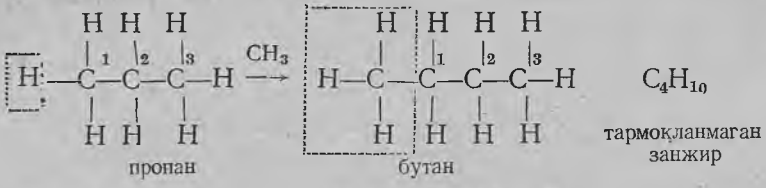
Бир валентли углеводород радикаллари умумий ҳолда алкиллар деб аталади ва қисқача *Alk* ёки *R* билан белгиланади. Шунинг учун ҳам «*Alk*» сўзига қўшимча — **ан** қўшилганлиги сабабли тўйинган углеводородлар алканлар деб ҳам юритилади.

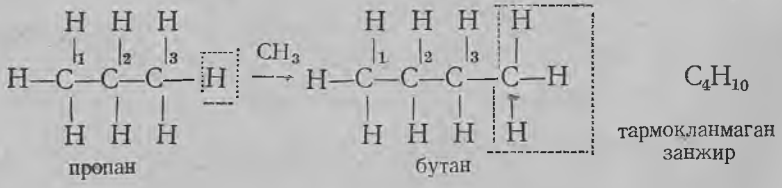
Маълумки, тўйинган углеводородлар гомологик қаторининг ҳар бир аъзосини ўзидан олдинги углеводороднинг водород атомини метил радикалига CH_3— (кўпинча, метил группаси ёки метил деб ҳам айтилади) алмашинишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин. Масалан, этанни метандаги бир атом водороднинг метил группага, пропанни эса этандаги бир атом водороднинг метил группага алмашинишидан ҳосил бўлган деб қараш мумкин ва ҳоказо.

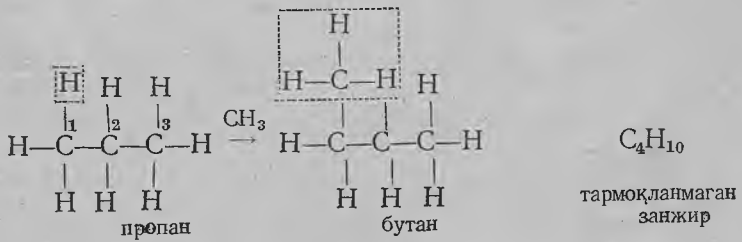


Метан билан этаннинг структура формуласидан кўринадики, улардаги водород атомларидан қайси бири метил группага алмашинишидан қатъи назар, бари бир метандан этан, этандан эса пропан ҳосил бўлади. Демак, метан билан этан молекулаларидаги барча водород атомларининг қиймати тенг экан.

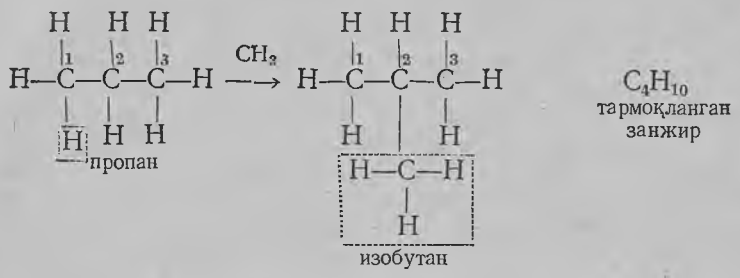
Пропан молекуласидаги энг сўнгги углерод атоми билан боғланган водород атоми метил группага алмашганда ҳам углерод атомлари ўзаро бирламчи боғ билан боғланиб, кетма-кет уланган (тармоқланмаган занжир) бутан молекуласи ҳосил бўлади:







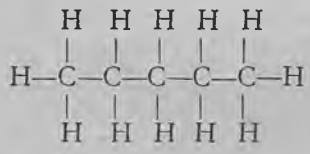
Пропан молекуласида ўртада жойлашган углерод атоми билан боғланган икки атом водороддан исталган бири метил группага алмаштирилса, бутунлай бошқа модда — изобутан ҳосил бўлади:



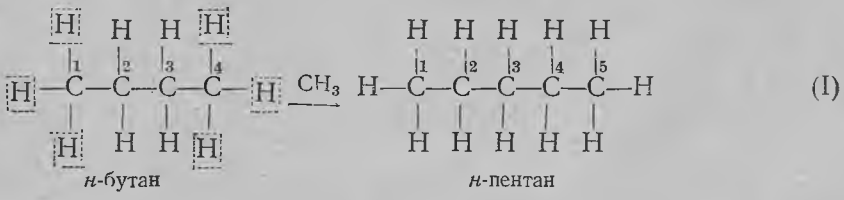
Бу ҳолда ҳам умумий формуласи C_4H_{10} бўлган углеводород пайдо бўлади, аммо унинг тузилиш формуласи илгаригидан фарқланади, яъни тармоқланган занжир ҳосил бўлади.

Таркиби ва молекуляр оғирлиги бир хил, аммо тузилиши ҳар хил бўлиб, хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқланувчи бирикмалар изомерлар дейилади. (Изомер сўзи грекча бўлиб, «изомерес»—тенг бўлаклардан ташкил топган демакдир.) Бутаннинг иккита изомери бор, яъни углерод атомлари тармоқланмаган занжир ҳосил қиладиган *нормал бутан* (қисқача *н*-бутан) ва тармоқланган занжир ҳосил қиладиган *изобутан.*

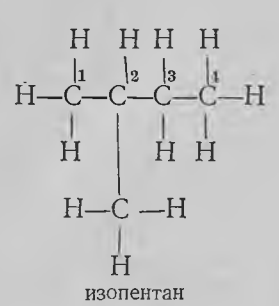
Гомологик қаторнинг бутандан кейин келадиган аъзоси — пентаннинг бутанга нисбатан изомерлари кўп. Нормал пентан молекуласида 5 та углерод атоми тармоқланмаган занжир ҳосил қилади:



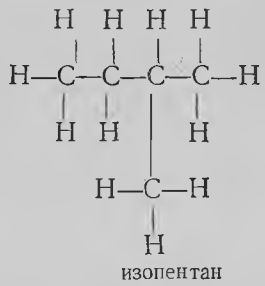
Бундай *н* — пентанни *н* — бутан молекуласидаги чекка (1 ва 4-) углерод атомларига боғланган 6 та водород атомларидан (пунктир билан кўрсатилган) исталган бирини метил группага алмаштириш йўли билан (юқорида кўрсатилган бутанни олиш мисолига қаранг) ҳосил қилиш мумкин.



Нормал бутаннинг 2 ва 3-углерод атомига боғланган исталган бир водород атоми метил группа билан алмаштирилса изопентан ҳосил бўлади:



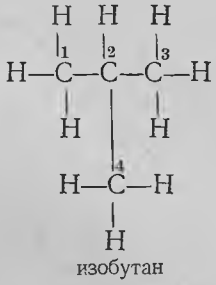
изопентан (II *а*)



изопентан (II б)

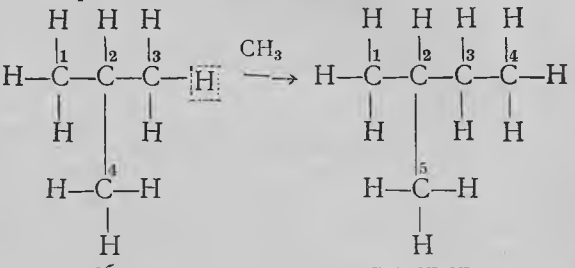
II *а* ва II *б* изомерлар бир-биридан фарқ қилмайди, чунки II *б* изопентанни 180° га айлантирганимизда тўртинчи углерод атоми биринчи углерод атомининг, учинчи углерод атоми эса иккинчи углерод атомининг устига келиб тушади, яъни улар битта изомернинг икки хил шаклидир, холос.

Демак, *н*—бутаннинг биттадан водород атомларини метил группага алмаштириб пентаннинг иккита (нормал ҳамда изопентан) изомерини олиш мумкин. Аммо, бутаннинг изомери борлигини ҳам унутмаслик керак:

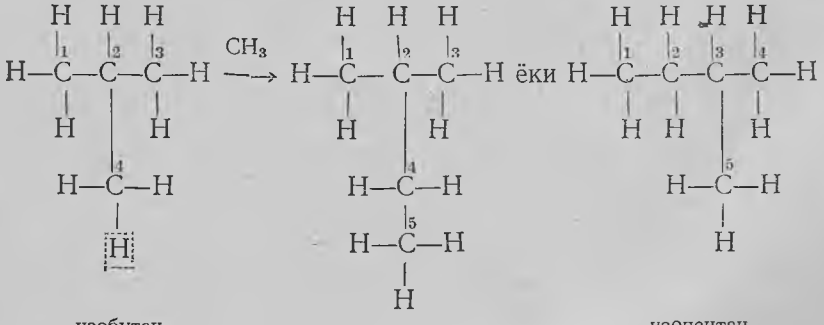


изобутан

Изобутаннинг биринчи, учинчи ва тўртинчи углерод атомларига жойлашган тўққизта водород атомининг исталган бири метил группаси билан алмаштирилса бизга маълум изомер (II) пайдо бўлади:

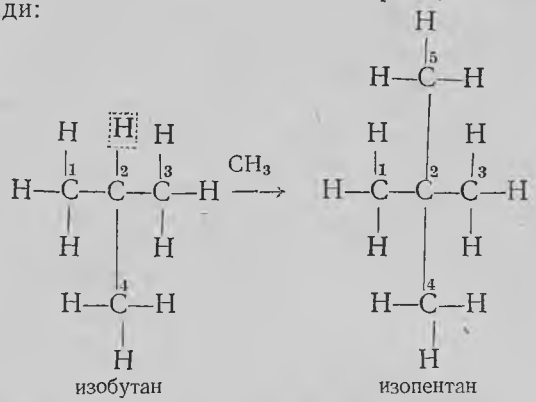


изобутан изопентан (II а)



изобутан изопентан (II б)

Изобутан молекуласидаги иккинчи углерод атомига боғланган водород атомини метил группага алмаштирсак, пентаннинг янги изомери ҳосил бўлади:



(III)

Шундай қилиб, пентаннинг уч хил изомери, яъни *н*—пентан, изопентан (II) ва изопентан (III) бўлишини аниқладик.

Тўйинган углеводородларда углерод атомлари сонининг ортиши билан шу углеводородлар изомерларининг сони ҳам орта боради. Масалан, гексаннинг 5 та, гептаннинг 9 та, деканнинг—75 та изомери бор ва ҳоказо (1-жадвалга қаранг).

1-жадвал

Тўйинган углеводород изомерлари сонининг углерод атомлари сонига боғлиқлиги

Углерод атомлари сони	Изомерлар сони	Углерод атомлари сони	Изомерлар сони
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4347
5	3	20	336319
6	5	25	36797588
7	9	30	4111846763

Углеводородларнинг изомерлари сонини бирорта умумий формула ёрдамида ҳисоблаб бўлмайди, уларни фақатгина арифметик усул билан ҳисобланади, холос.

Изомерия ҳодисаси рўй беришини А. М. Бутлеров ўзи яратган органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси орқали тушунтириб берди ва 1867 йилда биринчи бўлиб изобутанни олди. А. М. Бутлеровнинг шогирди М. Д. Львов пентаннинг изомерларини синтез қилди. 1929 йилда гептаннинг ҳамма изомерлари аниқланди. 1933 йилда эса октаннинг изомерлари топилди. Ҳозирги вақтда нонаннинг ҳамма изомерлари ҳосил қилинган. Тўйинган углеводородлар юқори гомологларининг изомерлари эса қисман топилган бўлиб, уларнинг сони ҳисоблаш усули билан аниқланган.

Тўйинган углеводородлар изомерлар сонининг кўплиги уларни бир-биридан яққол фарқлантирувчи номенклатура талаб қилади.

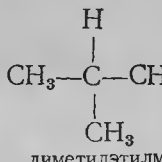
Органик химияда уч хил номенклатура, яъни тарихий, рационал ва женева номенклатураси учрайди. Булардан женева номенклатураси энг кўп ишлатилади.

Тарихий (эмпирик ёки травиал) наменклатура

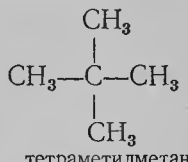
Турли органик бирикмаларнинг табиатда нимадан олинишини, уларнинг хоссаларини, рангини ёки ташқи кўринишини тасвирловчи тасодифан номланиш тарихий номенклатура бўлиб қолган. Масалан, мальвиндан олинган органик модда — мальвин деб аталади; метан, этан, пропан ва бутан ҳам тарихий ном билан юритилади ва ҳоказо.

Рационал номенклатура. (Рационал сўзи латинча бўлиб, «*ratio*»— идрок демакдир). Бу номенклатурага асосан ҳамма тўйинган углеводородлар метаннинг ҳосиласи деб қаралади, яъни улар метаннинг бир ёки бир неча водород атомлари бошқа атом ёки радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган деб қаралади. Углеводородларни рационал номенклатура билан аташ учун аввало энг кўп углерод атомлари билан боғланган углерод атоми аниқланади ва унга бириккан радикалларнинг номига метан сўзи қўшиб айтилади.

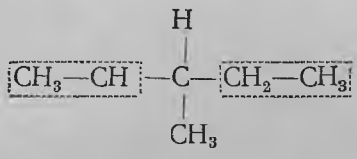
Масалан:

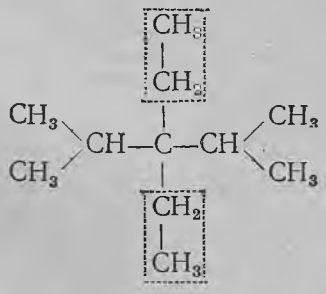


диметилэтилметан



тетраметилметан





диэтилдиизопропилметан

Рационал номенклатурада органик бирикманинг неча хил радикаллардан тузилганлиги аниқланади. Аммо гомологик қаторда углерод атомлари сони ортиши билан изомерлар сонининг ортиши уларни рационал номенклатура билан аташни мураккаблаштиради. Баъзида бир хил модда турлича номга эга бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам органик бирикмаларни бир хил системада аташ учун номенклатура талаб қилинди. Бу талабни қондирувчи номенклатура женева номенклатурасидир.

Женева (систематик) номенклатураси. Бу номенклатура химикларнинг 1892 йилда Швейцариянинг Женева шаҳрида бўлиб ўтган халқаро кенгашида қабул қилинган. Шунинг учун ҳам Женева (систематик) номенклатураси ёки халқаро номенклатура деб ном олган. 1957 йилда Париж шаҳрида химикларнинг съездида бу номенклатура қайта ишлаб чиқилган ва ўзгаришлар киритилган*.

* СССРда химиявий номенклатуранинг янги системасини А. П. Терентьев ва бошқалар ишлаб чиққан.

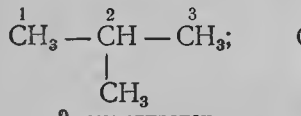
А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Цукерман, В. М. Потаповларнинг «Органик бирикмалар номенклатураси» номли китобига қаралсин, СССР ФА нашриёти, 1955 йил.

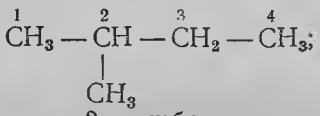
Углеводородларнинг номини женева номенклатураси ёрдамида аташ учун уларни ташкил қилувчи занжирнинг тармоқланган ёки тармоқланмаганлигини билиш зарур.

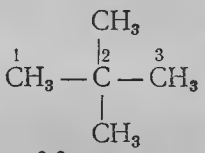
Углеводород тармоқланмаган занжирдан иборат бўлса, яъни молекулани ташкил қилувчи ҳар бир углерод шу молекуладаги бошқа углерод атомлари (икки углерод атомидан кўп бўлмаслиги шарт) билан бирламчи боғ воситасида уланган бўлса, у ҳолда углеводород молекуласини ташкил қилувчи углероднинг сони грек ёки латин сўзи билан ифодаланади ва унга *ан* қўшимча қўшилади (23-бетга қаранг).

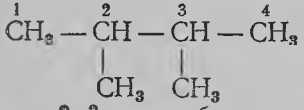
Углеводород тармоқланган занжирдан иборат бўлса, яъни молекуладаги углерод атомлари ўзаро бирламчи боғ воситасида боғланган бўлса, у ҳолда углеводородлар женева номенклатурасига кўра қуйидагича номланади. Углеводородларни аташда номенклатуранинг асоси қилиб занжирнинг энг узун қисми олинади ва унинг углеродлари номерланади. Углеродни номерлаш занжирнинг тармоқланган қисми қайси учига яқинроқ бўлса, шу учидаги углероддан бошланади (одатда, радикаллар ўринбосарлар деб ҳам юритилади). Сўнгра углеводороднинг қайси номерли углеродига радикал (ўринбосар) бириккан бўлса (ўринбосарлар занжирда бир нечта бўлса, аввало уларнинг оддийсидан бошланади), аввало шу номер, кейин унга бириккан радикал ва сўнгра энг узун занжирнинг номи айтилади.

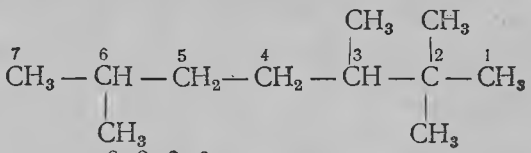
Борди-ю углеводород молекуласининг занжирида бир хил радикалларнинг сони кўп бўлса, у ҳолда радикалнинг номини аташдан илгари уларнинг сони ёзилади, ўринбосарларнинг номерлари орқали вергул ажратилади. Қуйидаги углеводородларни женева номенклатураси ёрдамида аташга мисол келтирамиз:

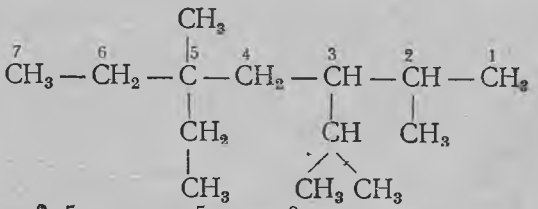

2-метилпропан


2-метилбутан

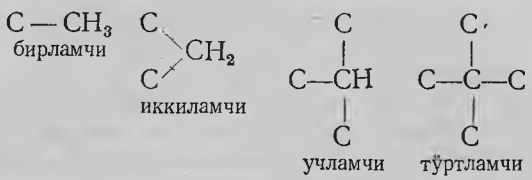

2,2-диметилпропан


2, 3-диметилбутан


2, 2, 3, 6-тетраметилгептан


2, 5-диметил-5-этил-3-изопропилгептан

Органик бирикмаларнинг молекуласидаги углерод атоми шу молекуладаги фақатгина битта бошқа углерод атоми билан боғланган бўлса — бирламчи, иккита углерод атоми билан боғланган бўлса — иккиламчи дейилади ва ҳоказо:



Масалан, 2-метилбутандаги 1-углерод атоми—бирламчи, 3-углерод—иккиламчи, 2-углерод эса учламчи дейилади. 2,2-диметилпропандаги 2-углерод атоми тўртламчи углерод атоми бўлади.

Тўйинган углеводородларнинг табиатда учраши

Тўйинган углеводородлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар, одатда, соф ҳолда эмас, балки мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди. Алканларнинг кўпгина аралашмалари ўсимликларда топилган. Масалан, нормал гептан қарағай дарахтидан ажратиб олинган. Эйкозан ($C_{20}H_{42}$) петрушка баргида, нонакозан ($C_{29}H_{60}$) карам баргида топилган.

Баъзи гулларнинг мумида қаттиқ углеводородлар, масалан гептакозан ($C_{27}H_{56}$), октакозан ($C_{28}H_{58}$) ва триаконтан ($C_{30}H_{62}$) мавжудлиги аниқланди. Олма пўстида, асалари мумида ва ғўза барги, гули, чаноғида ҳам юқори молекуляр углеводородлар учрайди.

Ер пўстлоғида углеводородлар асосан нефть, табиий газлар ва тоғ муми ҳолида бўлади. Шу сабабли ҳозирги вақтда кўпгина углеводородлар ана шулардан ажратиб олинади.

Нефть. Нефть — қора-қўнғир мойсимон суюқлик бўлиб, турли хил углеводородларнинг аралашмаларидан иборат. Нефтнинг таркибида, углеводородлардан ташқари баъзан кислородли, олтингугуртли ва азотли бирикмалар ҳам бўлади.

Турли жойдан чиққан нефтнинг таркиби турлича бўлиб, унинг солиштирма оғирлиги 0,73 билан 0,97 орасидадир. Нефть таркибига қаттиқ, суюқ ва газ ҳолидаги углеводородлар киради. Газ ҳолидаги углеводородлар ер тагидан табиий газ ёки йўлдош газ (нефть қазиб олишда чиқадиган газ) ҳолида чиқади. Таркибида асосан суюқ углеводородлар бўладиган нефть — парафин асосли, қаттиқ углеводородлар бўладиган нефть эса—асфальт асосли нефть деб аталади. Нефтнинг пайдо бўлиши ҳақида бир қанча гипотезалар мавжуд бўлиб, ҳозирга қадар улардан бирортаси ҳам тўла тасдиқланмаган.

Баъзи олимлар нефть металл карбидга (металларнинг углеродли бирикмаларига) сув таъсир этишидан пайдо бўлган бошқа олимлар эса нефть ер остида қолиб кетган ўсимлик ва ҳайвонларнинг чиришидан ҳосил бўлган деб тахмин қиладилар.

Нефтнинг халқ хўжалиги учун жуда катта аҳамияти бор, чунки уни қайта ишлаб, саноатда фойдаланиладиган маҳсулотлар ажратиб олинади (47-бетга қаралсин).

Табиий газлар. Табиий газлар турли хил ўсимликларнинг кислород етишмайдиган жойда, ер остида секин-аста чиришидан пайдо бўлади. Табиий газларнинг таркиби, асосан метандан иборат. СССРда Боку, Грозний, Дағистон, Саратов, Бухоро ва бошқа жойларда табиий газ конлари топилди. Бухоро гази метанга бой бўлиб, мамлакатимизнинг турли шаҳарларини ёнилғи билан, химия саноатимизни эса хом ашё билан таъминламоқда.

Метан ва бошқа углеводородларни табиий ҳамда йўлдош газлардан ажратиб олиш мумкин.

Тоғ муми. Тоғ муми ёки бошқача айтганда озокерит, асосан, қаттиқ углеводородлардан иборат бўлиб, уларнинг таркибига тармоқланган занжирсимон тузилган углеводородлар киради. Тозаланган тоғ муми *церезин* дейилади. Церезин изоляцион материаллар ва мум ўрнида ишлатилади. Церезин таркибида углерод атомларининг сони C_{35}—C_{50} ни ташкил қилади. Бу углеводородлар сувда ёмон эрийди, суюқланиш температуралари юқори бўлади. Улар асфальт тайёрлашда ишлатилади. Сахалин, Сизрань ва Кавказда тоғ муми конлари мавжуд. Шуни ҳам айтиш керакки, асфальт тайёрлашда углеродлар сони 16 ва ундан ортиқ бўлган углеводородлар ишлатила беради.

Торф, кўмир ва ёғочларда ҳам тўйинган углеводородлар борлиги сабабли улар табиий углеводородлар манбаи ҳисобланади.

Олиниш усуллари

Тўйинган алифатик углеводородлар турли хил усуллар билан олинади.

1. Тўйинган углеводородлар ($C_{11}H_{24}$ гача) табиий газдан ёки нефтнинг бензин фракциясини ҳайдаш натижасида олинади.

2. Углерод билан водородни бевосита бириктириб ҳам тўйинган углеводородлар олинади.

Электр ёйи алангасида кўмир электрод воситасида углерод билан водороддан ацетилен ҳамда бошқа углеводородлар синтез қилишда оз миқдорда метан ҳам ҳосил бўлади (Бертло).

Ушбу реакцияни катализатор иштирокида паст температурада ҳам олиб бориш мумкин. Темир ёки никель катализатор тўлдирилган найни қиздириб, ундан метан гази ўтказилганда метан водород ҳамда углерод атомларига парчаланади, яъни реакция ўнгдан чапга боради. Найга жойлаштирилган катализаторнинг усти қурум қатлами билан қопланади. Шу қатлам устидан водород ўтказилса реакция чапдан ўнгга боради, яъни метан ҳосил бўлади.

Реакция 300° да олиб борилганда юқорида кўрсатилган реакция деярли тўлиқ чапдан ўнгга боради (реакцион аралашмада 97 процент CH_4 ва 3 процент H_2 бўлади); 600° да—32 процент CH_4 ва 68 процент H_2; 800° да—4,4 процент CH_4 ва 95,6 процент H_2 бўлади. Платина, палладий, осмий металларининг кукуни иштирокида водород, ҳатто оддий шароитда ҳам осонлик билан реакцияга киришади (С. А. Фокин, Вильштеттер).

Гидрогенлаш реакциясини ўрганишда француз олими Сабатье ва Сандеранларнинг кашфиёти катта аҳамиятга эга бўлди. Улар (1905 йил) тўйинмаган углеводородларга водороднинг бирикиши учун майдаланган никель кукуни актив катализатор ролини ўйнашлигини топган. Ҳозирги вақтда гидрогенлаш реакциясининг катализатори сифатида никелдан ташқари никель оксид, мис кукуни, мис билан хром аралашмаси ва шу кабилар ишлатилмоқда.

Гидрогенлаш реакциясини олиб боришда энг актив катализатор — никель билан алюминий қотишмасига ўювчи натрий билан ишлов бериб тайёрланган Рений катализаторидир. Бу усул билан фақат метан эмас, балки бошқа углеводородларни ҳам олиш мумкин.

3. Углерод оксидларини гидрогенлаш усули. Бу усул билан тўйинган углеводородлар олиш учун углерод (II)-оксид билан

водород аралашмаси 160—200° температурада 7—12 *атм* босим остида қиздирилади:

$$n\,CO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Бу реакция никель ёки кобальт катализаторлигида боради. Ушбу реакцияда катализатор сифатида темир ишлатилса реакция натижасида сув ўрнига углерод (II)-оксид ажралиб чиқади:

$$2n\,CO + (n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n\,CO_2$$

4. Тўйинмаган углеводородларни гидрогенлаш усули (гидрогенлаш реакцияси). Тўйинмаган углеводородларни катализатор иштирокида гидрогенлаб, тўйинган углеводородлар олинади:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}$$

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC \equiv CH} + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}$$

Оддий шароитда водород инерт бўлганлиги туфайли бу реакция катализаторсиз кетмайди.

5. Турли органик бирикмаларни қайтариш реакцияси. Тўйинган углеводородлар турли органик бирикмаларни қайтариш йўли билан олинади.

$$CH_3 — I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$$

$$C_2H_5 — OH + 2HI \rightarrow C_2H_6 + H_2O + I_2$$

$$CH_3 — COOH + 6HI \rightarrow CH_3 — CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

Иодид кислота қиздирилганда водород ва иод атомларига ажралишини ҳамда органик бирикмаларни қайтаришини 1868 йилда Бертло аниқлаган.

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Иодид кислота парчаланганида ажралиб чиқадиган водород шу заҳоти органик бирикмани қайтаради:

$$C_2H_5 — Cl + 2H \rightarrow C_2H_6 + HCl$$

$$C_2H_5 — NH_2 + 2H \rightarrow C_2H_6 + NH_3$$

$$C_4H_9 — NH_2 + 2H \rightarrow C_4H_{10} + NH_3$$

6. Металл-органик бирикмаларни сув таъсирида парчалаш усули билан ҳам тўйинган углеводородлар олиш мумкин.

$$Zn(CH_3)_2 + 2HOH \rightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

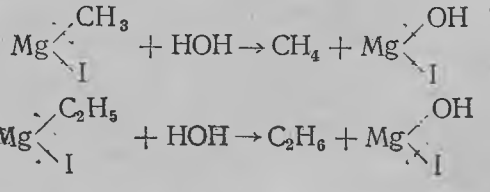
$$Zn(C_2H_5)_2 + 2HOH \rightarrow 2C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

Тўйинган углеводородларнинг галогенли бирикмалари магний метали билан осон реакцияга киришади (В. Гриньяр реакцияси).

$$CH_3I + Mg \rightarrow CH_3MgI$$

$$C_2H_5I + Mg \rightarrow C_2H_5MgI$$

Ҳосил бўлган галогеналкил бирикмаларга сув таъсир эттирилса, тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади.



7. Галогеналкилларга натрий метали таъсир эттириб (Вюрц реакцияси) тўйинган углеводородлар олиш. Бу усул энг кўп қўлланиладиган лаборатория усулидир. Вюрц реакцияси иодалкил билан осон кетади:

$$2C_2H_5I + 2Na \rightarrow C_2H_5 - C_2H_5 + 2NaI$$

Икки хил галогеналкил олинганда ҳам реакция содир бўлади:

$$CH_3I + 2Na + CH_3 - CH_2 - I \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaI$$

Аммо шуни айтиш керакки, реакция натижасида фақатгина битта углеводород ҳосил бўлмай, балки бошқа углеводородларнинг аралашмалари ҳам ҳосил бўлади:

$$CH_3I + 2Na + CH_3 - CH_2 - I \rightarrow \begin{cases} CH_3 - CH_3 \\ CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaI \\ CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{cases}$$

Бу аралашмани баъзан ажратиб олиб бўлмайди. Вюрц реакциясининг механизмини П. П. Шоригин текширган. Бу реакция икки босқичда боради:

$$CH_3 - CH_2 - I + 2Na \rightarrow \underset{\text{этилнатрий}}{CH_3 - CH_2 - Na} + NaI$$

$$CH_3 - CH_2 - Na + CH_3 - CH_2 - I \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + NaI$$

Бу реакцияларда натрийнинг ўрнига магний, рух, литий каби металларни ҳам ишлатиш мумкин:

$$2CH_3 - I + 2Zn \rightarrow Zn(CH_3)_2 + ZnI_2$$

$$Zn(CH_3)_2 + 2C_2H_5 - I \rightarrow 2CH_3 - C_2H_5 + ZnI_2$$

Вюрц реакцияси умумий ҳолда қуйидагича ёзилади:

$$R - I + 2Na + R' - I \rightarrow R - R' + 2NaI$$

8. Бир негизли органик кислоталарнинг тузларини парчалаб тўйинган углеводородлар олиш.

а) Органик кислота тузларининг эритмаси электролиз қилинганда (Кольбе реакцияси) қуйидаги ионларга парчаланади:

$$R - C(=O)(-OMe) \rightarrow R - C(=O)(-O^-) + Me^+$$

Кислота қолдиғи анодга, металл эса катодга томон йўналади. Металл мусбат зарядини катодда йўқотиб, зарядсиз металл атомига айланади. Металл ўз навбатида, сувга таъсир этиб водород атомини сиқиб чиқаргач, ўювчи ишқор ҳосил қилади:

$$Me^+ \xrightarrow[\text{катодда}]{+e} Me \xrightarrow{+HOH} MeOH + {}^1/_2H_2$$

Кислота қолдиғи ўзининг манфий зарядини анодда йўқотиб, $R-COO^\cdot$ радикалга айланади. Бу радикал беқарор бўлганлиги сабабли тезда углерод (II)-оксид (CO_2) ҳамда бошқа радикал ($R^\cdot$) га парчаланади. Бу радикал ҳам ўз навбатида, ўзаро бирикиб тўйинган углеводород ҳосил қилади.

$$R - C(=O)(-O) \xrightarrow[\text{анодда}]{-e} R - C(=O)(-O^\cdot) \rightarrow R^\cdot + CO_2$$

$$R^\cdot + R^\cdot \rightarrow R - R$$

б) Органик кислоталардан ёки уларнинг тузларидан углерод (II)-оксидни сиқиб чиқариш (декарбоксиллаш) йўли билан ҳам тўйинган углеводородлар олинади:

$$R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$$
$$CH_3-COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Одатда, ўювчи натрий ўрнига NaOH билан CaO аралашмаси ишлатилади.

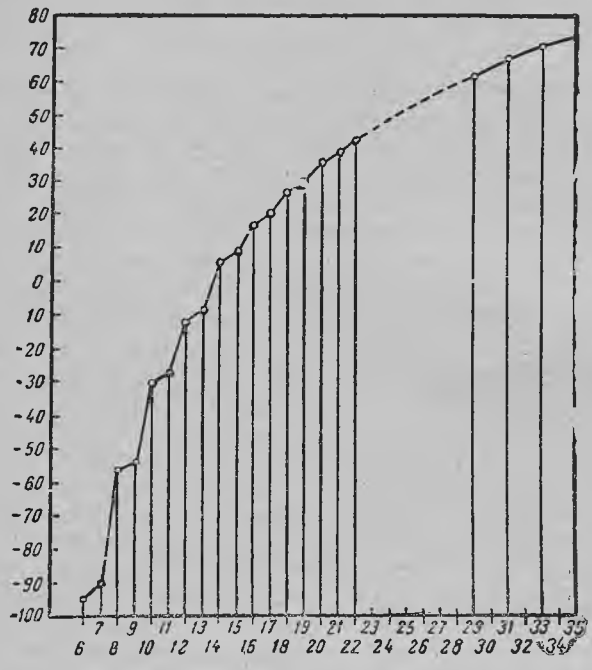
Физикавий хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг гомологик қаторида углерод атомларининг сони ўзгариши билан уларнинг физикавий хоссалари ҳам ўзгаради. Бу ўзгариш диалектик материализмнинг «миқдор ўзгаришларининг сифат ўзгаришларига ўтиш» қонунининг тўғрилигини исботлайди. Бу ҳақда Ф. Энгельс шундай деб ёзган эди: *«Биз, ҳар гал CH_2 группасини қўшишимиз туфайли сифат жиҳатидан олдингиси-*

2-жадвал

Баъзи тўйинган углеводородларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Нур синдириш кўрсаткичи	Солиштирма оғирлиги, d^4_{20}
Метан . . .	CH_4	—182,5	—161,5	—	0,416 (қайн. т. да)
Этан	CH_3-CH_3	—183,3	—88,6		0,546 (қайн. темп.)
Пропан . . .	$CH_3-CH_2-CH_3$	—187,7	—42,1	—	0,5005
н-Бутан . . .	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	—138,3	—0,5	1,3326	0,5788
Изобутан . .	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	—159,6	—11,7	—	0,5572
н-Пентан . .	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	—129,7	+36,07	1,3575	0,6262
Изопентан (2-метилбутан)	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	—159,9	+27,9	1,3537	0,6197
Неопентан (тетраметилметан ёки 2,2-диметилпропан)	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	—16,6	+9,5	1,3513 (n_D)	0,5910
н-Гексан . .	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	—95,3	68,7	1,3749	0,6594
Неогексан (2,2-диметилбутан)	$(CH_3)_3-C-CH_2-CH_3$	—99,9	49,7	1,3688	0,6492
н-Гептан . .	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	—90,6	98,4	1,3876	0,638
н-Октан . . .	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	—56,8	125,7	1,3974	0,7025
Декан . . .	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	—29,7	174,1	1,4119	0,7300
Ундекан . .	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	—25,6	195,9	1,4151	0,7402
Додекан . .	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	—9,6	216,3	1,4216	0,7487
Гептадекан .	$CH_3-(CH_2)_{15}-CH_3$	22,0	301,9	1,4369	0,7780
Тетраконтан .	$CH_3-(CH_2)_{38}-CH_3$	80,8	—	—	—
Пентаконтан .	$CH_3-(CH_2)_{48}-CH_3$	93,0	421 (15 *мм* симоб устуни)	—	0,942
Гексаконтан .	$CH_3-(CH_2)_{58}-CH_3$	98,9	—	—	—
Гептаконтан .	$CH_3-(CH_2)_{68}-CH_3$	105,3	—	—	—
Гектан . . .	$CH_3-(CH_2)_{98}-CH_3$	115,4	—	—	—

*дан фарқланувчи моддани оламиз»**. Масалан, бутан молекуласини олайлик. Бутанга CH_2 группа қўшилганда пентан ҳосил бўлади, яъни углерод атомларининг сони ортиши билан оддий шароитда газ ҳолатда бўлган модда (бутан) ўрнига суюқ модда (пентан) пайдо бўлади; углерод атомларининг сони ўзгарганда углеводороднинг сифати ҳам ўзгаради.



2- расм. Нормал углеводородлар суюқланиш температурасининг молекула тарки бидаги углеродлар сонига боғлиқлиги.

Энди тўйинган углеводород гомологик қатори аъзоларининг оддий шароитда қандай ҳолатда бўлишини кўриб чиқамиз. Молекуласи таркибида 1 дан 4 тагача углерод атоми бўладиган углеводородлар (метандан бутангача газ; 5 дан 15 тагача углерод атоми бўладиган углеводородлар — суюқлик; 16 ва ундан кўп углерод атоми бўладиган углеводородлар — қаттиқ ҳолда бўлади (изомерлардан ташқари). Баъзи тўйинган углеводородларнинг физикавий хоссалари 2- жадвалда кўрсатилган.

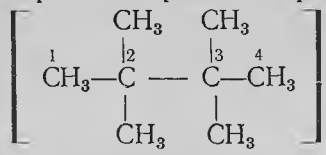
Углеводородларнинг суюқланиш, қайнаш температураси ва солиштирма оғирлиги уларнинг молекуласидаги углерод атомлари сонига боғлиқлиги 2-расмда яққол кўзга ташланади.

Углеводород молекуляр оғирлигининг ортиши билан уларнинг суюқланиш, қайнаш температураси, солиштирма оғирлиги ортади. Аммо, суюқланиш температурасининг ортиши нормал углеводородларнинг молекуласидаги углерод атомлари сони «тоқ» ёки «жуфт» бўлишлигига боғлиқ бўлиб, «тоқ» бўлганда «жуфт» бўлгандагига қараганда камроқ ортади (2- расм).

Тўйинган углеводород занжири тармоқланган бўлса (изомерлар), унинг қайнаш температураси тармоқланмаган (нормал) занжирли углеводородга нисбатан паст бўлади (жадвалдаги пентан изомерларига қаранг). Суюқланиш температураси эса, аксинча, тармоқланган занжирли углеводородларда юқори, тармоқланмаган занжирлиларда паст бў-

* Ф. Энгельс. Табиат диалектикаси, 1953, 41-бет.

лади. Масалан, октаннинг изомерларидан гексаметилэтан (2,2 3,3-тетраметилбутан) оддий шароитда қаттиқ модда бўлиб, унинг суюқланиш температураси 104° га тенг. Бу углеводород оддий шароитда қаттиқ бўладиган углеводородларнинг биринчисидир.



Тўйинган углеводородлар қутбсиз модда бўлиб, уларни қутблантириш мумкин. Улар сувда деярли эримайди. Углеводорсдларнинг молекуласида углерод атомлари орасидаги масофа 1,54 А° ва улар ўзаро бирламчи боғ (σ- боғ) билан боғланган. (Китобнинг кириш қисмига қаранг).

Химиявий хоссалари. Тўйинган углеводородлар оддий шароитда бошқа моддалар билан мутлақо реакцияга киришмайди. Шунинг учун ҳам уларга тўйннган углеводородлар (парафинлар) деб ном берилган. Тўйинган углеводородларга оддий шароитда, ҳатто концентрланган кислоталар, ўювчи ишқорлар, кучли оксидловчи моддалар ва ҳоказолар ҳам таъсир этмайди. Углеводород молекулаларидаги углерод атомларининг валентликлари тўла тўйинган бўлганлиги сабабли, улар бириктириб олиш реакциясига бутунлай киришмайди. Тўйинган углеводородларга хос реакциялар алмашиниш ҳамда парчаланиш реакцияларидир, чунки уларнинг молекулаларидаги ўзгаришлар бир ёки бир неча водород атомларининг бошқа атом ёки группага алмашиши ёки углеводород занжирларининг узилиши натижасида рўй беради. Углеводород занжиридаги углерод-углерод (С—С) боғининг энергияси 83,6 *ккал/моль*, углерод-водород (С—Н) боғининг энергияси 98,8 *ккал/моль* бўлганлиги сабабли углерод-углерод боғини узиш углерод-водород боғини узишга нисбатан кам энергия талаб қилади. Шунинг учун ҳам химиявий ўзгаришлар углерод-углерод боғининг узилиши, яъни молекуланинг парчаланиши ҳисобига кетади деб тахмин қилиш мумкин эди. Аммо, кўпинча, химиявий ўзгаришлар тўйинган углеводородларда углерод-водород боғининг узилиши ҳисобига кетади.

С—С ёки С—Н боғининг узилиши учун катта энергия талаб қилинади. Шу сабабли тўйинган углеводородларда химиявий ўзгаришлар катализатор иштирокида содир бўлади. Углеводородлар озгина қиздирилганда улар молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларини бошқа атом ёки группага (кўпинча галогенларга) алмаштириш мумкин; бу реакция *металепсия* реакцияси деб аталади.

Бу реакция ёрдамида углеводородларнинг турли хил ҳосилалари олинади. Улар билан қуйидаги мисолларда танишамиз.

1. Галогенлар таъсири (галогенлаш реакцияси). Галогенлар ёруғлик нури таъсирида тўйинган углеводородлар билан реакцияга киришади. Масалан, метанга хлор таъсир эттирилганда метаннинг водород атомлари бирин-кетин хлор атомларига ўрин алмашинади ва бунда водород хлорид ажралиб чиқади:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4$$

метан — метил хлорид — метилен хлорид — хлороформ — углерод (IV)-хлорид

Метанга хлор таъсир эттириш реакциясида 23 *ккал/моль* иссиқлик чиқади, бу эса энергияси 98,8 *ккал/моль* бўлган С—Н боғини узиш учун камлик қилади. Шу сабабли бу боғни узиш учун ташқаридан энергия

берилади — ёруғлик таъсир эттирилади. Энди тўйинган углеводород молекуласидаги водород атомларининг галоген атомларига алмашиниш механизмини кўриб чиқамиз. Маълумки, оддий шароитда хлор молекуласи нейтрал ҳолатда бўлади. Аммо ташқаридан иссиқлик ёки ёруғлик энергияси таъсир эттирилганда нейтрал хлор молекуласи эркин атомларга ёки радикалларга парчаланади:

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

Хлорнинг бу атом ёки радикаллари қайтадан ўзаро бирикиб хлор молекуласини ҳосил қилиши мумкин. Хлор радикали водород молекуласи билан бирикканда, водород молекуласидаги бир атом водород билан водород хлорид молекуласини ҳосил қилади ва эркин водород атомини ажратиб чиқаради:

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

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

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

Шу йўсинда борадиган реакция занжир реакция дейилади. Н. Н. Семенов тўйинган углеводородларни хлорлаш устида олиб борилган кўпгина ишларнинг натижаларига асосланиб, реакциянинг радикал занжир механизми бўйича кетишини кўрсатди. Бу механизмни метанни хлорлаш мисолида кўрайлик:

$$Cl—Cl \xrightarrow[\text{ёруғлик}]{\text{иссиқлик ёки}} 2Cl^{\cdot}$$

$$CH_3—H + Cl^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + HCl$$

$$CH_3^{\cdot} + Cl—Cl \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$

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

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

Тўйинган углеводородлар, жумладан метан фтор билан жуда тез бирикади, бунда кўпинча, портлаш юз беради, чунки реакция натижасида 104 *ккал/моль* иссиқлик чиқади. Бу эса С—Н боғини узиш учун талаб қилинадиган энергиядан анчагина (5,2 *ккал/моль*) ортиқ. Шу сабабли метан билан фтор орасидаги реакция эритувчи иштирокида олиб борилади:

$$CH_4 + 4F_2 \rightarrow CF_4 + 4HF$$

Метан иод билан реакцияга қийин киришади. Чунки реакция охиригача бормайди, ҳосил бўлган модда билан бошланғич моддалар орасида химиявий мувозанат вужудга келади.

$$CH_4 + I_2 \rightleftarrows CH_3I + HI$$

Реакция охиригача бориши учун, яъни реакцияни бутунлай ўнг томонга йўналтириш учун реакция натижасида ажралиб чиқаётган водород иодидни йўқотиб туриш ёки бирор модда масалан, симоб (II)-оксид қўшиб боғлаш (бунда симоб (II)-иодид ҳосил бўлади) лозим.

2. Нитрат кислота таъсири. Оддий шароитда концентрланган нитрат кислота тўйинган углеводородлар билан реакцияга киришмайди. Юқори температурада эса углеводородларни оксидлаб углерод (II)-оксидга, ҳатто спирт, альдегид, кетон ва кислоталарга айлантиради.

Суюлтирилган нитрат кислота билан тўйинган углеводородлар бирга қиздирилганда углеводороддаги водород атоми нитрат кислота қолдиғи (NO_2) билан алмашинади ва натижада нитробирикма ҳосил бўлади. Бу реакция нитролаш реакцияси дейилади:

$$R — H + HO — NO_2 \rightarrow R — NO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{гексан}}{C_6H_{14}} + HO — NO_2 \rightarrow \underset{\text{нитрогексан}}{C_6H_{13}NO_2} + H_2O$$

Бу реакцияни улуғ рус олими М. И. Коновалов кашф этгани (1888 йил) сабабли Коновалов реакцияси дейилади.

Нитролаш реакцияси молекуласида учламчи углерод атоми бор тўйинган углеводородлар билан яхши боради; иккиламчи ва бирламчи углерод атоми бор углеводородлар билан эса секинроқ кетади. Парафинлар суюқ фазада нитроланганда реакциянинг тезлиги ва олинган нитроалкилларнинг унуми газ (буғ) фазада нитролангандагига нисбатан кам бўлиши исботланган. Шу сабабли, саноатда углеводородлар нитрат кислота ёки азот (II)-оксид таъсирида 150—500° температурада нитроланади. Температура интервалининг катта бўлишининг сабаби углеводород молекулаларининг узун-қисқалиги ва улар тузилишининг хилма-хиллигидир. Масалан, изобутан 150° да нитроланса, метан 370° да нитроланади.

Нитролаш реакцияси билан бир қаторда оксидланиш реакцияси ҳам содир бўлади. Масалан, углеводородларни нитрат кислота билан нитролашда кислотанинг тахминан 40 проценти нитролаш учун, қолгани эса оксидланиш учун сарф бўлади.

Метан нитроланганда унинг деярли ҳаммаси нитрометанга айланади.

$$CH_4 + HO — NO_2 \rightarrow \underset{\text{нитрометан}}{CH_3 — NO_2} + H_2O$$

Метандан кейинги углеводород гомологларида реакция пайтида молекуланинг парчаланиши туфайли бир қанча углеводородларнинг нитробирикмаларини ҳосил қилади. Масалан, этан нитроланганда нитроэтан ва нитрометан олинади. Пропандан қуйидаги нитроалкиллар ҳосил бўлади:

$\underset{\text{нитрометан}}{CH_3 — NO_2}$ $\qquad$ $\underset{\text{нитроэтан}}{CH_3 — CH_2 — NO_2}$

$\underset{\text{2 - нитропропан}}{CH_3—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3}$ $\qquad$ $\underset{\text{1 - нитропропан}}{CH_3 — CH_2 — CH_2 — NO_2}$

Углеводород молекуласидаги водород атомини бошқа атом ёки группага алмаштириш ҳақидаги қоида (36- бетга қаранг) нитрат кислота қолдиғига алмаштиришда ҳам қўлланилади.

Алканларни нитролашда нитрат кислотадан ташқари, азот оксидларини ҳам ишлатиш мумкин (П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев)

Умуман парафинларни нитролаш процесси радикалли процесс деб қаралади ва қуйидагича ифодаланади:

$$R — H + NO_2^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HNO_2$$
$$2HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2^{\cdot} + NO$$

$$R^{\cdot} + NO_2^{\cdot} — \begin{cases} \rightarrow R — NO_2 & \text{нитроалкил} \\ \rightarrow R — O — NO & \text{нитрат кислота эфири} \end{cases}$$

3. Сульфат кислота таъсири (сульфолаш реакцияси). Оддий шароитда тўйинган углеводородлар сульфат кислота билан реакцияга киришмайди, юқори температурада эса бу кислота таъсирида оксидланади. Аммо сульфат кислота салгина қиздирилганда парафинлар билан реакцияга киришиб, парафинларнинг сульфо бирикмаларини ҳосил қилади:

$$R — H + HOSO_2OH \rightarrow R — SO_2OH + H_2O$$

Сульфолаш реакцияси парафинларнинг молекуласида учламчи углерод атоми бўлса осон кетади.

Саноатда тўйинган углеводородларнинг сульфо бирикмалари сульфолаш реакцияси билан эмас, балки сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш реакцияси ёрдамида олинади.

Сульфохлорлаш реакциясининг схемаси:

$$R — H + SO_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{алкилсульфохлорид}}{R — SO_2 — Cl} + HCl$$

Сульфооксидлаш реакциясининг схемаси:

$$2R — H + 2SO_2 + O_2 \rightarrow \underset{\text{алкилсульфокислота}}{2R — SO_2OH}$$

Иккала реакция ҳам ёруғлик ёки катализатор иштирокида олиб борилади. Катализатор сифатида органик пероксид бирикмалар ишлатилади. Сульфохлорлаш реакцияси радикал занжир механизми бўйича боради, яъни:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$
$$R — H + Cl^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HCl$$
$$R^{\cdot} + SO_2 \rightarrow R^{\cdot} — SO_2$$
$$R — SO_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{алкилсульфохлорид}}{R — SO_2Cl} + Cl^{\cdot} \text{ ва ҳоказо.}$$

4. Кислород ва оксидловчилар таъсири. Тўйинган углеводородларга оддий шароитда кислород ва кучли оксидловчилар ($KMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ ва бошқалар) таъсир қилмайди. Оксидловчи моддалар 100—160° да таъсир эттирилганда, алкан молекулалари парчаланиб органик кислоталар ҳосил бўлади. Кислоталарнинг молекуласидаги углерод атомларининг сони парчаланган углеводород молекуласидаги углерод атомлари сонидан доимо кам бўлади.

Шуни айтиш керакки, қуйи молекуляр углеводородлар юқори молекуляр углеводородларга қараганда қийин оксидланади. Тўйинган углеводородлар ҳавода юқори температурада қиздирилганда улар ёниб, карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади, масалан:

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

Алканлар оксидланганда аввало органик гидропероксидлар ҳосил бўлади. Сўнгра гидропероксидларнинг юқори температурада парчаланишидан радикаллар пайдо бўлиб, улар углеводородлар молекуласидаги водород атомлари билан бирикади ва натижада турли хил органик бирикмалар ҳосил бўлади:

$$R-H \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow \underset{\text{пероксид радикали}}{R-O-O^{\cdot}}$$

$$R-O-O^{\cdot} + H-R \rightarrow \underset{\text{гидропероксид}}{R-O-O-H} + R^{\cdot}$$

Гидропероксиднинг парчаланиши реакция шароитига ва унинг молекуласидаги углерод атомининг ҳолатига боғлиқ. Масалан, пропаннинг оксидланиш реакцияси қуйидагича боради:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3-\underset{\displaystyle O-OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3-CHO + CH_3OH \\ CH_3-CO-CH_3 + H_2O \end{cases}$$

$$CH_3-COOH \quad HCHO \rightarrow HCOOH$$

Оксидлаш пастроқ температурада олиб борилганда кетон (ацетон), юқори температурада эса альдегид (ацетальдегид) ҳосил бўлади. Саноатда ана шу усул ёрдамида парафинлардан альдегид, кетон ва кислоталар олинади.

5. Юқори температура таъсири (крекинг процесси). Алканларнинг юқори температура таъсирида парчаланиши крекинг процесси дейилади. Углеводородлар юқори температурада углерод-углерод ёки углерод-водород боғидан узилади ва ҳар хил бошқа моддалар ҳосил бўлади. Парчаланишдан ҳосил бўлган моддаларнинг таркиби реакция учун олинган углеводородларнинг табиатига, крекинг процессининг температурасига, босимига ва вақтига боғлиқ бўлади.

Углеводородларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган моддалар химия саноатида хом ашё сифатида ишлатилмоқда, шу сабабли крекинглаш усули техникада кенг қўлланилмоқда. Техникада углеводородларни 550—650° да, яъни юқорироқ температурада крекинглаш процесси *пиролиз* ҳам деб юритилади.

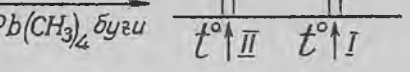
Одатда, крекинг процесси 450—500° атрофида олиб борилади. Шу сабабли крекинг процесси билан пиролиз бир-биридан кескин фарқ қилади, деб бўлмайди. Умуман тўйинган углеводородлар қиздирилганда (300—700°) улар парчаланиб тўйинган, тўйинмаган ва ароматик углеводородлар аралашмасини ҳосил қилади. Углеводородларнинг қайси температурадан бошлаб парчаланиши уларнинг тузилишига ва молекуляр оғирлигига боғлиқ. Молекуляр оғирлиги қанчалик катта бўлса, шунчалик тез парчаланади. Алканлар узоқ муддат қиздирилганда парчаланиб, тўйинмаган углеводородлар ва циклик углеводородлар ҳосил қилади. Қиздириш температураси 1000° ёки ундан ҳам юқори бўлса углеводород тамоман парчаланиб, углерод (кўмир) ва водородга айланади. Тўйинган углеводородларнинг юқори қатор гомологлари босим остида катализатор иштирокида водород атмосферасида қиздирилганда, асосан, қуйи молекуляр тўйинган углеводородлар аралашмаси олинади (Бергиус). Бу реакцияга ҳар хил катализаторлар турлича таъсир этади. Тўйинган углеводородлар алюминий хлорид иштирокида қиздирилганда изомерланиш процесси кетади, платина иштирокида эса аро-

матик углеводородлар ҳосил бўлади. Алканлар парчаланганда дастлаб оралиқ модда — эркин алифатик радикаллар пайдо бўлади, сўнгра улар углеводородларга айланади. Алифатик радикалларнинг эркин ҳолда бўлиш вақти жуда ҳам қисқа бўлиб, секуннднинг мингдан бир қисми билан ўлчанади.

Радикал ҳақидаги тушунчани химияга биринчи марта 1785 йилда Лавуазье киритган эди. Бу тушунча органик химия назарияларининг ривожланишига анчагина таъсир кўрсатди. XIX аср бошида метил, этил ва бошқа радикалларни эркин ҳолда олиш учун кўп уринишлар бўлди. 1815 йилда Гей-Люссак газ ҳолатдаги ва CN формулага эга бўлган циан моддасини, 1841 йилда Бунзен какодил хлоридга рух метали таъсир эттириб какодил $(CH_3)_2$ AS· радикали, 1850 йилда Франкланд этил иодидга рух метали таъсир эттириб этил (C_2H_5·) радикали олдик деб тасдиқлашган. 1849 йилда Кольбе алифатик карбон кислота тузларини электролиз қилиб, бунда молекуляр оғирлиги кутилгандан икки баравар кўп, яъни тўйинган углеводородлар ҳосил бўлганлигини аниқлади. Шу сабабли илгари олдик деб тахмин қилинган радикаллар молекуляр оғирлиги икки баравар қилиб кўрсатилган молекуляр бирикма эканлиги тасдиқланди, яъни этил дейилгани — бутан, циан — дициан (NC—CN) ва какодил — дикакодил $[(CH_3)_2AS—AS(CH_3)_2]$ экан. Шундай қилиб, галогеналкилларга металл таъсир эттирилганда эркин радикаллар эмас, балки тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. А. М. Бутлеров метилен иодидга металл таъсир эттирганда эркин метилен радикали ўрнига тўйинмаган углеводород (этилен) ва бошқа углеводород олинган.

1863 йилда Шорлеммер метил иодидга металл таъсир эттирилганда ва сирка кислота электролиз қилинганда эркин радикал (метил) ҳосил бўлмай, тўйинган этан ҳосил бўлишини исботлаган.

Эркин радикаллар олишга оид юқоридаги тажрибалар муваффақиятсиз чиққанидан сўнг бу масала узоқ муддат ҳал қилинмай қолди. 1929 йилда Панет қуйидагича тажриба ўтказиб алифатик эркин радикаллар ҳосил қилди. Ҳавоси сўриб олинган (кварц) шиша найдан тетраметил қўрғошин буғи инерт газ билан аралаштириб ўтказилган ва найча қиздирилган.



(I ҳол). Найнинг қиздирилган жойида қўрғошин кўзгу пайдо бўлган, яъни:

$$(CH_3)_4Pb \rightarrow 4CH_3· + Pb$$

метил радикал эса инерт газ билан биргаликда учиб чиқиб кетган.

Най бир оз совигач, у яна қиздирилган (II ҳол). Найдан ўтаётган тетраметил қўрғошиннинг парчаланиши натижасида найнинг яна бошқа жойида қўрғошин кўзгу пайдо бўлган, I кўзгу эса йўқолиб кетган. I кўзгунинг йўқолиши II кўзгу ҳосил бўлишида ажралиб чиқаётган метил (CH_3·) радикалининг I кўзгудаги қўрғошин билан бирикиб, тетраметилқўрғошин ҳолида инерт газ билан биргаликда учиб чиқиб кетганлигини кўрсатади, яъни:

$$4CH_3· + Pb \rightarrow Pb(CH_3)_4$$

Шундай қилиб, I ва II қўрғошин кўзгуларнинг оралиғини ва инерт газ тезлигини ҳисобга олиб метил радикалининг қанча вақт эркин ҳолда

мавжуд бўлиши аниқланган. Тажрибадан маълум бўлишича, бу вақт 0,006 секундга тенг. 1931 йилда Панет бу усул билан этил радикалини ҳам топди.

Ҳозирги вақтда алифатик радикаллар бошқа усуллар билан ҳам топилган ва аниқланган. Тўйинган углеводородлар крекингланганда ҳосил бўлган алифатик эркин радикаллар қуйидагича химиявий ўзгаришларга учрайди:

I $R\text{-}CH_2\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow R^{\cdot} + CH_2{=}CH_2$ (парчаланиш)

II $2R\text{—}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow R\text{—}CH{=}CH_2 + R\text{—}CH_2\text{—}CH_3$ (диспропорцияланиш)

III $2R\text{—}CH_2\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow R\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}R$ (бирикиш)

Крекинг процессида I ва II реакциялар жуда катта роль ўйнайди. Парчаланган углеводородлар I ва II реакциялар бўйича бошқа углеводородларни ҳосил қилади. Крекинг процессида эркин радикалларнинг концентрацияси кам бўлганлиги сабабли улар ўзаро кам тўқнашади. Шунинг учун ҳам радикалларнинг III реакция бўйича ўзаро бирикиши кам содир бўлади. Масалан, углеводородлар крекинг процессига учратилганда пайдо бўладиган бутил радикали қуйидагича бошқа углеводородларни ҳосил қиладй:

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow CH_3\text{—}CH^{\cdot}_2 + CH_2 = CH_2$$

$$2CH_3\text{—}CH_2\text{—}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH = CH_2 + CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH^{\cdot}_2 + CH_3\text{—}CH^{\cdot}_2 \rightarrow C_6H_{14}$$

$$2C_4H^{\cdot}_9 \rightarrow C_8H_{18}$$

Саноатда қуйи молекуляр тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар нефтни крекинглаб олинади. Метанни техникада крекинг усулида парчалаб ацетилен олинади. Ацетиленни бу усулда олиш бошқа усулларга қараганда арзон тушади.

Тўйинган углеводородларнинг айрим вакиллари ва уларнинг ишлатилиши

Метан — CH_4. Метан табиий газлар ва нефть билан бирга чиқадиган газнинг асосий қисмини ташкил қилиб, саноатда ва турмушда кенг кўламда ишлатилади. Метан яхши ёнади ва ёнганда кўп иссиқлик чиқади (8560 *ккал/м*^{3}). Шу сабабли у ёқилғи сифатида ҳам ишлатилади. Ҳозирги вақтда метандан жуда кўп хом ашёлар олинади. Масалан, метан махсус қурилмада ҳавони камроқ бериб 1500° гача қиздирилганда водород ва углерод (бу аралашма қоракуя ҳолида бўлади) олинади:

$$CH_4 - C + 2H_2$$

Ҳосил қилинган бу қоракуя эса автопокришка ишлаб чиқаришда қимматбаҳо хом ашёдир. Метан сув буғи ёки углерод (II)-оксид билан биргаликда 850° атрофида никель катализатор устидан ўтказилганда (конверсия қилинганда) углерод (II)-оксид ва водородга парчаланади:

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

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$

Ҳосил қилинган газлар *синтез-газ* дейилади ва улар метил спирт, аммиак олишда ҳамда бошқа мақсадларда ишлатилади. Метандан яна қандай моддалар олинишини кейинги бобларда кўриб чиқамиз.

Метан табиатда ер остида қолиб кетган ўсимлик ва ҳайвонларнинг чиришидан ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам метан «ботқоқлик гази» деб юритилади. Ер остида тошкўмирнинг қисман парчаланишидан ҳам метан пайдо бўлади. Шу сабабли метан «кон гази» (қалдироқ газ) ҳам дейилади. Метаннинг ҳаво билан аралашмасига гугурт чақилганда портлаб ёнади; кўмир конларида портлашлар ҳам, кўпинча, шу туфайли рўй беради. Метан нефть ва ёритувчи газ таркибида ҳам учрайди.

Ҳозирги вақтда жуда кўп газ конлари топилган бўлиб, улардан олинган табиий газлар саноатнинг турли соҳаларида ишлатилмоқда. Баъзи табиий газ конлари (Бухоро, Саратов, Ставрополь, Дашава ва бошқа газ конлари) газининг таркиби, асосан, метандан иборат.

Метаннинг аҳамияти халқ хўжалигида жуда катта бўлганлиги учун химиклар уни сунъий йўл билан ҳам олиш мумкинлигини топганлар.

1856 йилда Бертело биринчи марта метанни углерод сульфид билан водород сульфид аралашмасини найда қиздирилган мис устидан ўтказиб ҳосил қилди.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu \rightarrow CH_4 + 4Cu_2S$$

1897 йилда 1200° да тўғридан-тўғри углеродга водород таъсир эттириб метан олиш йўли топилди:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

Бу реакция никель катализатори иштирокида 475° да олиб борилганда метаннинг унуми анчагина ортиши кейинроқ аниқланди.

Ҳозирги вақтда метанни юқорида кўрсатилган тўйинган қатор углеводородларининг олиниш усулларидан исталган бири билан синтез қилиш мумкин.

Лабораторияда метан алюминий карбидга сув таъсир эттириб ёки сирка кислотанинг натрийли тузига ўювчи ишқор таъсир эттириб олинади:

$$C_3Al_4 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Метан углерод (II)-оксид ва углерод (IV)-оксидни 250—400° да никель катализатор иштирокида водород билан қайтариб олиниши мумкин.

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

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$$

Саноатда метан табиий газдан олинади. Метан рангсиз, ҳидсиз газ бўлиб, сувда кам, спиртда эса яхши эрийди. Метан ёнганда кўкимтир аланга ҳосил қилади. Метаннинг баъзи физикавий хоссалари 2- жадвалда кўрсатилган.

Этан — C_2H_6. Этан табиатда нефть таркибида ва нефть билан бирга чиқадиган йўлдош газлар таркибида учрайди. Тошкўмирни қуруқ ҳайдаганда ажраладиган газ таркибида ҳам этан бўлади.

Лабораторияда этан этил иодиднинг спиртдаги эритмасини қайтариш йўли билан олинади:

$$C_2H_5I + 2H \rightarrow C_2H_6 + HI$$

Сирка кислотанинг натрийли тузини электролиз қилиб ҳам этан олинади:

$$2CH_3COONa \rightarrow CH_3—CH_3 + 2Na + 2CO_2$$

Этан олиш учун юқорида кўрсатилган углеводородларнинг умумий олиниш усулларидан бири қўлланилади.

Саноатда этан этиленни никель катализатор иштирокида гидрогенлаш усули билан олинади:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Этилен эса, ўз навбатида, этил спиртдан сувни чиқариб ташлаш йўли билан ҳосил қилинади.

Этан рангсиз, ҳидсиз газ бўлиб, кам ёруғлик бериб ёнади. Сувда ёмон, спиртда эса яхшироқ эрийди. 1 ҳажм абсолют спиртда 1,5 ҳажм этан эрийди. Этанни 4° да 46 *атм* босимда суюқликка айлантириш мумкин. Ер қатламидан кўпроқ этан чиққан жойларда у ёқилғи сифатида ишлатилади. Этан оз миқдорда совиткич машиналарда ҳам ишлатилади.

Кўпгина химиявий моддалар синтез қилишда этандан хом ашё сифатида фойдаланилмоқда. Масалан, табиий газ таркибидаги этандан этилен, этилендан полиэтилен олиш бунга яққол мисол бўла олади.

Пропан — C_3H_8. Пропан кўпгина табиий газ таркибида учрайди. Нефть крекинг қилинганда ҳам пропан ҳосил бўлади. Пропан лабораторияда пропил иодидни қайтариб олинади. Бунда рух ва мис катализатор бўлади:

$$C_3H_7I + 2H \rightarrow C_3H_8 + HI$$

Пропан этанга қараганда кўпроқ аланга бериб ёнади. Пропаннинг бутан билан аралашмаси ёқилғи сифатида ишлатилади.

Пропан саноатда кенг кўламда амалга ошириладиган химиявий синтезлар учун хом ашё ҳисобланади. Пропанни пиролиз процессига учратиш, оксидлаш, хлорлаш, нитрогенлаш ва бошқалар катта аҳамиятга эга. Масалан, нитропарафинлардан аминлар олиш, пропанни дегидрогенлаб пропилен, ундан эса аллил хлорид, глицерин, изопропил спирт ва ҳоказолар олиш шулар жумласидандир.

Пропиленни полимерланиш реакциясига учратиб, полипропилен олиш саноатда катта аҳамиятга эга.

Бутан — C_4H_{10}. Бутан икки хил изомерга эга бўлиб, иккала бутан ҳам пропан учрайдиган жойларда бўлади.

Бутанни ҳам юқорида кўрсатилган тўйинган углеводородларнинг умумий олиниш усулларидан бири бўйича синтез қилиш мумкин. Этил иодидга натрий таъсир эттириб — Вюрц реакциясига мувофиқ ҳам бутан олиш мумкин:

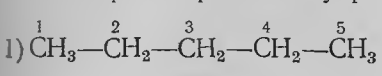
$$CH_3CH_2I + 2Na + ICH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaI$$

Изобутан эса изобутил иодидининг қайтарилиши натижасида олинади:

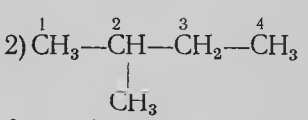
$$(CH_3)_2CHCH_2I + H_2 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_3 + HI$$

Бутанлар ҳам кўпгина химиявий моддалар синтез қилишда хом ашё ролини ўйнайди. Изобутан бошқа моддаларни алкиллашда ишлатилади. Бутаннинг кўпгина миқдори дегидрогенлаб бутадиен олиш учун ишлатилади. Булар билан кейинги бобларда танишамиз.

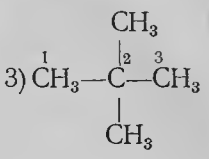
Пентан — C_5H_{12}. Пентан уч хил изомер шаклида бўлиб, улар, асосан, нефть таркибида учрайди:



(*н*-пентан)



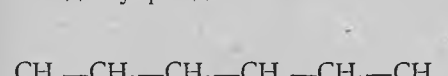
2-метилбутан, диметилэтилметан; изопентан



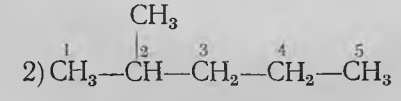
2,2-диметилпропан, тетраметилметан, неопентан*

Пентанлар синтез йўли билан ҳам, юқорида кўрсатилган усулларнинг бири билан ҳам олинади. Пентанлар ҳар хил химиявий синтезлар учун хом ашё бўлиб ҳисобланади, улар ёқилғи (бензин) таркибида ҳам учрайди.

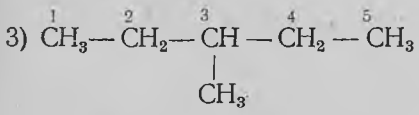
Гексанлар — C_6H_{14}. Гексаннинг бешта изомери бўлиб, улар нефть таркибида учрайди.



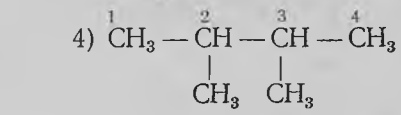
(*н*-гексан)



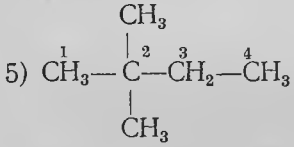
2-метилпентан, диметилпропилметан



3-метилпентан, метилдиэтилметан



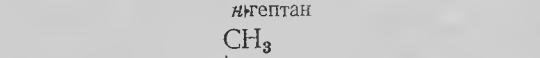
2, 3-диметилбутан, диметилизопропилметан



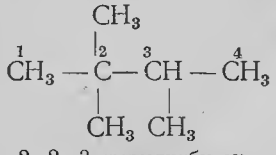
2,2-диметилбутан, триметилэтилметан ёки неогексан

Гексанлар турли химиявий синтезлар учун хом ашё бўлиб ҳам хизмат қилади.

Гептан — C_7H_{16}. Гептаннинг тўққизта изомери бўлиб, улар нефть ва баъзи ўсимликлар таркибида учрайди. Гептан изомерлари орасида *н*-гептан билан 2,2, 3-триметилбутан (неогептан)дан техникада кенг кўламда фойдаланилади:



н-гептан



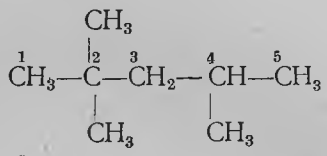
2, 2, 3-триметилбутан (неогептан) ёки триптан

* Молекуласида тўртламчи углерод атоми бор парафинлар *неопарафинлар* ҳам дейилади.

н-Гептан суюқлик, қайнаш температураси 98,5°, зичлиги $d_4^{20}=0{,}684$; нур синдириш кўрсаткичи $n_D^{20}=1{,}3838$ У синтез йўли билан ёки америка қарағай смоласини қайта ишлаш натижасида олинади. *н*-гептан нефтдан ёки синтиндан ҳам ажратиб олинади (кейинги бетларга қаранг).

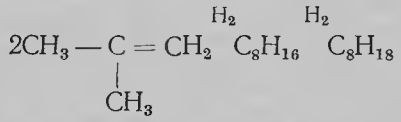
Триптан — суюқлик, қайнаш температураси 80,9°, солиштирма зичлиги $d_4^{20}=0{,}690$. Триптан саноатда кўп миқдорда олинади ва ёқилғи сифатида (мотор ёқилғиси) ишлатилади.

Октанлар — C_8H_{18}. Октаннинг 18 та изомери бўлиб, уларнинг ичида техникада кенг қўлланиладиган 2,2,4-триметилпентан, яъни изооктандир.

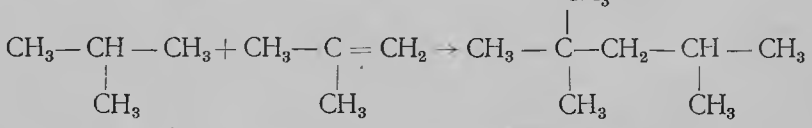


2, 2, 4-триметилпентан (изооктан)

2,2,4-триметилпентан (суюқлик, қайнаш температураси 99,3°, солиштирма зичлиги $d^{20}{}_4=0{,}692$, нур синдириш кўрсаткичи $n^{20}{}_D=1{,}3915$, У илгарилари изобутиленнинг димерини гидрогенлаб олинар эди:



Ҳозирги вақтда изооктан саноатда изобутанни кислотали катализаторлар (H_2SO_4, H_3PO_4, HF, $AlCl_3$) иштирокида изобутилен билан алкиллаш орқали олинади:*

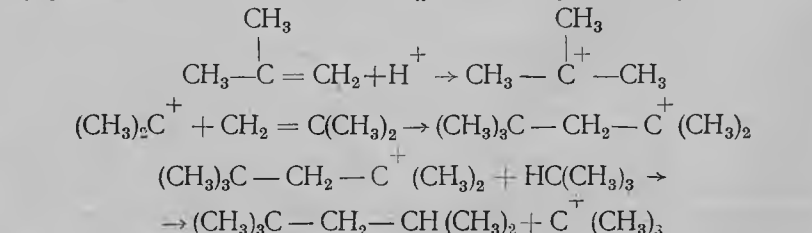


Изооктан мотор ёнилғисини характерловчи (бензин сифатини аниқловчи) стандарт сифатида ишлатилади.

Турли усуллар билан олинган бензин мотор ёнилғиси сифатида ишлатилганда («ичдан ёнар» двигателларда) двигателга ҳар хил қувват беради. Бунинг сабаби эса бензин таркибига кирган углеводородларнинг тўлиқ ёки чала ёнишидир. Бензин чала ёнганда ундан чиқадиган иссиқлик энергияси тўла ёнгандагига нисбатан кам бўлади. Натижада моторда детонация процесси рўй беради, двигателнинг қуввати эса камаяди.

---

* Бу реакция механизмини тахминан қуйидагича ифодалаш мумкин:



ва ҳоказо

Ички ёнув двигателларида бу ҳодисанинг юз бериши ёнилғи (бензин) таркибий қисмларининг миқдорий нисбатига ва химиявий тузилишига боғлиқ, чунки бензин таркибидаги турли хил тўйинган углеводородлар детонацияга турлича мойилдир.

Тажриба шуни кўрсатадики, нормал тузилишга эга бўлган углеводородлар детонацияга кўп учрайди, тармоқланган занжирли углеводородлар эса кам учрайди. Углеводородлар молекуласи қанчалик кўп тармоқланган бўлса, детонация шунча кам бўлиб, улар тўлиқ ёнади. Неопарафинлар (молекуласида тўртламчи углерод атоми бор углеводородлар) яхши ёнади. Шу сабабли изооктан (2,2,4 триметилпентан) техникада энг яхши ёнилғи сифатида қабул қилинган бўлиб, бензиннинг сифатини белгиловчи стандарт ҳисобланади. Бензиннинг сифати *октан сони* деб аталувчи сон билан ифодаланади.

Ёмон ёнилғи стандарти қилиб *н*-гептан қабул қилинган ва у ҳам баъзан *гептан сони* деб аталувчи сон билан ифодаланади. Ушбу сонлар шартли тушунча бўлиб, изооктаннинг октан сони — 100, *н*-гептаннинг октан сони эса — 0 деб қабул қилинган.

Номаълум бензиннинг сифатини аниқлаш учун уни моторда ёқиб, изооктан ва *н*-гептан аралашмасининг ёниши билан таққосланади ва унинг октан сони топилади. Масалан, 80 процент изооктан ва 20 процент *н*-гептан аралашмаси синалаётган бензин каби ёнса, шу бензиннинг октан сони 80 га, гептан сони эса 20 га тенг бўлади.

Ҳозирги вақтда энг яхши бензин авиация бензини бўлиб, унинг октан сони 90 дан кам бўлмаслиги шарт. Мотор ёнилғиларининг октан сонини ошириш учун, уларга одатда, изооктан ва бошқа тармоқланган занжирли бирикмалар, кўпинча, тетраэтилқўрғошиннинг этил бромид билан аралашмаси қўшилади.

Углеводородлар орасида октан сони 100 га тенг бўлгани фақат 2,2,4-триметилпентан (изооктан) эмас, балки 2,2,3-триметилбутан (триптан) ҳамдир. Шу сабабли, триптандан ҳам техникада кенг кўламда фойдаланилмоқда.

Техникада *цетан сони* деган тушунча ҳам қўлланилади. Бу сон дизель ёнилғиларининг сифатини белгилаш учун киритилган бўлиб, октан сонини кўрсатувчи ёнилғиларнинг бутунлай аксариятидир, чунки дизель ёнилғилари ҳаво билан аралашганда яхши ёнади. Шу сабабли дизель ёнилғилари учун эталон сифатида нормал цетан ($C_{16}H_{34}$) қабул қилинган. Дизель ёнилғилари алангаси цетан ва метилнафталин аралашмасининг алангаси билан таққосланади ва цетан сони орқали ифодаланади . Цетан оддий шароитда қаттиқ модда бўлиб, +18,2° да суюқланади, 286,8° да қайнайди, қайнаш температурасидаги солиштирма зичлиги 0,7734.

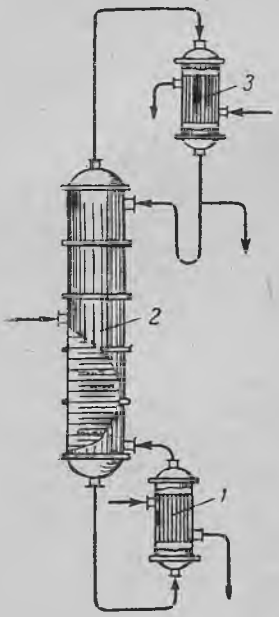
Нефтни қайта ишлаш

Саноатда нефть жуда катта аҳамиятга эга, чунки ундан халқ хўжалиги эҳтиёжларини қондирувчи турли хил маҳсулотлар олинади. Масалан, нефть ракеталар учун, дизель ҳамда ички ёнув двигателлари учун ёнилғи олишда энг бой манба ҳисобланади. Нефтдан фақатгина машиналар учунгина эмас, балки уй-рўзғорда, корхоналарда ҳам ёқиш учун ишлатиладиган маҳсулотлар (табиий газ, қорамой—«мазут») чиқади. Сурков мойлари, парафин мойи, яъни вазелин ва бошқалар ҳам нефть маҳсулотидир.

Нефть таркибидаги маҳсулотларни ажратиб олиш учун у турли усуллар билан қайта ишланади. Бу усуллар орасида энг муҳими нефт-

ни фракцион ҳайдашдир; бунда нефть таркибидаги маҳсулотлар қайнаш температурасига қараб бирин-кетин ажралиб чиқади. Нефть ҳайдалганда аввало унинг энг енгил қисми — газсимон углеводородлар ажралиб чиқади. Нефть ҳайдалганда, асосан, уч хил фракцияга ажратилади:

I 150° гача — газолин яъни бензинлар.
II 150° дан 300° гача — керосин.
III 300° дан юқори — нефть қолдиғи, яъни қорамой (мазут).



3- расм. Ректификатлаш установкаси.

Ажратиб олинган учала фракциянинг ҳар бири қайтадан ҳайдалади ва турли хил маҳсулотлар олинади. Нефть ректификатлаш установкасида ҳайдалади (3- расм).

Ректификатлаш установкаси, асосан, уч хил аппаратдан ташкил топган бўлиб, биринчи аппарат куб (1) дейилади. Ҳайдалаётган модда аралашмаси кубда буғланиб иккинчи аппаратга, яъни ректификацион колоннага (2) ўтади. Аралашма ректификацион колоннада фракцияларга ажралади ва алоҳида фракциялар совитиш аппаратида (3) конденсатланади (суюқликка айланади).

I газолин, яъни бензинлар фракцияси. Бу фракция молекуласида углерод атомларининг сони 5 дан 9 гача бўладиган енгил углеводородлардан иборат бўлиб, улардан қуйидаги маҳсулотлар олинади.

1. Енгил бензин — газолин ёки петролей эфири. Қайнаш температураси 40—70°, солиштирма оғирлиги 0,64—0,66 *г/см*³. Петролей эфири асосан, эритувчи сифатида ишлатилади.

2. Ўртача бензин (ҳақиқий бензин). Қайнаш температураси 70—120°; зичлиги 0,70 *г/см*³. Бензин фракцияси техниканинг қайси соҳасида ишлатилишига кўра авиацион, автомобиль бензини ва ҳоказоларга бўлинади. Техникада ўрта бензин фракцияси, асосан, ички ёнувчи двигателларида ёнилғи сифатида ишлатилади.

3. Оғир бензин ёки бошқача айтганда лигроин. Қайнаш температураси 120—140°; солиштирма оғирлиги 0,73—0,77 *г/см*³. Бу фракция дизель двигателлари учун ёнилғи сифатида ишлатилади.

II керосин фракцияси. Бу фракцияни ташкил қилган углеводородлар молекуласида углерод атомларининг сони 9 дан 16 гача бўлади, Керосин фракцияси махсус усуллар билан тозалангач, трактор двигателларида ва уй-рўзғорда ёнилғи сифатида ишлатилади.

III қорамой (мазут) фракцияси. Бу фракциядаги углеводородлар молекуласида углерод атомларининг сони 16 ва ундан ортиқ бўлади. Қорамой қайта ишланганда, масалан, ҳайдалганда у парчаланиб кетиши мумкин. Шу сабабли мазут сув буғи воситасида ёки вакуумда ҳайдалади. Мазутдан соляр мойлар, турли сурков мойлари, вазелин, парафин ва бошқалар олинади. Соляр мой ва сурков мойлари техникада кенг кўламда ишлатилади; соляр мойлардан двигателлар учун ёнилғи сифатида, сурков мойлари эса машина механизмларини мойлаш учун фойдаланилади. Вазелин—медицинада, парафин эса химия саноатида кенг қўлланилади.

Қорамойнинг турли фракциялари ҳайдалиб бўлгач, қолган қолдиқ *гудрон* деб аталади. Гудрондан сунъий асфальт тайёрланади. Саноатимизнинг тобора ўсиб бораётган талабини нефтдан тўғридан-тўғри ҳайдаш усули билан ажратиб олинадиган бензин миқдори қондира олмай қолди. Чунки нефть ҳайдалганда ундан 5—20 процент миқдоригина бензин олинади, холос. Шу сабабли нефть технологиясини ўзгартиришга, яъни бензин фракциясини бошқа фракциялар ҳисобига, асосан, юқори температурадаги фракция ҳисобига оширишга тўғри келди.

Нефтдан олинадиган бензиннинг миқдори крекинг процесси ёрдамида оширилади. (Крекинг сўзи инглизча сўз бўлиб — парчаланиш демакдир). Бу процесс натижасида нефть таркибига кирувчи юқори молекуляр углеводородлар парчаланиб, қуйи молекуляр углеводородлар ҳосил бўлади. Крекинг процессида нефтдаги углеводородлар парчаланиши билан бир қаторда дегидрогенлаш, циклланиш, изомерланиш, полимерланиш каби процесслар ҳам рўй беради.

Нефть, асосан икки хил усул, яъни термик ва каталитик усулда крекингланади.

Термик крекинг 450—550° температурада ва 20—70 *атм* босим остида олиб борилади. Натижада юқори молекуляр углеводородлар парчаланиб, қуйи молекуляр тўйинган ва тўйинмаган углеводородларни ҳосил қилади. Булар эса, ўз навбатида, бензин (C_5—C_9) фракциясини беради. Крекинг процессида бензин фракциясидан ташқари, тўйинмаган углеводородлардан ташкил топган *крекинг гази* ҳам ажралади. Крекинг гази (масалан, изопропилен) химия саноати учун хом ашё бўлиб хизмат қилади. Бу газдан синтез йўли билан юқори сифатли мотор ёнилғиси олинади.

Одатда нефтнинг ҳам оғир, ҳам енгил фракциялари термик крекингга учратилади. Крекинг процессида нефтдан чиқадиган бензиннинг миқдори нефтни тўғридан-тўғри ҳайдаб олинадиган бензинникига нисбатан қарийб икки баравар ортиқ бўлади. Нефть паст босимда (3—5 *атм*) ва 550—600° температурада буғ фазасида ҳам крекингланади. Бундай усул «буғ фазали» крекинг дейилади.

Каталитик крекинг 450° температурада ва атмосфера босими остида катализатор иштирокида олиб борилади. Катализатор сифатида алюминий хлорид, турли хил активланган алюмосиликатлар ишлатилади. Каталитик крекинг термик крекингга нисбатан яхши усул ҳисобланади, чунки бу усул билан олинадиган бензинда юқори октан сонига эга бўлган бензин миқдори кўп бўлади.

Нефтнинг оғир фракцияси (қорамой ва бошқалар) ҳамда енгил фракцияси (керосин ва ҳоказолар) 700° атрофида крекинг процессига учратилса, одатда, бу процесс пиролиз дейилади.

Нефтдан ажратиб олинган бензиннинг октан сони кам бўлса, бундай бензин мотор ёнилғиси учун сифатсиз бўлиб қолади. Бензиннинг (асосан, тўғридан-тўғри нефтни ҳайдаб олинган бензиннинг) октан сонини ошириш учун *реформинг усули* қўлланилади. Октан сони паст бўлган бензинни платина ёки оксид катализатор иштирокида низдириб октан сони юқори бўлган бензинга айлантириш реформинг усули дейилади. Реформинг туфайли бензин таркибидаги нормал углеводородлар изомер ҳолига ўтади; циклогексанлар дегидрогенланиб ароматик углеводородларга, циклопентанлар эса циклогексанга айланиб, сўнгра дегидрогенланади. Бензин таркибидаги олтингугурт* ҳам реформинг натижасида йўқолади, яъни бензин тозаланади. Ҳозирги вақтда

* Олтингугурт бошқа усуллар билан ҳам бензин таркибидан чиқариб юборилади.

бензинни тозалаш ҳамда октан сонини ошириш учун *гидроформинг* ва *платформинг* усулларидан кенг кўламда фойдаланилади.

Гидроформинг оксид катализаторлар билан водород атмосферасида олиб борилади. Платформинг эса платина катализатори иштирокида алюмосиликатлар билан ўтказилади.

Шу усуллар билан юқори октанли бензин, юқори цетанли дизель ёнилғилари ишлаб чиқарилади. Нефть конларининг озлиги ва нефть етишмаслиги сабабли баъзи мамлакатларда (Германияда) бензинни кўмирдан олиш усули ишлаб чиқилди.

Кўмирдан бензин олиш усули турлича бўлиб, улардан бири кўмирнинг ёғдаги суспензиясидан темир катализатори иштирокида 400° температура ва 200—300 *атм* босим остида водород ўтказишдир. Натижада кўмир гидрогенланади ва углеводород ҳосил бўлади (синтетик нефть). Синтетик бензин олишнинг бошқа бир усули 1902 йилда Сабатье кашф этган реакцияга асосланади.

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

Бу реакцияни 1926 йилда Ф. Фишер ва Тропшлар синчиклаб ўргандилар ва суюқ ёқилғи синтез қилиш усулини ишлаб чиқдилар. Улар, углерод (II)-оксид билан водород аралашмаси 200—300° температурада ва атмосфера босимида катализатор (никель, кобальт ёки темир) устидан ўтказилганда аввало тўйинмаган*, сўнгра тўйинган углеводородлар ҳосил бўлишини аниқладилар.

$$n\,CO + 2_nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O(Ni \text{ ва } Co)$$

$$2nCO + n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,CO_2(Fe)$$

$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

Реакция натижасида турли молекуляр оғирликка эга бўлган углеводородлар аралашмаси, яъни синтетик бензин ёки бошқача айтганда *синтин* ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган синтетик бензин таркибидаги углеводородларнинг кўпчилиги нормал тузилишга эга. Шу сабабли синтетик бензиннинг октан сони паст бўлади.

Ҳозирги вақтда синтин ёнилғи сифатида ишлатиш учун эмас, балки юқори молекуляр парафинларни олиш учун синтез қилинади. Синтиндан ажратиб олинган баъзи углеводородларнинг (парафинларнинг) суюқланиш температураси ҳатто церазинникидан ҳам юқори бўлади. Юқори температурада суюқланувчи углеводородлар электротехникада кенг кўламда ишлатилади.

2- БОБ

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводород молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомларининг галоген атомлари билан ўрин алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари дейилади.

---

* Углерод (II)-оксид билан водород аралашмаси палладий ҳамда никель катализатор устидан босим остида ўтказилганда этилен ва бошқа тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлишини 1909 йилда Г. А. Орлов топган эди.

Галогенли ҳосилаларнинг сони углеводород изомерларининг сони ортиши билан кўпайиб боради. Масалан, метандан ҳар бир галоген учун тўрттадан ҳосила олиш мумкин; этандан эса тўққизтадан ҳосила олиш мумкин. Назарий ҳисобларга кўра фақатгина хлорли ҳосилалардан пропан учун —29 та, *н*-гексан учун 669 та, *н*-гептан учун 1998 та олиш мумкин. Аммо буларнинг ҳаммаси ҳам амалда ишлатилавермайди. Шу сабабли уларнинг айримларигина синтез қилинган.

Тўйинган углеводородлардаги битта, иккита ёки учта ва ҳоказо водород атомларининг галоген атомларига алмашинишига қараб галогенли ҳосилалар моногалогенли («монос» грекча сўз бўлиб, бир демакдир), дигалогенли («ди» грекча икки) ва полигалогенли («поли» — кўп) бўлиши мумкин.

Моногалогенли ҳосилалар $C_nH_{2n+1}X$

Тўйинган углеводородларнинг энг биринчи вакили — метан молекуласидаги битта атом водородни бир атом галогенга, яъни хлор, бром ёки иодга алмаштирилганда қуйидаги моногалогенли бирикмалар ҳосил бўлади:

$$CH_3Cl;\quad CH_3Br;\quad CH_3I$$

Этан молекуласидаги бир атом водород галоген билан алмаштирилса моногалогенли бирикма $CH_3—CH_2—Cl$ ҳосил бўлади. Метан билан этандаги водород атомларининг қиймати тенг бўлганлиги сабабли уларнинг ҳар бир водород атомини бир атом галоген билан алмаштирилганда ҳам бир хил турдаги бирикмалар олинади.

Пропан молекуласидаги метил ёки метилен радикалининг бир водород атоми галогенга алмаштирилса ўзаро бир-бирига ўхшамаган бирикмалар, яъни изомерлар ҳосил бўлади:

$$CH_3—CH_2—CH_2Cl;\qquad CH_3—CHCl—CH_3$$

Ваҳоланки, пропаннинг изомери йўқ. Маълумки, бутаннинг иккита изомери бор (25- бетга қаранг). Бутаннинг иккита изомеридан тўртта моногалогенли ҳосила олинади, яъни:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl;\qquad CH_3—CH_2—CHCl—CH_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_2Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_3\qquad CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CCl}}—CH_3$$

Демак, бу мисоллардан кўринишича, углеводородларнинг изомерларига қараганда улардан олинадиган моногалогенли ҳосилаларнинг изомерлари кўп экан. Тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилалари умумий формула билан қуйидагича ифодаланади:

$$C_nH_{3n+1}$$

бу формулада: X — галогенлар (Cl, Br, I ва F)

Моногалогенли ҳосилалар галогенли алкиллар деб ҳам аталади, чунки C_nH_{2n+1} алкил радикалидир.

Номенклатураси. Рационал номенклатурага мувофиқ моногалогенли ҳосилалар қайси тўйинган углеводородга тааллуқли бўлса, ҳосила номи шу углеводороднинг бир атом водородини чиқариб юборилгандаги радикал номига галогеннинг номини қўшиб ёки радикалга

хлорид, бромид, иодид ва фторид сўзларини қўшиб ҳосил қилинади. Масалан:

CH_3Cl C_2H_5Br $CH_3—CH_2—CH_2I$

метилхлорид этилбромид пропилиодид

Тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосиласи молекуласида галоген атоми билан бириккан углерод (метандан ташқари) бир, икки ва учта углеводород радикали билан боғланган бўлиши мумкин. Бошқача айтганда, моногалогенли ҳосилаларда галоген бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомлари билан боғланиши мумкин. Шунинг учун ҳам улар рационал номенклатура бўйича аталганда бирламчи, иккиламчи, учламчи галогенли алкиллар деб айтилади. Масалан:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl$ — бирламчи бутил хлорид

$CH_3—CH_2—CH(Cl)—CH_3$ — иккиламчи бутил хлорид

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2Cl$ — бирламчи изобутил хлорид

$CH_3—C(CH_3)(Cl)—CH_3$ — учламчи бутил хлорид

Галогенли ҳосилаларни женева номенклатурасига мувофиқ аташ учун аввало углерод атомлари номерлаб чиқилади. Агар галогенли ҳосила занжири тармоқланган бўлса, у ҳолда номерлаш узун занжирнинг тармоқланган учига яқин қисмидан бошланади. Занжир тармоқланмаган бўлса, у ҳолда номерлаш занжирнинг галоген бириккан учидан бошланади. Ҳосилани аташда галоген қайси углеродга бириккан бўлса шу номер, сўнгра галогеннинг номи ва узун занжирнинг номи айтилади. Тармоқланган углеводород занжирига галоген бирикканда аввало, узун занжирдаги тармоқланган углерод номери, сўнгра тармоқланган радикал номи, ниҳоят галоген бириккан углерод номери ва галогеннинг номи аталади. Масалан:

$^{4}CH_3—^{3}CH_2—^{2}CH_2—^{1}CH_2Cl$

1-хлорбутан — тармоқланмаган занжир

$^{4}CH_3—^{3}CH_2—^{2}CH(Cl)—^{1}CH_3$

2-хлорбутан — тармоқланмаган занжир

$^{1}CH_3—^{2}CH(CH_3)—^{3}CH(Cl)—^{4}CH_3$

2-метил-3-хлорбутан — тармоқланган занжир

$^{1}CH_3—^{2}C(CH_3)(Cl)—^{3}CH_3$

2-метил-2-хлорпропан — тармоқланган занжир

Олиниш усуллари. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари турлича усуллар билан олинади.

1. Тўйинган углеводородларга галогенларни бевосита таъсир эттириб олиш *(металепсия реакцияси)*.

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

Реакция натижасида углеводороднинг бошқа водород атомлари ҳам галогенга алмашиниб полигалогенли бирикма бериши мумкин (...-бетга қаранг).

Галогенларнинг бу реакцияга киришиш қобилиятини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$F > Cl > Br > I$$

Йоднинг реакцияга жуда суст киришишига сабаб қайтар реакциянинг ҳосил бўлишидир:

$$CH_4 + I_2 \rightleftarrows CH_3I + HI$$

Реакция охиригача (ўнгга) бориши учун турли оксидловчилар, масалан, HIO_3 қўшилади. У ҳолда реакция натижасида ҳосил бўлаётган водород кислота оксидловчи модда билан бирикади.

$$5HI + HIO_3 \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

Бу усул билан олинган галогенли ҳосилалар тоза ҳолда чиқмай, балки моно-, ди-, тригалогенли аралашмалар ҳолида олинади.

2. Спиртлардан олиниши. Галогенли ҳосилаларни спиртлардан олиш энг қулай усуллардан бири ҳисобланади ва анчагина кўп қўлланилади. Бу усул билан ҳосила олинганда спиртдаги гидроксил группа галоген билан алмаштирилади. Бунинг учун спиртга кўпинча, фосфорнинг галогенли бирикмалари, водород хлорид, тионил хлорид кабилар таъсир эттирилади:

$$3R-OH + PI_3 \rightarrow 3R-I + P(OH)_3 \quad \text{фосфит кислота}$$
$$3R-OH + PBr_3 \rightarrow 3R-Br + P(OH)_3$$
$$R-OH + PCl_5 \rightarrow R-Cl + HCl + POCl_3$$
$$3R-OH + POCl_3 \rightarrow 3R-Cl + PO(OH)_3 \quad \text{фосфат кислота}$$
$$3R-OH + POBr_3 \rightarrow 3R-Br + PO(OH)_3$$

Реакцияга фосфорнинг тайёр хлоридини олмай, балки элементар фосфор ва галогенлар реакция вақтида бириктирилса олинадиган галогенли ҳосилалар миқдори бир оз юқори бўлади.

Фосфор (III)-хлорид спиртлар билан уларнинг тузилишига қараб турлича киришади. Масалан, бирламчи спиртлар билан озгина галогенли ҳосила бериб, деярли фосфор-органик бирикма ҳосил қилади:

$$PCl_3 + 3R-OH \rightarrow P(OR)_3 + 3HCl$$

ёки

$$PCl_3 + 3R-OH \rightarrow HO-P(OR)_2 + R-Cl + 2HCl$$

Иккиламчи спиртлар фосфор (III)-хлорид билан фосфор-органик бирикма ҳамда галогенли ҳосила беради:

$$PCl_3 + 3R_2CH-OH \rightarrow \begin{matrix} R_2CHO \\ R_2CHO \end{matrix}\!\!>POH + R_2CH-Cl + 2HCl$$

Учламчи спиртлар фосфор (III)-хлорид билан фақатгина галогенли ҳосила беради:

$$PCl_3 + 3R_3C-OH \rightarrow 3R_3C-Cl + P(OH)_3$$

Спиртлар газ ҳолидаги водород хлорид билан реакцияга киришганда, галогенли ҳосила олинади:

$$R-OH + HCl \rightarrow R-Cl + H_2O$$

Реакцияда фақат галогенли ҳосила олиниши учун реакцияга киришаётган моддалар мутлақо қуруқ бўлиши керак.

Галогенид кислоталар учламчи спиртлар билан осон, иккиламчи спиртлар билан ўртача, бирламчи спиртлар билан эса реакцияга қийин киришади.

Спиртлар тионил хлорид таъсирида осонлик билан гидроксил группасини галогенга алмаштиради:

$$R — OH + SOCl_2 \rightarrow R — Cl + HCl + SO_2$$

Тўйинган углеводороднинг фторли ҳосиласини олиш учун спиртларга фторид кислота таъсир эттириш усулидан фойдаланилмайди. Уларни бошқа галогенли алкил бирикмалардаги галогенларни фтор билан алмаштириб олинади. Бунинг учун турли хил фторидлардан (Hg, Ag, CO, Sb ва бошқа металларнинг фторидларидан) фойдаланилди.

Масалан:

$$R — I + AgF \rightarrow R — F + AgI$$

$$2R — Br + HgF_2 \rightarrow 2R — F + HgBr_2$$

3. Тўйинмаган углеводородларга водород галогенидлар таъсир эттириб олиш. Бу усул билан моногалогенли ҳосилаларни олиш жуда ҳам қулайдир, чунки реакция натижасида фақат моногалогенли ҳосила пайдо бўлади, қўшимча моддалар (масалан, ди-, тригалогенли ва ҳоказо ҳосилалар) ҳосил бўлмайди.

$$CH_2 = CH_2 + HI \rightarrow \underset{\text{этил иодид}}{CH_3 — CH_2I}$$

Водород фторид (ҳатто концентрлангани ҳам) бу реакцияга киришмайди, реакция босим остида олиб борилганда озгина этил фторид ҳосил бўлади, аммо этилен тезда полимерланиб қолади (274- бетга қаранг).

Физикавий хоссалари. Моногалогенли ҳосилаларнинг (алкил галогенларнинг) физик хоссалари тўйинган углеводородга бириккан галогенларнинг табиатига, углеводороднинг таркибига ва тузилишига боғлиқдир. Айрим алкил моногалогенидларнинг физик хоссалари 3- жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, галогеннинг атом оғирлиги ортиши билан ($F < Cl < Br < I$) галогенидларнинг қайнаш температураси ва солиштирма оғирлиги ортиб боради, яъни фторидларнинг қайнаш температураси ва солиштирма оғирлиги энг паст, иодидларники эса энг юқоридир. Молекуласидаги углерод атомлар сони ўзаро тенг бўлган моногалогенидлар орасида учламчи моногалогенидларнинг қайнаш температураси энг паст бўлади. Алкил радикалининг молекуляр оғирлиги ортиши билан галогенидларнинг солиштирма оғирлиги (баъзи юқори молекуляр фторидлардан ташқари) камаяди.

Оддий шароитда метил-, этил-, пропил-, изопропил фторидлар; метил-, этил-, хлоридлар; метилбромидлар газ бўлиб, қолганлари эса суюқликдир. Галогенидларнинг юқори молекуляр вакиллари — қаттиқ моддалар. Газсимон ва суюқ галогенли ҳосилалар соф ҳолда рангсиз бўлиб улар чиройли аланга бериб ёнади. Галогенидларнинг ўзига хос ҳиди бор, уларнинг кўпчилиги наркотик таъсир қилади.

Фторидлар ва хлоридлар сувдан енгил, бромидлар, айниқса иодидлар сувдан анча оғир. Улар сувда эримайди, аммо органик эритувчиларда (спирт, эфир, бензол ва ҳоказоларда) осон эрийди. Галогенидларнинг ўзи яхши эритувчи ҳисобланади.

Химиявий хоссалари. Моногалогенидлар органик бирикмалар орасида химиявий жиҳатдан актив бирикмалардан бўлиб, улар ёрдамида

Моногалогенид алкилларнинг баъзи физикавий хоссалари

Алкил радикаллар номи	Алкил радикаллар формуласи	Фторид		Хлорид		Бромид		Иодид	
		қайнаш температураси, °С	солиштирма оғирлиги, d_4^{20}	қайнаш температураси, °С	солиштирма оғирлиги, d_4^{20}	қайнаш температураси, °С	солиштирма оғирлиги, d_4^{20}	қайнаш температураси, °С	солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Метил	CH_3—	—78,4	0,882*	—23,7	0,992*	+3,5	1,732(0°C)	+42,5	2,279
Этил	$CH_3—CH_2$—	—37,1	0,818*	+12,4	0,924 (d_4^0)	+38,4	1,461	+72,3	1,936
Пропил	$CH_3—CH_2—CH_2$—	—2,5	0,782*	+46,6	0,892	+71,0	1,351	+102,5	1,749
Изопропил	$(CH_3)_2CH$—	—9,4	0,769*	+34,9	0,862	59,4	1,314	89,5	1,704
н-Бутил	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2$—	+32,5	0,776	78,5	0,887	101,6	1,276	130,4	1,615
Иккиламчи бутил	$CH_3—CH_2—CH—(CH_3)$—	+25,1	0,764	68,3	0,873	91,2	1,261	120,0	1,598
Изобутил	$(CH_3)_2CH—CH_2$—	+25,1	0,756*	68,9	0,877	91,4	1,265	121,0	1,604
Учламчи бутил	$(CH_3)_3C$—	12,1	0,753*	50,8	0,841	73,3	1,221	—	—
н-Амил	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2$—	62,8	0,791	108,4	0,878	127,9	1,218	154,2	1,510
Изоамил	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2$—	—	—	99,0	0,893(0°C)	120,7	1,203	147	1,511
2-Метил бутил	$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_2$—	—	—	99,9	0,879	120,3	1,222	148	1,516
н-Гексил	$CH_3—(CH_2)_4—CH_2$—	93,4	0,800	132,9	0,876	153,2	1,176	177	1,439
н-Гептил	$CH_3—(CH_2)_5—CH_2$—	119,7	0,802	159,5	0,873	180,0	1,138	204,0	1,377
н-Октил	$CH_3—(CH_2)_6—CH_2$—	142,8	0,803	183	0,872 (25C°)	201,5	1,110	225,6	1,326

*Қайнаш температурасида

лабораторияларда, техникада қатор синтезлар ўтказиш мумкин. Галогенидларда химиявий реакциялар, асосан, галоген атомининг бошқа радикаллар билан ўрин алмашиниши ҳисобига боради (нуклеофиль алмашиниш). Шунинг учун ҳам турли хил органик бирикмаларга алкил радикаллар галогенидлар ёрдамида киритилади, яъни улар алкилловчи реагент бўлиб хизмат қилади.

Алкил галогенидларнинг галоген атомини алмашиниш тезлиги алкил радикалининг тузилишига қараб турлича бўлади. Масалан, буни қуйидаги галогенид алкилларнинг гидролизланиш тезлигида кўришимиз мумкин.

Алкил бромидлар	Гидролизланиш тезлиги
CH_3-Br	2140
CH_3-CH_2-Br	171
$(CH_3)_2CH-Br$	5
$(CH_3)_3C-Br$	1010

Галогенларнинг алмашиниши, асосан, реакциянинг механизмига боғлиқ бўлиб, реакция мономолекуляр бўлганда учламчи, бимолекуляр бўлганда эса бирламчи галогеналкиллар гидролизга учрайди (реакциянинг моно- ва бимолекуляр механизми ҳақида «Физик химия» курсига қаранг).

Қуйида моногалогенид алкилларнинг айрим реакциялари билан танишиб чиқамиз:

1. Қ а й т а р и л и ш и. Алкил галогенидлар қайтарилиб тўйинган углеводородларга айланади (...-бетга қаранг).

$$C_nH_{2n+1}I + HI \rightarrow C_nH_{2n+2} + I_2$$
$$C_nH_{2n+1}I + 2H \rightarrow C_nH_{2n+2} + HI$$

2. Г и д р о л и з л а н и ш и. Галогенидлар гидролизланганда галоген атоми гидроксил группаси билан алмашиниб, тўйинган углеводородларнинг спиртларини ҳосил қилади:

$$R-Cl + HOH \rightleftarrows R-OH + HCl$$

Бу реакция қайтар бўлганлиги сабабли, гидролиз ишқорлар таъсирида олиб борилади:

$$R-Cl + NaOH \rightarrow R-OH + NaCl$$
$$R-Cl + AgOH \rightarrow R-OH + AgCl$$

3. А м м о н о л и з. Галогенидларга аммиак таъсир эттирилса, тўйинган углеводородларнинг аминлари ҳосил бўлади:

$$R-Cl + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + HCl$$

4. К у м у ш н и т р и т т а ъ с и р и. Кумуш нитрит тузи галогенидлар билан қўшиб қиздирилганда нитробирикма ҳосил бўлади:

$$R-I + AgNO_2 \rightarrow R-NO_2 + AgI$$

5. Алкил галогенидларга турли хил галогенли туз эритмалари таъсир эттирилганда, алкил галогени туз галогенига алмашинади:

$$R-Cl + Na-I \rightarrow R-I + NaCl$$
$$R-I + AgCl \rightarrow R-Cl + AgI$$

6. Ц и а н и д л а р т а ъ с и р и. Алкил галогенидлар металл цианидлар таъсирида цианид алкиллар (нитриллар ёки изонитриллар) ҳосил қилади:

$$R-Cl + K-CN \rightarrow R-CN + KCl$$

7. Натрийнинг таъсири. Алкил галогенидларга натрий таъсир эттирилганда тўйинган углеводород ҳосил бўлади (Вюрц реакцияси, 33-бетга қаранг).

$$R-I+2Na+I-R'\rightarrow R-R'+2NaI$$

8. Магнийнинг таъсири. Галогенид алкилларнинг абсолют эфирдаги эритмасига магний таъсир эттирилса (баъзан катализатор сифатида иод кристали қўшилади) магний-органик бирикма ҳосил бўлади (32-бетга қаранг).

$$R-I+Mg\rightarrow R-Mg-I$$

Магний-органик бирикманинг эфирдаги эритмаси *Гриньяр реактиви* дейилади. Бу реакция ёрдамида турли хил органик бирикмаларни синтез қилиб олиш мумкин.

Масалан:

$$R-Mg-I+CO_2\rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-Mg-I$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-MgI+HCl\rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH+MgICl$$

$$R-Mg-I+CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3\rightarrow R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-O-MgI$$

$$R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-O-MgI+HCl\rightarrow R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH+MgICl$$

$$R-MgI+Cl-Me\rightarrow R-Me+MgICl$$

9. Алкоголятлар таъсири. Алкил галогенидларга алкоголятлар таъсир эттириб оддий эфир олиш мумкин (127-бетга қаранг).

$$R-Br+Na-O-R'\rightarrow R-O-R'+NaBr$$

10. Органик кислота тузларининг таъсири. Галогенли ҳосилаларга органик кислоталарнинг кумуш ва бошқа металлар билан ҳосил қилган тузлари таъсир эттирилганда мураккаб эфирлар олинади:

$$R-Cl+AgO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'\rightarrow R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'+AgCl$$

11. Концентрланган ўювчи ишқорлар таъсири. Галогенли ҳосилаларга ўювчи ишқорлар таъсир эттирилганда алкил галогенид молекуласидан (метил галогенид бундан мустасно) металл галогенидлар (тузлар) ажралиб чиқади ва тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади (272-бетга қаранг):

$$R-CH_2-CH_2-I+NaOH\rightarrow R-CH=CH_2+NaI+H_2O$$

Галогенид алкиллар орасида химиявий реакцияларга энг осон киришадиган иодли, қийин киришадигани эса хлорли ҳосилалардир.

Айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти

Тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан метил ва этил галогенидлар техникада кенг кўламда ишлатилади; улар бошқа органик моддалар синтез қилишда оралиқ маҳсулот сифатида ҳам аҳамиятга эга.

Метил хлорид CH_3Cl рангсиз газ бўлиб, ўзига хос ҳиди бор. Сувда эримайди, аммо органик эритувчиларда (метил, этил спиртларда) осон эрийди. Саноатда метил хлорид метанни катализатор металл хлорид иштирокида хлорлаш ҳамда метил спиртни хлорид кислота билан этерификациялаш натижасида олинади.

Метил хлорид қанд лавлаги турпини 300° да қуруқ ҳайдалганда ажралиб чиқадиган триметиламинни хлорид кислота билан парчалаб ҳам олинади:

$$(CH_3)_3N + 4HCl \rightarrow 3CH_3Cl + NH_4Cl$$

Метил хлориддан лабораторияда бошқа бирикмаларга метил радикалини киритишда фойдаланилади. Бўёқчилик саноатида, кремний органик бирикмалар, баъзан медицинада оғриқ қолдирувчи модда сифатида ҳам ишлатилади.

Метил иодид CH_3I ва этил иодид C_2H_5I метил ҳамда этил спиртларга иод билан фосфор биргаликда таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Улар оғир суюқлик бўлиб, ўзига хос ҳиди бор. Метил ҳамда этил иодид молекулаларидаги иоднинг реакцияга киришиш хусусияти кучли бўлганлиги сабабли улар турли хил органик синтезларда бошқа бирикмаларга метил ҳамда этил радикалларини киритиш учун ишлатилади.

Этил хлорид C_2H_5Cl рангсиз газ бўлиб, совитилганда суюқликка айланади. Сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди. У хушбўй моддадир.

Саноатда этил хлорид 150—200° температурада сувсиз темир хлорид ёки сувсиз алюминий хлорид иштирокида этиленга водород хлорид газини таъсир эттириш йўли билан олинади:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 — CH_2 — Cl$$

Бу реакция гидрохлорлаш реакцияси дейилади. Этанни хлорлаб ҳам этил хлорид олиш мумкин. Этил хлориднинг энг кўп ишлатиладиган соҳаси тетраэтилқўрғошин тайёрлашдир. Тетраэтилқўрғошин бензиннинг октан сонини ошириш учун ишлатилади. У қуйидагича олинади:

$$4C_2H_5Cl + 4Na + Pb \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl$$

Этилцеллюлоза тайёрлашда ҳам этил хлорид ишлатилади, масалан:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_x + x\,C_2H_5Cl \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2OC_2H_5]_x + x\,NaCl$$

Этил хлорид медицинада операция қилинадиган жойнинг этини ўлдириш учун ҳам ишлатилади.

Этил бромид C_2H_5Br оддий шароитда этил сульфат кислотага натрий ёки калий бромид таъсир эттириб олинади:

$$CH_3 — CH_2 — O — SO_2OH + KBr \rightarrow CH_3 — CH_2 — Br + K — O — SO_2OH$$

Этил бромид лабораторияларда бошқа бирикмаларга этил радикали киритиш учун ишлатилади. Техникада бензин сифатини, яъни бензиннинг октан сонини оширувчи этил суюқлиги тайёрлашда асосий компонент бўлиб хизмат қилади. Этил суюқлиги — тетраэтил — қўрғошин

билан этил бромид аралашмасидир. Этил бромид тиш оғриғини тўхтатиш учун қилинадиган операцияларда милкни вақтинча ўлдириш учун ишлатилади.

Дигалогенли ҳосилалар $C_nH_{2n}X_2$

Тўйинган углеводородларнинг молекуласидаги икки атом водород галогенларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар дигалогенли ҳосилалар дейилади.

Дигалогенли ҳосилаларнинг энг биринчи вакили метандан олинган бўлиб, қуйидаги бирикмалардан иборат: CH_2Cl_2; CH_2Br_2; $CH_2]_2$. Бу моддаларни икки валентли метилен радикалининг $CH_2<$ галогенли бирикмаси деб қараш мумкин. Тўйинган углеводород гомологик қаторининг иккинчи вакили — этандан бошлаб, уларнинг дигалогенли ҳосилаларида изомерия бошланади. Этаннинг дигалогенли бирикмалари иккита изомер беради, яъни $CH_2Cl—CH_2Cl$ ва $CH_3—CHCl_2$. Пропаннинг дигалогенли ҳосилаларини тўртта изомери бор:

$CH_3—CHCl—CH_2Cl$; $CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$

$CH_3—CH_2—CHCl_2$; $CH_3—CCl_2—CH_3$.

Номенклатураси. Дигалогенли тўйинган углеводородларнинг номи рационал номенклатурага мувофиқ, улар қайси тўйинган углеводород молекуласидан келиб чиққан бўлса, шу углеводороднинг бир атом водороди чиқариб юборилгандаги радикал номига (масалан, метил, этил, пропил ва ҳоказо) *-ен* қўшимчасини, сўнгра унга бириккан галогенидларнинг номини қўшиб ҳосил қилинади. М а с а л а н:

CH_2Cl_2	метилен хлорид
CH_2Br_2	метилен бромид
CH_2I_2	метилен йодид
$CH_2Cl—CH_2Cl$	этилен хлорид
$CH_3—CHCl—CH_2Cl$	пропилен хлорид

Дигалогенли бирикмаларни ҳосил қилган углеводороднинг занжири узун (бир неча метилен группаларидан ташкил топган) бўлса ҳамда галоген атомлари углеводород занжирининг иккала учига бириккан бўлса, у ҳолда занжирдаги метилен группаларнинг сони грекча ёки латинча сўзлар билан ифодаланиб галогенидларнинг номи қўшиб айтилади, м а с а л а н:

$CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$ триметилен хлорид

$CH_2Br—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$ пентаметилен бромид

$CH_2I—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2I$ гептаметилен иодид.

Тўйинган углеводород занжирининг икки учидаги углероднинг фақатгина биттасидан икки водород атоми иккита галоген атоми билан алмашинганда (метан бу қоидадан мустасно) ҳосила номида-*иден* қўшимчасини қўшиб айтилади, м а с а л а н:

$CH_3—CHCl_2$ этилиден хлорид

$CH_3—CH_2—CHI_2$ пропилиден иодид

$CH_3—CH_2—CH_2—CHBr_2$ бутилиден бромид ва ҳоказо.

Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларини Женева номенклатурасига мувофиқ аташда моногалогенли бирикмаларни аташдаги каби қоидага риоя қилинади, м а с а л а н:

CH_2Cl_2 дихлорметан

$\overset{2}{C}H_2Cl—\overset{1}{C}H_2Cl$ 1,2-дихлорэтан

$\overset{2}{C}H_3—\overset{1}{C}HCl_2$ 1,1-дихлорэтан

$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}HCl_2$ 1,1-дихлорпропан

$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}HCl—\overset{1}{C}H_2Cl$ 1,2-дихлорпропан

$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}Cl_2—\overset{1}{C}H_3$ 2,2-дихлорпропан

$\overset{3}{C}H_2Cl—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}H_2Cl$ 1,3-дихлорпропан ва ҳоказо.

Олиниш усуллари. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари қуйидаги усуллар билан олинади.

1. Тўйинган углеводородларни ёки уларнинг моногалогенли ҳосилаларини галогенлаб олиш. Бу реакция ёруғлик таъсирида тез боради:

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + 2HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

2. Тўйинмаган углеводородларга галоген бириктириб олиш. Бу усул билан галоген бошқа-бошқа углерод атомларига бириккан ҳосила олинади:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl — CH_2Cl$$
$$CH_3 — CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3 — CHBr — CH_2Br$$

3. Кислородли органик бирикмаларга, яъни альдегид ва кетонларга фосфор (V) галогенидлар таъсир эттириб олиш. Бу усул билан углерод атомига бирданига икки атом галоген бириккан дигалогенли ҳосила олинади:

$$R — CHO + PCl_5 \rightarrow R — CHCl_2 + POCl_3$$
$$R — CO — R + PBr_5 \rightarrow R — CBr_2 — R + POBr_3$$

4. Тўйинмаган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларига водород галогенидлар таъсир эттириб олиш. Бу усул билан дигалогенли бирикма олинганда реакциянинг шароитига қараб, иккала галоген битта углерод атомига ёки бошқа-бошқа углерод атомларига бириккан бўлиши мумкин:

$$CH_2 = CHBr + HBr \rightarrow CH_3 — CHBr_2 \quad (I)$$

ёки

$$CH_2 = CHBr + HBr \rightarrow CH_2Br — CH_2Br \quad (II)$$

Реакция II тенглама билан борганда Марковников қоидасини татбиқ этиб бўлмайди, яъни галогениднинг водород атоми тўйинмаган углеводороднинг водороди кам углерод атомига бирикади (274-бетга қаранг).

5. Молекуласида учламчи боғ бор бирикмаларга, яъни ацетилен қатори углеводородларига водород галогенидлар таъсир эттириб олиш. Бу усулда бир углерод атомига бирданига икки атом галоген бириккан дигалогенли ҳосилалар олинади:

$$CH \equiv CH + 2HI \rightarrow CH_3CHI_2$$

6. Тўйинган углеводородларнинг полигалогенли ҳосилаларини тўла қайтармасдан (чала қайтариб) олиш:

$$CHI_3 + 2H \rightarrow CH_2I_2 + HI$$
$$R — CH_2 — CI_3 + 2H \rightarrow R — CH_2 — CHI_2 + HI$$

Физикавий хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларининг кўпчилиги мойсимон оғир суюқлик бўлиб, баъзилари қаттиқ жисмдир. Улар сувда эримайди, ҳиди моногалогенли ҳосилаларникига ўхшайди. Дигалогенли ҳосилаларнинг қайнаш температураси, солиштирма оғирлиги, моногалогенли ҳосилалар каби, уларнинг таркибига кирган галогеннинг атом оғирлигига боғлиқ. Масалан, метилен хлориднинг қайнаш температураси 41°, солиштирма оғирлиги 1,336; метилен бромиднинг эса қайнаш температураси 98,2°, солиштирма оғирлиги 2,46. Баъзи тўйинган углеводородлар галогенли ҳосилаларининг физик хоссалари 4-жадвалда кўрсатилган.

Химиявий хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари икки хил бўлади. Биринчиси *вицинал* бирикмалар, яъни галоген атомлари молекуладаги бошқа-бошқа углерод атомларига бириккан ҳосилалар ва иккинчиси — *геминал* бирикмалар, яъни галоген атомлари молекуладаги фақатгина битта углерод атомига бириккан ҳосилалар.

Вицинал бирикмалар химиявий реакцияларга моногалогенли ҳосилалар сингари киришади. Уларнинг галоген атомлари бирин-кетин ёки бирданига алмашиниши мумкин, масалан:

$$CH_2Br-CH_2-CH_2Br + HOH \rightarrow CH_2Br-CH_2-CH_2OH + HBr$$
$$CH_2Br-CH_2-CH_2Br + 2HOH \rightarrow CH_2OH-CH_2-CH_2OH + 2HBr$$
$$CH_2Cl-CH_2Cl + AgNO_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2NO_2 + AgCl$$
$$CH_2Cl-CH_2Cl + 2AgNO_2 \rightarrow CH_2NO_2-CH_2NO_2 + 2AgCl$$
$$CH_2I-CH_2I + NH_3 \rightarrow CH_2I-CH_2NH_2 + HI$$
$$CH_2I-CH_2I + 2NH_3 \rightarrow CH_2NH_2-CH_2NH_2 + 2HI$$
$$CH_2Br-CH_2Br + KOH \rightarrow CH_2=CHBr + KBr + H_2O$$ ва ҳоказо.

Геминал бирикмалар химиявий реакцияга киришганида уларнинг галоген атомлари бошқа атомларга ёки атомлар группасига бирданига алмашинади. Пропилиден хлориднинг гидролизланиш реакцияси бунга мисол бўла олади:

$$CH_3-CH_2-CHCl_2 + 2HOH \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{CH}} + 2HCl$$

Ҳосил бўлган бирикма беқарорлиги сабабли, тезда пропион альдегид ҳамда сувга парчаланиб кетади:

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{CH}} \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H + HOH$$

Пропилиден хлориднинг иккинчи изомери, яъни 2,2-дихлорпропаннинг гидролизланишидан диметил кетон ҳосил бўлади:

$$CH_3-CCl_2-CH_3 + 2HOH \rightarrow CH_3-C(OH)_2-CH_3 + 2HCl$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HOH$$

Айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти

Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари орасида метан ва этан ҳосилалари саноатда энг кўп ишлатилади, шу сабабли улар билан қисқача танишиб ўтамиз.

Метилен хлорид, CH_2Cl_2—рангсиз суюқлик бўлиб, хлороформнинг ҳидини эслатади. Қайнаш температураси 41°, ёнмайди, қийин гидролизланади. Метилен хлорид саноатда ишлатиладиган қимматли эритувчилардан ҳисобланади. У ёғ, каучук, смола, целлюлоза эфирлари ва бошқаларни яхши эритади. Масалан, ацетат целлюлозадан кинопленка олишда эритувчи сифатида метилен хлориддан фойдаланилади.

Метилен хлорид саноатда метанни хлорлаб олинади.

Метилен иодид, CH_2I_2 — оғир суюқлик. Унинг солиштирма оғирлиги d_4^{20} 3,322, қайнаш температураси 180°. Метилен иодид оғир бўлганлиги сабабли, тоғ саноатида минералларни солиштирма оғирликларига қараб ажратиб олишда ишлатилади.

Этилен хлорид ёки дихлорэтан $CH_2Cl—CH_2Cl$ — рангсиз, ўзига хос ҳидли, учувчан суюқлик бўлиб, қайнаш температураси 83,8°, ёмон ёнади. Дихлорэтан органик эритувчилар билан яхши аралашади. У кўпгина органик моддалар (ёғ, смола, мум, каучук ва ҳоказо) ва баъзи анорганик моддаларни яхши эритади. Шунинг учун ҳам дихлорэтан саноатнинг кўпгина соҳаларида эритувчи сифатида ишлатилади. Аммо дихлорэтаннинг заҳарли эканлиги уни ишлатишни бир оз қийинлаштиради. Дихлорэтан саноат учун (айниқса полимерлар олишда) муҳим бўлган моддаларни, яъни винил хлорид, этилендиамин ва бошқаларни синтез қилишда хом ашё бўлиб хизмат қилади.

Дихлорэтан биринчи марта XVIII асрнинг охирида Голландияда этиленга хлор таъсир эттириб олинган. Шунинг учун ҳам дихлорэтанни илгари «голланд химикларининг мойи» деб юритилган.

Ҳозирги вақтда дихлорэтан ана шу усулда, яъни 20—30°С температурада этиленга хлор таъсир эттириб олинади:

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

Реакция эритмада олиб борилади. Эритувчи сифатида дихлорэтаннинг ўзидан фойдаланилади.

Этилен бромид ёки дибромэтан, $CH_2Br—CH_2Br$ — рангсиз, оғир суюқлик бўлиб, солиштирма оғирлиги d_4^{20} 2,182, қайнаш температураси 131,7°С.

Дибромэтан ҳам кўпгина органик бирикмаларни яхши эритади. У, асосан, химия лабораторияларида моддалар синтез қилишда ишлатилади. Шунингдек, органик моддаларнинг молекуляр оғирлигини криоскопия усули билан аниқлашда эритувчи сифатида, бензин таркибидаги октан сонини оширадиган этил суюқлиги тайёрлашда ва ҳоказоларда ҳам фойдаланилади.

Дибромэтан, одатда, этиленга бром таъсир эттириб олинади:

$$CH_2=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

Бу реакция жуда осонлик билан боради. Шунинг учун ҳам тўйинмаган органик бирикмаларнинг миқдори бромнинг бирикишига қараб аниқланади.

Полигалогенли ҳосилалар

Тўйинган углеводородларнинг молекуласида бир канчагалоген атомлари бўладиган бирикмалари полигалогенли ҳосилалар дейилади. Бундай ҳосилалар жуда хам кўп бўлиб, уларнинг орасида энг кўп ишлатиладигани метан ҳамда этаннинг полигалогенли ҳосилаларидир.

Метаннинг уч галогенли ҳосилалари CHI_3 хлороформ, $CHBr_3$ бромоформ, CHI_3 иодоформлар бўлиб, улардан хлороформ ва иодоформ кўп ишлатилади. Метаннинг уч галогенли ҳосилалари турли органик бирикмаларга галоген ҳамда ишқор таъсир эттириб олинади. Бунинг учун реакцияга киритиладиган органик бирикмаларнинг молекуласида метил группа бўлиши ҳамда бу группа кислородли бошқа углерод атоми билан боғланган бўлиши шарт, масалан:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R \qquad\qquad CH_3-CO-R$$
$$\text{I} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{II}$$

I типдаги органик бирикмаларга галоген таъсир эттирилганда иккита водород атоми чиқиб кетиб осонлик билан II типдаги бирикмага айланади, яъни:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R + Cl_2 \rightarrow CH_3-CO-R + 2HCl$$

Органик бирикмалар узоқ вақт галогенланганда метил группасидаги водород атомлари уч атом галогенга алмашинади. Ҳосил бўлган уч галогенли органик бирикмаларга ишқор таъсир эттирилса улар парчаланади ва метаннинг уч галогенли ҳосиласи олинади, масалан,

$$CH_3-CO-R + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3-CO-R + 3HCl$$
$$CCl_3-CO-R + H-ONa \rightarrow CHCl_3 + NaO-CO-R$$

Реакция натижасида метаннинг галогенли ҳосилаларидан ташқари органик кислота тузлари ҳам ҳосил бўлади.

Хлороформ $CHCl_3$ ни биринчи марта 1831 йилда Либих ва Субейранлар спиртдан қуйидагича олишган:

$$CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-OH + Cl_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2HCl$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3HCl$$

$$CCl_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C} + KOH \rightarrow CHCl_3 + HCOOK$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown H$$

Бу реакциядан кўриниб турибдики, хлороформ этил спиртдан олинган. Этил спирт юқорида кўриб ўтганимиздек, I типдаги органик бирикмани

эслатади. Хлороформни II типдаги органик бирикмадан — ацетондан ҳам олиш мумкин, яъни:

$$CH_3—CO—CH_3 + 3Cl_2 \rightarrow CH_3—CO—CCl_3 + 3HCl$$
$$CH_3—CO—CCl_3 + KOH \rightarrow CHCl_3 + CH_3—CO—OK$$

Углерод (IV)-хлорид темир ва сульфат кислота иштирокида қайтарилганда ҳам хлороформ ҳосил бўлади:

$$CCl_4 + H_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

Булардан ташқари, метанни тўғридан-тўғри хлорлаб ҳам хлороформ олиш мумкин:

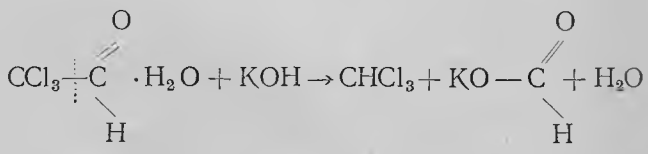
$$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + 3HCl$$

Бу усул билан хлороформ олинганда у билан бирга метаннинг моно-, ди- ва тетрахлорли бирикмалари ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун хлороформни синчиклаб тозалаш лозим.

Саноатда хлороформ этил спиртга ёки ацетонга кальций гипохлорит таъсир эттириб олинади:

$$2C_3H_5OH + 4Ca(OCl)_2 \rightarrow 2CHCl_3 + (HCOO)_2Ca + 2Ca(OH)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$
$$2CH_3—CO—CH_3 + 3Ca(OCl)_2 \rightarrow 2CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca + 2Ca(OH)_2$$

Кальций гипохлорит иштирокида олинган хлороформга бошқа моддалар аралашган бўлади. Шунинг учун тоза хлороформ хлоралнинг сувли бирикмаси хлоралгидратдан олинади, яъни,



Олинган хлороформ бир неча марта такрор ҳайдалгач, у натрий ёки калий сульфат воситасида қуритилади ва тоза хлороформ сифатида ишлатилади.

Хлороформ рангсиз, оғир суюқлик бўлиб, ўзига хос ҳиди бор. Унинг қайнаш температураси $61{,}2^0$, солиштирма оғирлиги 1, 489. Хлороформ ёнмайди, аммо унинг буғлари ёниши мумкин. У сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди. Хлороформ органик моддаларни (масалан, ёғларни) яхши эритади, шунинг учун ҳам эритувчи сифатида ишлатилади.

Хлороформ озроқ ҳидланганда ҳушсизлантиради, шу туфайли у наркотик сифатида кўп вақт ишлатилиб келган, аммо кўпроқ дозада ҳидланса ўлимга сабаб бўлиши мумкин. Шу сабабли ҳозирги вақтда медицинада ҳушсизлантирувчи восита сифатида бошқа наркотиклардан фойдаланилади.

Хлороформ ҳаводаги намлик ва ёруғлик таъсирида аста-секин оксидланади, натижада заҳарли модда — фосген ҳосил бўлади:

$$CHCl_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow [CCl_3OH] \rightarrow COCl_2 + HCl$$

Хлороформ ҳидлатилганда баъзан бахтсиз ҳодисаларнинг рўй бериши ана шу модданинг (фосген) ҳосил бўлиши ва унинг парчаланишидандир:

$$COCl_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow Cl_2 + CO_2$$

Фосген ҳосил бўлишининг олдини олиш учун медицинада ишлатиладиган хлороформга 1 процентли этил спирт қўшилади. Этил спирт фосил бўлаётган фосгенни парчалайди ва нейтрал бирикмага, яъни карбонат кислотанинг эфирига айлантиради:

$$COCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow CO(OC_2H_5)_2 + 2HCl$$

Хлороформ таркибидаги галоген атомлари осонлик билан бошқа атом ва группаларга алмашинади. Масалан, хлороформга ишқор эритмаси таъсир эттирилганда чумоли кислота тузи ҳосил бўлади:

$$CHCl_3 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$$

Хлороформга концентрланган ишқор таъсир эттирилса, углерод (II)-оксид олинади:

$$CHCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + |CO + 2H_2O|$$

$$HCOOH + H_2O$$

Хлороформ аммиак ва ўювчи калий таъсирида KCN ҳосил қилади:

$$CHCl_3 + NH_3 + 4KOH \rightarrow KCN + 3KCl + 3H_2O$$

Хлороформга алкоголятлар таъсир эттирилганда чумоли кислота эфири олинади:

$$CHCl_3 + 3NaOC_2H_5 \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$

чумоли кислота эфири

Хлороформ ўсимлик хом ашёсидан кўпгина моддаларни экстракция усули билан ажратиб олишда жуда кўп миқдорда ишлатилади.

Ҳозирги вақтда юқори молекуляр бирикмалар синтез қилишда хлороформнинг аҳамияти катта, чунки, ундан тўйинмаган фторуглеродлар олинади. Фторуглеродлардан эса хилма-хил фторкаучуклар, фторпластлар олиш мумкин. Фторли юқори молекуляр бирикмалар юқори температурага чидамли, химиявий агрессив моддалар таъсирига баркарор бирикмалардир.

Бромоформ $CHBr_3$ ҳам хлороформ каби этил спиртга ёки ацетонга бромли моддалар таъсир эттириб олинади. Бромоформ рангсиз, хлороформга нисбатан оғир суюқлик бўлиб, ҳиди хлороформга ўхшайди. У ёнмайди, сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди, 149,6° да қайнайди, солиштирма оғирлиги 2,865. Бромоформ тоғ саноатида минералларни солиштирма оғирлигига қараб ажратиб олишда ишлатилади. Медицинада терапевтик препарат сифатида кўк йўтал касалликларини даволаш учун ҳам ишлатилади. Бромоформ дори сифатида ишлатилганда унга 4 процентли этил спирт қўшиб берилади.

Иодоформ CHI_3 этил спиртга ёки ацетонга ўювчи ишқорлар иштирокида иод таъсир эттириб олинади.

Иодоформ саноатда электролиз усули билан олинади. Бунинг учун калий ёки натрий иодиднинг суюлтирилган эритмасига спирт ёки ацетон қўшиб электролиз қилинади. Элкетролиз натижасида катодга йиғилган калий (натрий) метали сув таъсирида ишқор ҳосил қилади. Анодга эса иод йиғилади. Электролиз натижасида ҳосил бўлган ишқор ва иод реактордаги спирт ёки ацетон билан реакцияга киришиб иодоформ ҳосил қилади. Иодоформ сариқ кристалл бўлиб, суюқланиш температураси 119°. Унинг ўзига хос ўткир ҳиди бор.

Иодоформ тиш даволаш практикасида, шунингдек айрим мазлар ва бошқалар тайёрлашда кенг қўламда ишлатилади. Баъзи кишилар

организмига иодоформ ёмон таъсир этади. Шунинг учун ҳам иодоформ бундай кишилар организмида экзема (қичима) касаллиги пайдо бўлишига сабабчи бўлади.

Углерод (IV)-хлорид ёки тетрахлорметан CCl_4 метаннинг тўрт галогенли ҳосиласи бўлиб, тўйинган углеводородлар орасида углерод атомига бирданига тўртта галоген атом бириккан ягона бирикмадир. Тетрахлорметан турли усуллар билан олинади.

Саноатда углерод (IV)-хлорид углероднинг олтингугуртли бирикмасига хлор таъсир эттириб олинади. Реакция 50—70° температурада катализатор иштирокида олиб борилади. Катализатор сифатида сурьма метали ишлатилади:

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

Реакция бир неча босқичда боради ва кўпгина оралиқ моддалар ҳосил бўлади:

$$CS_2 + Cl_2 \rightarrow CSCl(SCl)$$
$$2CSCl(SCl) + Cl_2 \rightarrow 2CSCl_2 + S_2Cl_2$$
$$CSCl_2 + Cl_2 \rightarrow CCl_3(SCl)$$
$$2CCl_3(SCl) + Cl_2 \rightarrow 2CCl_4 + S_2Cl_2$$

Тетрахлорметан углерод сульфидга катализаторлар иштирокида олтингугурт хлорид таъсир эттириб ҳам олинади. Катализатор сифатида темир, темир хлорид ва бошқа металлардан фойдаланилади.

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \rightarrow CCl_4 + CS$$

Ҳозирги вақтда углерод (IV)-хлорид тўғридан-тўғри метанни катализаторлар иштирокида хлорлаш усули билан олинмоқда.

Углерод (IV)-хлорид рангсиз, учувчан суюқлик бўлиб, 76,8° да қайнайди; солиштирма оғирлиги 1,575, ёнмайди. Тетрахлорметан бошқа ёнувчан моддалар ёнганда уларнинг юзини қоплаб ўчиради. Шу сабабли у ўт ўчириш учун ҳам ишлатилади. Углерод (IV)-хлорид энг яхши эритувчи бўлиб, жуда кўп органик моддаларни, жумладан ёғлар, смолалар, каучук, битум, целлюлоза эфирлари ва бошқа шу каби моддаларни осонлик билан эритади.

Саноатда тетрахлорметан эритувчи сифатида ишлатилади. У кўпгина химиявий реакцияларда инерт эритувчи сифатида ҳам ишлатилади.

Ацетилен (IV)-хлорид ёки 1,1, 2,2-тетрахлорэтан — $CHCl_2—CHCl_2$ этаннинг полигалогенли ҳосиласи бўлиб, хлороформ ҳидини эслатади. У суюқлик, қайнаш температураси 146,3°, солиштирма оғирлиги 1,600. Тетрахлорэтан ацетиленга хлор бириктириб олинади. Реакция сурьма (V)-хлорид иштирокида олиб борилади. Аввало ацетилен сурьма (V)-хлорид билан комплекс туз ҳосил қилади, сўнгра бу туз хлор таъсирида парчаланади ва тетрахлорэтан олинади:

$$CH \equiv CH \cdot SbCl_5 + 2Cl_2 \rightarrow CHCl_2—CHCl_2 + SbCl_5$$

Тетрахлорэтан металларни мойлардан тозалаш учун зарур бўлган эритувчи — трихлорэтилен ($CHCl-CCl_2$) олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

$$2CHCl_2—CHCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CHCl = CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Тетрахлорэтаннинг ўзи ҳам яхши эритувчи, аммо ундан саноатда бевосита фойдаланилмайди, чунки у металларни занглатади ҳамда бир оз заҳарлидир.

$$CHCl_2—CHCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2 + CHCl = CHCl$$

Тетрахлорэтаннинг юқори температурада қайнаши уни тозалашни қийинлаштиради. Шу сабабли, унинг ўрнига ундан олинган бирикмалар қўлланилади.

Гексахлорэтан $CCl_3—CCl_3$ этаннинг полигалогенли ҳосиласи бўлиб, икки хил кристалл ҳолатда бўлади. Гексахлорэтан алюминий кукуни солинган ва юқори температурада қиздирилган найдан катализатор иштирокида углерод (IV)-хлорид ўтказилганда ҳосил бўлади.

$$6CCl_4 + 2Al \rightarrow 3CCl_3—CCl_3 + 2AlCl_3$$

Углерод сульфидга хлор таъсир эттириб углерод (IV)-хлорид олишда ҳам қўшимча модда сифатида гексахлорэтан ҳосил бўлади.

Гексахлорэтан босим остида қиздирилганда 189°да суюқланади. Оддий шароитда қиздирилганда эса суюқланмай, бирданига буғланиб кетади.

Гексахлорэтан жуда юқори температурада қиздирилса парчаланиб, тетрахлорэтилен хлорга айланади:

$$CCl_3—CCl_3 \rightarrow CCl_2=CCl_2 + Cl_2$$

Гексахлорэтаннинг ҳиди камфора ҳидига ўхшайди; у портловчи моддалар тайёрлашда ишлатилади. Гексахлорэтан қишлоқ хўжалиги зараркунандаларини ўлдириш учун инсектицид модда сифатида, ҳайвонларни баъзи касалликлардан даволашда ҳам кенг кўламда ишлатилади.

Тўйинган углеводородларнинг ҳозирги вақтга қадар маълум бўлган хлорли ҳосилаларидан максимал хлорлиси октахлорпропан — C_3Cl_8,

4-жадвал

Полигалогенли ҳосилаларнинг физикавий хоссалари

Ҳосиланинг номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Солиштирма оғирлиги, $г/см^3$
Метилен хлорид	CH_2Cl_2	—96	40,8	1,336
Метилен бромид	CH_2Br_2	—53	98,2	2,46
Метилен иодид	CH_2I_2	5	180 (парчаланиб қайнайди)	3,322
Хлороформ	$CHCl_3$	—63,5	61,2	1,489
Бромоформ	$CHBr_3$	7,8	149,6	2,865
Иодоформ	CHI_3	119	—	4,1
Углерод (IV)-фторид	CF_4	—	—128	—
Углерод (IV)-хлорид	CCl_4	—23	76,8	1,575
Углерод (IV)-бромид	CBr_4	92,5	189,5	3,42
Дихлордифторметан	CCl_2F_2	—155	—29,8	1,4
Этилен хлорид (дихлорэтан)	$ClCH_2CH_2Cl$	—35,5	83,8	1,238
Этилен бромид (дибромэтан)	$BrCH_2CH_2Br$	10	131,7	2,182
Этилиден хлорид	CH_3CHCl_2	—97	57,3	1,174
Этилиден бромид	CH_3CHBr_2	—	110	2,056
Тетрахлорэтан (ацетилентетрахлорид)	$CHCl_2CHCl_2$	—43	146,3	1,600
Гексахлорэтан	$CCl_3—CCl_3$	189	185	2,091
Триметилен бромид	$Br(CH_2)_3Br$	—36	167	1,979
Тетраметилен бромид	$Br(CH_2)_4Br$	—21	198 (парчаланиб қайнайди)	1,79
Пентаметилен бромид	$Br(CH_2)_5Br$	—40	221	1,706
Гексаметилен бромид	$Br(CH_2)_6Br$	—	240 (парчаланиб қайнайди)	1,599

бромли ҳосилаларидан эса максимал бромлиси — гексабромэтан — C_2Br_6 дир.

Юқори молекуляр тўйинган углеводородларга галогенлар, жумладан, хлор таъсир эттирилганда, улар парчаланиб C_3Cl_8, C_2Cl_6 ва CCl_4 каби бирикмалар ҳосил қилади.

Шундай қилиб, полигалогенли ҳосилаларнинг деярли ҳаммаси (гексахлорэтандан ташқари) эритувчи сифатида ишлатилади.

Тўйинган углеводородлар полигалогенли ҳосилаларининг физикавий хоссалари 4-жадвалда берилган.

Тўйинган углеводородларнинг фторли ҳосилалари

Углеводородларнинг фторли ҳосилалари олиш ва уларни ишлатиш масаласи бошқа галогенли бирикмаларга қараганда анча орқада қолиб кетди. Бунга сабаб фторли ҳосилалар, айниқса элементар фтор олиш усулларининг мураккаблигидир.

Фторли ҳосилаларнинг аҳамияти тобора ўсиб бораётганлиги туфайли, кейинги йилларда уларни олиш ва хоссаларини ўрганиш анчагина тезроқ ривожланди. Углеводородларнинг фторли ҳосилаларини айрим ҳолда ўрганишимизнинг сабаби шуки, улар хоссалари жиҳатдан бошқа галогенли ҳосилалардан тубдан фарқ қилади.

Олиниш усуллари. Тўйинган углеводородларнинг фторли ҳосилалари турли хил усуллар билан олинади.

1. Тўйинган углеводородларга металл фторидлар таъсир эттириб олиш. Бу усулда фторли ҳар хил бирикмалар, яъни қисман фторланган ва тўла фторланган углеводородларнинг аралашмалари (масалан перфторуглерод ва фторуглерод) ҳосил бўлади. Фторли ҳосилалар олиш учун реакторга кобальт (II)-фторид иштирокида аввал 350°да фтор, сўнгра 200—300° да углеводород галма-гал алмаштириб юборилади. Реакция икки босқичда боради; биринчи босқичда катализатор — кобальт (II)-фторидга фтор бирикади ва кобальт (III)-фторид ҳосил қилади.

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

Реакциянинг иккинчи босқичида кобальт (III)-фторид углеводородни фторлайди:

$$R — H + 2CoF_3 \rightarrow R — F + HF + 2CoF_2$$

Шундай усуллар билан углеводородлардаги ҳамма водород атомларини фторга алмаштириб фторуглеродлар олинади. Масалан, *н* — гептан фторланганда бошқа моддалар билан бир қаторда перфторгептан ҳам ҳосил бўлади. Катализатор сифатида бошқа металларнинг фторидларини яъни: CeF_4; MnF_3; AgF_2 ва ҳоказоларни ҳам ишлатиш мумкин.

2. Тўйинган углеводородларни тўғридан-тўғри фторлаб олиш. Углеводородлар фтор билан бирикканда кўп иссиқлик чиқади (экзотермик реакция). Шу сабабли реакция портлаш билан боради (37-бетга қаранг). Реакция инерт газ (азот) иштирокида яхши боради ва фторли ҳосила пайдо бўлади:

$$R — H + F_2 \xrightarrow[Cu]{N_2} R — F + HF$$

Реакция натижасида чиқаётган иссиқликни юттириш учун реакторга мис кукуни тўлдириб қўйилади.

Тўйинган углеводородларнинг углерод (IV)-хлориддаги эритмаси катализатор иштирокида фтор таъсир эттирилганда ҳам фторли ҳосила олинади. Бу ҳолда катализатор сифатида симоб тузларидан фойдаланилади.

3. Электролиз усули билан олиш. Бу усул билан фторуглеродлар олиш муҳим усул ҳисобланиб, реакция бир босқичда боради. Бунинг учун турли хил органик бирикмаларнинг, масалан органик кислоталарнинг фторид кислотадаги эритмаси электролиз қилинади:

$$CH_3—CH_2—CH_2—COOH + 8HF \rightarrow CF_3—CF_2—CF_3 + CO_2 + 8H_2$$

Электролиз натижасида фторуглероддан ташқари тўла фторланмаган бирикма ва фторланган кислотанинг фторангидриди $CF_3—CF_2—CF_2—COF$ ҳам ҳосил бўлади.

4. Хлорли бирикмалардаги хлорни фторга алмаштириб фторуглеродлар олиш. Бу усул ҳам кенг қўлланиладиган усуллардан ҳисобланади. Масалан:

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl (+CFCl_3,\ CF_3Cl,\ CF_4)$$

$$CHCl_3 + SbF_3 \rightarrow CHFCl_2 + CHF_2Cl (CHF_3 \text{ ҳосил бўлмайди})$$

5. Спиртлардан олиш. Бу усулда дастлаб бирламчи ёки иккиламчи спиртларнинг эфирлари ҳосил қилинади, масалан *п* — толуолсульфохлорид билан спирт ўзаро таъсир эттирилади:

$$R—OH + ClO_2SC_6H_4CH_3 \rightarrow R—OO_2SC_6H_4CH_3 + HCl$$

Эфирга ҳосил бўлган эфир калий фторид билан реакцияга киритилади:

$$R—OO_2SC_6H_4CH_3 + KF \rightarrow R—F + KO_3SC_6H_4CH_3$$

Номенклатураси. Фторуглеродларнинг аҳамияти катта бўлганлиги сабабли, улар учун бошқа галогенли ҳосилалардан фарқланадиган янги номенклатура қўлланилади. Янги номенклатурага тўйинган углеводородларнинг женева номенклатураси асос қилиб олинган, аммо-*ан* қўшимча ўрнига-*форан* қўшимчаси қўшиб айтилади. Масалан, тетрафторуглерод (CF_4) — метфоран, гексафторэтан (C_2F_6) — этфоран, октафторпропан (C_3F_8) эса пропфоран деб аталади ва ҳоказо. Радикаллар номини алкиллар сингари аташ қабул қилинган. Масалан, CF_3 — метфорил, $CF_3CF_2CF_2CF_2$ *н*-бутфорил, $CF_3—\overset{5}{C}F_2—\overset{4}{C}F_2—\overset{3}{C}F_2—\overset{2}{C}F(\overset{|}{CF_3})—\overset{1}{C}F_2$ 2-метфторопентфорил ва ҳоказо. Фторуглеродлар мелекуласида фтордан ташқари водород ҳам бўлса, у ҳолда қуйидагича аталади:

$CF_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}F_2\overset{4}{C}F_2\overset{5}{C}F_3$	2,2 - дигидропентфоран
$CF_3CH_2CF_2CF_3$	2,2 - дигидробутфоран
$CH_3\overset{x}{C}F_2\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$	2,2 - дифторбутан
$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}HF—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{5}{C}H_3$	2 - фторпентан ва ҳоказо.

Хоссалари. Молекуладаги битта углерод атомига қанча фтор атоми бирикканлигига қараб фторли ҳосилаларнинг хоссалари ўзаро тубдан фарқланади. Масалан, тўйинган углеводородларнинг монофторли ҳосилалари орасида метил фториддан *н*-бутан фторидгача бўлганлари барқарор бирикма бўлиб, ундан юқори вакиллари тезда парчаланиб кетади ва водород фторид гази ҳамда тўйинмаган углеводородларни ҳосил қилади.

Иккиламчи ҳамда учламчи монофторли ҳосилалар бирламчи ҳосилаларга нисбатан беқарордир. Тўйинган углеводородлар монофторли ҳосилаларининг ҳаммаси заҳарли, углерод атомига икки ва ундан ортиқ фтор атоми бириккан углеводородлар заҳарсиз бўлиб, жуда ҳам барқарор бирикмалардир. Уларга $CH_3—CHF_2$; $CH_3—CF_2—CH_3$ лар мисол бўла олади.

Тўйинган углеводородларнинг молекуласидаги водород атомлари ҳаммаси фтор атомларига алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар (**фторуглеродлар** ёки перфторуглеродлар) ниҳоятда мустаҳкам бўлиб, улар заҳарсиздир ва ёнмайди. Шунинг учун улардан ёнмайдиган, химиявий моддалар таъсирига барқарор, юқори температурага чидамли полимер моддалар, масалан, полифторлар ёки тефлонлар олинади. Фторуглеродлар 400—500° гача қиздирилганда ўзгармайди, аммо у юқори температурада қиздирилганда тетрафторуглерод билан элементар углеродга ажралади.

Фторуглеродлар кучли кислота ва кучли ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Перфторуглеродларни парчаланиш температурасигача қиздириб, сўнгра ишқорий-ер металлар ёки SiO_2 таъсир эттирилса улар билан реакцияга киришади.

Фторуглеродларнинг физик хоссалари углеводородларнинг бошқа галогенли ҳосилаларинникидан фарқланади. Масалан, бошқа галогенли ҳосилаларнинг қайнаш температураси тегишли углеводороднинг қайнаш температурасидан юқори бўлади, чунки уларнинг молекуляр оғирлиги углеводороднинг молекуляр оғирлигидан каттадир. Аммо фторуглеродларда бунинг аксини кўрамиз. *н*-гептаннинг (мол. оғирлиги 100) қайнаш температураси 98° атрофида; *н*-гептаннинг фторли ҳосиласи *н*-гептфоран эса (мол. оғирлиги 388) 82° қайнайди. Перфторуглеродларнинг зичлиги тегишли углеводородларнинг зичлигидан юқори бўлади. Масалан, *н*-гептаннинг зичлиги 0,684, *н*-гептфоранники 1,733.

Фторуглеродларнинг баъзи физикавий хоссалари 5- жадвалда кўрсатилган.

Тўйинган углеводородларнинг молекуласида ҳам фтор, ҳам хлор атомлари бўладиган ҳосилалари техникада кўп ишлатилади. Булар *фреонлар* деб аталиб, улар совитиш машиналарида совитувчи восита сифатида ишлатилади. Фреонлар сонлар билан ифодаланади. Метаннинг фторли ҳосилалари икки хонали, этаннинг фторли ҳосилалари эса уч хонали сонлар билан белгиланади. Икки хонали сонларда—биринчи рақам молекуладаги водороднинг сонини кўрсатади, (1 бўлса водород йўқ, 2 бўлса бир атом водород бор, 3 бўлса икки атом водород бор ва ҳоказо). Иккинчиси эса фторнинг атомлар сонини ифодалайди. Масалан, F — 12— дифтордихлорметан CF_2Cl_2; F—22— дифторхлорметан CHF_2Cl; F — фреон демакдир. Уч хонали сонларда биринчи рақам молекуладаги углерод атомлари сонини кўрсатади ва доимо углерод атомларининг умумий сонидан битта кам бўлади, яъни (n—1); иккинчиси (ўртадагиси) водороднинг сонини (1 — водород йўқ демакдир), учинчиси эса фторнинг сонини кўрсатади. Масалан, F—114— тетрафтордихлорэтан, $CClF_2$ — CF_2Cl ва ҳоказо.

Фреонлар химиявий жиҳатдан барқарор бирикмалардир. Улар металларни занглатмайди. Шунинг учун ҳам улар совитиш машиналарида совитувчи реагент бўлиб ишлатилади. Инсектофунгицидларни самолёт орқали экинларга сепишда аэрозол ҳосил қилиш учун эритувчи сифатида фреонлар ишлатилади. Фреонлардан баъзи фторуглеродлар синтез қилишда ҳам фойдаланилади. Фреонларнинг ичида энг кўп иш-

Фторуглеродларнинг баъзи физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш тем-раси, °С	Қайнаш тем-раси, °С	Нур синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги d_4^{20}
Метфоран	CF_4	—184	—128	—	1,62 (—130°С)
Этфоран	$CF_3—CF_3$	—100,0	—78,3	—	1,70 (—100°С)
Пропфоран	$CF_3—CF_2—CF_3$	—183	—38	—	—
н-Бутфоран	$CF_3—(CH_2)_2—CF_3$	—	—1,7	—	1,47
Изобутфоран	$CF_3—CF(CF_3)—CF_3$	—	+3	—	—
н-Пентфоран	$CF_3—(CF_2)_3—CF_3$	—125,7	+29,3	1,245	1,619
Изопентфоран	$CF_3—CF(CF_3)—CF_2—CF_3$	—	+30,1	—	—
н-Гексфоран	$CF_3—(CF_2)_4—CF_3$	—	55,9—56,7	—	1,253 (26°С)
н-Гептфоран	$CF_3—(CF_2)_5—CF_3$	—	82,4	1,262	1,733
2, 2, 3- триметфорилбутфоран	$CF_3—C(CF_3)(CF_3)—CF(CF_3)—CF_3$	—	82	1,268 (30°С)	1,754 (30°С)
н-Октфоран	$CF_3—(CF_2)_6—CF_3$	—33	104—105	1,267 (25°С)	1,765 (25°С)
2, 2, 4- Триметфорилпентфоран	$CF_3—C(CF_3)(CF_3)—CF_2—CF(CF_3)—CF_3$	—	104	1,273 (30°С)	1,800 (30°С)
н-Гексадекфоран (цетфоран)	$CF_3—(CF_2)_{14}—CF_3$	+115	240	—	—
н-Октакозфоран	$CF_3—(CF_2)_{26}—CF_3$	—	153—157 (7 *мм* симоб устуни босимида)	—	—

латиладигани F—12— дифтордихлорметан (CF_2Cl_2) оддий шароитда рангсиз, ҳидсиз, мазасиз газ бўлиб, суюқликка айлантирилгани — 30° температурада қайнайди,— 155° да қотади. Дифтордихлорметан углерод (IV)-хлоридга катализатор иштирокида водород фторид таъсир эттириб олинади. Катализатор сифатида сурьма (V)-фторид ишлатилади:

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbF_5} 2HCl + CF_2Cl_2$$

Фреон F_{12} нинг буғи ҳам мутлақо заҳарсиздир. Унинг молекуласидаги фтор ва хлор химиявий инерт ҳисобланади. Кейинги текширишлардан маълум бўлишича тўйинган углеводородларнинг молекуласидаги битта углерод атомига икки атом фтор бириккан бўлса, у молекуладаги бошқа галогенни ҳам инертлаштирар экан.

Ҳозирги вақтда фторуглеродлар устида кенг илмий текшириш ишлари олиб борилмоқда ва уларнинг янги хоссаларга эга бўлган янгидан-янги бирикмалари аниқланмоқда. Шунингдек, уларнинг ишлатилиш соҳалари ҳам тобора кенгайиб бормоқда.

3-БОБ

СПИРТЛАР, ЯЪНИ АЛКАГОЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларини гидроксил группаларга алмаштириб ҳосил қилинган бирикмалар спиртлар ёки бошқача **айтганда,** алкоголлар дейилади.

Спиртлар молекуласидаги гидроксил группаларининг сонига қараб бир атомли ва кўп атомли бўлиши мумкин.

Молекула таркибида битта гидроксил группа бўладиган спиртлар — бир атомли, иккита гидроксил группа бўладиган спиртлар — икки атомли дейилади ва ҳоказо. Таркибида тўрт ва ундан кўп гидроксил группа бўладиган спиртлар ҳам мавжуд.

Одатда, молекуласида икки ва ундан ортиқ гидроксил группалар бўладиган спиртлар кўп атомли спиртлар деб аталади.

Бир атомли спиртлар

Тўйинган углеводород молекуласидаги исталган бир водород атомини гидроксил группасига алмаштириб ҳосил қилинган бирикмалар бир атомли спиртлар дейилади. Тўйинган углеводородларнинг умумий формуласи (C_nH_{2n+2}) ни бошқача ёзиш ҳам мумкин, яъни:

$$C_nH_{2n+1}— H$$

Формуладаги бир водород атоми гидроксил группага алмаштирилганда бир атомли спиртларнинг умумий формуласи ҳосил бўлади:

$$C_nH_{2n+1}— OH$$

Бу формуладан кўриниб турибдики, спиртларнинг умумий формуласи тўйинган углеводородларнинг умумий формуласидан фақат кис-

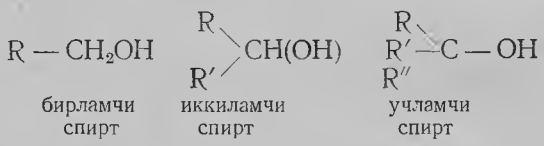
кислород атоми билангина фарқланади. Демак, спиртларни оксидланган тўйинган углеводородлар деб қараш мумкин.

Спиртларни сувнинг ҳосилалари деса ҳам бўлади. Сувнинг структура формуласи H—O—H шаклида ифодаланганлиги сабабли, сув молекуласидаги бир водород атомини тўйинган углеводород радикалига алмаштириш натижасида спиртларнинг умумий формуласини ҳосил қилиш мумкин. Шу сабабли спиртларнинг баъзи хоссалари ва реакциялари сувникига ўхшаб кетади. Масалан, спиртларнинг натрий ёки фосфор (III)-хлорид билан борадиган реакцияси, уларнинг сувнинг шу моддалар билан реакциясига ўхшайди.

Исталган спиртнинг структура формуласини юқорида кўрсатилган умумий формулага n нинг қийматини қўйиб топиш мумкин.

Бир атомли спиртлар тўйинган углеводородлар каби гомологик қаторни ташкил қилади. Спиртларнинг гомологик қаторидаги аъзолари ўзаро метилен группа билан фарқланади.

Бир атомли спиртларнинг молекуласидаги гидроксил группа қайси углерод атомига бирикканлигига қараб, улар бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар дейилади.



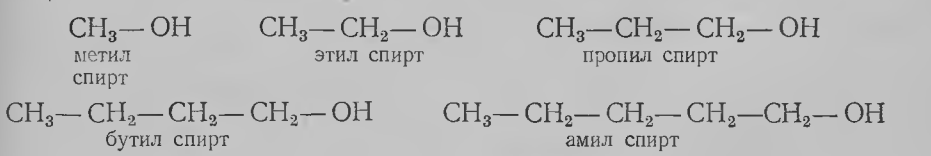
бирламчи спирт — иккиламчи спирт — учламчи спирт

Радикаллар (R) бир хил ҳамда ҳар хил бўлиши мумкин.

Спиртлар молекуласидаги углерод атомининг сонига қараб қуйи ҳамда юқори молекуляр спиртларга бўлинади. Спиртларни бундай группаларга бўлиш шартли бўлиб, кўпинча, молекуласида еттитагача углерод атоми бўладиган спиртлар қуйи молекуляр спиртлар, саккизта ва ундан кўп углерод атомлари бўладиган спиртлар юқори молекуляр спиртлар дейилади. Молекуласида 4—7 углерод атоми бўладиган спиртлар баъзан ўртача молекуляр спиртлар деб ҳам аталади.

Спиртларни аташда молекуляр сўзини қўшмасдан «қуйи», «ўртача» ва «юқори» спиртлар деб ҳам юритилади. Баъзи китобларда спиртлар физик хоссаларига қараб классификацияланган. Масалан, сувда эрийдиган спиртлар қуйи спиртлар, сувда эримайдиган спиртлар эса юқори спиртлар дейилган.

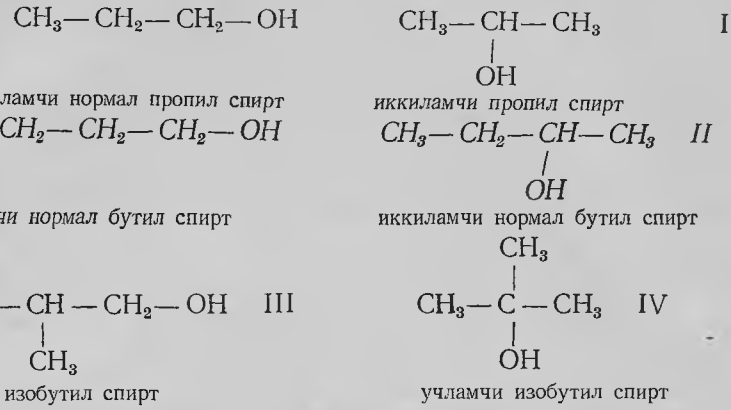
Номенклатура ва изомерияси. Рационал номенклатурага мувофиқ спиртлар гидроксил группасига бириккан радикалнинг номи билан аталади. Масалан:



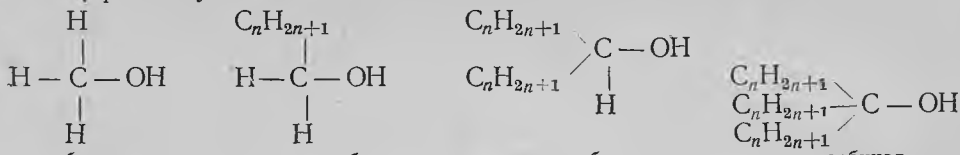
метил спирт — этил спирт — пропил спирт — бутил спирт — амил спирт

ва ҳоказо.

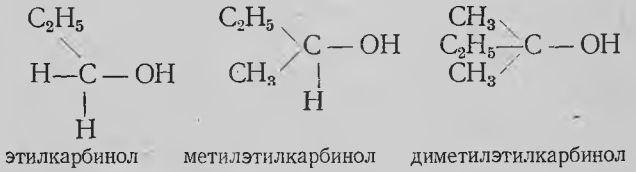
Спиртларнинг изомерларини номлаб бўлмайди. Маълумки, моногалогенли ҳосилаларда гомологик қаторнинг учинчи аъзосидан бошлаб уларнинг изомерлари учраган эди. Спиртлар ҳам моногалогенли ҳосилалар каби, гомологик қаторнинг учинчи вакилидан бошлаб изомерлар ҳосил қилади. Рационал номенклатурага мувофиқ спиртларнинг изомерларини аташда гидроксил группа қайси углерод атомига бириккан-лиги ҳисобга олинади, м а с а л а н:



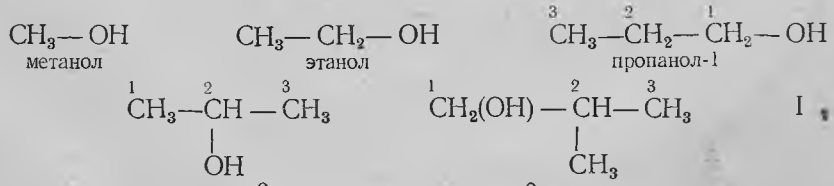
Иккиламчи пропил спирт (I), кўпинча, изопропил спирт ҳам деб юритилади. Аммо, шунга асосан иккиламчи нормал бутил спиртни (II) ҳам изобутил спирт деб атасак янглишамиз, чунки изобутил (III ва IV) иккиламчи (II) нормал бутил спиртдан тузилиши жиҳатидан тубдан фарқланади. Шу сабабли спиртларни рационал номенклатурага мувофиқ аташ чеклангандир. Спиртлар карбинол асосида ҳам номланади. Илгари метил спирт (CH_3—OH) карбинол деб аталган. Карбинол асосида аталганда спиртдаги метил радикалининг водород атомларини бошқа радикаллар (алкиллар) билан алмашинган деб қаралади. Бирламчи спиртларни — моноалкилкарбиноллар, иккиламчи спиртларни — диалкилкарбиноллар, учламчи спиртларни эса триалкилкарбиноллар деб қараш мумкин.

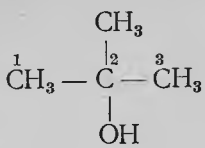


Масалан:



Женева номенклатурасига мувофиқ спиртларни номлашда гидроксил группа билан бириккан радикаллар келиб чиққан углеводород номига *-ол* қўшимчасини қўшиб аталади. Спиртларнинг изомерларини номлашда эса узун занжир номерланади ва гидроксил группа ҳамда занжирнинг тармоқланган углеродига тегишли номерлар қўшиб айтилади, масалан:





II

2 - метилпропанол -2

Женева номенклатурасига асосан гидроксил группанинг жойлашган ўрни баъзан асосий занжирнинг бошида ҳам кўрсатилади. Гидроксилнинг ўрнини *-ол* қўшимчасидан илгари ҳам ифодалаш мумкин. Масалан, юқоридаги спиртлар қуйидагича аталади:
I 2- метил -1- пропанол ёки 2- метилпропан -1- ол.
II 2- метил -1- пропанол ёки 2- метилпропан -1- ол.

Бир атомли спиртларнинг табиатда учраши ва олиниш усуллари

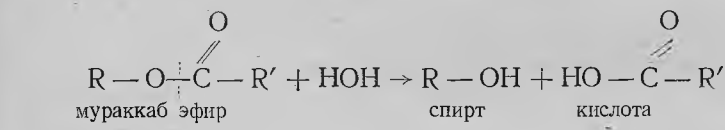
Бир атомли спиртлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар ўсимликлар дунёсида кислоталар билан бириккан ҳолда, яъни мураккаб эфирлар шаклида учрайди. Баъзи қуйи молекуляр спиртлар масалан, метанол ва этаноллар эркин ҳолда оз миқдорда учраши мумкин. Метанол баъзи ўсимликларнинг эфир мойларида, этанол эса ҳайвонот ва ўсимликлар организмида эркин ҳолда топилган.

Табиатда спиртларнинг мураккаб эфирларидан ташқари, оддий эфирларини ҳам учратиш мумкин.

Спиртлар, асосан, икки усулда: синтез усулида ва биохимиявий усулда олинади.

I. Синтез усули билан спиртлар олиш. Спиртлар синтез усули билан хилма-хил моддалардан олинади.

1. Мураккаб эфирлардан олиш. Табиий моддалар масалан мевалар, дарахт мумлари таркибидаги мураккаб эфирлар гидролизланганда спирт ва кислоталарга парчаланади.



мураккаб эфир спирт кислота

Одатда мураккаб эфирлар кислота ёки ишқорлар иштирокида гидролизланади.

2. Моногалогенли ҳосилалардан олиш. Тўйинган углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларини гидролизлаб спирт олиш мумкин. Аммо, гидролиз қайтар реакция бўлганлигидан сув ўрнига ишқорлар ишлатилади. Бунда ёрдамчи реакциялар кетиб, бошқа моддалар ҳосил бўлиши мумкин, яъни:

$$R-CH_2CH_2Br + KOH \rightarrow R-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

Бу реакцияда қўшимча моддаларнинг ҳосил бўлмаслиги учун реакция кумуш гидроксид иштирокида олиб борилади ва тоза спиртлар ҳосил қилинади:

$$R-CH_2Cl + AgOH \rightarrow R-CH_2-OH + AgCl$$

Реакцияда ишлатиладиган галогенли ҳосилаларнинг радикаллари тузилишига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар олинади.

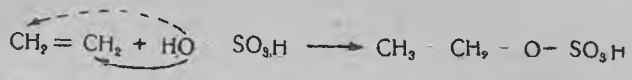
Қўпинча, галогенли ҳосилаларга кумуш ацетат таъсир эттириб спиртлар ҳосил қилинади:

$$R-Cl + Ag-OOCCH_3 \rightarrow R-OOCCH_3 + AgCl$$
$$R-OOCCH_3 + KOH \rightarrow R-OH + CH_3COOK$$

3. Тўйинмаган углеводородлардан олиш. Бу усулда спиртлар олиш учун тўйинмаган углеводородларга катализатор иштирокида сув бириктирилади, яъни гидротатланади. Шунинг учун ҳам бу реакция гидротатлаш реакцияси дейилади. Одатда катализатор сифатида сульфат кислотадан фойдаланилади. Тўйинмаган углеводородларнинг биринчи вакили — этилен доимо бирламчи спирт ҳосил қилади.

$$CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH$$

Бу реакция қуйидагича механизм билан боради. Реакцияда олинган этилен аввало катализатор — сульфат кислота билан бирикиб, этилсульфат кислота ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган этилсульфат кислота сув иштирокида парчаланади ва сульфат кислота қайтадан ажралиб чиқади:

$$CH_3-CH_2-O-SO_3H + HOH \rightarrow CH_3-CH_2-OH + H_2SO_4$$

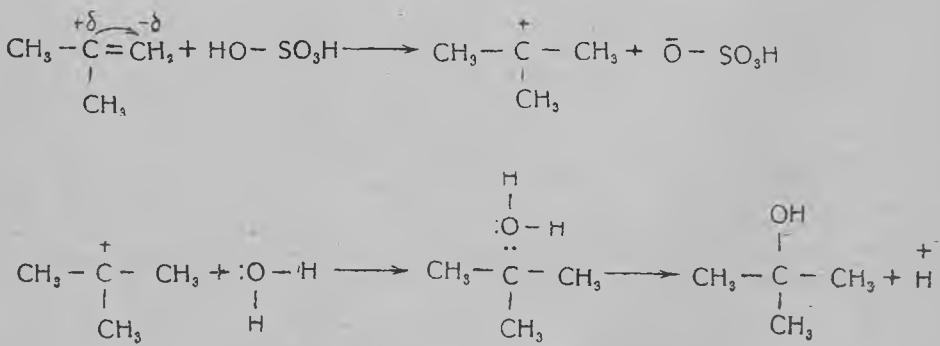
Ҳозирги вақтда Совет Иттифоқида этанол шу усул билан олинмоқда.

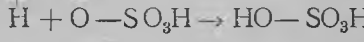
Этиленнинг гомологлари гидратланганда иккиламчи ёки учламчи спиртлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Олефинларга сув Марковников қоидасига мувофиқ бирикади. Бунда масалан, пропилендан иккиламчи, бутилендан эса учламчи спиртлар ҳосил қилинади:

$$CH_3-CH=CH_2 + HOH \rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_3$$
$$(CH_3)_2C=CH_2 + HOH \rightarrow (CH_3)_2COH-CH_3$$

Саноатда спиртлар гидротатлаш усули билан олинади.

Кейинги вақтларда спиртларнинг ҳосил бўлиши учун олефинларга сульфат кислота таъсир эттирилганда этил-сульфат кислота ҳосил бўлиши шарт эмас, деган хулосага келинди. Бу реакция механизмини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

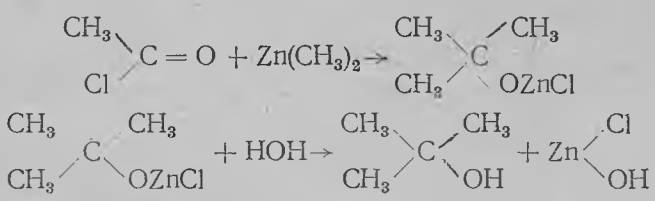




маган углеводородларни сульфат кислота иштирокида гидротатўғри билан спиртлар олиш усули камчиликлардан ҳоли эмас. Чуреакция учун олинган сульфат кислота металлдан ясалган аппазанглатади, ундан ташқари сульфат кислота кўп сарфлаУни регенерациялаш қийинлашади. Шунинг учун ҳам сўнгги йилспиртларни сульфат кислотасиз олиш усули ишлаб чиқилди. Бу мувофиқ олефинлар 100 *атм* босим остида, 300—350° температа силикагел катализатори иштирокида гидротатланади. Катализўз навбатида, бошқа моддалар билан активлаштирилади, яъни фосфат ва волфрамат кислоталар билан ишлов берилади.

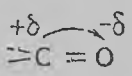
4. Карбонил группали бирикмаларга металл-органик бирикмалар таъсир эттириб олиш. Бу усул билан спиртлар синтез қилинганда карбонил группали бирикмаларнинг тузилишига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳосил бўлади.

Карбонил группали бирикмаларга рух-органик бирикмалар таъсир эттирилганда учламчи спирт ҳосил бўлишини биринчи бўлиб рус олими А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев ва Е. Е. Вагнерлар кашф этишди. Шунинг учун бу реакция уларнинг номи билан юритилади:

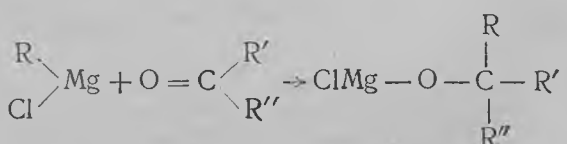


Спиртларнинг магний-органик бирикмалар ёрдамида олиниш усулини В. Гриньер топган.

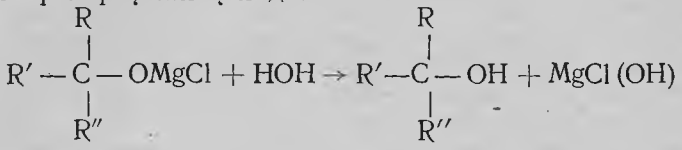
Маълумки, альдегид, кетон ва мураккаб эфирлар таркибида карбонил группа бўлади. Карбонил группадаги электронлар зичлиги (зичлиги) кислород атомига томон силжиган бўлади, яъни  ва натижада углерод атомида мусбат зарядларнинг зичлиги ортади; кислородда эса бунинг аксича манфий зарядларнинг зичлиги кўпаяди.



Металл-органик бирикмаларда, жумладан магний галогеналкиллар (R—MgCl) карбонил группали моддалар билан реакцияга киришганда радикали R нуклеофиль заррача бўлиб хизмат қилади ва карбонил группадаги углерод атомига бирикади. MgCl эса кислородга томон силжиб, у билан бирикади:

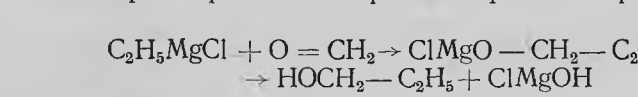


Ҳосил бўлган бирикма (магнийхлоралкоголят) тезда гидролизга учрайди ва спиртлар ҳосил қилади:

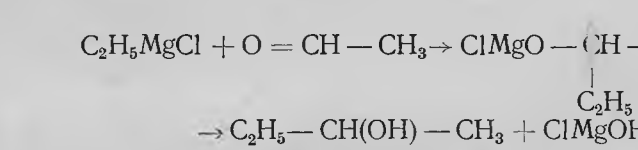


Юқоридаги умумий схемага асосан айрим спиртларнинг олинишини мисолларда кўриб чиқамиз.

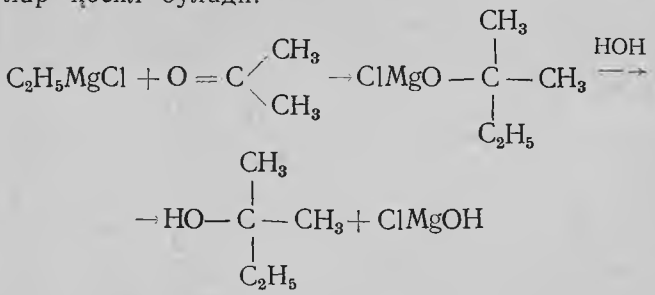
а) Магний-органик бирикма (масалан магнийхлорэтил) чумоли альдегидга таъсир эттирилганда бирламчи пропил спирт ҳосил бўлади.



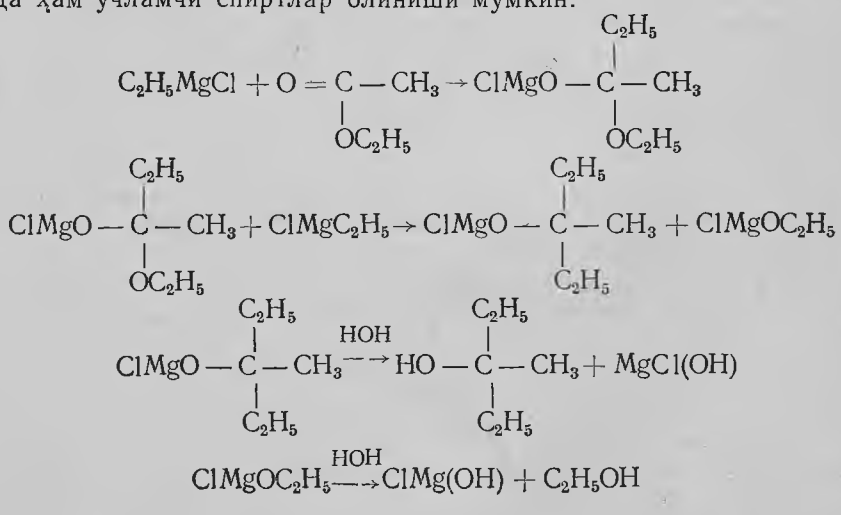
б) Магнийгалогеналкилларга чумоли альдегиддан бошқа альдегидлар таъсир эттирилганда фақатгина иккиламчи спиртлар олинади:



в) Магнийгалогеналкилларга кетонлар таъсир эттирилганда учламчи спиртлар ҳосил бўлади:



г) Магнийгалогеналкилларга мураккаб эфирлар таъсир эттирилганда ҳам учламчи спиртлар олиниши мумкин:



Мураккаб кислота эфирлари ишлатилганда иккиламчи спирт ҳосил бўлади.

5. Альдегид, кетон, органик кислота ва мураккаб эфирларнинг, қайтарилиши натижасида спиртлар олиш. Қайтарилиш реакцияси Ni, Co, Cu, Pt, Pd каби катализаторлар иштирокида боради. Альдегид, органик кислота ва мураккаб эфирлар қайтарилганда бирламчи спиртлар ҳосил бўлади, масалан:

$$CH_3-C\overset{O}{\overset{\|}{}}-H+2H\rightarrow CH_3-CH_2-OH$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+2H_2\rightarrow CH_3-CH_2-OH+H_2O$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_3H_7+2H_2\rightarrow CH_3-CH_2-OH+C_3H_7OH$$

Баъзан кўпгина спиртлар альдегидларни қайтариш усули билан олинади.

Кетонлар қайтарилганда эса иккиламчи спиртлар ҳосил қилади, масалан:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3+2H\rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_3$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3+2H\rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$$

Баъзан катализатор ишлатмасдан ҳам спиртлар олиш мумкин.

6. Аминларга нитрат кислота таъсир эттириб олиш. Бу усулда аминларнинг радикалига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар олинади:

$$R-NH_2+ON-OH\rightarrow[(R-NH_3)ONO]\rightarrow R-OH+N_2+H_2O$$

Шуни айтиш керакки, бирламчи спиртлар осон ҳосил бўлиб, иккиламчи ва учламчилари қийинчилик билан олинади. Асосий реакция билан бирга кўпгина қўшимча процесслар ҳам содир бўлади. Бу реакция билан, асосан, спиртларнинг бирламчи ёки иккиламчи эканлиги аниқланади.

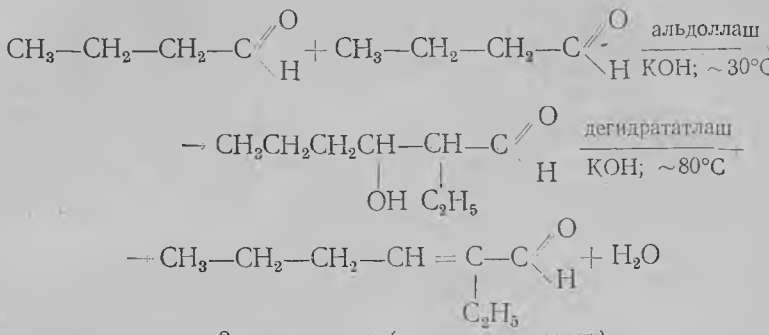
7. Юқори молекуляр спиртлар олиш. Юқори молекуляр спиртлар қуйи молекуляр бирикмалардан, жумладан, спиртларнинг алкоголятларидан, альдегидлардан ва алюминий-органик бирикмалардан олинади.

а) Қуйи молекуляр спиртларни ўзларининг алкоголятлари иштирокида қиздирилганда юқори молекуляр спирт ҳосил бўлади. Бу усулни биринчи марта француз олими Гербэ кашф қилганлиги учун унинг номи билан юритилади:

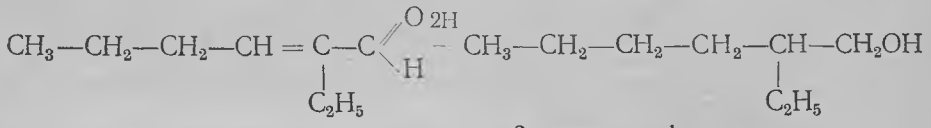
$$2C_4H_9OH\xrightarrow{C_4H_9ONa}C_8H_{17}OH+H_2O$$

Бу реакцияда алкоголят катализатор бўлиб хизмат қилади.

б) Қуйи молекуляр альдегидлар ўзаро альдоль конденсатланади (159-бетга қаранг) ва ҳосил бўлган бирикмаларни дегидратлаб, сўнгра гидрогенланганда юқори молекуляр спирт олинади, масалан:



2-этилгексеналь (этилпропилакролеин)



2-этилгексанол-1

Бу усул билан ҳозирги вақтда саноатда юқори молекуляр спиртлар олинмоқда.

в) Саноатда юқори молекуляр спиртлар қуйи молекуляр спиртларнинг алюминийли бирикмаларидан ҳам олинади. Бунинг учун тўйинмаган углеводородлар 60—70 *атм* босим ва 110° температурада қиздирилади. Натижада алюминий-органик бирикма ҳосил бўлади; бу бирикмани 60° да оксидлаб алюминий алкоголятга айлантирилади. Шундан кейин алкоголятларни сув ёки кислотада парчалаб юқори молекуляр спирт олинади, масалан:

$$3R{-}CH{=}CH_2 + Al + 1{,}5H_2 \rightarrow Al(CH_2{-}CH_2{-}R)_3$$
$$Al(CH_2{-}CH_2{-}R)_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow Al(OCH_2CH_2{-}R)_3$$
$$Al(OCH_2CH_2{-}R)_3 + 3H_2O \rightarrow 3R{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + Al(OH)_3$$

Бу усулда юқори молекуляр спиртларнинг аралашмалари олинади.

II. Биохимиявий усул билан спиртлар олиш. Шакар моддаларни ачитқи ферментлар* таъсирида бижғитиб спиртлар олиш усули биохимиявий усул дейилади.

Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, крахмалли моддалар, масалан буғдой, жўхори, жавдар, картошкалар 140—150° температурада сув буғи билан ишланади ва таркибидаги крахмал диастаза ферменти ёрдамида мальтозага айлантирилади:

$$(C_6H_{10}O_5)m + nH_2O \rightarrow pC_{12}H_{22}O_{11}$$
мальтоза

* Ферментлар — оқсил табиатли органик катализаторлардир. Улар хилма-хил бўлиб, кишининг ҳаёт фаолиятида ҳам актив қатнашади. Овқат ҳазм қилиш, нафас олиш ва бошқа процесслар ферментларсиз содир бўлмайди. Шунинг учун ферментлар биокатализаторлар деб ҳам аталади. Масалан, организмдаги крахмал амилоза ферменти таъсирида глюкозага айланади; оқсиллар эса пепсин ферменти ёрдамида аминокислоталаргача парчаланади. Глюкоза ва аминокислоталар организмда бемалол ҳазм бўлади. Кўпгина технологик процессларда (спирт, пиво, квас тайёрлаш каби) ферментлардан кенг кўламда фойдаланилади. Ферментлар ҳақида биология курсида тўлиқ тушунча берилади.

Крахмалнинг диастаза ферменти ёрдамида мальтозага айланиш процесси тахминан 60° атрофида боради. Мальтоза эса 33°Сда мальтоза ферменти иштирокида сувни бириктириб олади ва икки молекула глюкозага айланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Глюкоза, ўз навбатида, ачитқи ферментлар таъсирида парчаланиб, этил спирт ҳамда углерод (II)-оксид ҳосил қилади:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5—OH + 2CO_2$$

Биохимиявий процесслар натижасида фақатгина этил спирт эмас, балки оз миқдорда сирка альдегид ва молекуласида 3 дан 5 тагача углерод атомлари бор спиртлар аралашмалари (сивуха мойлар) ҳам ҳосил бўлади. Бу аралашмадан пропил, изобутил, амил ва бошқа спиртлар ажратиб олинади.

Сўнги йилларда спиртлар, айниқса этил спирт крахмалли озиқ-овқат маҳсулотларидан эмас, балки целлюлозали бирикмалардан олинмоқда. Маълумки, целлюлоза ҳам крахмалга ўхшаш мураккаб органик бирикма бўлиб, полисахаридлар группасига киради. Целлюлозанинг формуласи $(C_6H_{10}O_5)m$ ҳам крахмалнинг формуласидан фарқ қилмайди, аммо целлюлоза сувда эримайди. Сульфат кислота иштирокида ва босим остида гидролизланиб, глюкозага айланади.

Гидролиз натижасида ҳосил қилинган глюкоза юқорида кўрсатилган усул билан этил спиртга айлантирилади. Бундай спирт гидролиз спирти деб аталади Гидролиз спирти таркибида бир оз метил спирт, альдегидлар ва мураккаб эфирлар ҳам бўлади. Шунинг учун ҳам гидролиз спирт техник мақсадлар учун ишлатилади.

Саноатда гидролиз спирт олиш учун ёғоч қипиғи ва ўрмон саноатининг бошқа чиқиндиларидан фойдаланилади. Ўзбекистон шароитида пахта шулхасини гидролизлаб спирт олинади. Сўнги йилларда ғўзапояни гидролизлаб спирт олиш усули ҳам ишлаб чиқилди.

Қоғоз саноатининг чиқиндиларидан ҳам гидролиз спирт олиш мумкин.

Физикавий хоссалари. Спиртларнинг дастлабки вакиллари (C_{10} гача) оддий шароитда суюқлик бўлиб, ундан кейингилари эса (C_{11}дан бошлаб) қаттиқ жисмлардир. Бу фақатгина тўғри занжирли бирламчи спиртларга тааллуқли бўлиб, тармоқланган занжирли баъзи спиртларга тегишли эмас. Чунки тармоқланган занжирли спиртлар баъзилари (ҳатто C_{11} дан кичиклари ҳам) қаттиқ бўлиши мумкин. Масалан, учламчи бутил спирт оддий шароитда қаттиқ моддадир. Унинг суюқланиш температураси +25,5°.

Спиртларнинг қайнаш температураси молекуляр оғирлигининг ортиши билан кўпайиб боради. Нормал тузилишга эга бўлган (тармоқланмаган) спиртлар тармоқланган тузилишдаги спиртларга нисбатан юқори температурада қайнайди. Молекуласидаги углерод атомларининг сони ўзаро тенг бўлган спиртлардан бирламчиси иккиламчисига нисбатан юқори температурада қайнайди; иккиламчиси эса учламчисига қараганда юқори температурада қайнайди, яъни уларнинг қайнаш температураси қуйидагича муносабатда бўлади:

Бирламчи > иккиламчи > учламчи

Масалан: бутил спиртларнинг қайнаш температурасини кўриб чиқайлик:

Бутанол-1	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$	бирламчи	117,9°
Метилпропанол-1	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—OH$	бирламчи	108,1°
Бутанол-2	$CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$	иккиламчи	99,5°
Метилпропанол-2	$CH_3—C(CH_3)_2—OH$	учламчи	82,8°

Спиртларнинг суюқланиш температураси, аксинча, учламчисида энг юқори бўлади, яъни:

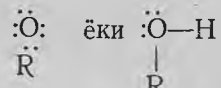
бирламчи<иккиламчи<учламчи.

Спиртларнинг солиштирма оғирлиги сувнинг солиштирма оғирлигидан паст, яъни 1 дан кам. Молекуласида биттадан учтагача углерод атомлари бўладиган спиртлар сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Улар ўзига хос «спирт» ҳидига эга. Баъзи спиртлар сувда яхши эрийди. Спиртларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди. Юқори молекуляр спиртлар сувда эримайди ва ҳидсиз бўлади.

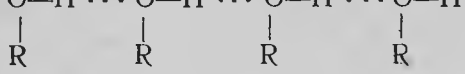
Тўйинган углеводородлардаги бир водород атоми галоген атомларига алмаштирилганда ҳосил бўлган галогенли ҳосилаларнинг молекуляр оғирлиги ва шу билан бирга уларнинг қайнаш температураси тегишли тўйинган углеводородникига қараганда юқори бўлади. Борди-ю галогенли ҳосилалардаги галоген масалан, этил бромиддаги — бром (бромнинг атом оғирлиги —80) гидроксил группага (OH — атом оғирлиги 17) алмаштирилса, ҳосил бўлган этил спиртнинг молекуляр оғирлиги галогенли ҳосиланикига қараганда кичик бўлади, аммо қайнаш температураси камаймасдан, аксинча ортади. Буни қуйидаги мисолда кўриб чиқамиз:

молекуляр оғирлиги		қайнаш температураси
$C_2H_5—H$	30	—88,6
$C_2H_5—Cl$	64,5	12,4
$C_2H_5—Br$	109	38,4
$C_2H_5—I$	156	72,3
$C_2H_5—OH$	46	78,3

Спиртларнинг молекуляр оғирлиги галогенли ҳосилаларникидан кам бўлишига қарамай, юқори температурада қайнашлиги уларнинг ассоциланганлигидандир. Спиртларнинг молекулалари сувнинг молекулалари каби ўзаро водород боғлари ёрдамида бирикадилар (ассоциланади). Водород боғлари спиртнинг битта молекуласидаги гидроксил группанинг водород атоми билан иккинчи молекуладаги кислород атомлари орасида вужудга келади. Бундай боғлар кислороднинг бўлинмаган жуфт электронлари эвазига пайдо бўлади:



Спиртларнинг ассоциланишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Спиртларнинг ассоциланиши уларнинг физик хоссаларига таъсир кўрсатади. Баъзи спиртларнинг физик хоссалари 6-жадвалда берилган.

Химиявий хоссалари. Спиртлар, асосан икки қисмдан, яъни углеводород радикалидан ҳамда гидроксил группадан ташкил топган. Аммо бу икки қисм ҳам ўзлари келиб чиққан манбаларидан химиявий хоссалари билан тубдан фарқланади. Қуйи молекуляр спиртлар (метил, этил) баъзи хоссалари жиҳатдан сувга яқин. Спиртларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан уларнинг хоссалари сувникидан тубдан фарқлана бошлайди ва углеводородларнинг хоссаларига яқинлашади.

Спиртлар турли хил химиявий реакцияларга киришади. Уларнинг реакциялари қуйидаги группаларга бўлинади:

I. Гидроксил группадаги водород атоми хоссаларига асосланган реакциялар.

II. Гидроксил группанинг хоссаларига асосланган реакциялар.

III. Радикалдаги ўзгаришларга асосланган реакциялар.

IV. Бир вақтнинг ўзида ҳам гидроксил, ҳам радикалдаги водород атомларининг оксидланиш реакциялари. Бу реакцияларда углерод атомлари (учламчи спиртларда) ҳам қатнашиши мумкин.

V. Комплекслар ҳосил қилиш реакциялари.

1. СПИРТЛАРНИНГ ГИДРОКСИЛ ГРУППАСИДАГИ ВОДОРОД АТОМИНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Исталган спирт молекуласидаги водород атомларининг орасида энг ҳаракатчани ва реакцияга энг актив киришадигани гидроксил группасидаги водород атомидир.

А л к о г о л я т л а р ҳ о с и л қ и л и ш и. Спиртларга ишқорий металлар таъсир эттирилганда уларнинг гидроксил группасидаги водород атомини сиқиб чиқариб қаттиқ, спиртда эрийдиган алкоголятлар ҳосил қилади:

$$R—OH + Na \rightarrow R—ONa + H$$
$$R—OH + K \rightarrow R—OK + H$$

Алкоголятлар беқарор бўлиб, сув таъсирида парчаланади ва қайтадан спирт ҳосил қилади, м а с а л а н:

$$R—ONa + HOH \rightarrow R—OH + NaOH$$

Бундай реакция ёрдамида тоза ўювчи ишқор олиш мумкин. Алкоголятлар олиш учун ишқорий металлардан ташқари ишқорий-ер металлардан ҳам фойдаланса бўлади.

Спиртларнинг алкоголятлар ҳосил қилиши уларнинг сувга ўхшаганлигини кўрсатади, чунки ишқорий металлар (масалан, натрий) сув билан реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқаради.

О д д и й э ф и р л а р ҳ о с и л қ и л и ш и. Спиртлар сув тортиб олувчи моддалар (концентрланган сульфат кислота) иштирокида қиздирилганда оддий эфирлар ҳосил қилади:

$$2R—OH \xrightarrow{H_2SO_4} R—O—R + H_2O$$

6-жадвал

Бир атомли қуйи ва юқори молекуляр спиртларнинг физикавий хоссалари

Формуласи	Спиртларнинг номи	Синонимлари	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
CH_3OH	метил спирт	метанол, карбинол	—97,1	64,7	1,3286	0,7924
C_2H_5OH	этил спирт	этанол, метилкарбинол	—110,5	78,3	1,3614	0,7910
C_3H_7OH	пропил спирт	пропанол—1, этилкарбинол	—127,0	97,2	1,3856	0,8043
—»—	изопропил спирт	пропанол—2, диметилкарбинол	—88,5	82,4	1,3771	0,7864
C_4H_9OH	бутил спирт	бутанол—1, пропилкарбинол	—89,6	117,9	1,3993	0,8104
—»—	изобутил спирт	2—метилпропанол—1, изопропилкарбинол	—108,0	108,1	1,3955	0,8021
—»—	иккиламчи бутил спирт	бутанол—2, метилэтилкарбинол	—	99,5	1,3972	0,8080
—»—	учламчи бутил спирт	2—метилпропанол—2; триметилкарбинол	+25,5	82,8	1,3878	0,7860
$C_5H_{11}OH$	амил спирт	пентанол—1, бутилкарбинол	—78,2	137,8	1,4100	0,8136
—»—	изоамил спирт	2—метилбутанол—4, изобутилкарбинол	—	132,1	1,4058	0,8136
—»—	иккиламчи бутил карбинол	2—метилбутанол—1	—	129,4	1,4109	0,8190
—»—	метилпропилкарбинол	пентанол—2	—	119,2	1,4053	0,8130
—»—	метилизопропилкарбинол	2—метилбутанол—3	—	113,3	1,3973	0,8160
—»—	диэтилкарбинол	пентанол—3	—	115,7	1,4097	0,8220
—»—	учламчи бутилкарбинол	2,2—диметилпропанол—1; неопентил спирт	+53,0	113,5	—	—
—»—	учламчи амил спирт	2—метилбутанол — 2; диметилэтилкарбинол	—8,4	101,7	1,4046	0,8110
$C_6H_{13}OH$	гексил спирт	гексанол—1	—44,6	157,2	1,4179	0,8186
—»—	иккиламчи метил амил спирт	2—метилпентанол—4; метил изобутилкарбинол	—90,0	131,8	1,4122	0,8075
—»—	этилбутилспирт	2 — этилбутанол — 1; псевдогексил спирт	<—50	146,3	1,4221	0,8326
$C_7H_{15}OH$	Гептил спирт	гептанол—1	—34,6	176,4	1,4241	0,8219
—»—	иккиламчи гептил спирт	гептанол—2, метил-н-амилкарбинол	—	158,7	1,4214	0,8167
$C_8H_{17}OH$	Октил спирт	октанол—1	—15,0	195,3	1,4295	0,8256
—»—	иккиламчи октил спирт	октанол—2; метил-н-гексилкарбинол; каприл спирт	—31,6	178,5	1,4264	0,8193
—»—	этилгексил спирт	2—этилгексанол—1; 2—этил-н-гексилспирт	<—76,0	183,5	1,4305	0,8340 (d_4^{26})
$C_9H_{19}OH$	Нонил спирт	нонанол—1	—5,0	212,0	1,4210	0,8271
$C_{10}H_{21}OH$	Децил спирт	деканол—1	+6,9	231,0	1,4267	0,8297

Икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиққанлиги сабабли оддий эфирларни спиртларнинг ангидриди деб қараш мумкин.

Мураккаб эфирлар ҳосил қилиши. Спиртларга минерал ёки органик кислоталар таъсир эттирилганда улар гидроксил группасидаги водород атомини кислота қолдиғига алмаштириб мураккаб эфир ҳосил қилади. Бу реакция этерификация (лотинча asther — эфир демакдир) реакцияси деб аталади.

$$R{-}O\boxed{H} + \boxed{HO}SO_3H \rightleftarrows R{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

$$R{-}O\boxed{H} + \boxed{HO}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' \rightleftarrows R{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' + H_2O$$

Этерификация реакцияси қайтар реакция бўлиб, уни ўнг томонга йўналтириш учун ҳосил бўлаётган моддани реакция атмосферасидан чиқариб туриш зарур. Реакциянинг чап томонга йўналиши гидролиз дейилади. Бу ҳақда китобнинг кейинги бобларида батафсил маълумот берилади.

Магний-органик бирикмалар ҳосил қилиши. Спиртларга магний галогеналкиллар таъсир эттирилса, гидроксил группасидаги водород атоми магнийгалоген группага алмашинади ва натижада тўйинган углеводород ажралиб чиқади, масалан:

$$R{-}OH + Mg\begin{cases} I \\ CH_3 \end{cases} \rightarrow R{-}O{-}MgI + CH_4$$

Бу реакцияда ажралиб чиқаётган метаннинг миқдорига қараб спиртнинг процент миқдори аниқланади. Бу усул Чугаев-Церевитинов-Терентьев усули деб юритилади.

II. СПИРТ ГИДРОКСИЛИНИНГ ХОССАЛАРИ

Спиртларнинг гидроксил группаси ўрин алмашиниш ёки парчаланиш реакциясига киришиши мумкин.

Галоген ҳосилалар ҳосил бўлиши. Спиртларга галогенид кислоталар, фосфор хлоридлар ёки тионилхлорид таъсир эттирилганда спиртнинг гидроксил группаси галоген атомига алмашинади ва галогенли ҳосила пайдо бўлади.

а) Спиртларга водород галогенидларнинг таъсири:

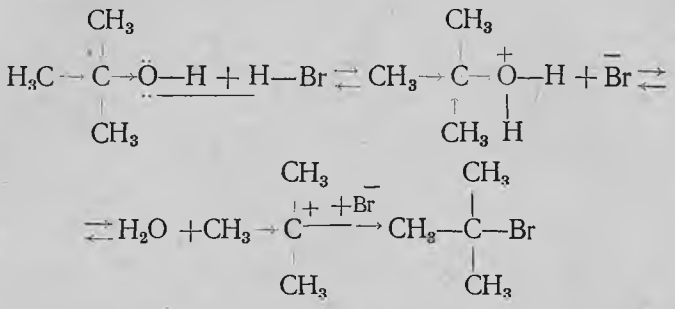
$$R{-}OH + HCl \rightleftarrows R{-}Cl + H_2O$$

Реакция қайтар бўлганлиги сабабли, уни ўнг томонга борадиган қилиш учун реакция сувни ютувчи моддалар: рух хлорид, сульфат кислота, кальций хлорид кабилар иштирокида олиб борилади (53-бетга қаранг).

Спиртларнинг бу реакцияга киришиш хусусиятини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

учламчи > иккиламчи > бирламчи

Бу ҳодисани учламчи спиртлардаги алкил радикалларда электронларни итариш хусусияти кучли эканлиги билан тушунтириш мумкин. Бу ҳолда гидроксил группанинг ажралиши осонлашади ва ҳосил бўлган катионнинг барқарорлиги ортади.



Реакция борадиган идишда водород галогенид ҳосил қилиб ўша заҳоти спиртлар таъсир эттирилса, у ҳолда реакция қайтар бўлмайди, масалан:

$$C_2H_5OH + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5Br + NaHSO_4 + H_2O$$

б) Спиртларга фосфор галогенидларнинг таъсири. Спиртларга фосфор галогенидлар таъсир эттирилганда спиртнинг гидроксил группаси галоген атомига алмашинади ва галогенли ҳосила олинади (53-бетга қаранг). Спиртнинг сувга ўхшаш хоссаси борлигини шу реакциядан ҳам кўришимиз мумкин, масалан:

$$PCl_3 + 3HOH \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

$$PCl_3 + 3R{-}OH \rightarrow H_3PO_3 + 3RCl$$

Бу реакцияда галогенли ҳосила билан бир қаторда кислота хусусиятли эфирлар ҳам ҳосил бўлади:

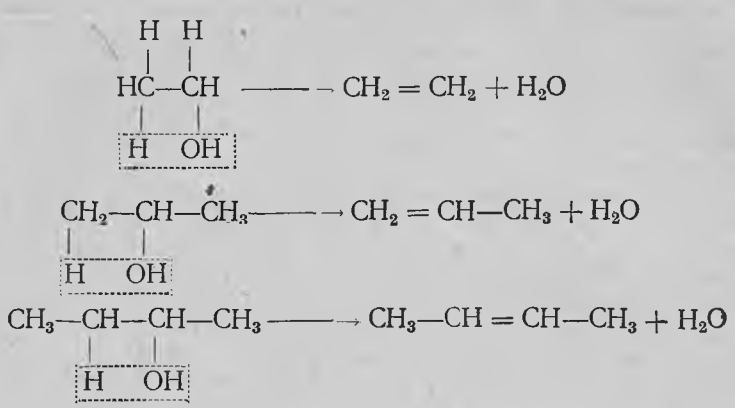
$$PCl_3 + 3R{-}OH \rightarrow R{-}Cl + HOP(OR)_2 + 2HCl$$

в) Спиртларга тионилхлорид ёки фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилганда фақатгина тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосиласи олинади:

$$R{-}OH + SOCl_2 \rightarrow R{-}Cl + SO_2 + HCl$$

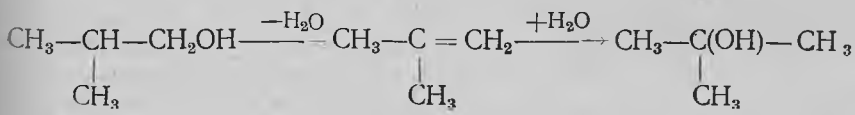
$$R{-}OH + PCl_5 \rightarrow R{-}Cl + POCl_3 + HCl$$

Тўйинмаган углеводородлар ҳосил бўлиши. Спиртларнинг олефинларни ҳосил қилиши юқорида кўрсатилган усулдаги (2-усул) каби сувни ютувчи моддалар билан биргаликда боради. Аммо, бунда оддий эфирлар паст температурада спиртларнинг бошқа-бошқа молекулаларидан сув ажралиши туфайли ҳосил бўлади. Олефинлар эса спирт молекуласидаги гидроксил группа билан унга бириккан қўшни углерод атомидаги водороддан ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам олефинларнинг спиртлардан ҳосил бўлиш реакцияси ички молекуляр дегидратланиш реакцияси деб аталади. (Метил спирт бу реакциядан мустасно). Олефинлар ҳосил бўлишда спиртлардан сув ажралиб чиқиш (дегидратланиш) процесси гидроксил группа ҳамда унга бириккан қўшни углероддан водород атомининг ажралиши ҳисобига боради:



Олефинлар оддий эфирларга нисбатан юқори температурада ҳосил бўлади.

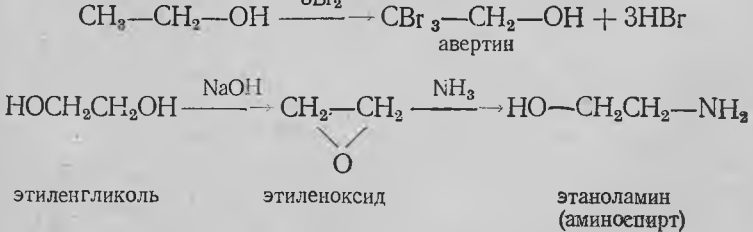
Дегидратланиш реакциясидан фойдаланиб бошқа хил спиртлар синтез қилиш ҳам мумкин, м а с а л а н:



III. СПИРТ РАДИКАЛИНИНГ ХОССАЛАРИ

Химиявий реакцияларга фақат гидроксил группа ва унинг водород атомларигина киришмай, балки гидроксил группа бириккан радикалларнинг водород атомлари ҳам ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан реакцияга киришади. Мисол тариқасида уларнинг галогенлар, аминогруппалар ва бошқалар билан алмашиниш реакцияларини кўрсатиш мумкин.

Р а д и к а л д а г и в о д о р о д а т о м и н и н г г а л о г е н, а м и н л а р б и л а н а л м а ш и н и ш и. Реакция натижасида спирт ҳамда галоген ва аминларга хос аралаш функцияли моддалар ҳосил бўлади. Бунга медицинада ишлатиладиган н а р к о л а н ёки а в е р т и н ҳамда а м и н о с п и р т л а р мисол бўла олади:



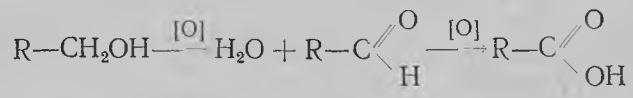
Аминоспиртлар билан китобнинг кейинги бобларида батафсил танишамиз.

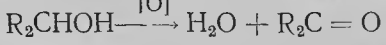
IV. СПИРТЛАРНИНГ ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

Бирламчи ва иккиламчи спиртлар осонлик билан оксидланади. Улар 300—500° температурада катализаторлар ёки кучли оксидловчилар, масалан, бихромат кислота, перманганат кислота кабилар иштирокида оксидланади. Спиртлар оксидланганда ҳамма вақт бирламчи спиртлардан альдегидлар, иккиламчи спиртлардан эса кетонлар ҳосил бўлади. Оксидланишнинг охирги маҳсулоти кислота ҳисобланади, чунки альдегидлар спиртларга нисбатан ҳам осонлик билан оксидланади.

Учламчи спиртлар жуда ҳам қийин оксидланади. Улар оксидланганда молекуладаги углерод-углерод боғининг узилиши натижасида кислота ва кетонларнинг аралашмалари ҳосил бўлади.

Юқори молекуляр спиртлар қуйи молекуляр спиртларга нисбатан осон оксидланади. Спиртларнинг оксидланишини қуйидаги мисолларда кўриш мумкин:





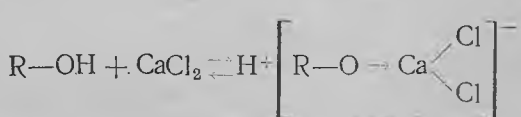
Оксидланишдан ҳосил бўлган маҳсулотларга қараб спиртнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи эканлигини аниқлаш мумкин.

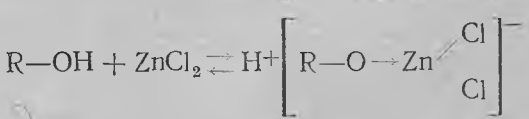
Спиртларнинг оксидланиш реакцияси катта аҳамиятга эга бўлиб, бу реакция ёрдамида турли органик бирикмаларнинг тузилиш формуласи ўрганилади.

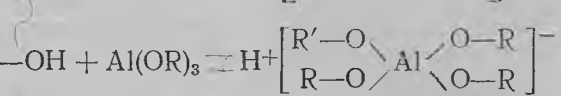
V. КОМПЛЕКСЛАР ҲОСИЛ ҚИЛИШ

Спиртлар жуда қийин диссоциланади. Уларнинг диссоциланиш константаси 10^{-4} дан ҳам кам. Шундай бўлса-да, спиртларда салгина «кислота» хоссаси бор. Спиртларнинг «кислоталилик» хоссалари ҳатто сувникидан ҳам пастдир. Бу ҳол спиртларнинг анионлари $[R—O]^-$ сув анионларига ($\overline{OH}$) нисбатан барқарор эканлигидан дарак беради.

Баъзи тузлар, масалан алюминий (III)-хлорид, кальций хлорид, рух хлорид, магний хлорид ҳамда алюминий алкоголятлар спиртларда эритилганда, спиртларнинг кислоталилик хоссаси ортади. Бу эса уларнинг юқорида кўрсатилган тузлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилишини кўрсатади, м а с а л а н:







Спиртлар комплекс бирикмалар ҳосил қилганида уларнинг анионлари барқарор бўлиб қолади. Анионларнинг барқарор бўлиб қолишига сабаб

комплекс бирикма ҳосил бўлганда энергия ажралиб чиқишидир. Спиртларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиши уларнинг сувга ўхшашлигини кўрсатади. Чунки сув ҳам бир қанча моддалар билан комплекс бирикмалар беради ва бу бирикмалар кристаллгидратлар деб аталади, масалан:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O;\ MgCl_2 \cdot 6H_2O;\ FeCl_2 \cdot 4H_2O;\ FeCl_3 \cdot 6H_2O;\ AlCl_3 \cdot 6H_2O$$

ва ҳоказо.

Спиртлар ҳам комплекс бирикмалар ҳосил қилганлиги учун уларни кристаллгидратларга ўхшатиб ёзиш мумкин, масалан:

$$CaCl_2 \cdot 6ROH;\ ZnCl_2 \cdot 6ROH;\ Al(OR)_3 \cdot ROH$$

ва ҳоказо.

Бирор эритувчида эриши натижасида эритувчи молекуласидаги водород атомларини активлаштириб, уларни диссоциланадиган қилувчи бирикмалар *ансольвокислоталар* деб аталади. Шунинг учун ҳам юқорида кўрсатилган бирикмалар, яъни кальций хлорид, рух хлорид ва ҳоказоларни ансольвокислоталар деб қараш мумкин.

Баъзи комплекс бирикмалар, масалан спиртларни бор (III)-фторид билан ҳосил қилган бирикмалари кучли кислота хоссасига эга бўлиб, уларни вакуумда ҳайдаш ҳам мумкин. Бу хил комплекслар қуйидаги формулалар билан ифодаланади.

$$BF_3 \cdot ROH;\quad BF_3 \cdot 2ROH$$

ёки

$$R-OH + BF_3 \rightarrow H\left[R-O\rightarrow B\begin{matrix}F\\F\\F\end{matrix}\right]^-$$

Бир атомли спиртларнинг айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти

Метанол, CH_3OH (ёғоч спирти, карбинол). Метанол табиатда оз миқдорда бўлса ҳам соф ҳолда учрайди. Масалан, уни эфир мойларида учратиш мумкин. Аммо метанолнинг ҳосилалари кенг тарқалган бўлиб, уларнинг оддий эфирлари табиий моддаларда, масалан табиий бўёқларда, алкалоидларда ва ҳоказоларда, мураккаб эфирлари эса ўсимлик мойларида, масалан *гаультерия* мойида, жасмин мойида ва ҳоказоларда бўлади.

Метанол спиртлар олишнинг умумий усулларидан бири билан олиниши мумкин. Метанол кўп вақтга қадар ёғочни қуруқ ҳайдаш усули билан олиниб келди. Шунинг учун ҳам метанол ёғоч спирти деб аталган. Ёғоч қуруқ ҳайдалганда қаттиқ, суюқ ва газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу маҳсулотларда 1—2 процент метил спирт, 5—10 процент сирка кислота ва 0,2—0,5 процент ацетон бўлади. Аралашмадаги метил спиртни ажратиб олиш учун аввало аралашма оҳак [$Ca(OH)_2$] ёрдамида сирка кислотадан тозаланади, сўнгра ацетон билан метанол аралашмаси ректификацион колоннада, ҳайдалади ва натижада метанол ажратиб олинади. Бу усул билан метанол олиш ҳозиргача сақланиб қолган.

Ҳозирги вақтда метанол саноатда, асосан, метан конверсия қилинганда ҳосил бўладиган газдан, яъни синтез-газдан (43-бетга қаранг)

олинади. Бунинг учун углерод (II)-оксид водород билан биргаликда 200—250 *атм* босим остида, катализатор (~ 90 процент рух оксиди билан 10 процент хром оксиди аралашмаси) иштирокида, 300—600° температурада қиздирилади:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Тоза метанол рангсиз суюқлик бўлиб, сув билан яхши аралашади. Унинг ҳиди этил спиртникига ўхшайди. Метанол 64,7° да қайнайди, оч кўкимтир ранг бериб ёнади. Метанол заҳарли, у ичилса кишини кўр қилиб қўяди; кўпроқ миқдори эса ўлимга олиб келади. Техника мақсадлари учун ишлатиладиган метанолнинг ҳиди тоза метанолникидан фарқ қилади ва куйган модда ҳидини эслатади.

Метанол бирламчи спиртларга хос химиявий хоссаларга эга. Бундан ташқари, метанол спиртлар орасида гидроксил учта водород атоми билан бириккан углерод атомига (радикалига) боғланган ягона спирт ҳисобланади. Шунинг учун ҳам метанол оксидланганда бошқа бирламчи спиртлар каби иккита маҳсулот (альдегид ва органик кислота) эмас, балки уч хил (карбонат кислота ҳам ҳосил қилади):

Масалан:

$$CH_3 - OH \xrightarrow{[O]} CH_2O \xrightarrow{[O]} HCOOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O \rightarrow CO(OH)_2$$

Метанолдан саноатнинг турли соҳаларида кенг кўламда фойдаланилади. Метанолнинг кўп миқдори чумоли альдегид (формальдегид) тайёрлашда ишлатилади. Метил спирт кўпгина моддалар синтез қилишда, масалан, метилацетат, метил ва диметиланилин, метиламин, метилхлорид, диметилсульфат, толуол-сульфокислотанинг метил эфирлари ҳамда бир қанча бўёқлар, фармацевтик препаратлар, атир-упалар ва ҳоказолар олишда хом ашё бўлиб хизмат қилади.

Метанол яхши эритувчи бўлиб, саноатнинг турли тармоқларида, масалан, лак-бўёқ саноатида, нефтни қайта ишлаш саноатида ва бошқа жойларда кенг кўламда ишлатилади.

Этил спирт, бошқача айтганда этанол, C_2H_5OH (вино спирт). Этанол табиатда углеводородларнинг ферментлар таъсирида ачишидан ҳосил бўлади. Этанол тупроқда, табиий сувларда, атмосферада учраши мумкин; ўсимликларда, ҳайвон ҳужайраларида ва қон таркибида ҳам этил спирт жуда оз бўлса-да, борлиги аниқланган.

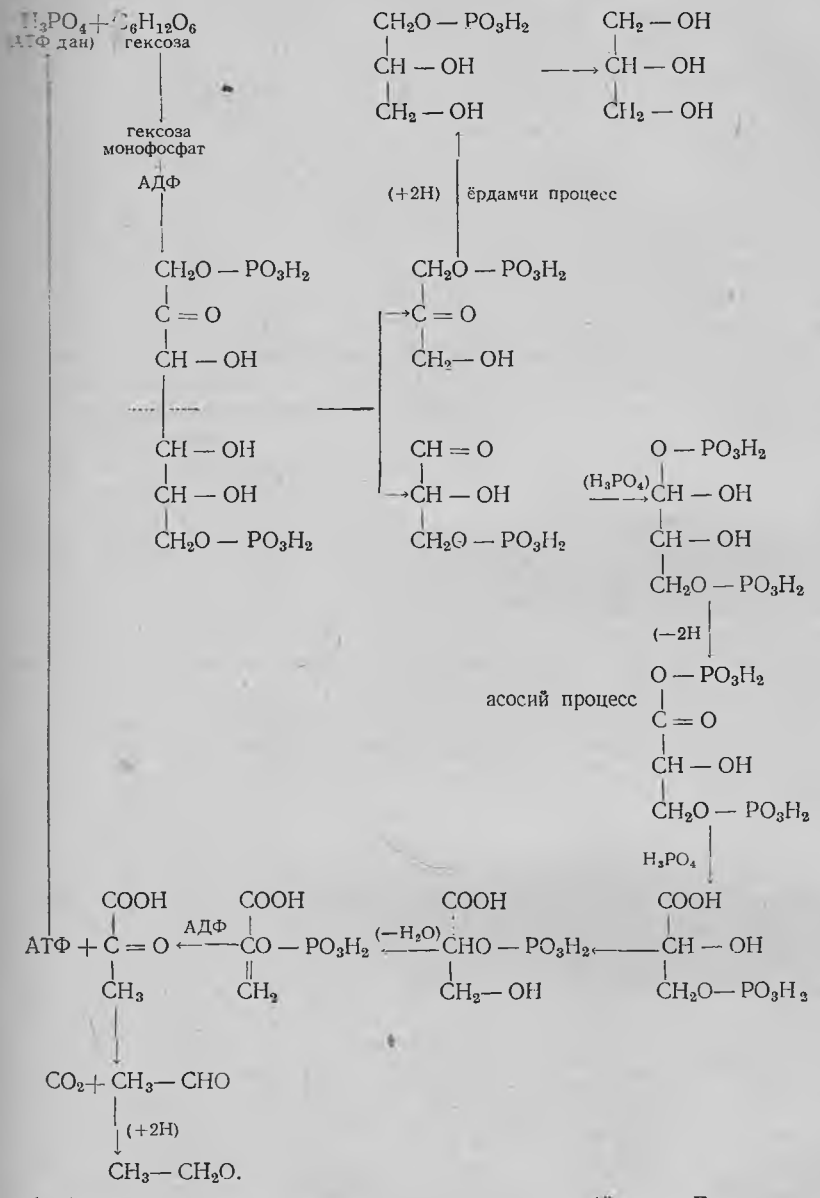
Этанолни юқорида спиртлар учун кўрсатилган умумий олиниш усулларидан бири билан олиш мумкин. Ҳозирги вақтда этил спирт, саноатда асосан уч хил усул билан олинади.

1. Биохимиявий усул — бижғитиш йўли билан олиш. Бу усул билан этанолнинг олиниши, яъни бир қанча биологик процесслар натижасида глюкоза (ёки унга яқин моддалар) этанолга айланиши юқорида (80- бетга қаранг) кўриб ўтилган эди:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Глюкоза этанолга айланганда бир неча ўнлаб оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Ҳозирги вақтда этанол ҳосил бўлишида фосфат кислотанинг роли катта эканлиги аниқланди. Фосфат кислота ферментлар таркибига киради ва аденозинтрифосфат кислота (у қисқача АТФ деб аталади) ҳосил қилади. АТФ ўзининг бир кислота қолдиғи билан реакцияга киришади ва аденозиндифосфат кислотага (АДФ) айланади. Шундай қилиб, бир қанча оралиқ моддалар ҳосил бўлади ва этил спирт олинади. Оралиқ модда сифатида глюкозанинг

БИЖҒИТИШ ЙЎЛИ БИЛАН ЭТАНОЛ ОЛИШ СХЕМАСИ



$CH_3 — CH_2O.$

каб эфирлари ва унга яқин моддалари ҳосил бўлади. Биохимиявий ...есс натижасида спирт билан бир қаторда шароитга қараб оз ёки ... миқдорда сирка альдегид, сивуха мойлар ҳосил бўлиши илгари ...б ўтилган эди.

Крахмалли моддаларни бижғитиб олинган спирт ректификация ...ади, натижада ректификацияланган, тозаланган спирт олинади. ...ий спирт таркибида 95,5 процент этанол қолган қисми эса сув ...ади, спиртнинг процент миқдорини бу шароитда бундан ошириб бўл...ди, чунки сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилади. Шунинг ... абсолют (тоза) спирт олишда химиявий усуллардан фойдалани-

лади. Масалан, ректификат спирт сўндирилмаган оҳак ёки кальц метали кабилар билан ишланганда спирт таркибидаги сув улар бил бирикиб, кристаллгидрат ҳосил қилади, спирт эса абсолютлана Кам миқдорда абсолют спирт олиш учун спирт — ректификатга сув мис (II)-сульфат $CuSO_4$ солинади. Бунда мис (II)-сульфат спиртда сувни бириктириб олади ва кўк рангли кристаллгидратга $CuSO_4 \cdot 5H$ айланади. Спиртни абсолютлаш учун бошқа усуллардан ҳам фойда нилади. Тозаланган ректификат спиртнинг бир қисми ароқ, коньяк г ёрлашда ишлатилади.

Биохимиявий усулдан фақат юқори концентрацияли спирт олиш эмас, балки озроқ спиртли хилма-хил ичимликлар тайёрлашда ҳам ф даланилади. Узум шарбатини бижғитиш натижасида олинадиган 8— процент спиртли вино, 3—6 процент спиртли пиво ва бошқалар тайё лаш бунга мисол бўлади. Бундан ташқари, кефир, квас, қимиз ка ичимликларда ҳам биохимиявий процесс натижасида озроқ миқдор спирт ҳосил бўлади.

2. Этиленни сульфат кислота иштирокида гидр татлаш усули (76-бетга қаранг). Саноатда этанол ана шу ус билан олинади. Аммо бу усул этиленга тўғридан-тўғри сув бириктир (гидротатлаб) олиш усулига нисбатан бир оз ноқулай ҳисобланади.

3. Этиленни тўғридан-тўғри гидротатлаш усул Этиленга сувни бириктириш қийин бўлганлигидан бу усулдан уз вақт саноатда фойдаланилмай келди. Ҳозирги вақтда саноатда этано асосан ана шу усулда олинмоқда. Бунинг учун махсус катализатор лар ишлатилади.

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} + HOH \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3-CH_2-OH$$

Юқоридаги усуллар ёрдамида саноатда этанол олиш айниқса биз нинг мамлакатимизда ривожланган.

Баъзи мамлакатларда этил спирт Кучеров реакцияси бўйича оли нади, яъни катализатор иштирокида ацетиленга сув таъсир эттири сирка альдегидга, сўнгра уни гидрогенлаб этанолга айлантирилади Сирка альдегидни гидрогенлаш никель, мис ёки палладий металлар иштирокида олиб борилади (79-бетга қаранг).

$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{Hg^{++}} \underset{\text{сирка альдегид}}{CH_3-CHO}$$

$$CH_3-CHO + H_2 \rightarrow \underset{\text{этанол}}{CH_3-CH_2-OH}$$

Этил спирт рангсиз, 78,3° да қайнайдиган суюқлик, унинг ўзига хос ҳиди бор; ёнганда кўкимтир ранг беради. Этанол сув билан яхши аралашади. Сув билан аралашганда умумий ҳажм камаяди, масалан 52 ҳажм спирт ва 48 ҳажм сув аралаштирилганда 100 эмас, балки 96,3 ҳажм суюлтирилган спирт ҳосил бўлади.

Этил спирт (С. В. Лебедев усули бўйича) синтетик каучук олишда, чумоли ва сирка альдегидлар олишда, этил эфир, хлороформ, тоза этилен, этилацетат ва бошқа моддалар олишда хом ашё бўлиб хизмат қилади. Этанол фармацевтика, атир-упачилик, бўёқчилик саноатларида ва саноатнинг бошқа тармоқларида эритувчи сифатида кенг кўламда ишлатилади. Спиртдан медицинада асосан дезинфекцияловчи восита сифатида фойдаланилади.

Пропил спиртлар, яъни пропаноллар C_3H_7OH. Бирпропил спирт (нормал пропил спирт, яъни пропанол—1), $CH_3—CH_2—CH_2—OH$ сивуха мойидан (тахминан 7 процент) ажратиб олинади. Синтез—1 углерод (II)-оксид билан водороддан метил спирт синтезида ҳам ҳосил бўлади. Пропанол—1 рангсиз суюқлик бўлиб 97° да қайнайди, сув билан яхши аралашади, ёнади.

Изопропил спирт (иккиламчи пропил спирт, яъни пропанол—2, $CH_3—CH(OH)—CH_3$ саноатда ацетонни қайтариш усули билан олинар эди:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3—CO—CH_3} + H_2 \rightarrow \underset{\text{изопропил спирт}}{CH_3—CH(OH)—CH_3}$$

Ҳозирги вақтда у крекинг газидан ёки нефтни пиролиз қилишда ҳосил бўлган газдан, яъни пропилендан олинади. Бунинг учун пропилен сульфат кислота иштирокида қиздирилади ва ҳосил бўлган эфир гидролизланади.

$$CH_3—CH=CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle O—SO_2—OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle O—SO_2—OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + HOH \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + H_2SO_4$$

Пропанол—2 сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилади (87,7 процент пропанол—2 ва 12,3 процент сув, натижада тоза спиртга нисбатан паст температурада 80,4°) ҳайдалувчи бирикма пайдо бўлади.

Сувсиз изопропил спирт 82,4° да қайнайдиган, сув билан яхши аралашадиган суюқлик. Унинг ҳиди ҳам этанол ҳидини эслатади. Пропанол ҳам ёнади; унинг буғи ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилади. Пропил спиртлар ва уларнинг эфирлари эритувчи сифатида ишлатилади. Улардан баъзан (масалан, парфюмерия саноатида) этил спирт ўрнида ҳам фойдаланилади.

Саноатда изопропил спиртдан катализаторлар иштирокида 450—500° да дегидрогенлаш усули билан ацетон олинади. Бу эса изопропил спиртнинг илгариги олиниш усулининг тескарисидир. Аммо ҳозирги вақтда ацетон бошқа усулда, яъни кумолни оксидлаш йўли билан (167-бетга қаранг) олинмоқда.

Бутил спиртлар, C_4H_9OH. Бутил спиртнинг тўртта изомери бўлиб, уларнинг ҳаммаси олинган ва тузилиш формулалари ўрганилган. Нормал бутил спирт, яъни бутанол—1. ($CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$) илгари фақатгина биохимиявий усул билан, яъни крахмал, глюкоза каби углеводларга ферментлар таъсир эттириб олинар эди. Бутанол—1 ни олиш учун Bacyllus butylicus, Bacyllus aceto butylicus, Granulobacter butylicus каби бактерияли ферментлардан фойдаланилган.

Ҳозирги вақтда нормал бутил спирт саноатда бир қанча усуллар билан олинади. Улардан асосийлари қуйидагилардир:

а) Оксисинтез натижасида ҳосил бўлган нормал мой альдегид гидрогенланганда бутил спирт ҳосил бўлади. Оксисинтез тўйинмаган углеводородли бирикмаларни (олефинларни) юқори босим остида катализатор иштирокида ва юқори температурада қиздириб олиб борилади (280-бетга қаранг). Бутанол—1 олиш учун пропилен углерод (II)-оксид ва водород билан бирга кобальт иштирокида юқори босим (150—200 *атм*) ва юқори температурада (100—200°С) қиздирилади.

$$CH_3-CH=CH_2+CO+H_2-\begin{cases}\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO \\ \quad\text{н-мой альдегид}\\ \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO \\ \quad\text{изо-мой альдегид}\end{cases}$$

Ҳосил бўлган нормал мой альдегид гидрогенланганда *н*-бутил спирт пайдо бўлади:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO\xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2}CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$
н-бутил спирт

б) Кротон конденсатлаш натижасида ҳосил бўлган кротон альдегидни гидрогенлаб бутил спирт олиш (160- бетга қаранг). Кротон альдегиднинг ўзи сирка альдегиднинг ўзаро конденсатланишидан ҳосил бўлади:

$$CH_3CHO+CH_3CHO-\underset{\text{кротон альдегид}}{CH_3-CH=CH-CHO}+H_2O$$

$$CH_3-CH=CH-CHO\xrightarrow[\text{катализ.}]{2H_2}CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$
н-бутил спирт

С.В. Лебедев усули бўйича этил спиртдан синтетик каучук олишда дастлаб винил билан бир қаторда *н*-бутил спирт ҳам ҳосил бўлади.

Нормал бутил спирт суюқлик бўлиб, 117° да қайнайди. Сувда ёмон эрийди; 100 *г* сувда, 8,3 қисм спирт эрийди. Бу спирт оксидланганда мой кислотага айланади. Шунинг учун ҳам бутанол—1 нинг тузилиш формуласи оксидлаш натижасида аниқланган:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH\overset{[O]}{\rightarrow}CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

Бутанол—1 эритувчи сифатида, масалан, нитроцеллюлоза лакларини эритишда ишлатилади.

н-Бутил спирт баъзи мураккаб эфирлар олишда ва бошқа синтезларда хом ашё бўлиб ҳам хизмат қилади.

Изобутил спирт, бошқача айтганда, 2-метилпропанол—1, $(CH_3)_2CH-CH_2OH$ қадимдан маълум бирикма бўлиб, углеводларни ферментлар ёрдамида бижғитиб спирт олишда ҳосил бўладиган сивуха мойлари таркибидан ажратиб олинган.

Саноатда изобутил спирт оксисинтез усули билан, яъни пропиленга углерод (II)-оксид ва водород таъсир эттириб олинади. Бу усулда изобутилен нормал бутил спирт билан аралаш ҳолда ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH=CH_2+CO+H_2-\begin{cases}\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO \\ \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO\xrightarrow{H_2}CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH\end{cases}$$
изо-мой альдегид — изобутил спирт

Изобутил спирт табиатда, ўсимлик мойлари таркибида бирикма ҳолида, баъзан соф ҳолда учрайди.

Изобутил спирт сув билан ёмон аралашади; 108,1° да қайнайди. Ундан изобутилен, изомой альдегид ва мой кислота, баъзи хушбўй ҳид-

мураккаб эфирлар тайёрланади. У саноатда яхши эритувчи сифатида ишлатилади.

Изобутил спирт 280—400°С температурада ва катализатор иштирокида дегидратланганда техник мақсадларда ишлатиладиган изобутилен ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-OH \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + H_2O$$

изобутилен

Изобутил спирт оксидланганда изо-мой кислота ҳосил қилади:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-COOH$$

изо-мой кислота

Учламчи бутил спирт, бутанол—2, яъни метилэтилкарбинол $CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$ бутиленни сульфат кислота иштирокида гидратлаш усули билан олинади:

$$\underset{\text{бутилен}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + H_2O \rightarrow \underset{\text{бутанол—2}}{CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3}$$

Бутанол—2 суюқлик, сувда кам эрийди, 99,5° да қайнайди. У оксидланганда метилэтилкетон $CH_3—CO—CH_2—CH_3$ га айланади. Оксидланганда кетон ҳосил бўлиши иккиламчи бутил спиртга хос реакциядир.

Бутанол-2 химия саноатида, асосан, метилэтилкетон олиш учун ва ёшё сифатида, бундан ташқари парфюмерия саноатида, фармацевтикада ва саноатнинг бошқа тармоқларида ишлатилади.

Учламчи бутил спирт, 2-метилпропанол-2, яъни триметилкарбинолни А. М. Бутлеров ацетонга рухдиметил таъсир эттириб ҳосил қилган:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3 + Zn\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \rightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + CH_3Zn(OH)$$

$$\underset{O-ZnCH_3}{|} \qquad \underset{OH}{|}$$

учламчи бутил спирт

Ҳозирги пайтда учламчи бутил спирт изобутиленга сульфат кислота иштирокида сув бириктириш (гидратлаш) йўли билан олинади.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-OH$$

$$\underset{\text{изобутилен}}{} \qquad \underset{CH_3}{|}$$

учламчи бутил спирт

Бошқа усуллар ёрдамида ҳам учламчи спирт ҳосил қилиш мумкин. Учламчи бутил спирт оддий шароитда қаттиқ бўлиши билан бошқа бутил спиртлардан фарқланади. Унинг суюқланиш температураси 25,5°, қайнаш температураси 82,8°. Сув билан яхши аралашади ва азеотроп аралашма ҳосил қилади.

Триметилкарбинол тоза изобутилен олишда оралиқ модда бўлиб хизмат қилади.

Амил спиртлар, $C_5H_{11}OH$ нинг 8 та изомери бўлиб, уларнинг ҳаммаси ҳам аниқланган:

I. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ — пентанол - 1

II. $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ — пентанол - 2

III. $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ — пентанол - 3

IV. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-OH$ — 2 - метилбутанол - 4

V. $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$ — 2 - метилбутанол - 1

VI. $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ — 2 - метилбутанол - 3

VII. $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_3$ — 2 - метилбутанол - 2

VIII. $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$ — 2,2 - диметилпропанол - 1

Буларнинг физикавий константалари 6-жадвалда берилган.

Амил спиртларининг изомерлари орасида — иккитаси (IV ва V) сивуха мойининг таркибида бўлиб, тахминан унинг 65—70 процентини ташкил қилади. Сивуха мойининг таркибида амил спиртнинг 4- изомери (2-метилбутанол-4) 5-изомерига нисбатан (2-метилбутанол-1) кўп миқдорда ҳосил бўлади.

Маълумки, биохимиявий усул билан (90- бетга қаранг) шакар моддаларни ферментлар ёрдамида бижғитиб спирт олинганда сивуха мойлар ҳосил бўлар эди. Аммо амил спиртнинг изомерларини биохимиявий усул билан олишда шакар моддалардан эмас, балки, оқсилли маҳсулотлардан фойдаланилади. Оқсилли моддалар бижғитилганда оқсиллар аминокислоталарга парчаланади ва натижада амил спиртлар ҳосил бўлади. Масалан, лейциндан 2-метилбутанол-4, изолейциндан 2-метилбутанол-2 ҳосил бўлади. (Аминокислоталар билан кейинги бобларда батафсил танишилади.)

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH \rightarrow (CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

лейцин — 2-метилбутанол-4

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)COOH \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

2-метилбутанол-1

Сўнгги вақтларда сивуха мойининг таркибида амил спиртнинг фақатгина иккита изомери эмас, балки учинчиси ҳам, яъни нормал амил спирт (пентанол—1) ҳам оз миқдорда борлиги аниқланди.

2—метилбутанол—4 (изоамил спирт) суюқлик бўлиб, ташқари қўланса ҳидли. Сувда кам эрийди, ҳатто сувни қисман эритади. Бу спиртнинг буғи кўзни яллиғлантиради; кишини йўталтиради ва нафас олишни қийинлаштиради.

2—метилбутанол—1, оптик актив амил спирти деб ҳам аталади. Унинг структура формуласи $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\overset{*}{C}H—CH_2—OH$. Бу спиртнинг молекуласида битта асимметрик углерод атоми бор. Структура формулада асимметрик углерод атоми юлдузча билан белгиланган. 2 — метилбутанол—1 ҳам суюқлик бўлиб, у изомил спиртга нисбатан хушбўйроқдир.

Техникада бу иккала спирт биргаликда амил спирт деб юритилади.

Бу спиртларнинг аралашмаси саноатда кенг кўламда ишлатилади, чунки сирка кислотанинг амил эфири тайёрланади. Сирка-амил эфир («мевали эссенцияси») хушбўй бўлиб, мева сувлари ва кондитер маҳсулотларини тайёрлашда ишлатилади.

Саноатда амил спиртлар пентанлардан ёки амиленлардан олинади. Амил спиртларни пентандан олиш учун, аввало пентан хлорланади:

$$C_5H_{12} + Cl_2 \rightarrow C_5H_{11}Cl + H_2O$$

Реакция натижасида хлорпентанлар аралашмаси ҳосил бўлади. Сўнгра хлорпентанлар гидролизланади ва амил спиртларнинг аралашмалари олинади:

$$C_5H_{11}Cl + NaOH \rightarrow C_5H_{11}OH + NaCl$$

Амилендан амил спирт олиш учун амилен сульфат кислота иштирокида гидратланади:

$$\underset{\text{амилен}}{(CH_3)_2C = CHCH_3} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{2-метилбутанол-2}}{(CH_3)_2COHCH_2CH_3}$$

Амилен эса сивуха мойи таркибидаги сув чиқариб юборилганда ҳосил бўлади. Шуни айтиш керакки, бу ҳолда соф амилендан ташқари, унинг изомерлари ҳам ҳосил бўлади. Амиленнинг изомер аралашмалари гидратланганда амил спиртларнинг изомер аралашмалари, яъни нормал ҳамда учламчи амил спирт аралашмалари ҳосил бўлади.

Юқори спиртлар. Юқори спиртлар, яъни молекуласида C_8 ва ундан кўп углерод атоми бўладиган спиртларнинг баъзилари табиатда мураккаб эфирлар ҳолида учрайди; баъзилари ўсимликларнинг эфир мойларида, баъзилари эса табиий мум таркибида бўлади. Юқори спиртлар сўнгги вақтларда ювувчи моддалар олишда ишлатилмоқда. Шунинг учун улар синтез йўли билан ҳам олинмоқда.

Юқори спиртлар илгари табиий юқори ёғ кислоталарни қайтариш йўли билан олинар эди. Кейинчалик синтетик юқори кислоталардан олинадиган бўлди. Юқори спиртлар юқори альдегидларни гидрогенлаш усули билан ҳам олинади:

$$R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}\!\!<_{H} + H_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{} R—CH_2—OH$$

Ҳозирги вақтда юқори спиртлар тўйинган углеводородларни ёки бошқа спиртларни оксидловчи моддалар билан оксидлаш натижасида

олинади. Синтез усули билан юқори спиртлар олишда совет олимлари жумладан И. Б. Рапопорт, А. Н. Башкиров ва улар шогирдларининг ҳиссаси каттадир.

Табиатда қуйидаги юқори спиртлар топилган: $C_{16}H_{33}OH$ — цетил спирт. Бу спирт денгиз ҳайвони — кашалот ёғида, яъни спермацет деб аталувчи модда таркибида (пальмитин кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири ҳолида) учрайди.

Спермацет медицинада сурков мойи тайёрлашда ишлатилади.

Асалари мумида, ғўзанинг баргида ва гулида ҳам юқори молекуляр спиртлар топилган. Масалан:

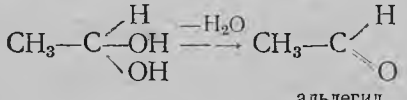
$C_{26}H_{53}OH$ — церил спирт, қаттиқ суюқланиш температураси 78—79°

$C_{30}H_{61}OH$ — мирицил спирт, қаттиқ, суюқланиш температураси — 85,5°.

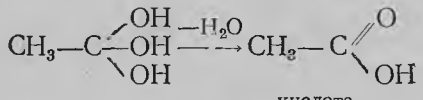
Кўп атомли спиртлар

Молекуласида икки ва ундан ортиқ гидроксил группалар бўладиган бирикмалар кўп атомли спиртлар дейилади.

Кўп атомли спиртлар молекуласидаги гидроксил группалар углерод атомининг биттасига эмас, балки турли углерод атомларига боғланган бўлади. Чунки бир углерод атомига бир неча гидроксил группа бириккан бўлса, улар беқарор бўлади ва тезликда молекуладан сув ажралиб чиқади. Масалан, молекулада бир углерод атомига иккита гидроксил бириккан бўлса, сув ажралиб чиқиши натижасида альдегид, учта гидроксил бириккан бўлса кислота ҳосил бўлади:



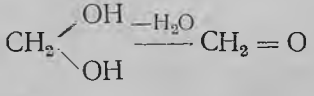
альдегид



кислота

Икки атомли спиртлар (гликоллар, диоллар).

А. М. Бутлеровнинг тузилиш назариясига асосан икки атомли спиртларнинг биринчи вакили HO—CH_2—OH тузилишига эга бўлиши керак эди. Аммо бундай тузилган икки атомли спиртлар шу вақтга қадар эркин ҳолда олинмаган. Чунки бу бирикма таркибидан сувни тезликда чиқариб юбориб, чумоли альдегидга айланади, яъни:



Икки атомли спиртларнинг бу хоссаси ҳамма органик бирикмалар учун умумийдир, яъни бир углерод атомига фақатгина битта гидроксил группа бириккан бўлиши мумкин. Молекуладаги битта углерод атоми иккита OH группа билан боғланган баъзи мураккаб моддалар ҳам бор, масалан, хлоралгидрат $Cl_3C—CH(OH)_2$. Бу бирикма ҳам узоқ муддат тура олмайди ва парчаланиб кетади. Аммо битта углерод атомига иккита гидроксил группа боғланган бирикмаларнинг оддий ва мураккаб эфирлари, яъни ацеталлари (152-бетга қаранг) барқарор бўлади.

Изомерлари ва номенклатураси. Икки атомли спиртларнинг биринчи вакили метандан эмас, балки этандан келиб чиққан бўлиб, ундаги иккита гидроксил группа икки углерод атоми билан бириккан, яъни: $HO—CH_2—CH_2—OH$. Тўйинган углеводородларнинг учинчи гомологи пропанга ($CH_3—CH_2—CH_3$) икки гидроксил группа бириктирилса, у ҳолда икки атомли спирт (икки изомер ҳолида) ҳосил бўлади, яъни:

$$CH_3—CHOH—CH_2OH; \qquad HOCH_2—CH_2—CH_2OH$$

н-Бутандан олинган икки атомли спиртнинг тўртта изомери, изобутандан олинганида эса — иккита изомер бўлади ва ҳоказо:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow \begin{cases} HO—CH_2—CHOH—CH_2—CH_3 & I \\ HO—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 & II \\ HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH & III \\ CH_3—CHOH—CHOH—CH_3 & IV \end{cases}$$

$$CH_2(CH_3)—CH(CH_3)—CH_2 \rightarrow \begin{cases} HO—CH_2—C(CH_3)(CH_3)—CH_3 & V \\ HO—CH_2—CH(CH_3)—CH_2OH & VI \end{cases}$$

Икки атомли спиртлар *гликоллар* деб ҳам аталади. Гликоль сўзи грекча бўлиб, гликос — ширин демакдир. Ҳақиқатан ҳам икки атомли спиртларнинг таъми ширин бўлади.

Гликоллар молекуласида гидроксил группаларнинг жойланишига қараб α, β, γ, δ ва ҳоказо гликолларга бўлинади. α-гликолларда гидроксил OH группалар иккита қўшни углерод атоми билан боғланган бўлади, масалан, юқоридаги мисолимизда I, IV, V схемалар α-гликолларнинг схемаларидир. β-Гликолларда (OH) группалар битта углерод атомини оралатиб бирикади, масалан, II ва VI схемалар. γ-Гликолларда — (OH) группалар иккита углерод атомини ўтказиб, бошқа углерод атоми билан бирикади, масалан, III схема ва ҳоказо.

Икки атомли спиртларда (гликолларда) гидроксил группалар бирламчи, иккиламчи ва учламчи углерод атомлари билан бириккан бўлиши мумкин. Спиртлар гидроксил группаларнинг қайси углерод атомига бирикканлигига қараб ҳам номланади. Масалан, юқорида кўрсатган мисолимизда III ва VI схема билан тасвирланган гликоллар — икки-бирламчи, I ва II гликоллар — бирламчи-иккиламчи, IV гликоль — икки-иккиламчи, V гликоль эса бирламчи-учламчи икки атомли спиртлар деб аталади ва классификацияланади.

Гликолларнинг икки-учламчи бирикмалари ҳам бўлиши мумкин. Бундай гликолларнинг иккита гидроксил группалари қўшни углерод атомлар билан бириккан бўлса, у ҳолда улар *пинаконлар* деб аталади, масалан:

$$(CH_3)_2C(OH)—C(OH)(CH_3)_2$$

Икки атомли спиртларнинг кўпчилиги, илгари тўйинмаган углеводородларнинг (олефинларнинг) дигалогенли ҳосилаларидан гидролиз нати-

жасида олинганлиги сабабли, гликолларни рационал номенклатурага мувофиқ аташ учун олефинларга «гликоль» сўзи қўшиб айтилади. Масалан,

$HO—CH_2—CH_2—OH$ этиленгликоль;

$HOCH_2—CHOH—CH_3$ 1,2-пропиленгликоль;

$HOCH_2—CH_2—CH_2—OH$ 1,3- пропиленгликоль.

Баъзан булар углеводородларнинг диокси ҳосилалари деб қаралади ва қуйидагича аталади:

$HO—CH_2—CHOH—CH_3$ 1,2- диоксипропан;

$HOCH_2—CH_2—CH_2OH$ 1,3- диоксипропан.

Икки атомли спиртлар Женева номенклатурасига мувофиқ бир атомли спиртлар каби аталади, аммо уларни ҳосил қилган углеводороднинг номига *«ол»* эмас *«диол»* қўшимчаси қўшилади. Гидроксил группаларнинг қайси углерод атоми билан бирикканлиги рақам билан ифодаланади, масалан:

$CH_3OH—CH_2OH$ этандиол;

$CH_2OH—CHOH—CH_3$ 1,2-пропандиол, ёки пропан-1,2-диол, ёки пропандиол-1,2;

$CH_2OH—CH_2—CH_2OH$ 1,3-пропандиол, ёки пропан-1,3-диол, ёки пропандиол-1,3;

$CH_2OH—CH_2—CHOH—CH_3$ 1,3-бутандиол, ёки бутан-1,3-диол, ёки бутандиол-1,3.

$CH_2OH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH—CH_3$ — 2-метил-1,2-пропандиол, ёки 2-метилпропан-1,2-диол, ёки 2-метил пропандиол-1,2.

$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH—CH_3$ — 2,3-диметил-2,3-бутандиол, ёки 2,3-диметилбутан-2,3-диол, ёки 2,3-диметилбутандиол-2,3

ва ҳоказо.

Олиниш усуллари. Икки атомли спиртлар бир атомли спиртлар олинадиган ҳамма усуллар билан олиниши мумкин. Бундан ташқари, гликоллар қуйидаги усуллар билан ҳам олинади.

1. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларини ёки галогенгидринларини гидролиз қилиб олиш:

$$CH_2Br—CH_2Br + 2H_2O \rightarrow CH_2OH—CH_2OH + 2HBr$$

$$CH_2Br—CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_2OH—CH_2OH + HBr$$

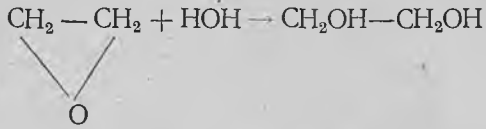
Одатда, бу усул билан гликоллар олинганда, аввало мураккаб эфирлар ҳосил бўлади, сўнгра уларни гидролизлаб гликоллар олинади:

$$CH_2Br—CH_2Br + 2KOOCCH_3 \xrightarrow{-KBr} CH_3COOCH_2—CH_2OOCCH_3$$

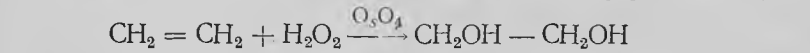
$$CH_3—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O—\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH_2}}—O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + 2H_2O \rightarrow CH_2OH—CH_2OH + 2CH_3COOH$$

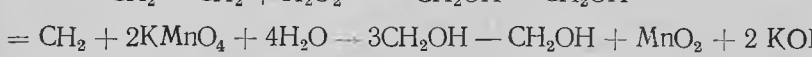
Гликолларни биринчи марта 1859 йилда Вюрц кумуш ацетат ёрдамида ҳосил қилган эди. Ҳозирги вақтда кумуш ацетат ўрнига калий ацетатдан фойдаланилади.

2. α-оксидларга сув бириктириш (гидратлаш) йўли билан олинади:

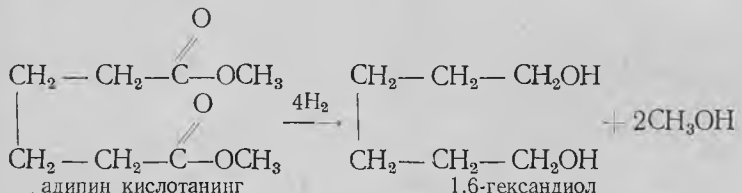


3. Тўйинмаган углеводородларга (олефинларга) катализаторлар (CrO_3; OsO_4) иштирокида оксидловчи моддалар (водород пероксид ёки калий перманганат) таъсир эттириб олиш (Вагнер реакцияси):





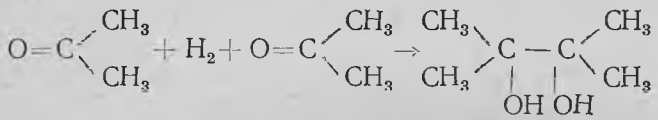
4. Дикарбон кислоталарнинг эфирларини катализаторлар иштирокида қайтариб полиметиленгликоллар [$HOCH_2—(CH_2)_n—CH_2OH$] олиш. Масалан, адипин кислотанинг диметил эфири қайтарилганда 1,6 — гександиол ҳосил бўлади:



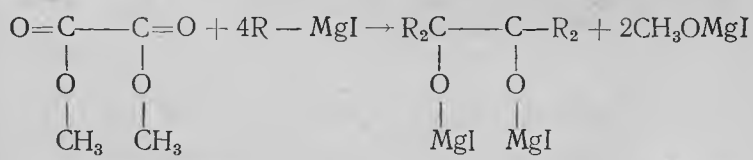
адипин кислотанинг диметил эфири

1,6-гександиол

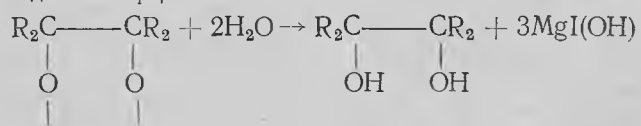
5. Кетонларни қайтариб пинаконлар олиш, масалан:



Пинаконлар дикарбон кислота эфирларига магний-органик бирикмалар таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади, м а с а л а н:



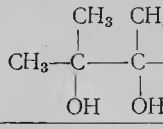
оксалат кислотанинг диметил эфири



Физикавий хоссалари. Гликоллар рангсиз, ҳидсиз модда бўлиб, қуйи молекуляр гликоллар — суюқлик, юқори молекуляр гликоллар эса кристаллардир. Гликолларнинг кўпчилиги, масалан этиленгликоль ширин таъмли бўлади. Улар бир атомли спиртларга нисбатан кам заҳарли бўлиб, маст қилувчи хоссага эга эмас. Икки атомли спиртлар бир атомли спиртларга нисбатан сувда яхши эрийди; зичлиги бирдан ортиқ, бир атомли спиртларга нисбатан юқори температурада қайнайди. Бун-

7-жадвал

Баъзи гликолларнинг физикавий константалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Этиленгликоль	$CH_2OH—CH_2OH$	—13,2	197,2	1,4319	1,114
1,2—пропиленгликоль	$CH_2OH—CHOH—CH_3$	—	187,4	1,4328	1,038
1,3—пропиленгликоль	$CH_2OH—CH_2—CH_2OH$	—	214,7	1,4396	1,054
1,2—бутиленгликоль	$CH_2OH—CHOH—CH_2—CH_3$	—	192	1,4391 (n_D^{12})	1,006 d_0^{17}
1,3—бутиленгликоль	$CH_2OH—CH_2—CHOH—CH_3$	—	207,5	1,4424	1,005
1,4—бутиленгликоль	$CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2OH$	+19,0	229,2	1,4461	1,020
2,3—диметил—2,3—бутандинол (пинакон)		+38	172	—	—

га сабаб уларнинг молекуласида иккита гидроксил группанинг борлигидир, чунки улар молекулалараро кучли ассоциланган бўладилар. Масалан, этиленгликоль 197,2° да қайнаса, этил спирт 78,3° да қайнайди.

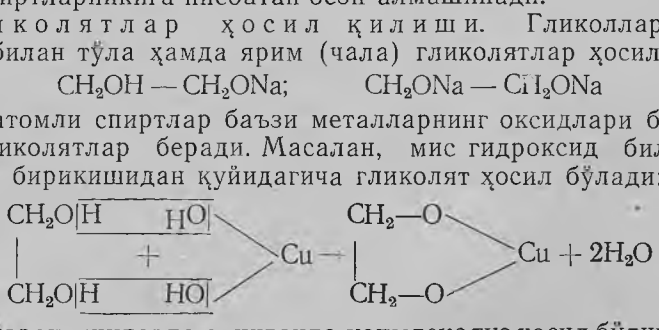
Юқори молекуляр гликоллар атмосфера (оддий) шароитида ҳайдалганда парчаланиб кетади, шу сабабли улар ҳавосиз жойда (вакуумда) ҳайдалади.

Химиявий хоссалари. Икки атомли спиртларнинг химиявий хоссалари бир атомли спиртларникига ўхшайди. Аммо, гликоллар реакцияга киришганида гидроксил группалар бирданига ёки бирин-кетин сарф бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам гликолларнинг «тўла» ҳамда «ярим» ҳосилалари бор. Гликоллардаги водород атомлари бошқа атом ёки группаларга спиртларникига нисбатан осон алмашинади.

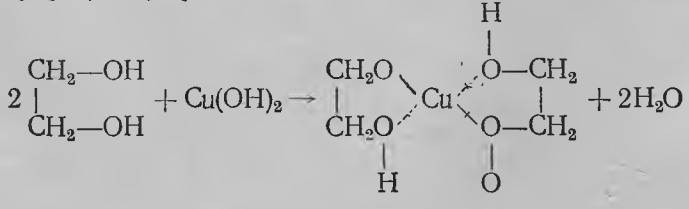
1. Гликолятлар ҳосил қилиши. Гликоллар ишқорий металлар билан тўла ҳамда ярим (чала) гликолятлар ҳосил қилади:

$$CH_2OH — CH_2ONa; \qquad CH_2ONa — CH_2ONa$$

Икки атомли спиртлар баъзи металларнинг оксидлари билан бирикиб ҳам гликолятлар беради. Масалан, мис гидроксид билан этиленгликолнинг бирикишидан қуйидагича гликолят ҳосил бўлади:



Гликоль кўпроқ миқдорда олинганда копмлекс туз ҳосил бўлиши мумкин:



2. Галогенли бирикмалар ҳосил қилиши. Икки атомли спиртлардаги гидроксил группаларни галогенларга алмаштириш мумкин, бунда, масалан, қуйидагича бирикмалар ҳосил бўлади:

$$CH_2OH — CH_2Cl; \qquad CH_2Cl — CH_2Cl$$

Гликолларнинг битта гидроксил группасини галогенга алмаштириш учун уларга галогенид кислоталар таъсир эттирилади:

$$CH_2OH — CH_2OH + HCl \rightarrow CH_2OH — CH_2Cl + H_2O$$

Иккита OH группасини алмаштириш учун фосфор (V) хлорид таъсир эттириш керак:

$$CH_2OH — CH_2OH + 2PCl_5 \rightarrow CH_2Cl — CH_2Cl + 2POCl_3 + 2HCl$$

3. Минерал ва органик кислота эфирлари ҳосил қилиши. Гликоллар минерал ҳамда органик кислоталар билан бирикиб, тўла ва ярим эфирлар ҳосил қилади.

а) Нитрат кислота таъсири:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{HONO_2} CH_2ONO_2 — CH_2OH + H_2O \\ \xrightarrow{2HONO_2} CH_2ONO_2 — CH_2ONO_2 + 2H_2O \end{array} \right.$$

Динитрогликол портловчи модда сифатида ҳам ишлатилади.

б) Сульфат кислота таъсири:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{HOSO_2OH} CH_2OH — CH_2OSO_2OH + H_2O \\ \xrightarrow{2HOSO_2OH} HOSO_2OCH_2 — CH_2OSO_2OH + 2H_2O \end{array} \right.$$

в) Органик кислота, масалан сирка кислота таъсири:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{CH_3COOH} CH_2OH — CH_2OCOCH_3 + H_2O \\ \xrightarrow{2CH_3COOH} CH_3OCOCH_2 — CH_2OCOCH_3 + 2H_2O. \end{array} \right.$$

Моноацетатгликоль бир вақтнинг ўзида ҳам спирт, ҳам эфир хоссасига эга бўлганлиги сабабли яхши эритувчидир. Ундан лок-бўёқ саноатида кенг кўламда фойдаланилади.

4. Оксидланиш. Гликоллар молекуласида иккита гидроксил группа борлиги сабабли улар оксидланганда битта модда эмас, балки бир қанча моддаларнинг аралашмалари ҳосил бўлади. Гликолларнинг оксидланиши ҳам, бирламчи спиртларга ўхшаш, гидроксил группанинг жойлашган ўрнига, яъни бирламчи, иккиламчи ёки учламчи эканлигига боғлиқ. Уларнинг оксидланиши мураккаб схемада босқичли механизм бўйича боради, масалан:



Икки атомли спиртларнинг оксидланишига қараб (бир атомли спиртларга ўхшаш) уларнинг тузилишини билиш мумкин. Масалан, $C_4H_8(OH)_2$ формулага эга бўлган бутандиол оксидланганда фақатгина сирка кислота ҳосил бўлса, у ҳолда бутандиолнинг 6 та изомеридан 2,3-бутандиолгина оксидланувчи модда таркибида бўлганлигини кўрсатади, яъни:

$$\underset{\text{2,3-бутандиол}}{CH_3-CHOH-CHOH-CH_3} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{сирка кислота}}{2CH_3COOH}$$

Икки атомли спиртларнинг молекуласида гидроксил группалари 1,2—ҳолатда бириккан бўлса, у ҳолда бундай молекулали гликоллар маълум оксидловчилар (периодат кислота ҳамда қўрғошин тетраацетат) таъсирида осонгина парчаланади ва альдегид ёки кетон ҳосил қилади. Бунда 1,2 гидроксил группаларини бириктирган углерод атомлари орасидаги боғ узилади, масалан:

$$R-CH(OH)-(HO)CH-R + HIO_4 \rightarrow 2RCHO + H_2O + HIO_3$$

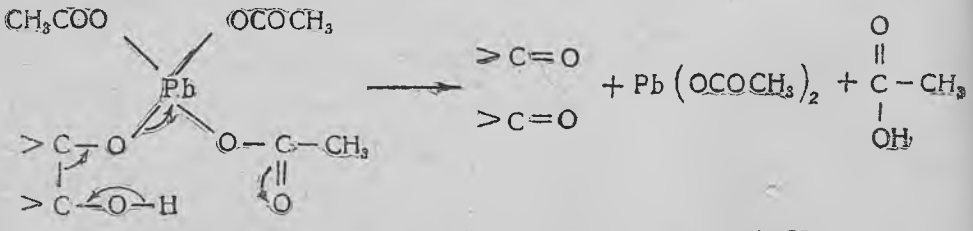
$$CH_2OH-CH_2OH + HIO_4 \rightarrow 2CH_2O + H_2O + HIO_3$$

$$R_2C(OH)-C(OH)R_2 + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow 2R_2C=O + 2CH_3COOH + Pb(OCOCH_3)_2$$

$$CH_2OH-CH_2OH + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow 2CH_2O + 2CH_3COOH + Pb(OCOCH_3)_2$$

Гликоллар қўрғошин тетраацетат таъсирида оксидланганда, оралиқ моддалар, яъни қўрғошин гликолятлар ҳосил бўлиб, уларнинг ички молекуляр механизми бўйича парчаланади деб тахмин қилинади:

$$OH-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow HO-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OPb(OCOCH_3)_3 + CH_3COOH$$



5. Дегидратланиши (сув ажралиб чиқиши). Икки атомли спиртлардан сув ажралиб чиқиши реакциянинг шароитига қараб икки хил бўлиши мумкин: ички молекуляр дегидратланиш ва молекулалараро дегидратланиш.

Фақатгина битта молекуладан сув ажралиб чиқиши ички молекуляр дегидратланиш дейилади. Икки ёки ундан ортиқ молекулаларнинг бирикишидан сув ажралиб чиқиши молекулалараро дегидратланиш дейилади.

а) Ички молекуляр дегидратланиш гликолларнинг тузилишига боғлиқ.

α-Гликолларнинг молекуласидан сув ажралиб чиқиши натижасида альдегидлар ҳосил бўлади, масалан:

$$\underset{\text{этиленгликоль}}{CH_2OH-CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} [CH_2=CHOH] \rightarrow \underset{\text{сирка альдегид}}{CH_3-CHO}$$

α-гликоллардан сув ажралиб чиққанда оралиқ модда сифатида тўйинмаган бирикма (мисолимизда винил спирт) ҳосил бўлади. Аммо, молекуласида бир вақтнинг ўзида қўш боғ ва гидроксил группа бўладиган бирикмалар беқарор бўлиши сабабли тезда парчаланиб альдегид ёки кетонга айланади:

$$CH_3-\underset{\text{1,2 - бутандиол}}{CHOH}-CHOH-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} [CH_3-CH=CHOH-CH_3] \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{метил этилкетон}}{CH_3-CH_2-CO-CH_3}$$

β-гликоллардан сув ажралиб чиқиши натижасида тўйинмаган спиртлар ҳосил бўлади, масалан:

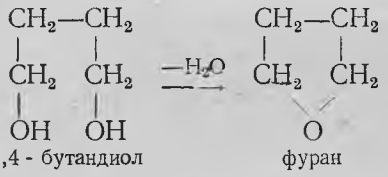
$$\underset{\text{1,3-пропандиол}}{CH_2OH-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{аллил спирт}}{CH_2=CH-CH_2OH}$$

$$\underset{\text{1,3-бутандиол}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{β-винилспирт}}{CH_2=CH-CH_2-CH_2OH}$$

Реакциянинг шароитини ўзгартириш натижасида β-гликоллардан қонюгирланган боғли углеводородлар олиш мумкин:

$$\underset{\text{1,3-бутандиол}}{CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{1,3-бутадиен}}{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

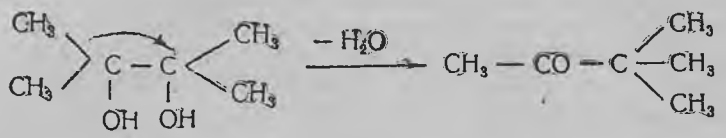
γ-гликоллар α ва β-гликолларга нисбатан мутлақо бошқача дегидратланади, яъни бундай гликолларда икки гидроксил группадан бир молекула сув ажралиб чиқиши натижасида циклик бирикма ҳосил бўлади. Циклик бирикманинг ҳосил бўлишини Байернинг кучланиш назарияси билан тушунтириш мумкин.



Демак, γ-гликоллар таркибидан бир молекула сув чиқариб юборилса беш аъзоли циклик бирикма, яъни фуран ва унинг ҳосилалари олинади.

δ-гликоллар осонгина дегидратланади ва олти аъзоли циклик бирикмага айланади. Циклик бирикмаларнинг таркибида углероддан ташқари кислород ҳам борлиги сабабли бундай бирикмалар гетероциклик бирикмалар деб ҳам аталади.

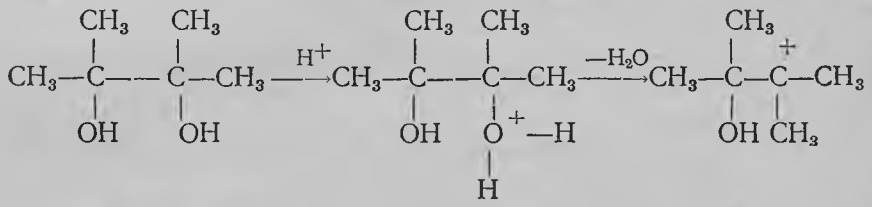
Гликоллар молекуласида фақат бирламчи ва иккиламчи гидроксил группалар бўлгандагина эмас, балки учламчи гидроксил группалар бўлганда ҳам дегидратланади, бунга пинаконлар мисол бўла олади. Пинаконларга минерал кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари, рух хлорид ва шунга ўхшаш электрофиль реагентлар таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқиши натижасида улар — кетонларга, яъни *пинаколинларга* айланди. *Пинаконларнинг, яъни молекуласида иккита учламчи гидроксил группалар бўладиган бирикмаларнинг таркибидан бир молекула сув ажралиб чиқиб, молекуласида тўртламчи углерод атоми бор кетон ҳосил қилиши пинаколин қайта группаланиш дейилади.*



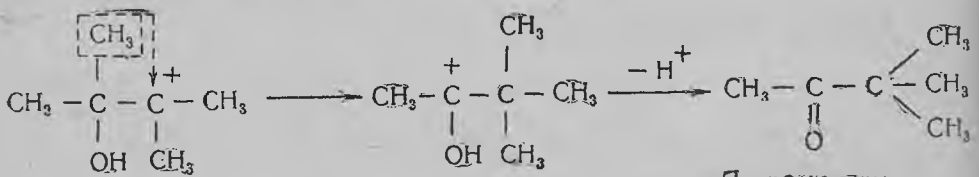
тетраметил-этилен-гликоль (пинакон)

метил-учламчи бутил-кетон (пинаколин)

Пинаконни қайта группаланиш реакцияси қуйидагича содир бўлади дейиш мумкин. Пинаконларга электрофиль реагентлардан бири таъсир эттирилганда оксонийли бирикма ва ундан сув ажралиб чиқиши натижасида мусбат зарядли катион ҳосил бўлади:



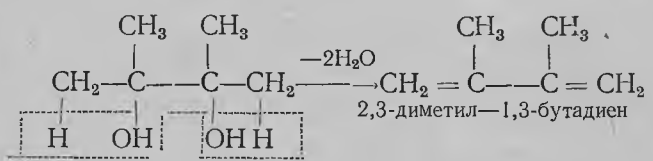
Катион бирор анионни бириктириб олиши шарт бўлганлигидан қўшни углерод атомига бириккан метил группани ўзига тортади. Метил группа ўзининг электрон жуфти билан биргаликда катионга бирикиб, уни нейтраллайди. Метил группа чиқиб кетганидан кейин углерод атомининг мусбат заряди ортиб қолиши натижасида яна катион вужудга келади. Аммо бу катион таркибида гидроксил группа бўлганлиги туфайли протон ажратиб чиқаради ва нейтралланади. Натижада пинаколин ҳосил бўлади.



Пинаколин

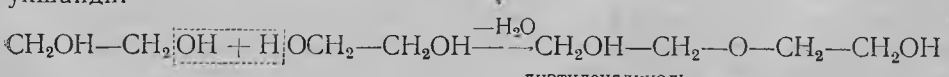
Пинаконларнинг қайта группаланиб пинаколинлар ҳосил қилиши узлуксиз равишда фақатгина битта молекула ичида боради. Шунинг учун ҳам бу қайта группаланиш *ички молекуляр* қайта группаланиш реакцияси жумласига киритилади.

Пинаконлар алюминий оксид (Al_2O_3) иштирокида дегидратланганда, деярли тўйинмаган углеводородлар, яъни алкилдиенлар ҳосил бўлади:



2,3-диметил—1,3-бутадиен

б) Молекулалараро дегидрататланиш натижасида полигликоллар ҳосил бўлади; бу реакция оддий эфирларнинг ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди:



диэтиленгликоль

$$CH_2OH{-}CH_2OH + HOCH_2{-}CH_2OH + HOCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{-2H_2O}$$
$$\rightarrow \underset{\text{триэтиленгликоль}}{CH_2OH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH}$$

Бундай бирикмалар оксиэфирлар ёки спирт-эфирлар деб ҳам юритилади.

Айрим вакиллари ва ишлатилиши. Икки атомли спиртлар орасида энг кўп ишлатиладиганлари этиленгликоль, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоллар (полиметиленгликоллар), 1,4-бутандиол ва бошқалардир.

Этиленгликоль, $CH_2OH{-}CH_2OH$, саноатда этилендан уч хил усулда олинади:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{HOH} CH_2OH{-}CH_2OH$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow{2HOH} CH_2OH{-}CH_2OH$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl\ (Cl_2 + H_2O)} HOCH_2{-}CH_2Cl \xrightarrow{HOH} CH_2OH{-}CH_2OH$$

Этиленгликоль рангсиз қуюқ суюқлик бўлиб, қайнаш температураси 197,2°С. Унинг таъми ширин, сув ва спирт билан яхши аралашади. Бир атомли спиртларга ўхшаш химиявий реакцияга киришади.

Этиленгликоль саноатнинг турли тармоқларида кенг кўламда ишлатиладиган бирикмадир. У сув билан аралаштирилганда сувнинг қотиш (музлаш) температурасини пасайтириб юбориши сабабли «антифризлар», яъни паст температурада қотадиган аралашмалар тайёрлашда ишлатилади. Антифризлардан самолёт ва автомашиналарда моторни совитиш, пулемёт стволини совитиш ва ҳоказоларда фойдаланилади. Этиленгликоль динитрати глицерин нитрати каби портловчи модда сифатида ҳам ишлатилади.

Ҳозирги вақтда этиленгликоль юқори молекуляр синтетик бирикмалар, яъни полимерлар олишда хом ашё бўлиб ҳисобланади. Этиленгликолнинг полиэфирлари лак-буёқ тайёрлашда, турли хил пластмассалар ва синтетик тола (лавсан) олишда ишлатилади.

Диэтиленгликоль, $CH_2OH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH$ рангсиз қуюқ суюқлик бўлиб, қайнаш температураси 245° С;—10,1° С да қотади. Диэтиленгликоль нефть саноатида ароматик углеводородларни ажратиб олишда селектив эритувчи бўлиб хизмат қилади.

Диэтиленгликоль нитрат кислота билан реакцияга киришиб, динитрат ҳосил қилади:

$$CH_2OH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH + 2HNO_3 \rightarrow \underset{ONO_2}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}\underset{ONO_2}{\underset{|}{CH_2}} + 2H_2O$$

Диэтиленгликоль динитрати ҳам кучли портловчи моддадир.

Машиналарнинг гидравлик тормозларида диэтиленгликоль ишлатилади. Ундан тўқимачилик саноатида, юқори гомологларидан эса турли хил лаборатория синтезларида фойдаланилади. Юқори молекуляр синтетик бирикмалар олишда диэтиленгликоль ҳам хом ашё сифатида ишлатилмоқда.

Этиленхлоргидрин, $CH_2Cl—CH_2OH$ (β-хлорэтил спирт) саноатда этиленга гипохлорит кислота таъсир эттириб олинади:

$$CH_2 = CH_2 + HOCl\ (Cl_2 + H_2O) \rightarrow CH_2Cl — CH_2OH + HCl$$

Этиленхлоргидрин рангсиз суюқлик бўлиб 128° С да қайнайди; солиштирма зичлиги 1,202.

Этиленхлоргидриндаги хлор атоми жуда актив бўлиб, турли хил группалар билан алмашинади, бунда этил спиртнинг ҳосилалари олинади, масалан:

$$CH_2Cl—CH_2OH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{этаноламин}}{CH_2NH_2—CH_2OH} + HCl$$

$$CH_2Cl—CH_2OH + KCN \rightarrow \underset{\text{этиленциангидрин}}{CH_2CN—CH_2OH} + KCl$$

Этиленхлоргидрингга кучли асослар таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқади ва этиленоксид ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} + NaOH \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O + NaCl + H_2O$$

Этиленгликоль турли реакцияларга осон киришадиган бўлганлиги сабабли, у жуда аҳамиятли бирикмадир. Ундан саноатда этилен оксид олинади (136-бетга қаранг).

Этиленхлоргидрин медицина учун зарур препарат—новокаин олишда, индиго тайёрлашда ва заҳар модда — иприт олишда ишлатилади. Эпоксид смолалар ҳам этиленхлоргидрин иштирокида синтез қилинади.

1,4—бутандиол, $CH_2OH—CH_2—CH_2—CH_2OH$ саноатда ацетилен билан формальдегиддан конденсатлаш реакцияси ёрдамида, мис катализатори иштирокида В. Реппе усулида олинади (302-бетга қаранг).

$$CH \equiv CH + 2CH_2O \rightarrow \underset{\text{1,4—бутиндиол}}{HOCH_2—C \equiv C—CH_2OH} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{1,4 — бутандиол}}{HOCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH}$$

Бутандиол оқ кристалл бўлиб, 19°С да суюқланади; 229,2°С да қайнайди. Бутандиол фосфат кислота иштирокида ҳайдалганда таркибидан бир молекула сув ажралиб чиқади ва саноат учун зарур бўлган тетрагидрофуран ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2—O\!:\!H \\ | \quad\quad\quad : \\ CH_2—CH_2—\!:\!OH \end{matrix} \xrightarrow{H_3PO_4} H_2O + \underset{\text{тетрагидрофуран}}{\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad > O \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}}$$

Тетрагидрофуран 65°С да қайнайдиган рангсиз суюқлик. У табиий ва синтетик смолаларни яхши эритади. Шунинг учун ҳам саноатда эритувчи сифатида ишлатилади.

Тетрагидрофуран С. В. Лебедев усули билан синтетик каучук олиш учун зарур бўлган дивинил (1,3—бутадиен) синтез қилишда хом ашё ҳисобланади:

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad > O \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{катализатор}]{-H_2O} CH_2 = CH—CH = \underset{\text{дивинил}}{CH_2}$$

Уч атомли спиртлар (глицеринлар, яъни триоллар)

Молекуласида учта гидроксил группа бўладиган уч атомли спиртлар глицеринлар (триоллар) деб аталади. Уч атомли спиртларнинг энг оддий вакили бир углерод атомида учта гидроксил группа бириктирган

бўлиши керак эди. Аммо, бундай бирикмалар битта углерод атомида иккита гидроксил группа боғланган бирикмаларга нисбатан ҳам беқарор бўлади, яъни таркибидан бир молекула сувни чиқариб юбориб, карбон кислотага айланади: $R—C(OH)_3 \xrightarrow{-H_2O} R—COOH$. Шунинг учун ҳам уч атомли спиртларнинг учта гидроксил группалари учта углерод атомига бириккан бўлади ва улар баъзан триоллар деб ҳам аталади. Триолларнинг биринчи вакили пропандаги ҳар қайси углеродга бириккан водород атомларидан биттаси гидроксил группага алмаштирилганда ҳосил бўлади:

$CH_3—CH_2—CH_3$ — пропан

$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ — глицерин

Формуладан кўриниб турибдики, ҳосил бўлган бирикмада учта гидроксил группа бор. Шу сабабли женева номенклатурасига асосан бундай бирикмалар, умуман *триоллар* деб аталади ва уларнинг биринчи вакили глицерин ёки пропантриол дейилади. Молекуладаги гидроксил группаларнинг ўрнини кўрсатиш учун улар бириккан углерод атомлари номерланади ва шу номер спиртлар номига қўшиб айтилади. Масалан, глицерин женева номенклатурасига мувофиқ 1,2,3-пропантриол деб номланади. Уч атомли спиртларнинг энг кўп ўрганилгани ва аҳамиятлиси глицерин, яъни 1,2,3-пропантриолдир. Биринчи марта Шееле ёғни қўрғошин оксид билан қиздириш натижасида глицерин ҳосил қилган. Унинг тузилиши ва хоссаларини Шеврел, Пелуз, Бертло, Вюрц ва бошқалар ўрганган. Глицерин табиатда кенг тарқалган бирикма бўлиб, асосан, юқори органик кислоталар билан бирга мураккаб эфир ҳолида учрайди. Глицериннинг бундай бирикмалари ёғлар деб аталади (209- бетга қаранг). Ёғлар, асосан, икки қисмдан — глицерин билан ёғ кислота қолдиқларидан ташкил топган бўлади:

C_3H_5 — глицерин қолдиғи

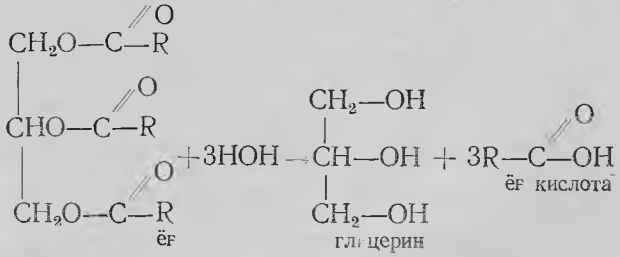
$(O—C(=O)—R)_3$ — ёғ кислота қолдиғи

Табиий ёғларнинг таркибида хилма-хил юқори кислоталарнинг қолдиғи бўлиб, уларнинг асосийларида $R: C_{15}H_{31}$ — (пальмитин); $C_{17}H_{35}$ — (стеарин) ва $C_{17}H_{33}$ (олеин) бўлади.

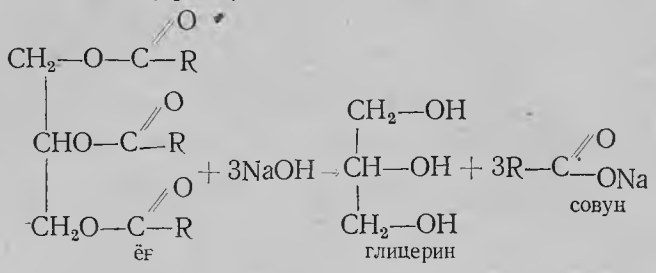
Глицерин оз миқдорда ҳайвонлар қони таркибида соф ҳолда учрайди. Шакарли моддаларни ферментлар ёрдамида бижғитиш усули билан қуйи спиртлар олинганда бир оз глицерин ҳам ҳосил бўлади.

Олиниш усуллари. Глицерин турли усуллар билан олинади. Уларнинг асосийлари табиий ёғларни парчалаш ҳамда синтез усуллардир.

I. Ёғлар катализаторлар иштирокида суюлтирилган ишқор ёки кислоталар таъсирида гидролизланади. Натижада ёғлар парчаланиб, глицерин ва ёғ кислоталар ҳосил қилади:



Ёғларни гидролизлаш сув билан эмас, балки ўювчи ишқорлар ёрдамида ўтказилса, у ҳолда глицерин билан бир қаторда совунлар ҳам ҳосил бўлади (213-бетга қаранг).



II. Синтез усули. **А.** Саноатда глицерин уч хил: хлорли комбинацияланган ва «хлорсиз» усулларда синтез қилинади. Хлорли ва комбинацион усуллар билан глицерин синтез қилишда пропилен газидан хом ашё сифатида фойдаланилади. Пропилен аввало хлорланиб аллил хлоридга айлантирилади:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow[500^\circ]{Cl_2} \underset{\text{аллил хлорид}}{CH_2Cl-CH=CH_2}$$

Сўнгра аллил хлорид қуйидаги усулларнинг бири билан глицерингга айлантирилади.

1. Хлорли усул.

а) Аллил хлоридга гипохлорит кислота таъсир эттириб, глицерин дихлоргидринлар олинади:

$$CH_2Cl-CH=CH_2 + HClO \rightarrow \begin{cases} CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl \\ CH_2OH-CHCl-CH_2Cl \end{cases}$$

б) Юқоридаги усул билан ҳосил бўлган глицерин дихлоргидринлар ўювчи ишқор таъсирида гидролизланади ва глицерин олинади:

$$CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl + 2NaOH \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 2NaCl$$

2. Комбинацион усул.

а) Аллил хлорид ўювчи ишқор таъсирида аллил спиртга айлантирилади:

$$CH_2Cl-CH=CH_2 + NaOH \rightarrow CH_2OH-CH=CH_2 + NaCl$$

б) Аллил спиртга катализатор иштирокида водород пероксид таъсир эттирилганда глицерин ҳосил бўлади:

$$CH_2OH-CH=CH_2 + H_2O_2 \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

в) Баъзан аллил спиртга гипохлорит кислота бириктирилади ва глицерин монохлоргидрин олинади, сўнгра ҳосил бўлган бирикма гидролизланади:

$$CH_2OH-CH=CH_2 + HClO \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_2OH-CHCl-CH_2OH \\ \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2Cl \end{cases}$$

$$CH_2OH-CHCl-CH_2OH + NaOH \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + NaCl$$

3. Хлорсиз усул. Бу усул билан глицерин олишда пропилен оксид хом ашё бўлади. Бунинг учун пропилен оксид 240—255°С да изомерланади ва аллил спиртга айлантирилади.

$$CH_3—CH—CH_2 \rightarrow CH_2=CH—CH_2OH$$
$$\quad\quad\diagdown\diagup$$
$$\quad\quad O$$

Ҳосил бўлган аллил спирт комбинацион усул билан глицеринга айлантирилади.

Бу усул бошқа усулларга нисбатан қулайроқдир, чунки бунда заҳарли хлор гази ишлатилмайди.

Б. Глицерин синтез усули билан пропилен газини оксидлаш натижада олинади. 1. Пропилен оксидланиб акролеин ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3—CH=CH_2} + O_2 \rightarrow \underset{\text{акролеин}}{CH_2=CH—CHO} + H_2O$$

2. Акролеинга водород пероксид таъсир эттирилганда глицерин альдегид, уни гидрогенлаганда эса глицерин олинади:

$$CH_2=CH—CHO + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{глицерин альдегид}}{CH_2OH—CHOH—CHO}$$

$$CH_2OH—CHOH—CHO + H_2 \rightarrow \underset{\text{глицерин}}{CH_2OH—CHOH—CH_2OH}$$

В. Глицеринни ацетилендан ҳам синтез қилиш мумкин. Бунинг учун: 1. Ацетиленни формальдегид билан биргаликда конденсатлаб пропаргил спирт олинади:

$$CH\equiv CH + CH_2O \rightarrow \underset{\text{пропаргил спирт}}{HC\equiv C—CH_2OH}$$

2. Пропаргил спирт катализатор (палладий) иштирокида гидрогенланади ва аллил спиртга айлантирилади:

$$HC\equiv C—CH_2OH + H_2 \rightarrow \underset{\text{аллил спирт}}{CH_2=CH—CH_2OH}$$

3. Аллил спирт водород пероксид билан ишланганда глицерин ҳосил бўлади.

Глицеринни синтез усуллари билан олиш табиий ёғлардан олиш усулини сиқиб чиқармоқда. Чунки табиий ёғлардан техника мақсадларида ишлатиладиган бирикмалар олиш халқ хўжалиги учун иқтисодий жиҳатдан зарарлидир. Шу сабабли бундай бирикмаларни озиқ-овқат учун ишлатилмайдиган моддалардан олиш катта аҳамиятга эга.

Физикавий хоссалари. Глицерин рангсиз, қуюқ, ширин суюқлик бўлиб, оддий шароитда 290°С да бир оз парчаланиб қайнайди; солиштирма оғирлиги $d_4^{20}=1{,}260$. Глицеринни кристалл ҳолида ҳам олиш мумкин. Унинг суюқланиш температураси 17°С. Сув ва спиртларда осон эрийди ҳамда улар билан ҳар қандай нисбатда аралашади; эфир ва хлороформда эримайди. У кўпгина органик ва анорганик бирикмаларни (тузлардан, масалан, ганчни) эрита олади. Сувсиз глицерин гигроскопик бўлади. Глицеринни тозалаш учун одатдаги шароитда ҳайдалса парчаланади, шу сабабли у ҳавоси тортиб олинган идишда (вакуумда) ҳайдалади.

Химиявий хоссалари. Глицерин таркибида учта гидроксил группа бўлганлиги туфайли унинг химиявий хоссалари гидроксил группаларининг реакцияга киришиш хусусиятига боглиқ. Унинг молекуласидаги битта ёки иккита гидроксил группаси реакцияга киришганда глицерин ҳосилаларининг изомерлари олинади.

1. Галогенводородларнинг таъсири.

а) Глицеринга водород хлорид ёки бромидлар таъсир эттирилганда унинг моно- ва дигалогенли ҳосилалари олинади, масалан:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \begin{cases} CH_2OH—CHCl—CH_2OH \\ CH_2Cl—CHOH—CH_2OH \end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \begin{cases} CH_2Cl—CHCl—CH_2OH \\ CH_2Cl—CHOH—CH_2Cl \end{cases}$$

б) Глицеринга водород иодид таъсир эттирилганда триодпропан ҳосил бўлиб, у тезликда қайтарилади ва изопропил иодидга айланади:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + 2HI \rightarrow \underset{\text{триодпропан}}{CH_2I—CHI—CH_2I} + H_2O$$

$$CH_2I—CHI—CH_2I + 2HI \rightarrow CH_3—CHI—CH_3 + 2I_2$$

2. Фосфор галогенидлар таъсири. Фосфор галогенидлар глицерин билан реакцияга киришганда, учта гидроксил группа галоген билан ўрин алмашинади ва глицериннинг уч галогенли ҳосиласи олинади, масалан:

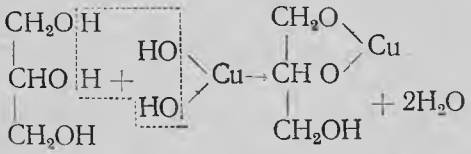
$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + PBr_3 \rightarrow \underset{\text{трибромпропан}}{CH_2Br—CHBr—CH_2Br} + P(OH)_3$$

Фосфорнинг галогенларидан иодли бирикмаси бошқачароқ таъсир кўрсатади, яъни реакция натижасида ҳосил бўлган триодпропан осонлик билан иод ва аллил иодидга (309-бетга қаранг) парчаланади:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + PI_3 \rightarrow CH_2I—CHI—CH_2I + P(OH)_3$$

$$CH_2I—CHI—CH_2I \rightarrow CH_2=CH—CH_2I + I_2$$

3. Глицератларнинг ҳосил бўлиши. Глицерин металлар билан бирикиб алкоголятлар, яъни глицератлар ҳосил қилади. У фақатгина металлар билан эмас, балки уларнинг гидроксидлари, ҳатто оксидлари таъсирида ҳам глицератлар ҳосил қилади. Бу эса унинг кислота хоссалари бир ва икки атомли спиртларникига нисбатан кучлироқ эканлигини кўрсатади:

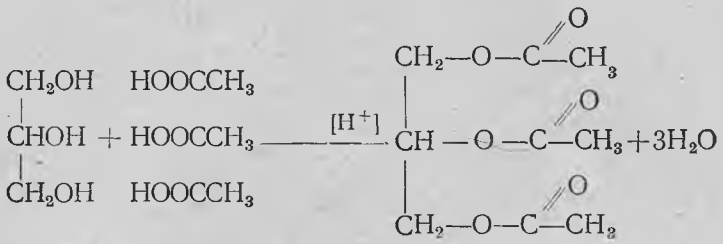


4. Кислоталар таъсири. Глицеринга анорганик ва органик кислоталар бириктирилганда тўла ва ярим мураккаб эфирлар ҳосил бўлади: а) Глицерин нитрат кислота билан бирикиб уч хил (моно, ди ва три) мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Реакция натижасида сув ажралиб чиқади, яъни глицерин этерификацияланади (210-бет). Глицериннинг нитрат кислота билан тўла эфир ҳосил қилиши қуйидагича содир бўлади:

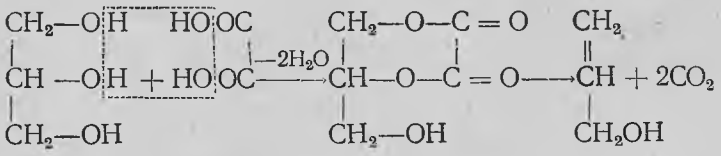
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix} CH_2O—NO_2 \\ | \\ CHO—NO_2 \\ | \\ CH_2O—NO_2 \end{matrix} + 3H_2O$$

Глицерин тринитрат портловчи хоссага эга бўлганлигидан динамит тайёрлашда ишлатилади.

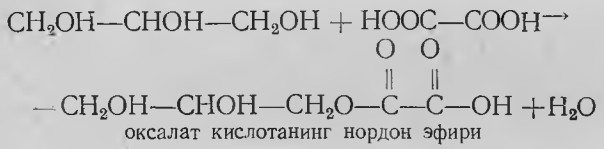
б) Глицерин органик кислоталар билан ҳам, масалан, сирка кислота билан ҳам бирикиб, мураккаб эфир ҳосил қилади:



Глицерин икки негизли органик кислоталар билан ҳам реакцияга киришади. Масалан, сувсиз оксалат кислота таъсир эттирилганда, аввало глицериннинг оксалат эфири ҳосил бўлади, сўнгра у аллил спирт ва углерод (IV)-оксидга ажралади:

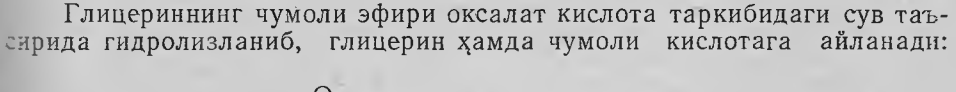


Глицерин сувли оксалат кислота билан қиздирилганда оксалат кислотанинг нордон эфири ҳосил бўлади:

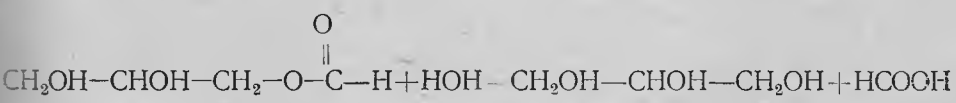


оксалат кислотанинг нордон эфири

Бу нордон эфир оралиқ модда бўлиб, ундан тезда углерод (IV)-оксид ажралади ва глицериннинг чумоли эфири ҳосил бўлади:

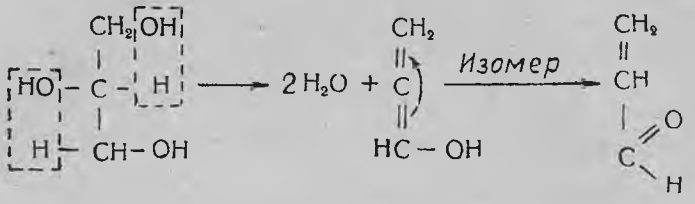


Глицериннинг чумоли эфири оксалат кислота таркибидаги сув таъсирида гидролизланиб, глицерин ҳамда чумоли кислотага айланади:



5. Дегидратланиши. Глицеринга сувни кучли тортиб олувчи бирикмалар, масалан, $KHSO_4$; H_3BO_3; $MgSO_4$ ва шу кабилар таъсир эттирилганда иккита қўш боғли оралиқ маҳсулот ҳосил бўлади. Аммо

бу оралиқ модда беқарор бўлганлигидан изомерланиб тўйинмаган альдегидга — акролеинга айланади:



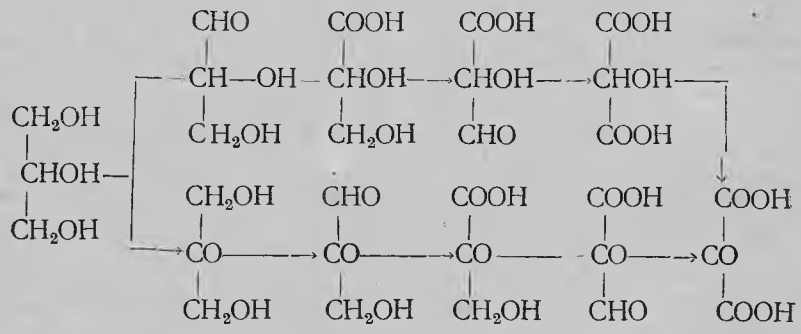
акролеин

Акролеин қўланса ҳидли бўлиб томоқ, бурун ва кўзни яллиғлантиради. Глицериннинг сифат анализи ана шу реакцияга асосланган. Глицеринга сувни кам тортиб олувчи моддалар таъсир эттирилганда полиглицеринли *алкоголлар,* масалан диглицерин алкоголь ҳосил бўлади:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2—O—CH_2—CHOH—CH_2OH$$

диглицерин алкоголь

6. Оксидланиши. Глицерин турли хил оксидловчилар воситасида ҳам бирламчи, ҳам иккиламчи спиртлар каби оксидланади. Оксидланган моддаларнинг таркиби оксидловчи бирикмаларнинг табиатига боғлиқ. Глицериннинг оксидланишидан турли бирикмалар ҳосил бўлади. Қуйида глицериннинг оксидланиш реакцияси соддалаштириб берилган:



Глицерин химия саноатида, озиқ-овқат саноатида (кондитер маҳсулотлари тайёрлашда, вино, ликёр ва лимонадларни ширинлатишда ва ҳоказо), тўқимачилик ва полиграфия корхоналарида, фармацевтика саноатида (дори-дармон тайёрлашда), шунингдек, унинг кўп қисми глицерин тринитрат, яъни нитрат кислота эфири (нитроглицерин) тайёрлашда ишлатилади.

Ҳозирги вақтда, глицериндан лак-бўёқ саноатида ишлатиладиган «глифтал смола» деб аталувчи бирикмалар олинмоқда. Глицерин сувни музламайдиган ва бошқа қотувчи моддаларни қотмайдиган қилиш учун зарур модда, яъни «антифриз» сифатида ҳам ишлатилади ва ҳоказо.

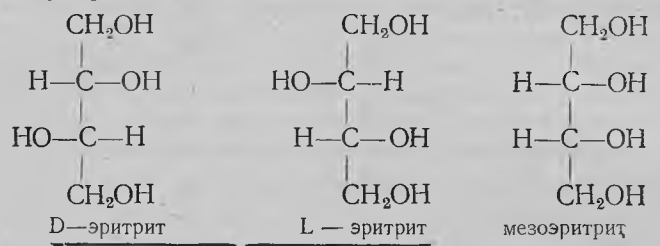
Глицериннинг бошқа ҳосилалари, масалан, минерал ва юқори органик кислоталар билан ҳосил қилган бирикмаларини китобнинг сўнгги бобларида кўриб ўтамиз.

Кўп (тўрт ва ундан ортиқ) атомли спиртлар

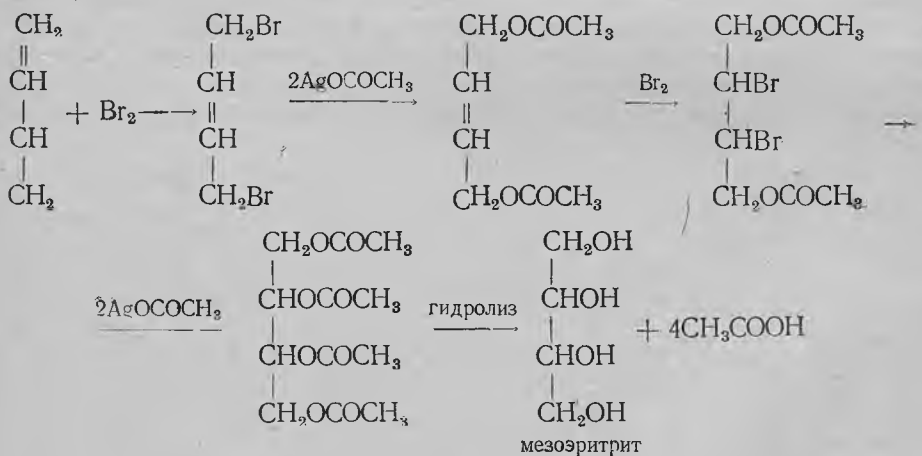
Юқорида кўп атомли спиртларнинг баъзилари, яъни икки ва уч атомли спиртлар билан танишиб чиқдик. Қуйида тўрт ва ундан ортиқ атомли спиртлар билан қисқача танишилади. Кўп атомли спиртларни аташда молекуладаги углерод сонини грекча ифодалаб, унга «ит» қўшимчаси қўшилади.

Эритрит (тетрит) $CH_2OH—CHOH—CHOH—CH_2OH$

Бу тўрт атомли энг оддий спирт таркибида иккита асимметрик углерод атоми бўлади. Шунинг учун ҳам эритрит бир неча стереоизомер ҳолида учрайди. Тетритлар узум кислота каби қутбланиш текислигини «чап»га ва «ўнг»га бурувчи (*D* ва *L* эритритлар) ҳамда ноактив шаклда (мезоэритрит) бўлади.



Бу бирикмаларнинг (эритритларнинг) фақатгина биттаси, яъни мезоэритрит табиатда учрайди. Эритритлар молекуласида тўртта углерод атом бор моносахаридлар (тетрозалар)нинг қайтарилишидан ҳосил бўлади. Уларни синтез усули билан ҳам олиш мумкин. Масалан, ноактив эритрит бутадиендан (дивинилдан) бир қанча химиявий ўзгаришлар натижасида олинган:



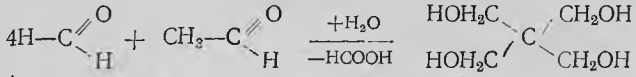
Мезоэритрит рангсиз, қаттиқ модда бўлиб, 329°С да қайнайди, 120°С да суюқланади. Таъми ширин, сувда осон, спиртда қийин эрийди.

Эритритнинг «ўнг»га ва «чап»га бурувчи изомерлари ҳам синтез усули билан олинган. Оптик актив эритритлар ҳам қаттиқ жисм бўлиб, 89°С да суюқланади.

Эритритлар «фазовий химияда», яъни стериохимияда моносахаридларнинг конфигурацион тузилишини аниқлаш учун ишлатилади.

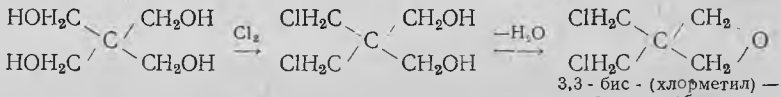
Пентаэритрит, $C(CH_2OH)_4$ тўрт атомли спирт бўлиб, молекуласидаги углерод атомлари тармоқланган занжир ҳосил қилади. У оқ кристалл, 262°С да суюқланади.

Пентаэритрит формальдегид билан ацетальдегид аралашмасига сўндирилган оҳак $Ca(OH)_2$ таъсир эттириб олинади:



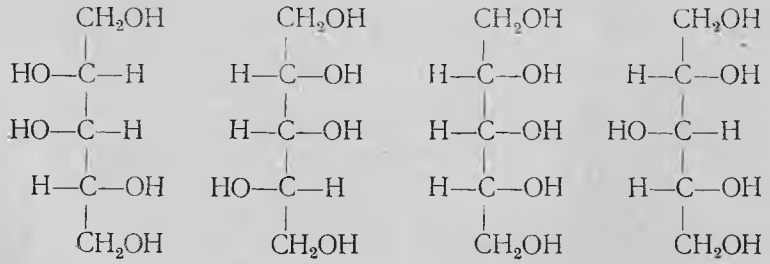
Пентаэритритнинг гидроксил группалари бирламчи спиртлар каби реакцияларга бемалол кириша олади. Масалан, унинг тўртта гидроксил группаси нитрат кислота билан бирикишидан ҳосил бўлган маҳсулот — пентаэритрит тетранитрат *пентрит* деб аталади ва портловчи модда сифатида ишлатилади.

Саноатда пентаэритрит баъзи пластмассалар олишда хом ашё бўлиб хизмат қилади. Масалан, ҳозирги вақтда *пентон* деб аталувчи полимер пентаэритритдан синтез қилинади. Бунинг учун аввало пентаэритрит унинг галогенли циклик эфирига айлантирилади, сўнгра бу эфир полимерланади:



Пентитлар, $HOCH_2CHOHCHOHCHOHCH_2OH$ ($C_5H_{12}O_5$) арабиноза ва ксилозанинг, яъни моносахаридларнинг ($C_5H_{10}O_5$) қайтарилишидан ҳосил бўлади ва *арабит* ҳамда *ксилит* деб аталади.

Пентитлар молекуласида учта асимметрик углерод атоми бор. Икки асимметрик углерод атоми тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшайди. Шунинг учун пентитларда иккита оптик антиподлар ва иккита ноактив изомерлар бўлади. Иккита оптик антиподлари D- ва L-*арабитлар* дейилади ва улар юқорида айтганимиздек, арабинозани қайтариб олинади. Қолган иккита ноактив изомерлар *ксилит* ва *адонит* деб аталади.



Адонит табиатда баъзи ўсимликларда, жумладан Adonis vernalis таркибида учрайди. Адонит 102° С да суюқликка айланувчи қаттиқ моддадир.

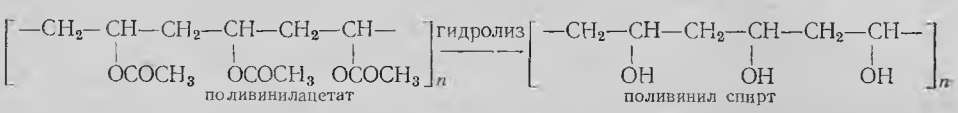
Арабитларнинг суюқланиш температураси 103°С.

Гекситлар, $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CH_2OH$ молекуласида тўртта (икки жуфт) асимметрик углерод атоми бўлади.

Булардан 2- ва 5- углерод атомлари биринчи жуфтни, 3- ва 4- углеродлар эса иккинчи жуфтни ташкил қилади. Шунинг учун ҳам гекситларнинг 10 та стереоизомерлари бор ва уларнинг ҳаммаси олинган. Бу стереоизомерлар гексозаларни (альдоза ва кетоза) қайтарганда ҳосил бўлади. Булар тўғрисида углеводлар бобида тўхталиб ўтамиз. Гекситларнинг баъзи изомерлари табиатда соф ҳолда ҳам учрайди. Масалан, D-маннит, D- сорбит, D- идит ва дульцитлар меваларда ёки ўсимликларнинг сувида бўлади.

Юқорида танишиб ўтилган кўп атомли спиртларнинг ҳаммаси (тўрт, беш ва олти атомли спиртлар) қаттиқ, чиройли кристалл модда бўлиб, таъми ширинлир.

Поливинил спирт ҳам кўп атомли спиртдир. Поливинил спирт поливинилацетатни ўювчи ишқор иштирокида гидролизлаб олинади.



Поливинил спирт органик эритувчиларда эримайди, сувда эрийди. Ундан пишиқ ип, парда ва бошқалар олинади.

IV- БОБ

ЭФИРЛАР

Спиртларнинг анорганик ва органик кислоталар билан бирикиб сув ажратиб чиқариши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар эфирлар дейилади. Эфирлар олишда спирт ва кислоталарнинг турли хил ҳосилаларидан ҳам фойдаланиш мумкин.

Спирт молекуласидаги гидроксил группанинг водород атомини яна бошқа радикалларга алмаштириб, оддий эфирлар ҳосил қилиш мумкин:

$$R—O—R'$$

Эфирлар молекуласидаги радикал (R′) нинг хусусиятига қараб уч хилга бўлинади:

1) Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари (R′— анорганик кислоталарнинг қолдиғи: NO_2— нитрат, NO — нитрит, SO_3H — сульфат кислота қолдиғи ва бошқалар).

2) Оддий эфирлар (R′—углеводород радикали).

3) Органик кислоталарнинг мураккаб эфирлари (R′— органик кислоталарнинг қолдиғи).

Органик кислотанинг мураккаб эфирлари билан кейинроқ танишамиз (205- бет).

Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари

Молекуласидаги кислород атоми бир вақтнинг ўзида ҳам спирт қолдиғи, ҳам анорганик кислота қолдиғи билан боғланган бирикмалар анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари дейилади.

Бундай мураккаб эфирлар тузилиши жиҳатдан анорганик кислоталарнинг тузларини эслатади. Шунинг учун ҳам мураккаб эфирларнинг номи тузларнинг номига ўхшайди, масалан:

$KO—NO_2$ . . . . калий нитрат
$CH_3O—NO_2$ . . . метил нитрат

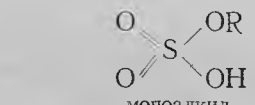
$NaO\diagdown SO_2\diagup NaO$ . . . натрий сульфат

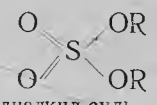
$CH_3O\diagdown SO_2\diagup CH_3O$ . . . диметил сульфат

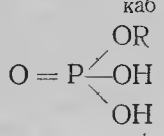
Мураккаб эфирлар ҳосил бўлишида анорганик кислоталарнинг функционал группалари тўла сарф бўлмаслиги ҳам мумкин. Кислота хоссаларини намоён қилувчи функционал группали мураккаб эфирлар нордон (чала) эфирлар дейилади.

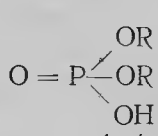
Кислоталар спиртлар билан бирикканда функционал группаларининг ҳаммаси сарфланган бўлса бундай мураккаб эфирлар тўла эфирлар дейилади.

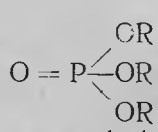
Масалан сульфат кислота икки хил, фосфат кислота уч хил мураккаб эфир ҳосил қилади:


моноалкил сульфат, чала мураккаб эфир


диалкил сульфат, тўла мураккаб эфир


моноалкил фосфат, чала мураккаб эфир


диалкил фосфат, чала мураккаб эфир


триалкил фосфат, тўла мураккаб эфир

Мураккаб эфирлар тузилиши жиҳатдан анорганик кислота тузларига ўхшаса ҳам химиявий хоссалари билан улардан тубдан фарқ қилади. Одатда, тузлар қаттиқ модда бўлиб сувда яхши эрийди, органик эритувчиларда эримайди. Эфирлар эса учувчан, сувда кам эрийдиган ва органик эритувчиларда яхши эрувчан бирикмалардир. Мураккаб эфир молекуласидаги боғлар ҳар хил, шунинг учун ҳам улар тузлардан юқоридаги хоссалари бўйича фарқ қилади. Тузларда металлар кислота қолдиғи билан ионли боғ орқали, мураккаб эфирлардаги алкил радикаллар эса — ковалент боғ орқали боғлангандир.

Олиниш усуллари. 1. Кислоталарга тўғридан-тўғри спиртлар таъсир эттириб олиш:

$$C_nH_{2n+1}—OH + HO—NO_2 \rightleftarrows \underset{\text{алкилнитрат}}{C_nH_{2n+1}—ONO_2} + H_2O$$

Бу реакция қайтар бўлиб, реакциянинг ўнг томонга кетиши учун, яъни мувозанатни ўнгга силжитиш учун ажралиб чиқаётган сувни реакция муҳитидан чиқариб туриш ёки сув ютувчи моддалар билан

бириктириш керак бўлади. Масалан, спиртларга сульфат кислота таъсир эттирилганда нордон эфир ҳосил бўлади:

$$C_nH_{2n+1}—OH + HOSO_3H \rightarrow \underset{\text{алкил сульфат}}{C_nH_{2n+1}—OSO_3H} + H_2O$$

2. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига минерал кислота тузлари таъсир эттирилганда тўла мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:

$$2C_nH_{2n+1}—Cl + Ag_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{диалкилсульфат}}{(C_nH_{2n+1})_2SO_4} + 2AgCl$$

$$C_nH_{2n+1}I + AgONO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}—ONO_2 + AgI$$

3. Спиртларга кислота ангидридлари таъсир эттирилганда ҳам мураккаб эфирлар ҳосил бўлади, м а с а л а н:

$$2CH_3OH + N_2O_3 \rightarrow \underset{\text{метил нитрит}}{2CH_3—O—NO} + H_2O$$

$$CH_3OH + SO_3 \rightarrow \underset{\text{метилсульфат}}{CH_3—O—SO_2OH}$$

Бу реакция учун спиртлар ўрнида оддий эфирлар ишлатилганда ҳам мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.

$$(CH_3)_2O + SO_3 \rightarrow \underset{\text{диметилсульфат}}{(CH_3)_2SO_4}$$

4. Спиртларга галогенангидридлар таъсир эттириб мураккаб эфир олиш мумкин:

$$POCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow \underset{\text{триэтилфосфат}}{PO(OC_2H_5)_3} + 3HCl$$

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow \underset{\text{триэтилфосфит}}{P(OC_2H_5)_3} + 3HCl$$

$$SOCl_2 + 2CH_3OH \rightarrow \underset{\text{диметилсульфит}}{SO(OCH_3)_2} + 2HCl$$

Хоссалари. Тўла мураккаб эфирларнинг кўпчилиги сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Уларнинг эритмалари электр токини ўтказмайди. Мураккаб эфирларнинг қуйи гомологлари, кўпинча, суюқ бўлиб, қайнаш температураси айни эфирга тўғри келувчи кислотанинг қайнаш температурасидан паст бўлади. Мураккаб эфирлар бир негизли кислота ва спиртлардан ҳосил қилинган бўлса, у ҳолда уларнинг қайнаш температураси ҳам кислота ва спиртнинг қайнаш температурасидан паст бўлади.

Нордон эфирлар сувда яхши эрийди, ҳайдалганда парчаланади, металлар билан бирикиб туз ҳосил қилади.

Мураккаб эфирлар гидролизланади. Бу реакция уларнинг ҳосил бўлиш реакциясининг тескарисидир:

$$C_2H_5ONO_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + HNO_3$$

Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари, кўпинча, тўйинган углеводородларнинг моногалоген ҳосилалари каби реакцияга киришади. Масалан, моногалогеналкилга калий цианид таъсир эттирилганда мураккаб эфирларда бўлганидек, органик бирикма цианид (нитрил) ҳосил бўлади:

$$CH_3—I + KCN \rightarrow CH_3—CN + KI$$

$$(CH_3O)_2SO_2 + KCN \rightarrow CH_3O—SO_2—OK + CH_3CN$$

$$CH_3O—SO_2—OK + KCN \rightarrow K_2SO_4 + CH_3—CN$$

Мураккаб эфирларнинг галогеналкиллар каби реакцияларга киришишини қуйидаги мисолларда ҳам кўриш мумкин:

а) Сув таъсири:

$$CH_3—I + H—O—H \rightarrow CH_3—OH + HI$$
$$CH_3—O—SO_2OH + H—O—H \rightarrow CH_3—OH + H—OSO_2OH$$
$$(CH_3O)_2SO_2 + H—O—H \rightarrow CH_3—OH + HOSO_2OCH_3$$

б) Аммиак таъсири:

$$CH_3—I + H—NH_2 \rightarrow CH_3—NH_2 + HI$$
$$CH_3—OSO_2OH + H—NH_2 \rightarrow CH_3—NH_2 + H—OSO_2OH$$
$$(CH_3O)_2SO_2 + H—NH_2 \rightarrow CH_3—NH_2 + H—SO_2OCH_3$$

в) Нитритлар таъсири:

$$CH_3—I + Ag—NO_2 \rightarrow CH_3—NO_2 + AgI$$
$$CH_3OSO_2OK + K—NO_2 \rightarrow CH_3—NO_2 + K—O—SO_2OK$$
$$(CH_3O)_2SO_2 + K—NO_2 \rightarrow CH_3—NO_2 + K—O—SO_2OCH_3$$

Мураккаб эфирларнинг бу хоссаларидан фойдаланиб, баъзи бирикмаларга алкил радикаллар киритиш мумкин. Бу хил алкиллаш реакцияларида мураккаб эфирлардан кўпинча диметил ва диэтилсульфат ишлатилади.

Алкилсульфат кислоталар бир атомли спиртларга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Аммо реакция қайтар бўлганлигидан энтерификация процесси охиригача бормайди:

$$C_nH_{2n+1}OH + HOSO_2OH \rightleftarrows C_nH_{2n+1}O—SO_2OH + H_2O$$

Ҳосил бўлган нордон эфирларни реакцияга киришган сульфат кислоталардан ажратиб олиш шарт. Бунинг учун сульфат кислотани барий ёки кальций металлари билан бириктириб $BaSO_4$ ёки $CaSO_4$ туз ҳосил қилинади. Сульфат кислота ва алкилсульфат кислота тузларининг сувда эрувчанлиги ҳар хил бўлганлиги учун уларни бир-биридан ажратиб олиш мумкин.

Алкилсульфат кислотани бошқа усуллар билан ҳам олиш мумкин. Масалан, хлорсульфон кислотага спиртлар ва сульфат кислотага тўйинмаган углеводородлар таъсир эттирилганда алкилсульфат кислота ҳосил бўлади:

$$C_nH_{2n+1}OH + Cl—SO_2OH \rightarrow C_nH_{2n+1}O—SO_2OH + HCl$$
$$CH_2=CH_2 + HO—SO_2OH \rightarrow CH_3CH_2O—SO_2OH$$

Алкилсульфат кислоталарнинг аҳамиятлиси метилсульфат ($CH_3—O—SO_2—OH$) ва этилсульфат ($C_2H_5—O—SO_2OH$) дир. Улар қуюқ суқлик, сувда яхши эрийди ва бир негизли кучли кислота ҳисобланади. Метил ва этилсульфат кислоталар хоссалари жиҳатдан сульфат кислотага ўхшайди. Уларнинг тузлари яхши кристалланади. Алкилсульфат кислоталарнинг ишқорий тузларидан кўп вақтга қадар бошқа бирикмаларга алкил группалар киритишда фойдаланиб келинди. Кейинги вақтларда улар ўрнида кам заҳарли бошқа алкилловчи бирикмалар: диалкилсульфатлар, галогеналкиллар, толуолсульфокислоталарнинг эфирлари ишлатиладиган бўлди.

Диметилсульфат $(CH_3)_2SO_4$ бошқа бирикмаларга метил радикалини киритишда ишлатиладиган реагентдир. Метилсульфат кислота вакуумда ҳайдалганда парчаланади ва диметилсульфат ҳосил қилади:

$$2CH_3—O—SO_2—OH \rightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2SO_4$$

Метил спиртга сульфат ангидрид таъсир эттириб ҳам диметилсульфат олиш мумкин:

$$2CH_3OH + 2SO_3 \rightarrow (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Диметилсульфат рангсиз, қуюқ мойсимон суюқлиқ бўлиб, сув билан аралашмайди, солиштирма оғирлиги $d_4^{20} = 1{,}332$, синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1{,}387$, қайнаш температураси 188°С, ҳиди ёқимли, аммо бу модда жуда заҳарли.

Диэтилсульфат $(C_2H_5)_2SO_4$ ҳам алкилловчи реагент бўлиб, у асосан, диэтил эфирга концентрланган сульфат кислота (олеум) таъсир эттириб олинади:

$$(C_2H_5)_2O + SO_3 \rightarrow (C_2H_5)_2SO_4$$

Диэтилсульфат рангсиз, қуюқ суюқлиқ, сувда эримайди, оддий шароитда 208°С да бир оз парчаланиб ҳайдалади; вакуумда ҳайдалганда эса парчаланмайди. Диэтилсульфатнинг ҳиди деярли йўқ, аммо жуда заҳарли.

Нитрит кислота эфирлари. Спиртларга нитрит ангидрид ёки нитрит кислота таъсир эттирилганда нитрит кислота эфирлари ҳосил бўлади (85-бетга қаранг).

Нитрит кислотанинг қуйи спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари заҳарли; уларни ҳидлаганда кишини беҳуш қилиб қўяди, яъни наркоз сифатида таъсир этади.

Метилнитрит CH_3ONO газ, қайнаш температураси — 12°С. Унинг спиртдаги эритмаси медицинада қон босимини пасайтириш учун ишлатилади.

Амилнитрит бошқача айтганда изоамилнитрит, $C_5H_{11}ONO$ изоамил спиртни (2-метилбутанол-1) қиздириб, азот (III)-оксид таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

$$2C_5H_{11}OH + N_2O_3 \rightarrow 2C_5H_{11}ONO + H_2O$$

Амилнитрит сарғиш суюқлиқ, ўткир ҳидли, қайнаш температураси 99°С. У медицинада қон томирларни кенгайтирувчи дори сифатида ишлатилади. Нитрит кислота эфирлари лабораторияда ва саноатда органик бирикмаларга нитрит кислота қолдиғи NO (нитрозогруппа) ни киритиш учун ишлатилади.

Нитрат кислота эфирлари спиртларга концентрланган (ёки 100 процентли) нитрат кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади.

$$C_nH_{2n+1}OH + HO—NO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}ONO_2 + H_2O$$

Ушбу реакцияга мувофиқ нитрат кислота эфирлари олишда нитрат кислота оксидловчи хоссага эга бўлганлиги сабабли эфир билан бирга озроқ нитрит кислота ҳам ҳосил бўлади. Нитрит кислота эса, ўз навбатида, нитрит кислота эфирини беради, натижада нитрат кислота эфирининг унуми (процент миқдори) камаяди. Нитрат кислота эфирининг унумини кўпайтириш учун реакция вақтида ҳосил бўлаётган нитрит кислота мочевина таъсирида парчаланади:

$$2HONO + H_2N—CO—NH_2 \rightarrow 3H_2O + 2N_2 + CO_2$$

Нитрат кислота фақатгина бир атомли спиртлар билан эмас, балки кўп атомли спиртлар билан ҳам реакцияга киришиб мураккаб эфир ҳосил қилади.

Нитрат кислота эфирларининг деярли ҳаммасида портлаш хусусияти бор. Уларнинг бу хоссаси бир атомли спиртлар билан олинган эфирларда камроқ, кўп атомли спиртлар билан олинган эфирларда эса кучлироқ ифодаланган. Шунинг учун ҳам нитроглицерин, нитропентаэритрит ва нитроцеллюлозалар катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, улардан портловчи моддалар ва тутунсиз порохлар тайёрланади.

Этилнитрат, $C_2H_5O-NO_2$ осон қўзғолувчан, рангсиз, хушбўй суюқлиқ, қайнаш температураси 86°C; солиштирма оғирлиги $d_4^{20}=1{,}108$. Этилнитрат ҳайдалганда портлаши мумкин. У этанолга концентрланган нитрат кислота таъсир эттириб олинади:

$$C_2H_5OH + HO-NO_2 \rightarrow C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

Этилнитрат қалай ва хлорид кислота иштирокида қайтарилганда спирт ҳамда гидроксиламинга парчаланади:

$$C_2H_5ONO_2 + 3H_2 \rightarrow C_2H_5OH + NH_2-OH + H_2O$$

Нитроглицерин. Глицеринга нитрат кислотанинг бирикишидан ҳосил бўлган тўла мураккаб эфир нитроглицерин дейилади. Бундай бирикмани нитроглицерин деб аташ нотўғри бўлиб, аслида глицерин тринитрат деб аташ ўринлидир. Нитрат кислота глицерин билан моно,- ди- ва три- эфирлар ҳосил қилиб, уларнинг орасида глицерин тринитрат эфири аҳамиятлидир.

Нитроглицерин концентрланган нитрат кислота билан сульфат кислота аралашмасига қуритилган (сувсиз) глицерин таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{глицерин}}{CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH} + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{глицерин тринитрат}}{CH_2ONO_2-CH(ONO_2)-CH_2ONO_2} + 3H_2O$$

Реакция натижасида ажралиб чиқаётган сувни сульфат кислота ўзига бириктириб олади, шунинг учун реакция ўнг томонга кетади.

Нитроглицерин рангсиз мойсимон суюқлиқ, таъми ширин, жуда заҳарли, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди. Нитроглицерин совитилганда 2,2°C билан 12,2°C орасида суюқланувчи кристаллга айланади. Унинг 2,2°C да суюқланувчи кристали беқарор, 12,2°C да суюқланувчи кристали эса барқарордир.

Нитроглицерин кучли портловчи моддадир. Портлаганда парчаланади ва катта ҳажмни эгалловчи газлар ҳосил қилади:

$$8C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12N_2 + 24CO_2 + 2O_2 + 20H_2O$$

Нитроглицерин осон портлаш хоссасига эга бўлганлигидан, у соф ҳолда ишлатилмайди, аммо бошқа бирикмалар билан биргаликда портловчи модда масалан, динамит ва портловчи желатина тайёрлашда ишлатилади.

Динамит портловчи модда бўлиб, 75 процент нитроглицерин билан 25 процент инфузор тупроқ аралашмасидир.

Портловчи желатина — нитроцеллюлозанинг нитроглицеринда эритиб олинган бирикмаси бўлиб, ундан тутунсиз порохлар тайёрланади.

Динамит ва портловчи желатина чайқатилганда ёки зарба таъсиридан портламайди. Уларни портлатиш учун ўт олдирувчи моддалар таъсир эттириш керак.

Нитроглицерин медицинада ҳам ишлатилади. Унинг 1 процентли эритмасидан юрак қисилиш касалликларини даволаш учун дорилар тайёрланади.

Пентаэритрит тетранитрат (пентрит). Нитрат кислота тўрт атомли спирт — пентаэритрит билан реакцияга киришганда мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Реакциянинг шароитига қараб моно-, ди-, трива тетраэфирлар ҳосил бўлиши мумкин. Буларнинг орасида аҳамиятлиси пентаэритрит тетранитратдир (пентрит).

Пентаэритрит нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси билан энтерификатланганда пентрит ҳосил бўлади:

$$HOCH_2-C(CH_2OH)_2-CH_2OH + 4HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} O_2NOCH_2-C(CH_2ONO_2)_2-CH_2ONO_2 + 4H_2O$$

пентаэритрит — пентрит

Пентрит қаттиқ модда, портловчи хоссага эга; суюқланиш температураси 138—140°С. Пентрит ўқ-дори тайёрлашда ишлатилади.

Фосфор кислоталарининг мураккаб эфирлари

Фосфорнинг мураккаб эфирлари хилма-хил ва жуда ҳам кўп бўлиб, улар фосфат кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари ва ангидридларига спиртлар таъсир эттириб олинади.

Фосфит кислота эфирлари. Фосфит кислота H_3PO_3 спиртлар билан бирикиб тўла ва нордон эфирлар ҳосил қилади. Аммо, одатда, фосфит кислота эфирлари фосфит кислотадан эмас, унинг хлорангидридларидан олинади. Бунинг учун спиртлар фосфор (III)-хлорид билан этерификатланади.

Этерификатлашни алкоголятлар билан фосфор трихлорид ёки спиртлар билан фосфор трихлорид, органик асослар иштирокида олиб борилганда фосфит кислотанинг тўла эфирлари ҳосил бўлади, масалан:

$$3C_nH_{2n+1}ONa + PCl_3 \rightarrow P(OC_nH_{2n+1})_3 + 3NaCl$$
$$3C_nH_{2n+1}OH + PCl_3 + 3R_3N \rightarrow P(OC_nH_{2n+1})_3 + 3[R_3NH]Cl$$

Спиртларга* тўғридан-тўғри фосфор (III)-хлорид органик асослар иштирокисиз таъсир эттирилганда фосфит кислотанинг нордон эфирлари ҳосил бўлади:

$$3C_nH_{2n+1}OH + PCl_3 \rightarrow (C_nH_{2n+1}O)_2POH + C_nH_{2n+1}Cl + 2HCl$$

Фосфит кислотанинг тўла эфирлари осон гидролизланади ва унинг нордон эфирларига (диалкил фосфитга) айланади:

$$P(OC_nH_{2n+1})_3 + HOH \rightarrow \underset{HO}{\overset{H}{\diagdown}}\!\!P\!\!\underset{OC_nH_{2n+1}}{\overset{OC_nH_{2n+1}}{\diagup\diagdown}} \rightarrow HOP(OC_nH_{2n+1})_2 + C_nH_{2n+2}$$

$$P(OC_2H_5)_3 + HOH \rightarrow \underset{HO}{\overset{H}{\diagdown}}\!\!P\!\!\underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{\diagup\diagdown}} \rightarrow HOP(OC_2H_5)_2 + C_2H_6$$

диэтилфосфит

* Иккиламчи ва учламчи спиртларнинг фосфор галогенидлар билан бирикиши 85-бетда кўриб чиқилган.

Диалкилфосфитда фосфор бир вақтнинг ўзида ҳам уч, ҳам беш валентли холига ўтиб туради. Бундай ҳодиса *таутомерия* дейилади.

$$HO-\overset{III}{P}(OC_2H_5)_2 \rightleftarrows H-\overset{V}{P}(OC_2H_5)_2 \quad (\overset{\|}{O})$$

Диалкилфосфитни, аслида фосфин PH_3 газининг эфири деб қараш мумкин.

Фосфит кислота нордон эфирлари амалий аҳамиятга эга бўлиб, улардан турли хил химиявий маҳсулотлар олинади. Диалкил фосфитлардан хилма-хил инсектицидлар (қишлоқ хўжалик зараркунандалари, жумладан, ўсимлик зараркунанда ва ҳашаротларини нобуд қилувчи препаратлар), пластмассалар, сурков мойлари, эмульгаторлар, оловбардош моддалар ва ҳоказолар тайёрланади.

Триметилфосфит $P(OCH_3)_3$ рангсиз суюқлиқ, қўланса ҳидли, қайнаш температураси 111—112°С, солиштирма оғирлиги $d_0^{25} = 1{,}0540$, синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1{,}4144$.

Триэтилфосфит, $P(OC_2H_5)_3$ рангсиз суюқлиқ, ҳиди триметилфосфитникидан дурустроқ, аммо у ҳам қўланса ҳидли, 158—159°Сда қайнайди, солиштирма оғирлиги $d_0^{17} = 0{,}9605$; синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1{,}4122$.

Диметилфосфит, $HOP(OCH_3)_2$ қўланса ҳидли, рангсиз суюқлиқ, қайнаш температураси 55°С (10 *мм* симоб устуни босимида), солиштирма оғирлиги $d_4^{20} = 1{,}0742$, синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1{,}4036$.

Диэтилфосфит, $HOP(OC_2H_5)_2$ рангсиз суюқлиқ, қўланса ҳидли, қайнаш температураси 75°С (15 *мм*, симоб устуни босимида), солиштирма оғирлиги $d_4^{20} = 1{,}0742$, синдириш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1{,}4080$.

Фосфат кислота эфирлари. Фосфат кислотанинг мураккаб эфирлари ҳам фосфит кислота эфирлари каби спиртларнинг фосфат кислота (H_3PO_4) хлорангидридлари ёки ангидридлари билан бирикишидан ҳосил бўлади. Бунда реакцияда қатнашувчи компонентларнинг нисбатига ва реакция шароитига қараб фосфат кислотанинг нордон (моно- ва диалкилфосфат) ва тўла эфирлари ҳосил бўлади.

Фосфат кислотанинг тўла эфирлари қуйидаги реакциялар бўйича олинади:

$$3C_nH_{2n+1}ONa + POCl_3 \rightarrow (C_nH_{2n+1}O)_3PO + 3NaCl$$

$$3C_nH_{2n+1}OH + POCl_3 + 3R_3N \rightarrow \underset{\text{триалкилфосфат}}{(C_nH_{2n+1}O_3)PO} + 3[R_3NH]Cl$$

Фосфат кислотанинг нордон эфирлари, яъни моно- ва диалкилфосфатлар уларнинг хлорангидридларидан олинади.

$$C_nH_{2n+1}ONa + POCl_3 \rightarrow \underset{\text{моноалкилхлорфосфат}}{C_nH_{2n+1}OPOCl_2} + NaCl$$

$$C_nH_{2n+1}OPOCl_2 + 2HOH \rightarrow \underset{\text{моноалкилфосфат}}{C_nH_{2n+1}OPO(OH)_2} + 2HCl$$

$$2C_nH_{2n+1}ONa + POCl_3 \rightarrow \underset{\text{диалкилхлорфосфат}}{(C_nH_{2n+1}O)_2POCl} + 2NaCl$$

$$(C_nH_{2n+1}O)_2POCl + HOH \rightarrow \underset{\text{диалкилфосфат}}{(C_nH_{2n+1}O)_2POOH} + HCl$$

Фосфат кислотанинг тўла эфирлари рангсиз, ҳидсиз суюқлиқ бўлиб, улар лак-бўёқ саноатида, пластмассалар олишда, нитроцеллюлоза тайёрлашда ва бошқа жойларда пластификатор сифатида ишлатилади.

Улардан қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши курашда ҳам фойдаланилади.

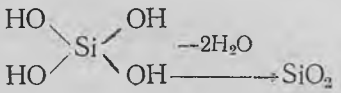
Силикат кислота эфирлари. Ортосиликат кислота (H_4SiO_4) эфирлари кремний хлоридга спиртлар таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

$$SiCl_4 + 4C_nH_{2n+1}OH \rightarrow \underset{\text{алкилортосиликат}}{Si(OC_nH_{2n+1})_4} + 4HCl$$

Алкил силикатлар рангсиз хушбўй суюқлиқ, сувда эримайди. Алкил силикатлар гидролизланганда ортосиликат кислота ва спирт ҳосил қилади:

$$Si(OC_nH_{2n+1})_4 + 4HOH \rightarrow H_4SiO_4 + 4C_nH_{2n+1}OH$$

Ортосиликат кислота ўзидан сувни чиқариб юбориб (дегидрататланиб) — SiO_2 га айланади.



Ортосиликат кислота эфирларининг ана шу хоссасига асосланиб, улар масалан — этилортосиликат $[Si(OC_2H_5)_4]$ замазка тайёрлашда ишлатилади.

Алкилортосиликатлар паст температурада қайнайди. Ваҳоланки, уларни ҳосил қилиш учун ишлатилган ортосиликат кислота эса мутлақо қайнамайди. У қиздирилганда таркибидан сувни чиқариб полимер (SiO_2)га айланади.

Метилортосиликат, $Si(OCH_3)_4$ (ортосиликат кислота тетраметил эфири) рангсиз суюқлиқ, 122°да қайнайди.

Этилортосиликат $Si(OC_2H_5)_4$ (ортосиликат кислота тетраэтил эфири) суюқлиқ, 156°да қайнайди.

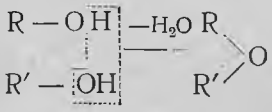
Метасиликат кислота (H_2SiO_3) эфирлари ҳам ортосиликат кислота эфирлари каби рангсиз, хушбўй бирикмадир. Аммо метасиликат кислота эфирлари юқори температурада қайнайди. Масалан, метасиликат кислотанинг диэтил эфири $[(C_2H_5O)_2SiO_3]x$ 360°С да қайнайди. Шунинг учун ҳам бу эфир ортосиликат кислота каби полимер тузилишига эга бўлган бирикма деб тахмин қилинади.

Демак ортосиликат кислота эфирлари таркибида Si=O группа бўлмайди, шунинг учун ҳам улар мономер бирикмалардир; метасиликат кислота эфирлари таркибида Si=O группа бўлади, шунинг учун уларни полимер бирикмалар деб қараш мумкин. (Кремний-органик бирикмалар ҳақида элемент-органик бирикмалар бобида муфассал маълумот берилади.)

Оддий эфирлар

Спирт молекуласидаги гидроксил группанинг водород атоми радикал (R) га ўрин алмашинишидан олинган ҳосилалар оддий эфирлар дейилади.

Оддий эфирлар икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиққанда ҳосил бўлган бирикма деб қаралганлиги сабабли уларни спиртларнинг ангидриди дейиш ҳам мумкин:



Оддий эфирлар молекуласидаги радикалларнинг тузилишига қараб *бир хил* ва *ҳар хил* бўлиши мумкин. Масалан, бир хил оддий эфирларга R—O—R, яъни $CH_3—O—CH_3$; $C_2H_5—O—C_2H_5$ ва ҳоказолар мисол бўла олади. Ҳар хил оддий эфирлар *аралаш* оддий эфирлар деб ҳам юритилади ва уларга қуйидагилар мисол бўлади:

$$R—O—R' \text{ яъни: } CH_3—O—C_2H_5;\ C_2H_5—O—C_3H_7.$$

Оддий эфирлар фақатгина бир атомли спиртлардан эмас, балки кўп атомли спиртлардан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бу ҳақда кейинроқ батафсил айтиб ўтилади.

Номенклатура ва изомерияси. Оддий эфирлар одатда, рационал номенклатурага мувофиқ, яъни радикаллар номига эфир сўзи қўшиб айтилади, м а с а л а н:

$CH_3—O—CH_3$ — диметил эфир, метил эфир
$C_2H_5—O—C_2H_5$ — диэтил эфир, этил эфир
$CH_3—O—C_2H_5$ — метилэтил эфир
$CH_3—O—CH(CH_3)_2$ — метилизопропил эфир

} аралаш оддий эфирлар

Оддий эфирлардаги радикаллар бир хил бўлса, кўпинча, *ди-* олд қўшимча тушириб қолдирилади.

Оддий эфирларни женева номенклатурасига мувофиқ ҳам аташ мумкин. Бунинг учун оддий эфирлар углеводородларнинг ($C_nH_{2n+1}—H$) водород атоми алкокси (R — O —) группа билан ўрин алмашган ҳосиласи $C_nH_{2n+1}—O—R$ деб қаралади. Шунинг учун ҳам оддий эфирларни женева номенклатурасига мувофиқ аташда алкокси группа номига углеводород номи қўшиб айтилади, м а с а л а н:

$CH_3—O—CH_3$ — метоксиметан
$CH_3—O—CH_2—CH_3$ — метоксиэтан
$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ — этоксиэтан
$CH_3—CH_2—O—\overset{1}{C}H_2—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}H_3$ — 1-этоксипропан
$CH_3—O—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{3}{C}H_3$ — 2-метоксипропан
$CH_3—CH_2—O—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{3}{C}H_3$ — 2-этоксипропан
$CH_3—O—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H_3$ — 2-метоксибутан

Оддий эфирларнинг, масалан диметил эфирнинг $CH_3—O—CH_3$ радикалидаги водород атоми метил радикали билан бирин-кетин алмаштирилганда гомологик қатор ҳосил бўлади:

$CH_3—O—CH_3$; $CH_3—O—CH_2—CH_3$; $CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$

ва ҳоказо.

Оддий эфирлар изомерияси радикаллар изомериясига боғлиқ бўлади. Оддий эфир изомерларининг ҳар бири гомологик қатор ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун ҳам оддий эфирларда радикаллар изо-

мериясидан ташқари *метамерия* деб аталувчи изомерия тури ҳам учрайди.

Ҳар хил радикаллардан ташкил топган, аммо (изомерлар каби) молекуляр формуласи бир хил бўлган бирикмалар *метамер бирикмалар* дейилади. Масалан, диэтил эфир $C_2H_5—O—C_2H_5$ ва метилпропил эфир $CH_3—O—C_3H_7$ ўзаро метамердир, чунки улардан иккаласининг ҳам эмпирик формуласи бир хил $C_4H_{10}O$ бўлади, аммо улардаги радикаллар (метил ва пропил) бир-биридан фарқ қилади.

Оддий эфирларни спиртларнинг изомерлари деса ҳам бўлади. Масалан, бутил спиртнинг эмпирик формуласи $C_4H_{10}O$ ёки (C_4H_9OH); диметил эфир эса этил спиртнинг изомеридир, яъни:

$$CH_3—O—CH_3(C_2H_6O);\quad C_2H_5OH(C_2H_6O).$$

Олиниш усуллари. 1. Алкоголяторларга галоген алкиллар таъсир эттириб олиш. Бу усул билан оддий эфирлар олиш муҳим назарий аҳамиятга эга бўлиб, фақатгина лаборатория усули ҳисобланади ва эфирларнинг тузилишини исботлашда фойдаланилади:

$$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5—O—CH_3 + NaI$$

Ушбу реакция ёрдамида бир хил ва ҳар хил (аралаш) радикалли оддий эфирлар олиш мумкин.

2. Галоген алкилларга кумуш оксид таъсир эттирилганда ҳам осонлик билан оддий эфирлар ҳосил бўлади:

$$2C_nH_{2n+1}I + Ag_2O \rightarrow (C_nH_{2n+1})_2O + AgI$$

3. Икки молекула спиртдан бир молекула сув тортиб олинганда оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бу усул лаборатория ҳамда техникада фойдаланиладиган усул бўлиб, сув тортиб олувчи модда сифатида концентрланган сульфат (H_2SO_4), фосфат (H_3PO_4), оксалат (HOOC—COOH) ва бошқа кислоталар ишлатилади. Одатда бу усул билан оддий қуйи молекуляр эфирлар олинади.

Оддий эфирлар, масалан концентрланган сульфат кислота иштирокида диэтил эфир синтез қилишда ҳам ҳосил бўлади.

Бунда этил спирт аввало сульфат кислота билан мураккаб эфир ҳосил қилади:

$$C_2H_5OH + HOSO_3H \rightleftarrows \underset{\text{этилсульфат кислота}}{C_2H_5OSO_3H} + H_2O$$

Сўнгра бу мураккаб эфир ортиқча олинган этил спирт билан реакцияга киришади, натижада оддий эфир ҳосил бўлади ва сульфат кислота ажралиб чиқади:

$$C_2H_5OSO_3H + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2SO_4$$

Оддий эфирлар олишда бирор спирт сульфат кислота билан иситилгандан кейин бошқа спирт қўшилса, у ҳолда аралаш эфир ҳосил бўлади. Бу эса реакция икки босқичда боришини тасдиқлайди, масалан:

$$C_2H_5OSO_3H + CH_3OH \rightleftarrows \underset{\text{метилэтил эфир}}{C_2H_5—O—CH_3} + H_2SO_4$$

Реакция натижасида сув ажралиб чиқиши сабабли сульфат кислотанинг концентрацияси камаяди, ниҳоят реакция ўнгдан чапга силжий бошлайди, натижада мувозанат қарор топади, яъни реакция тўхтайди.

4. Оддий эфирлар саноатда спирт буғларини катализатор устидан юқори температурада ўтказиб олинади. Масалан, этил эфир олиш учун этил спирт буғи устидан 250°С температурада алюминий оксид ўтказилади:

$$\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix} \xrightarrow{} \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup O + H_2O$$

Ҳозирги вақтда саноатда этил эфир ана шу усулда олинмоқда. Шуни ҳам айтиш керакки, бу усулда фақат кўпчилик бирламчи спиртларгина дегидротатланиб оддий эфирлар ҳосил қилади, аммо иккиламчи ва учламчи спиртлар эфирларини бу усулда олиб бўлмайди.

Физикавий хоссалари. Оддий эфирлардан диметил ва метилэтил эфирлар оддий шароитда газ бўлиб, қолганлари эса осон ҳаракатланувчи рангсиз суюқликдир. $(C_{17}H_{35})0$ дан бошлаб оддий эфирлар қаттиқ ҳолатда бўлади.

Оддий эфирлар сувдан енгил ва унда деярли эримайди; органик эритувчиларда осон эрийди ва ўзи ҳам кўпгина органик моддаларни эритади.

Оддий эфирларнинг қайнаш температураси уларни ҳосил қилган спиртларникидан паст. Масалан, диметил эфир — 23,6°С да, метил спирт эса +65°С да қайнайди.

Оддий эфирларнинг қайнаш температураси фақатгина уларни ҳосил қилган спиртларникидангина паст бўлмай, балки молекуляр оғирлиги тенг бўлган бошқа органик спиртларникидан ҳам кам бўлади, масалан:

Этил спирт C_2H_5OH — қайнаш температураси + 78°С.
Диметил эфир C_2H_6O — қайнаш температураси —23,6°С.
Бутил спирт C_4H_9OH — қайнаш температураси + 117°С.
Диэтил эфир $C_4H_{10}O$ — қайнаш температураси + 34,6°С.

Эфирларнинг спиртларга қараганда паст температурада қайнашига сабаб оддий эфирларнинг молекулалари ўзаро ассоциланмаганлиги, яъни водород боғлар билан боғланмаганлигидир. Чунки, эфирларда спирт ёки сув молекулаларидаги каби ассоциланган гидроксил группалари бўлмайди.

Химиявий хоссалари. Оддий эфирлар химиявий жиҳатдан барқарор моддалар бўлиб, жуда қийин гидролизланади. Шунинг учун ҳам оддий эфирлар турли хил химиявий реакцияларда эритувчи сифатида ишлатилади. Оддий эфирларга ўювчи ишқорлар, натрий метали, фосфор хлоридлари оддий шароитда таъсир қила олмайди. Уларни ҳатто кўпгина анорганик кислоталар ҳам парчалай олмайди. Фақат концентрланган сульфат ҳамда иодид кислоталар оддий эфирларни парчалай олади.

Концентрланган сульфат кислота, оддий эфирларни тегишли тўла ёки нордон мураккаб эфирлар ва спиртларга айлантиради.

Масалан:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow{HOSO_3H} \underset{\text{этилсульфат кислота}}{C_2H_5-O-SO_3H} + C_2H_5OH$$

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow[\text{ёки } SO_3]{H_2SO_4} \underset{\text{диэтилсульфат}}{C_2H_5-O-SO_2-O-C_2H_5} + H_2O$$

Концентрланган иодид кислота оддий эфирларни парчалаб галоген алкил ва спирт ҳосил қилади, масалан:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH$$

Ушбу реакция қиздириш билан олиб борилса, у ҳолда спиртнинг ўрнига ҳам галоген алкил пайдо бўлади, яъни икки молекула галоген алкил олинади:

$$C_2H_5—O—C_2H_5 + 2HI \rightarrow 2C_2H_5I + H_2O$$

Аналитик химияда бу реакциядан фойдаланиб метоксил — OCH_3, этоксил — OC_2H_5 группаларининг миқдори аниқланади. (Цейзель усули.)

2. Натрий металининг таъсири. Натрий оддий шароитда (паст температурада) эфирларга таъсир қилмайди.

Шунинг учун ҳам оддий эфирларни сувдан тозалашда (абсолютлашда) натрийдан фойдаланилади. Натрий юқори температурада оддий эфирларни (айниқса юқори гомологларини) парчалайди ва алкоголят ҳамда металлорганик бирикмалар ҳосил қилади (П. П. Шоригин), масалан:

$$R—O—R' + 2Na \rightarrow R—O—Na + R'—Na$$

Реакцияга оддий эфир ортиқча олинганда металлорганик бирикма билан яна реакцияга киришиб, углеводородлар ҳосил қилади:

$$C_2H_5—Na + (C_2H_5)_2O \rightarrow C_2H_5—O—Na + C_2H_4 + C_2H_6$$

Оддий эфирларни металлар билан қиздиришда натрийга нисбатан калий ва ундан ҳам литий яхшироқ таъсир кўрсатади.

3. Оддий эфирларда оксидланиш хусусияти бор. Эфирлар ёруғлик таъсирида узоқ муддат туриб қолганда ҳаво кислороди билан оксидланади ва пероксидлар ҳосил қилади. Масалан, диэтил эфир оксидланганда, аввало, оксиэтил пероксид ҳосил бўлади:

$$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3 + 3\cdot O \rightarrow CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—O—O—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3$$

оксиэтил пероксид

Оксиэтил пероксид заҳарли модда бўлиб, портловчи хоссага эга. У озроқ нам таъсирида парчаланади ва гидропероксид ҳамда сирка альдегид ҳосил қилади:

$$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—O—O—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3 + HOH \rightarrow CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—O—OH +$$

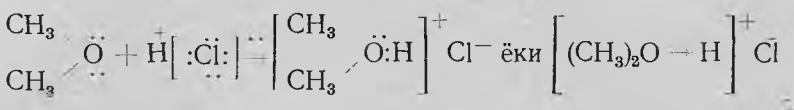
оксиэтил гидропероксид

$$+ HO—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3 \rightarrow CH_3—CHO + H_2O$$

сирка альдегид гидрати

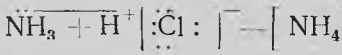
4. Оддий эфирлар галогенид кислоталарни (HCl,HBr) бириктириб оксоний бирикмаларга айланади. Маълумки, оддий эфирлардаги кислород атомида икки жуфт эркин электрон бўлади. Оддий эфирларга водород галогенидлар (масалан, водород хлорид) таъсир эттирилганда

мусбат зарядланган водород иони эфир кислородидаги битта эркин электрон билан бирикиб оксоний ионини беради:

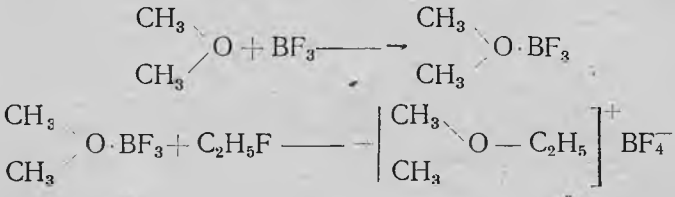


Оксоний бирикмаларга сув таъсир эттирилганда улар парчаланади.

Оксоний бирикмалар тузларга ўхшаш бўлиб аммоний тузларини эслатади:

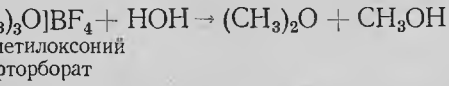


Илгари эфирларга кислоталарни бириктириб, иккиламчи оксоний тузлар ҳосил қилинар эди. Кейинчалик Мейервейн учламчи оксоний бирикмаларнинг ҳам пайдо бўлишини аниқлади. Бундай оксоний бирикмаларда эфир кислородига учта алкил группаси бириккан бўлади. Улар қуйидагича олинади:



диметилэтилоксоний фторборат

Триалкилоксонийфторбораглар қаттиқ туз ҳолатида бўлиб, химиявий реакцияга актив киришадиган бирикмалардир. Улардан турли хил органик бирикмаларга алкил группаларни киритишда фойдаланилади. Триалкилоксонийфторбораглар сув таъсир эттирилганда эфир ҳамда спирт ҳосил бўлади:



триметилоксоний фторборат

Диметил ёки метил эфир, $(CH_3)_2O$ рангсиз газ, қайнаш температураси —23,6°С. У метил спиртдан концентрланган сульфат ёки фосфат кислота иштирокида олинади.

Диэтил ёки этил эфир, $(C_2H_5)_2O$. Оддий эфирлардан энг кўп ишлатиладигани диэтил эфир бўлиб, халқ хўжалигида унинг аҳамияти каттадир. Шунинг учун ҳам биз шу эфир ҳақида бир оз тўхталиб ўтамиз.

Диэтил эфир, кўпинча, тўғридан-тўғри эфир деб юритилади. Бу эфир XVI аср ўрталарида этил спиртга сульфат кислота таъсир эттириб олинганлиги сабабли таркибида олтингугурт бўлади деб тахмин қилинган ва «олтингугурт эфири» деб мутлақо нотўғри ном берилган. Аммо эфирнинг таркибида олтингугурт йўқлиги бундан қарийиб 150 йил муқаддам аниқланган бўлса-да, ҳозир ҳам шу ном сақланиб қолган. Унинг қайнаш температураси 34,6°С, музлаш температураси — 117,6°С, сувдан енгил (20°С даги солиштирма оғирлиги 0,7135). Эфир сувни эритади ва ўзи ҳам сувда эрийди.

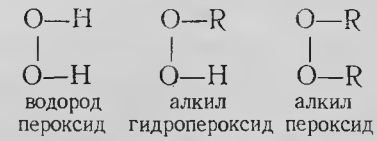
Абсолют спирт билан эфир ҳар қандай нисбатда аралаша олади.

Медицинада ишлатиладиган эфир мутлақо тоза бўлиши керак. Эфирда, кўпинча, пероксид бирикмалар ҳосил бўлиб туриши сабабли, уни тозалаш керак бўлади.

Эфир техникада, кўпинча, органик моддалар — ёғлар, смолалар, алкалоидлар ва шу кабиларни эритиш учун ишлатилади. Аммо эфирнинг тез алангаланиши унинг ишлатилиш соҳаларини чеклаб қўяди.

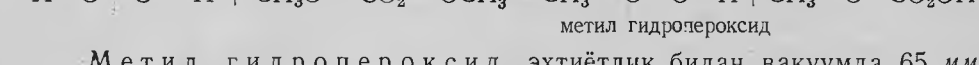
Пероксид бирикмалар. Спирт ва оддий эфирлар сувнинг ҳосиласи деб қаралганидек, органик пероксидларни водород пероксиднинг ҳосиласи деб қараш мумкин.

Молекуласида турли хил органик радикаллар билан бириккан —O—O— группа бор моддалар, пероксид бирикмалар дейилади:



Пероксид ва гидропероксидларда радикаллар ҳар хил бўлиши мумкин.

Алкилгидропероксидлар водород пероксидга диалкил сульфат (масалан, диметилсульфат) таъсир эттириб олинади:



Метил гидропероксид эҳтиётлик билан вакуумда 65 *мм* симоб устуни босимида 38—40°С температурада қиздирилганда ҳайдалади.

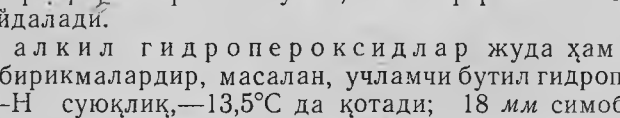
Алкил гидропероксидлар, жумладан бирламчи радикалли гидропероксидлар беқарор бўлиб, кўпроқ қиздирилганда ёки алангага яқинлаштирилганда дарҳол портлайди.

Иккиламчи алкил гидропероксидлар, масалан изопропил гидропероксид $(CH_3)_2CH—O—O—H$ бирламчи гидропероксидларга нисбатан барқарор бирикма бўлиб, атмосфера босими остида 107—109°С да ҳайдалади.

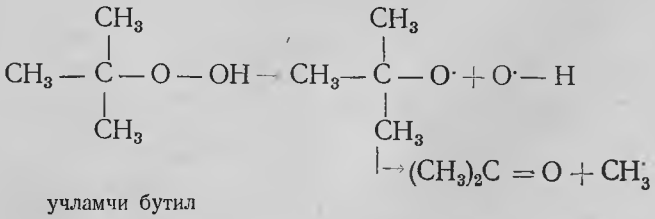
Учламчи алкил гидропероксидлар жуда ҳам мустаҳкам ва барқарор бирикмалардир, масалан, учламчи бутил гидропероксид $(CH_3)_3C—O—O—H$ суюқлиқ,—13,5°С да қотади; 18 *мм* симоб устуни босимида 38—38,5°С да ҳайдалади.

Одатда, техник мақсадлар учун учламчи бутил гидропероксиднинг учламчи бутил спиртдаги (триметилкарбинолдаги) 60 процентли эритмаси ишлатилади.

Ҳамма алкил гидропероксидлар водород иодид билан реакцияга киришади ва эркин иод ажратиб чиқаради. Шунинг учун ҳам сифат ва миқдорий анализларда гидропероксидларни аниқлашда шу усулдан фойдаланилади:



Гидропероксидлар қиздирилганда эркин радикаллар ҳосил қилади:



Шунинг учун ҳам гидропероксидлар занжир механизм билан борувчи турли хил реакцияларда инициатор (ташаббускор) ролини ўйнайди. Улар саноатда, жумладан юқори молекуляр синтетик бирикмалар олишда инициатор сифатида ишлатилади.

Алкил гидропероксидлар кучсиз кислота хоссасига эга. Улар ўювчи ишқорлар билан металлорганик бирикма, масалан, NaOOR; $Ba(OOR)_2$ ҳосил қилади. Гидропероксидларнинг металли ҳосилалари баъзан уларнинг «тузлари» деб ҳам қаралади.

Алкил пероксидлар икки хил усул билан олинади.

1. Икки молекула диалкилсульфатга водород пероксид таъсир эттириб олиш:

$$2CH_3O-SO_2-OCH_3 + H-O-O-H \rightarrow CH_3-O-O-CH_3 + 2CH_3OSO_3H$$

диметилсульфат — метилпероксид

2. Алкил гидропероксидларга диалкилсульфат таъсир эттириб олиш:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-OH + CH_3OSO_2-OCH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-CH_3 + HOSO_3CH_3$$

учламчи бутил гидропероксид — диалкилсульфат — носимметрик учламчи бутил пероксид — метил сульфат

$$CH_3-O-O-H + CH_3O-SO_2-OCH_3 \rightarrow CH_3-O-O-CH_3 + HO-SO_2-OCH_3$$

метил гидропероксид — диалкилсульфат — метилпероксид — метилсульфат

Иккинчи усул билан симметрик ва носимметрик алкил пероксидлар олиш мумкин.

Метил пероксид ($CH_3-O-O-CH_3$) нормал шароитда газ, +13,5°C да суюкликка айланади.

Этил пероксид ($C_2H_5-O-O-C_2H_5$) +64°C да қайновчи суюқлик. Уни атмосфера босими остида ҳайдаш мумкин.

Учламчи бутил пероксид $(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$ мойсимон суюқлик, 109°C да қайнайди, сувда эримайди.

Пероксидлар гидропероксидларга нисбатан водород иодид билан реакцияга ёмон киришади. Пероксидлар ҳам гидропероксидлар каби осон парчаланади ва эркин радикаллар ҳосил қилади. Масалан учламчи бутил пероксид парчаланганда иккита оралиқ радикаллар ҳосил бўлиб, сўнгра ацетон ва этан ҳосил қилади:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O\cdot + O\cdot-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + CH_3-CH_3$$

Пероксидлар амалий аҳамиятга эга бўлиб, асосан занжир механизм билан борувчи полимерланиш реакцияларида инициатор (ташаббускор) сифатида фойдаланилади. Учламчи пероксидлар двигатель ёнилғиларининг *«цетан сони»*ни ошириш учун ҳам ишлатилади.

Икки атомли спиртлар (гликоллар)нинг оддий эфирлари

Оддий эфирлар фақатгина бир атомли спиртлардан ва уларнинг ҳосилаларидан эмас, балки икки атомли спиртлардан (гликоллардан) ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Гликоллардаги икки гидроксил группанинг иккита водород атоми турли хил радикаллар билан алмашиниши натижасида гликолларнинг эфирлари олинади. Гликолларнинг фақатгина битта гидроксил группасидаги водород атоми радикалга алмашса, у ҳолда бир вақтнинг ўзида ҳам спирт, ҳам оддий эфир хоссасига эга бўлган бирикма, яъни оксиэфир ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH_2—OH\end{matrix} + R—OH \rightarrow \begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH_2—O—R\end{matrix} + H_2O$$

Гликолларнинг гидроксил группаларидаги иккала водород атоми ҳам радикалларга алмашса, у ҳолда тўла эфирлар олинади:

$$\begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH_2—OH\end{matrix} + 2R—OH \rightarrow \begin{matrix}CH_2—O—R\\|\\CH_2—O—R\end{matrix} + 2H_2O$$

Одатда, гликолларнинг моно-ва диэфирлари уларнинг моно-ва дигликолятларига галоген алкиллар таъсир эттириб олинади. Органик оксидлар спиртларга таъсир эттирилганда осонлик билан моноэфирлар ҳосил бўлади.

Гликолларнинг оддий эфирлари бир неча молекула гликолларнинг ўзаро бирикишидан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бу ҳолда полигликолспиртлар ёки полиэтиленгликоллар олинади, масалан:

$$\begin{matrix}HO—CH_2—CH_2—OH\\H|O—CH_2—CH_2—OH\end{matrix} \longrightarrow H_2O + O\begin{matrix}CH_2—CH_2—OH\\CH_2—CH_2—OH\end{matrix}$$

диэтиленгликоль

$$\begin{matrix}HO—CH_2—CH_2—OH\\H|O—CH_2—CH_2—O|H\\HO—CH_2—CH_2—OH\end{matrix} \longrightarrow$$

$$HO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OH + 2H_2O$$

триэтиленгликоль

Гликолларнинг оддий эфирлари гликолларга органик оксидлар, масалан этиленоксид таъсир эттириб ҳам олинади:

$$HO—CH_2—CH_2—OH + CH_2—CH_2 \rightarrow HOCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$$

$$\backslash\,/$$

$$O$$

$$HO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OH + CH_2—CH_2 \longrightarrow$$

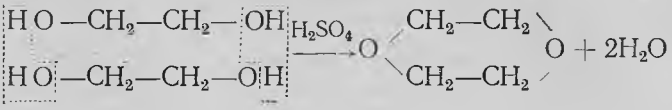
$$\backslash\,/$$

$$O$$

$$HOCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OH$$

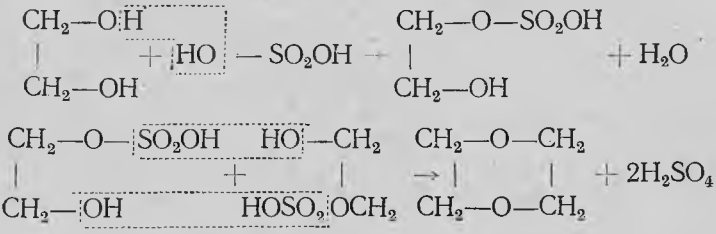
Этилен оксидга сув таъсир эттирилганда ҳам гликолнинг оддий эфири ҳосил бўлади.

Икки молекула гликоль ўзаро бирикканда фақатгина биттадан гидроксил группалари билан бирикмай, балки икки гидроксил группалари билан ҳам бирикиши мумкин. Бу ҳолда икки молекула гликолдан икки молекула сув ажралиб чиқиб, циклик эфир ҳосил бўлади:



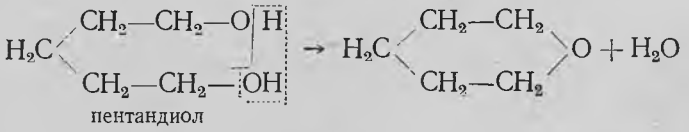
диоксан

Бу бирикмани биринчи марта Фаворский ҳосил қилган ва *диэтилен эфир* деб атаган. Кейинчалик бу бирикма *диоксан* деб аталди ва қуйидагича ҳосил бўлса керак, деб тахмин қилинди:



Демак сульфат кислота бу ерда этиленгликолдан сувни тортиб олувчи модда бўлиб хизмат қилади; шу жиҳатдан диоксаннинг ҳосил бўлиши оддий эфирларнинг ҳосил бўлишига ўхшайди.

Ниҳоят, молекуласида беш ва олтита углерод атоми бўладиган икки атомли спиртлар, масалан пентандиол, гександиоллар таркибидан бир молекула сув чиқариб юборилса, циклик оксидлар ёки икки валентли радикал оксидлари ҳосил бўлиши мумкин:



пентандиол

Циклик оксидлар молекуласида ҳам оддий эфир боғлари бўлади.

Икки атомли спирт молекулаларида гидроксил группалари бир-бирига яқин жойлашган бўлса, улар циклик оксидлар ҳосил қилмайди. Шунинг учун ҳам органик оксидлар (масалан α, β, γ ва ҳоказо оксидлар) гликолларнинг галогенгидринларига ўювчи ишқор таъсир эттириб олинади.

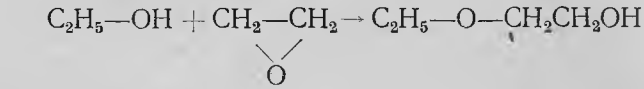
Диоксан рангсиз суюқлик, 101°С да қайнайди; солиштирма оғирлиги $d_4^{20} = 1{,}034$; сувда яхши эрийди, заҳарли. Диоксан совитилганда қотади, қотиш температураси +11,8°С. Диоксан жуда яхши эритувчи бўлиб, қутбланган (спирт) ва қутбланмаган (углеводородлар) бирикмаларни эритади. Сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилади. Диоксан саноатда целлюлоза эфирларини, мой ва ёғларни эритиш учун ишлатилади. Диоксан баъзи синтезларда хом ашё бўлиб ҳам хизмат қилади.

Целлозольвлар. Гликолларнинг гидроксил группаларидаги битта водород атоми алкил радикалларга алмашинганда моноэфирлар ҳосил бўлади. Бу ҳолда гликолларнинг иккинчи гидроксил группаси бўш қолади. Бўш қолган гидроксил группада кислоталар билан бирикиш хусусияти бор. Бу гидроксил группага органик кислоталар таъсир этти-

рилганда гликолларнинг аралаш эфирлари ҳосил бўлади, яъни молекула занжирининг бир учида оддий эфир, иккинчи учида эса мураккаб эфир группа бор гликоллар пайдо бўлади.

Гликолларнинг моно ва аралаш эфирлари целлозольвлар дейилади.

Этилцеллозольв этиленгликолнинг битта гидроксил группасидаги водород атоми этил радикалига алмашган бирикма бўлиб, уни *окси эфир* дейиш ҳам мумкин. Этилгликоль, одатда этил спиртга катализатор иштирокида этилен оксид таъсир эттириб олинади:

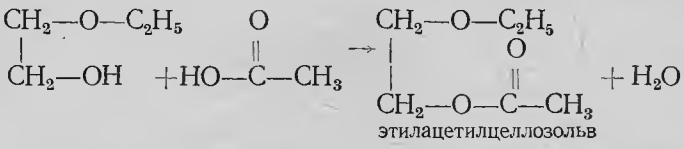


этилцеллозольв

Этилцеллозольв суюқлиқ, 129°С да қайнайди, спирт, эфир ва сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

Этилен оксид билан бошқа спиртлар, масалан, метил, бутил спиртлар бирикканда ҳам целлозольвлар (метилцеллозольв, бутилцеллозольв) ҳосил бўлади.

Гликолларнинг аралаш эфирлари моно оддий эфирларга бирорта кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Масалан, этилцеллозольвга сирка кислота таъсир эттирилганда этиленгликол иккинчи гидроксил группасининг водороди сирка кислота радикали — ацетил билан алмашинади ва аралаш эфир (оддий ва мураккаб) ҳосил бўлади:

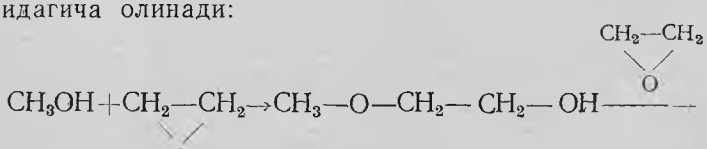


этилацетилцеллозольв

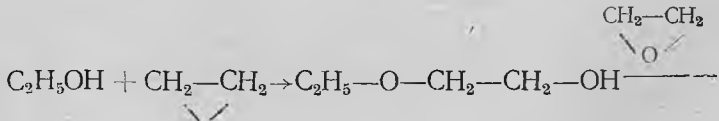
Целлозольвларнинг ҳаммаси яхши эритувчи бўлиб, улар нитроцеллюлозадан олинган локларни ва шунга ўхшаш қийин эрийдиган саноат маҳсулотларини эритиш учун ишлатилади.

Саноатда эритувчи сифатида целлозольвлардан ташқари *карбитол* деб аталувчи моддалардан ҳам фойдаланилади.

Диэтиленгликолнинг моно оддий эфирлари карбитоллар дейилади ва қуйидагича олинади:



метилкарбитол



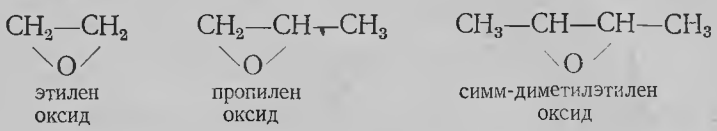
этилкарбитол

Карбитоллар ва целлозольвлар юқори молекуляр алифатик спиртлар билан бирикади. Уларнинг бундай бирикмалари *эмульфор* дейилади. Эмульфорлар, асосан, *эмульгатор* сифатида ишлатилади.

Циклик оддий эфирлар, яъни органик оксидлар (эпокси бирикмалар)*

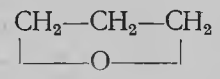
Органик оксидлар уч, тўрт ва беш аъзоли цикллардан иборат бўлиб, циклда кислород атоми углерод атомлари билан α, β, γ, δ ва ҳоказо оксидлар ҳосил қилиб боғланган.

α- **оксидлар** уч аъзоли циклдан иборат бўлиб, циклни икки атом углерод ва кислород атомлари ташкил қилади. Масалан:



Қолган оксидларга қуйидагиларни мисол қилиб кўрсатиш кифоядир.

β- Оксидлар:



γ- Оксидлар:

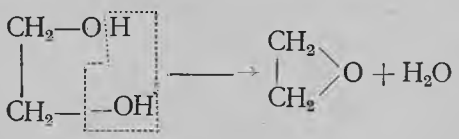


Органик оксидларни икки атомли спиртларнинг (гликолларнинг) молекуласидан сув чиқиб кетиши (дегидратланиши) натижасида ҳосил бўлган бирикма деб қараш мумкин.

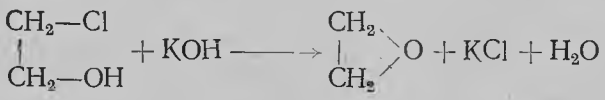
Улар икки атомли спиртларнинг ички оддий эфирлари сифатида қаралади ва эпоксидлар деб аталади.

Этилен оксид, $CH_2—CH_2$ (O)

Этилен оксидни этиленгликолдан бир молекула сув ажралиб чиқишидан ҳосил бўлган модда дейиш мумкин:



Аммо этилен оксидни бу реакция натижасида олиб бўлмайди. Одатда, этилен оксид этиленхлоргидринга концентрланган ўювчи ишқор таъсир эттириб олинади:



* А. М. Пакен. Эпоксид бирикмалар ва эпоксид смолалар. ГНТИ. Ленинград. 1962.

Этилен оксид саноатда, асосан, қуйидаги икки усул билан олинади.

1. Этиленхлоргидрин орқали этилен газидан олиш:

$$CH_2=CH_2+(Cl_2+H_2O)HClO \rightarrow HO—CH_2—CH_2Cl+HCl$$
$$HOCH_2—CH_2Cl+NaOH \rightarrow CH_2—CH_2+NaCl+H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

2. Этилен газини тўғридан-тўғри ҳаво кислороди билан катализатор (кумуш) иштирокида оксидлаб этилен оксид олиш:

$$CH_2=CH_2+{}^1/_2O_2 \rightarrow CH_2—CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Этилен оксид газ, +10,7°C да қайнайди; унинг зичлиги d° 0,897, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

Этилен оксид химиявий жиҳатдан жуда актив модда бўлиб, ўзининг бу хоссаси билан бошқа оддий эфирлардан фарқланади. Шунинг учун ҳам у лабораторияларда ва саноатда турли хил моддалар олишда ишлатилади.

Этилен оксид химиявий реакцияга киришганида, асосан унинг кислород — углерод боғи узилади ва бўш қолган боғлари бошқа бирикмаларни дарҳол бириктириб олади. Қуйида α-оксидларнинг баъзи химиявий реакциялари билан танишиб ўтамиз:

1. Сув бириктириши. Этилен оксид сув бириктириб олиб гликоллар ҳосил қилади. Реакция катализатор (H_2SO_4) иштирокида босим остида қиздириш билан олиб борилади:

$$CH_2—CH_2+H_2O \rightarrow HOCH_2—CH_2OH$$
$$\backslash O /$$

Катализатор бу реакцияни қуйидагича тезлаштиради. Катализатор сув билан бирикиб, ўз протонини сувга беради ва *оний* ионини ҳосил қилади:

$$CH_2—CH_2+H_3\overset{+}{O} \overset{\text{тез}}{\rightleftarrows} CH_2—CH_2+H_2O$$
$$\backslash O /^{+} \qquad\qquad \backslash O /^{+}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

$$CH_2—CH_2 \xrightarrow{\text{секин}} H_2C—\overset{+}{C}H_2+2H_2O \xrightarrow{\text{тез}} H_2C—CH_2+H_3\overset{+}{O}$$
$$\backslash O /^{+} \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \quad |$$
$$\quad |\qquad\qquad\quad OH \qquad\qquad\qquad OH\ OH$$
$$\quad H$$

$$H_2SO_4 \rightarrow HOSO_2OH \rightarrow \overset{+}{H}+\overline{O}SO_2OH$$

$$H—O—H \rightarrow \overset{+}{H}+\overline{O}H+\overset{+}{H} \rightarrow H_3\overset{+}{O}$$

$$H_3\overset{+}{O}+\overline{O}SO_2OH \rightarrow H_2O+H_2SO_4$$

Реакциянинг охирида сульфат кислота яна эркин ҳолда ажралиб чиқади.

2. Водород галогенидларни бириктириб олиши. Этилен оксид водород галогенидлар билан бирикиб, галогенли спиртлар ҳосил қилади, масалан:

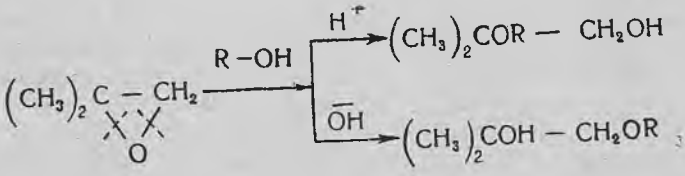
$$CH_2—CH_2 + HCl \rightarrow HO—CH_2—CH_2—Cl$$
$$\backslash O /$$

этиленхлоргидрин

3. Спиртларни бириктириб олиши. Этилен оксид катализатор (кислота ёки ишқор) иштирокида спиртларни бириктириб, этиленгликолнинг моно оддий эфирларини, яъни целлозольвлар ҳосил қилади:

$$CH_2—CH_2 + HOC_2H_5 \rightarrow HOCH_2—CH_2—O—C_2H_5$$
$$\backslash O /$$

α-Оксидлар симметрик бўлса, у ҳолда углерод-кислород боғининг қайси бири узилишидан қатъий назар, битта модда ҳосил бўлади. Оксидлар симметрик бўлмаса, кислота ёки ишқорлар иштирокида углерод-кислород боғининг қайси бири узилишига қараб турли бирикмалар ҳосил бўлади, масалан:



изобутилен оксид

4. Фосфор хлоридларни бириктириш. Этилен оксид фосфор хлоридлари (масалан, фосфор (III) хлорид) билан осон, баъзан портлаб бирикади, натижада фосфит кислота эфирлари ҳосил бўлади.

$$3CH_2—CH_2 + PCl_3 \rightarrow P(OCH_2CH_2Cl)_3$$
$$\backslash O /$$

трихлорэтилфосфит

Бу реакцияга олинган этилен оксид ва фосфор хлоридларнинг миқдорий нисбатига қараб, фосфит кислоталарнинг хлорангидридлари ҳам ҳосил бўлиши мумкин:

$$CH_2—CH_2 + PCl_3 \rightarrow ClCH_2CH_2—O—PCl_2$$
$$\backslash O /$$

дихлорэтилфосфит

5. Магний органик бирикмаларни бириктириш. Этилен оксид исталган магний органик бирикмалар билан бирикади. Ҳосил бўлган бирикмалар гидролизланганда спиртлар олинади:

$$C_2H_5MgBr + CH_2—CH_2 \rightarrow$$
$$\backslash O /$$

$$\rightarrow C_2H_5—CH_2—CH_2—OMgBr + HCl \rightarrow C_2H_5—CH_2—CH_2—OH + MgClBr$$

Бу усул ёрдамида исталган бирламчи спиртларни олиш қулайдир.

6. Цианид кислота таъсири. Этилен оксидга цианид кислота таъсир эттирилганда этиленциангидрин ҳосил бўлади:

$$CH_2—CH_2 + HCN \rightarrow HOCH_2—CH_2—CN$$
$$\backslash O /$$

7. Изомерланиши. Этиленоксид 400°С гача ёки 150—300°С атрофида катализатор (Al_2O_3; H_3PO_4) иштирокида қиздирилганда аввал оралиқ модда — винил спирт ҳосил бўлади. Аммо бу модда беқарор бўлганлигидан у тезда изомерланади ва сирка альдегидга айланади.

$$CH_2—CH_2 \rightarrow [CH_2=CHOH] \rightarrow CH_3—CHO$$
$$\quad\ \backslash O /$$

Пропилен оксид каталитик ёки термик усулда изомерланганда турли хил моддаларнинг аралашмалари, яъни пропион альдегид, ацетон ва аллил спирт ҳосил бўлади:

$$CH_3—CH—CH_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CHO + CH_3—CO—CH_3 + CH_2=CH—CH_2OH$$
$$\quad\ \backslash O /$$

Ҳосил бўлган аралаш моддаларнинг нисбати реакциянинг шароитига боғлиқ.

Қуйидаги схемада этилен оксид асосида олинадиган саноат маҳсулотлари берилган.

Эпихлоргидрин молекуласида галоген группаси бор эпокси бирикма бўлиб, уни уч атомли спирт (глицериндан сув ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот) деб қараш мумкин. Аммо глицериндан сув чиқариб юборилганда эпихлоргидрин олинмай, балки глицидол (1,2-эпоксипропанол-3) ҳосил бўлади:

$$CH_2—CH—CH_2OH$$
$$\quad\ \backslash O /$$

Глицидол (1,2-эпоксипропанол-3) қуюқ, рангсиз суюқлиқ, 163 — 164°С да қайнайди. Унинг иккита функционал группаси бўлиб (эпокси ва спирт группалари), эпоксид смолалар олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Глицидол, асосан икки хил усул билан олинади.

1. Монохлоргицеринга ўювчи ишқор таъсир эттириб олиш:

$$CH_2Cl—CHOH—CH_2OH + KOH \rightarrow CH_2—CH—CH_2OH + KCl$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \backslash O /$$

2. Эпихлоргидринга қуритилган натрий ацетат тузи таъсир эттириб олиш:

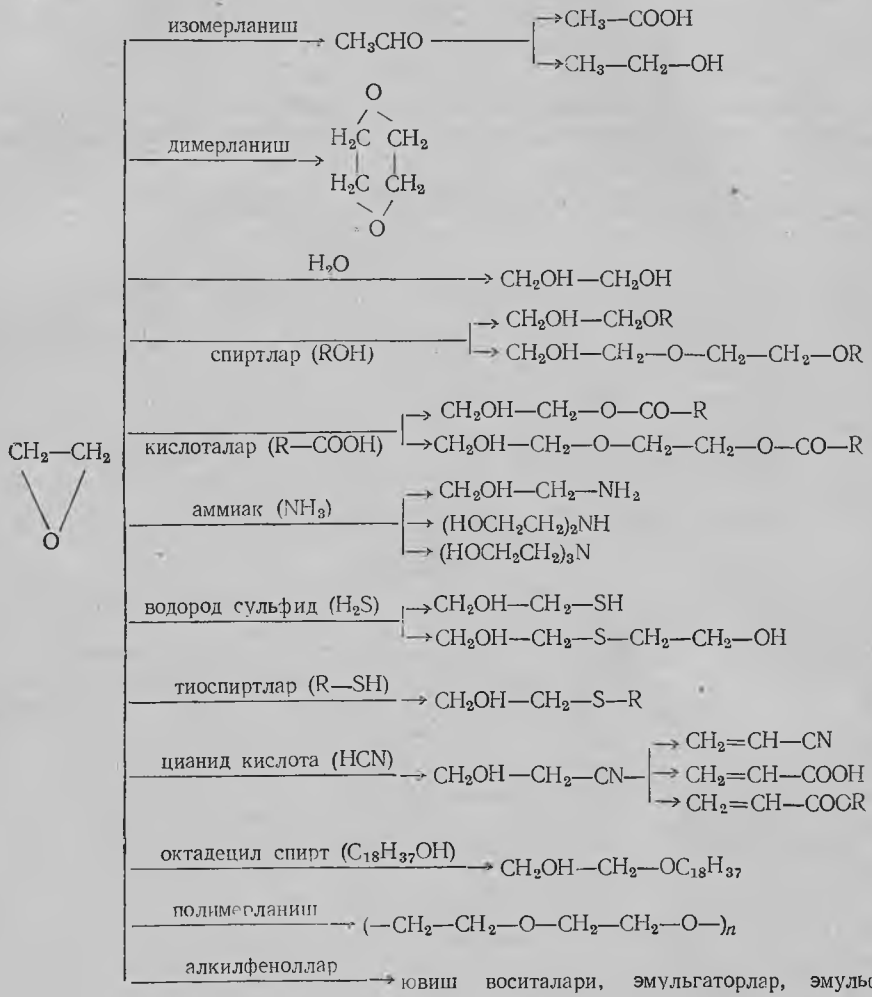
$$CH_2—CH—CH_2Cl + CH_3COONa \rightarrow CH_2—CH—CH_2OOCCH_3 + NaCl$$
$$\quad\ \backslash O /\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \backslash O /$$

$$CH_2—CH—CH_2OOCCH_3 + NaOH \rightarrow CH_2—CH—CH_2OH + CH_3COONa$$
$$\quad\ \backslash O /\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \backslash O /$$

Глицидол турли химиявий синтезларда хом ашё бўлиб ишлатилади.

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпокспропан) қуюқ, рангсиз суюқлиқ, 116°С да қайнайди;— 57,2°да қотади; солиштирма оғирлиги d_4^{25} 1,1732; сувда кам, органик эритувчиларда (спирт, кетон, оддий ва мураккаб эфир, ароматик ва хлорли углеводородларда) эса яхши эрийди.

Этилен оксид асосида олинадиган баъзи саноат маҳсулотлари



Этихлоргидрин саноатда дихлорглицеринга ўювчи ишқор таъсир эттириб олинади:

$$CH_2OH—CHCl—CH_2Cl + KOH \rightarrow CH_2—CH—CH_2Cl + KCl + H_2O$$

Эпихлоргидрин ҳам эпигидрин каби икки функционал группали бўлиб (эпокси ва галоген группалар), турли хил химиявий реакцияларга мойилдир.

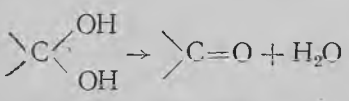
Эпихлоргидрин саноатнинг турли соҳаларида, асосан, синтетик юқори молекуляр бирикмалар (эпокси бирикмалар) олишда ишлатилади.

5- БОБ

ОКСОБИРИКМАЛАР (АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР)

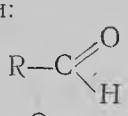
Молекуласи таркибида карбонил группа (C=O) *бўладиган моддалар оксобирикмалар дейилади.*

Карбонил группа ҳосил бўлиши Эрленмейер қоидаси билан тушунтирилади. Бу қоидага асосан, битта углерод атомида бир вақтнинг ўзида иккита гидроксил группа мавжуд бўла олмайди, улар тезликда таркибидан сув ажратиб чиқариб карбонил группа ҳосил қилади:



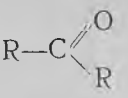
Оксобирикмалар альдегид ва кетонларга бўлинади.

Молекуласидаги карбонил группанинг бир боғи водород атоми билан, иккинчи боғи эса бирор радикал билан бириккан моддалар альдегидлар дейилади (формальдегид бу қоидадан мустасно) ва улар қуйидаги формула орқали ифодаланади:



Бир валентли радикал—  альдегид группа дейилади.

Карбонил группанинг иккала бўш боғига радикаллар бириккан моддалар кетонлар деб аталади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



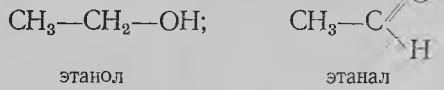
Икки валентли радикал—C—кето группа ёки оксо группа дейилади,

Альдегид ва кетонларда радикаллар ҳам тўйинган, ҳам тўйинмаган углеводород қолдиқларидан иборат бўлиши мумкин.

Тўйинмаган альдегид ва кетонлар билан кейинроқ танишамиз.

Тўйинган альдегид ва кетонлар

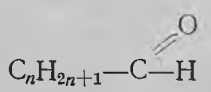
Номенклатураси ва изомерияси. Альдегид сўзи лотинча Alcohol dehydrogenatus сўзларининг қисқартмасидан келиб чиққан бўлиб, дегидрогенланган спирт демакдир. Ҳақиқатдан ҳам альдегидларда спиртларга қараганда икки водород атоми кам бўлади, м а с а л а н:



этанол этанал

Альдегидларнинг энг биринчи вакили чумоли альдегид, бошқача айтганда формальдегиддир. Унинг альдегид группаси водород билан

бириккан, яъни H—C—H. Альдегидларнинг кейинги вакилларида альдегид группасига тўйинган углеводородларнинг радикаллари бириккан бўлади:



Альдегидларни тўйинган углеводородларнинг водород атоми альдегид группага алмашинишидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин. Шу сабабли альдегидларда ҳам радикал ўзгариши билан гомологик қатор пайдо бўлади ва уларда изомерия ҳодисаси рўй беради.

Альдегидлар, кўпинча, улар оксидланганда ҳосил бўладиган кислота номи билан аталади. Масалан, альдегидларнинг биринчи вакили оксидланганда чумоли кислота ҳосил бўлганлиги сабабли, бу альдегид, чумоли альдегид яъни формальдегид деб аталган. Кейинги гомологи



оксидланганда сирка кислота ҳосил бўлганлиги сабабли, сирка альдегид, яъни ацетальдегид дейилади ва ҳоказо.

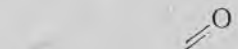
Альдегидлар Женева номенклатурасига мувофиқ ҳам аталади. Бунинг учун тегишли углеводород номига «ал» қўшимча қўшиб айтилади:



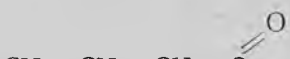
чумоли альдегид, формальдегид, метанал



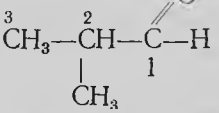
сирка альдегид, этанал



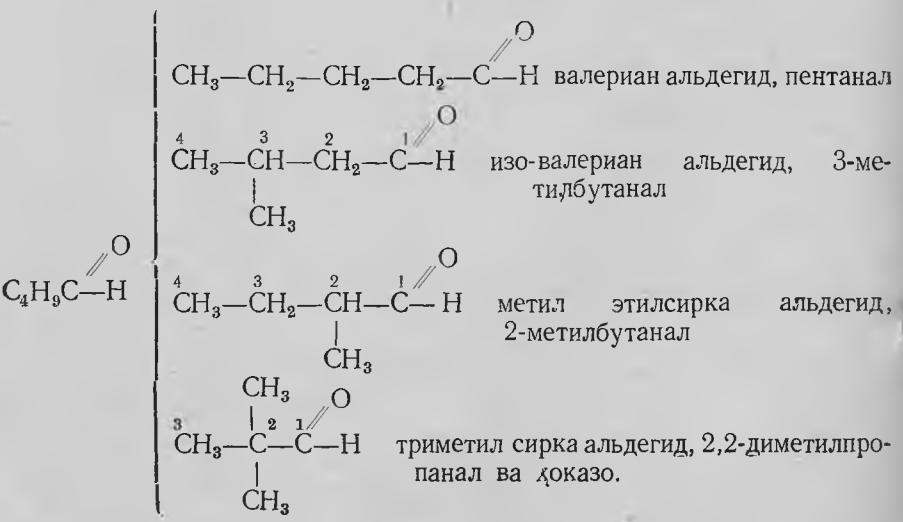
пропион алдегид, пропанал



мой альдегид, бутанал



изо мой альдегид, 2-метилпропанал



валериан альдегид, пентанал

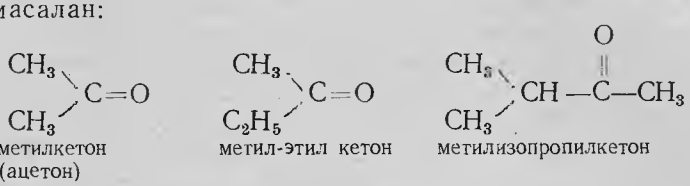
изо-валериан альдегид, 3-метилбутанал

метил этилсирка альдегид, 2-метилбутанал

триметил сирка альдегид, 2,2-диметилпропанал ва ҳоказо.

Кетонларнинг умумий номи уларнинг энг биринчи вакили — ацетондан келиб чиққан бўлиб, бу ном тарихий, бошқача айтганда травиал ном ҳисобланади.

Кетонларни рациональ номенклатурага мувофиқ аташ учун карбонил группага бириккан радикаллар номига «кетон» сўзи қўшиб айтилади. масалан:



Молекуласида ҳар хил радикал бўладиган кетонлар аралаш кетонлар дейилади (метилэтилкетон, метилизопропилкетон ва ҳоказо).

Кетонларнинг биринчи вакили — ацетондаги метил группасининг водород атомлари бирин-кетин бошқа метил радикали билан алмаштирилганда кетонларнинг гомологик қатори ҳосил бўлади. Масалан, ацетондаги метил группасининг бир водород атоми бошқа метил билан алмаштирилганда гомологик қаторнинг иккинчи вакили — метил-этилкетон ($CH_3—CO—CH_2—CH_3$), ундан кейин эса учинчи вакили ($CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$) метилпропилкетон ва ҳоказо ҳосил бўлади.

Гомологик қаторнинг учинчи вакили уч хил изомер ҳолатида бўлади, яъни:

$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$; $CH_3—CO—CH(CH_3)_2$; $CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_3$.
метилпропилкетон метилизопропилкетон диэтилкетон

Кетонларнинг изомерияси занжирдаги карбонил группа ҳолатига ва карбонил группага бириккан радикалларнинг изомериясига боғлиқ. Кетонларда оддий эфирлардаги каби изомериянинг тури — *метамерия* ҳодисасини ҳам учратиш мумкин. Масалан, юқоридаги мисолда метилпропилкетон диэтилкетонга метамердир.

Кетонлар женева номенклатураси бўйича альдегидлар сингари аталади. Бунинг учун тегишли углеводородлар номига «он» қўшимчаси қўшилади. Карбонил группа ҳолатини белгилаш учун углерод атомлари занжирнинг карбонил группа яқин турган учидан бошлаб номерланади ва карбонил ўрни тегишли рақам билан белгиланади. Қуйида баъзи кетонларнинг женева ва рациональ номенклатураларга мувофиқ аталиши кўрсатилган.

$CH_3—CO—CH_3$ ацетон, диметил кетон, пропанон

$CH_3—CO—CH_2—CH_3$ метилэтилкетон, бутанон

$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CO}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_3}$ метилпропил кетон, 2-пентанон (пентанон-2)

$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CO}—\overset{3}{CH}(\overset{|}{CH_3})—\overset{4}{CH_3}$ метилизопропилкетон, 3-метил, 2-бутанон, (3-метилбутанон-2)

$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CO}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_3}$ диэтилкетон, 3-пентонон (пентонон-3)

$\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CO}—\overset{3}{CH}(\overset{|}{CH_3})—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH_3}$ метил иккиламчи бутилкетон, 3-метил 2-пентанон, (3-метилпентанон-3)

ва ҳоказо.

Кетонларни женева номенклатурасига мувофиқ аташда карбонил группани ифодаловчи рақам кетон номидан олдин ёки кейин (масалан, юқоридаги мисолларимизда қавс ичига ёзилган номлар) ҳам ёзилиши мумкин.

Альдегид ва кетон молекуласида углерод атомлари сони тенг бўлса, у ҳолда улар бир-бирига изомер бўлади. Шунинг учун ҳам тўйинган альдегидлар ва кетонлар гомологик қаторининг умумий формуласи $C_nH_{2n}O$ бўлади, чунки уларнинг иккаласи ҳам спиртлардан (бирламчи спиртдан альдегид, иккиламчи спиртдан кетон) икки водород атомининг чиқиб кетиши натижасида ҳосил бўлади, яъни:

$$\underset{\substack{\text{спиртлар}\\(\text{бирламчи,}\\\text{иккиламчи})}}{C_nH_{2n+1}OH} \xrightarrow{-H_2} \underset{\substack{\text{альдегидлар,}\\\text{кетонлар}}}{C_nH_{2n}O}$$

Альдегид ва кетонларнинг иккаласида ҳам карбонил группа бўлганлигидан, уларнинг олиниш усуллари ва химиявий хоссалари бир-бирига, кўпинча ўхшайди.

Олиниш усуллари альдегид ва кетонларни турли хил усуллар билан олиш мумкин. Биз уларнинг баъзилари билан танишиб ўтамиз.

1. Спиртлардан олиниши. Альдегид ва кетонлар спиртларни оксидлаш ёки дегидрогенлаш йўли билан олинади.

а) Бирламчи спиртлар турли хил оксидловчилар билан оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлар оксидланганда эса кетонлар ҳосил бўлади, масалан:

$$2R{-}CH_2OH + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2R{-}CHO$$
$$2R_2{-}CHOH + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2R - CO - R$$

б) Бирламчи спиртлар катализатор иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланганда альдегидлар ҳосил бўлади. Саноатда формальдегид олиш усули шунга асосланган. Катализатор сифатида платина ва мис металларидан фойдаланиш мумкин. Аммо миснинг активлиги платинаникидан кам бўлса ҳам арзон бўлгани учун саноатда мис катализатори ишлатилади. Юқори температурада мис ҳаво кислороди билан бирикиб, мис-(II)-оксид ҳосил қилади:

$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

Мис (II)-оксид спиртларни, жумладан, метанолни оксидлаб формальдегидга айлантиради:

$$CH_3OH + CuO \rightarrow HCHO + Cu$$

Бу реакция узлуксиз равишда давом этади, чунки реакцияда ажралиб чиққан мис метали ҳаво кислороди билан қайта-қайта оксидланиб, метанолнинг янги қисмларини оксидлай беради.

в) Спиртлар катализатор (Zn,Cu) иштирокида юқори температурада (300—400°С атрофида) қиздирилса, бирламчи спиртлар альдегид, иккиламчи спиртлар эса кетон ҳосил қилади, бунда водород ажралиб чиқади, яъни спиртлар дегидрогенланади:

$$R - CH_2OH \rightarrow R - CHO + H_2$$
$$R_2{-}CHOH \rightarrow R_2C{=}O + H_2$$

Спиртлардан альдегид ва кетонлар ҳосил бўлишини спиртларнинг химиявий хоссаларини ўрганганимизда кўрган эдик.

2. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларидан олиш. Дигалогенли ҳосилаларга сув таъсир эттирилганда альдегид ва кетонлар олинади; бунда иккала галоген битта бирламчи углерод атомига боғланган бўлса альдегидлар, битта иккиламчи углерод атомига боғланган бўлса кетонлар ҳосил бўлади. Бу реакцияда битта углерод атомига иккита гидроксил группа бириккан оралиқ модда ҳосил бўлади. Аммо бундай моддалар Эрленмейер қоидасига кўра беқарор бўлиб, сув ажратиб чиқаради ва альдегид ёки кетонга айланади:

а) $R—CHCl_2 + 2H_2O \rightarrow RCH(OH)_2 + 2HCl$
$R—CH(OH)_2 \longrightarrow R—CHO + H_2O$

б) $R—CCl_2—R + 2H_2O \rightarrow R—C(OH)_2—R + 2HCl$
$R—C(OH)_2—R \longrightarrow R—CO—R + H_2O$

3. Карбон кислоталарнинг кальцийли ёки барийли тузларидан олиш. Карбон кислота тузлари (чумоли кислота тузларидан ташқари) қуруқ ҳайдалганда кетонлар ҳосил бўлади.

Бу усул кетонлар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

Турли хил кислоталарнинг тузи қуруқ ҳайдалганда аралаш (ҳар хил радикалли) кетонлар ҳосил бўлади.

Карбон кислота тузларининг реакцияга киришаётган аралашмасида чумоли кислота тузи ҳам бўлса, у ҳолда кетон ўрнига альдегид ҳосил бўлади, масалан:

а) $(CH_3—COO)_2Ca \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + CaCO_3$

б) $(CH_3—COO)_2Ca + (CH_3—CH_2—CH_2—COO)_2Ca \rightarrow$
$\rightarrow 2Ca(OOC—CH_3)(OOC—CH_2—CH_2—CH_3) \rightarrow 2CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3 + 2CaCO_3$

в) $(CH_3—COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \rightarrow 2Ca(OOCH)(OOCCH_3) \rightarrow 2CH_3CHO + CaCO_3$

4. Карбон кислоталардан олиш. Карбон кислоталарни юқори температурада (400—500°С) буғлантириб, катализаторлар баъзи металл оксидлари (TnO_2, MnO, CaO, ZnO) устидан ўтказилганда альдегид ва кетонлар ҳосил бўлади.

$$2R—COOH \rightarrow R—CO—R + CO_2 + H_2O$$
$$R—COOH + R'—COOH \rightarrow R—CO—R' + CO_2 + H_2O$$
$$R—COOH + HCOOH \rightarrow R—CHO + CO_2 + H_2O$$

5. Ацетилен ва унинг гомологларига сув таъсир эттириб (гидратлаб) олиш. Бу усул билан альдегид ва кетонлар олишни М. Г. Кучеров кашф этган, шу сабабли Кучеров реакцияси дейилади.

Ацетиленга икки валентли симоб тузлари иштирокида сув таъсир эттирилганда сирка альдегид ҳосил бўлади:

$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow CH_3{-}C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}H$$

Икки валентли симоб тузлари иштирокида ацетилен гомологларига сув бириктириб кетонлар ҳосил қилинади.

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + HOH \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3$$
$$R{-}C{\equiv}CH + HOH \rightarrow R{-}CO{-}CH_3$$

6. Оддий винил эфирларни гидролизлаш орқали олиш. Бу усул билан альдегидлар олинади. Бунинг учун оддий винил эфирлар минерал кислоталар иштирокида гидролизланади. (А. Б. Фаворский, М. Ф. Шостаковский):

$$CH_2{=}CH{-}O{-}R + HOH \rightarrow R{-}OH + CH_3{-}CHO$$

7. Карбон кислота хлорангидридларидан олиш. Бу усул билан кетонлар олинади. Бунинг учун карбон кислота хлорангидридларига кадмий-органик бирикмалар таъсир эттирилади:

$$R{-}CO{-}Cl + C_2H_5CdBr \rightarrow R{-}CO{-}C_2H_5 + CdClBr$$
$$2R{-}CO{-}Cl + Cd(C_2H_5)_2 \rightarrow 2R{-}CO{-}C_2H_5 + CdCl_2$$

8. Тўйинмаган углеводородларга (олефинларга) 100—250 *атм.* босим остида кобальт ёки никель катализаторлигида 100—200°С температурада углерод (II)-оксид ва водород таъсир эттириб олиш:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CHO$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \\ CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CHO \end{cases}$$

Одатда, бу реакция оксисинтез дейилади. Оксисинтез этилен ва пропилен билан газ фазада, бошқа олефинлар билан эса суюқ фазада олиб борилади. Оксисинтез натижасида альдегидларнинг углерод атоми доимо олефинларнинг углерод атомидан битта ортиқ бўлиб чиқади.

Физикавий хоссалари. Альдегидларнинг энг биринчи вакили —чумоли альдегид (формальдегид) оддий шароитда газ, бўғувчи ўткир ҳиди бор, сувда эриб 40 процентли эритма — формалин ҳосил қилади.

Альдегид ва кетонларнинг қуйи вакиллари суюқ модда бўлиб, сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Альдегидларнинг юқори вакиллари қаттиқ моддалардир.

Альдегидларнинг баъзилари (C_9 ва C_{10}) атир гул ҳидини эслатувчи хушбўй бўлади. Кетонларнинг ҳиди эса ялпиз ҳидига ўхшайди.

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан қайнаш температураси кўтарилади. Нормал альдегид ва кетонларнинг қайнаш температураси тармоқланган занжирли альдегид ва кетонларникига қараганда юқори бўлади. Масалан, мой альдегид 75°С да, изомой альдегид эса 64°С да қайнайди; диэтилкетон 101,8°С да қайнаса, метилизопропил кетон 93,5°С да қайнайди.

8-жадвал

Баъзи альдегидларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Қотиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Формальдегид (чумоли альдегид)	CH_2O	—92	—19,2	—	0,815
Ацетальдегид (сирка альдегид)	CH_3CHO	—122,6	+20,8	1,3316	0,780
Пропион альдегид	$CH_3—CH_2—CHO$	—81	+49,1	1,3636	0,807
Мой альдегид (бутир альдегид)	$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$	—99	+75	1,3843	0,807
Изомой альдегид (изобутиральдегид)	$CH_3—CH(CH_3)—CHO$	—	64	1,3730	0,794
н-валериан альдегид	$CH_3—(CH_2)_2—CH_2—CHO$	—91,5	102	—	—
изовалериан альдегид	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CHO$	—	92	1:3902	0,785
Гентил альдегид (энантальдегид)	$CH_3—(CH_2)_4—CH_2—CHO$	—42	155	1,4125	0,807
Пальмитин альдегид	$CH_3(CH_2)_{13}—CH_2—CHO$	+34	200—201 (26 *мм* симоб устуни)	—	—
Стеарин альдегид	$CH_3—(CH_2)_{15}—CH_2—CHO$	+63,5	212—213 (22 *мм* симоб устуни)	—	—

Альдегид ва кетонлар тегишли спиртларга нисбатан паст температурада қайнайди. Масалан, пропион альдегид 49,1°С да, ацетон 56,1°С да қайнаса, таркибида учта углерод атоми бўлган *н*-пропил спирт 97,8°С да қайнайди.

Альдегид ва кетонларнинг спиртларга нисбатан паст температурада қайнаши уларнинг молекулалари спирт молекулаларига қараганда камроқ ассоциланганлигини кўрсатади.

Химиявий хоссалари. Альдегид ва кетонлар химиявий реакцияларга осон киришадиган органик бирикмалардир, улар кўпчилик реакцияларга оддий шароитда ҳам бемалол киришаверади. Уларнинг химиявий жиҳатдан анча активлигига сабаб, молекулаларида карбонил группа борлигидир. Карбонил группа углерод атомлари орасидаги қўшбоғ (C=C) каби δ ҳамда π боғлардан ташкил топган бўлади. Аммо карбонил группадаги кислород атоми углерод атомига нисбатан электроманфий зарядлангандир. Шунинг учун ҳам электронларнинг зичлиги кислородда кўпроқ бўлиб қолади ва карбонил группа қутбланади.

Натижада карбонил группа қутбланган тузилишга эга бўлиб, унда дипол момент вужудга келади. Карбонил группанинг диполь моменти 2,7 *D* атрофида. Одатда, химиявий моддаларнинг диполь моментлари Дебай бирлиги билан ўлчанади (*D* — дебай бирлиги 10—18 абсолют электростатик бирликка тенг).

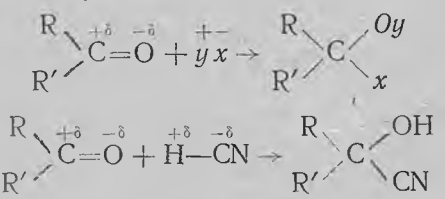
Қутбланиш натижасида карбонил группанинг углерод атоми электрофиль хоссага эга бўлиб, $\overset{\delta^+}{>}C=\overset{\delta^-}{O}$ нуклеофиль реагентлар билан бирика оладиган бўлиб қолади. Кислород атоми ҳам нуклеофиль ре-

9-жадвал

Баъзи кетонларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Қотиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Синдириш кўрсаткичи n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Ацетон (диметилкетон)	$CH_3—CO—CH_3$	—94,3	+56,1	1,3682	0,7980
Метилэтилкетон	$CH_3—CO—C_2H_5$	—86,4	+79,6	1,3788	0,8058
Метилпропилкетон	$CH_3—CO—C_3H_7$	—83,5	+100,9	1,3902	0,8089
Диэтилкетон	$C_2H_5—CO—C_2H_5$	—	101,8	1,392	0,8138
Метилизопропилкетон	$CH_3—CO—CH(CH_3)_2$	—	93,5	1,3879 (16°С)	0,805
Дипропилкетон	$C_3H_7—CO—C_3H_7$	—	144,0	1,4069	0,818
Диизопропилкетон	$(CH_3)_2CH—CO—CH(CH_3)_2$	—	125,5	1,4001	0,811
Метилтетрадецилкетон	$CH_3—CO—C_{14}H_{29}$	+43	230 (100 *мм* симоб устуни)	—	—
Метилгексадецилкетон	$CH_3—CO—C_{16}H_{33}$	+51	251 (100 *мм* симоб устуни)	—	— 0,800
Пальмитон	$C_{15}H_{31}—CO—C_{15}H_{31}$	+82,2	—	—	(суюқланиш температурасида) 0,798
Стеарон	$C_{17}H_{35}—CO—C_{17}H_{35}$	+88,4	—	—	(суюқланиш температурасида)

агентдир. Шу сабабли карбонил группали бирикмалар (оксобирикмалар) бирикиш реакциясига киришаётган вақтда бошқа моддаларнинг манфий қутбланган қисми карбонил группа углеродига, мусбат қутбланган қисми эса кислород атомига бирикади; уни умумий ҳолда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Альдегид ва кетонлар турли хил химиявий реакцияларга фақатгина карбонил группа билан эмас, балки карбонил группага бириккан радикаллари билан ҳам киришадилар.

Альдегидлар эса **карбонил группа, радикал** ҳамда **карбонил группага бириккан водород атоми** ҳисобига реакцияга киришади. Шунинг учун ҳам альдегидлар кетонларга нисбатан ҳам активроқ ҳисобланади.

Оксобирикмаларнинг реакцияларини ўрганиш учун уларнинг реакцияга киришувчи группалари билан айрим-айрим танишиб чиқамиз.

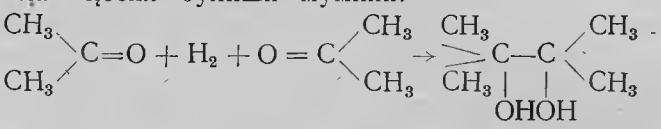
I. КАРБОНИЛ ГРУППА РЕАКЦИЯЛАРИ

А. Бирикиш реакциялари. Альдегид ва кетонларнинг карбонил группасига турли хил бирикмалар бирикиши мумкин. Карбонил группага бирикмаларнинг бирикиши углерод—кислород боғининг узилиши ҳисобига боради ва юқорида кўрсатилган механизмга мувофиқ рўй беради. Қуйида альдегид ва кетонларга баъзи бирикмаларнинг бирикиши билан танишиб ўтамиз.

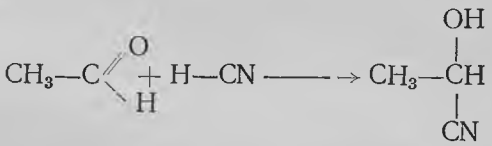
1. Қ а й т а р и л и ш и. Альдегид ва кетонлар қайтарила олади, яъни уларга водород бириктирилганда карбонил группа қўш боғи узилади ва натижада спиртлар ҳосил бўлади. Альдегидлар қайтарилганда бирламчи, кетонлар қайтарилганда эса иккиламчи спиртлар олинади:

$$R—CHO + 2H \rightarrow R — CH_2OH$$
$$R—CO—R' + 2H \rightarrow R — CH(OH)—R'$$

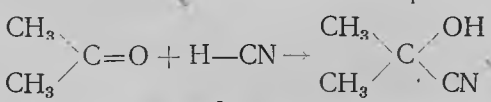
Кетонлар қайтарилганда иккиламчи спиртлар билан бир қаторда пинаконлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин:



2. Ц и а н и д к и с л о т а н и н г б и р и к и ш и. Альдегид ва кетонларга цианид кислота бирикиши катализатор иштирокида (калий цианид) боради, натижада оксинитриллар (циангидринлар) ҳосил бўлади:



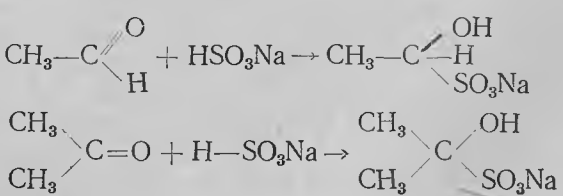
α-оксипропион кислота нитрили



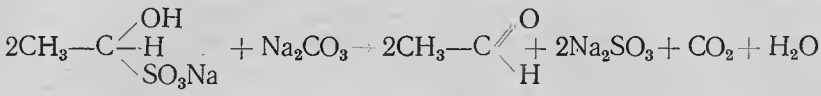
α- оксиизомой кислота нитрили

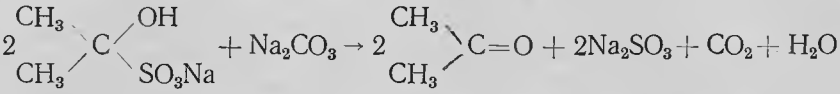
Оксинитриллардан турли хил органик моддалар синтез қилиш мумкин. Цианид кислотанинг альдегидларга ва кетонларга бирикиш хоссасидан фойдаланиб, цианид кислота билан ишлайдиган кишиларни заҳарланишдан сақлаш мақсадида уларга глюкоза (мураккаб альдегид) берилади. Цианид кислота глюкоза билан бирикиб, заҳарсиз модда — глюкоза циангидринни ҳосил қилади.

3. Н а т р и й б и с у л ь ф и т н и н г б и р и к и ш и. Альдегид ва кетонлар натрий бисульфит билан бирикиб, кристалл моддалар—олтингугурт-углеродли бирикмалар ҳосил қилади, м а с а л а н:



Альдегид ва кетонларнинг натрий бисульфитли бирикмалари суюлтирилган ишқор ва кислоталар таъсирида осон парчаланади; натижада соф альдегид ёки кетон ҳосил бўлади:



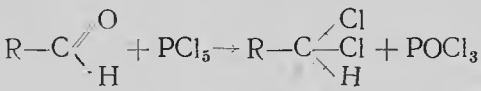


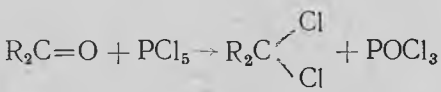
Альдегид ва кетонларнинг натрий бисульфит билан бирикиш реакциясидан аралашмаларда бу моддалар бор-йўқлигини аниқлашда (сифат анализ) ҳамда альдегид ва кетонларни ажратиб олиш ва тозалашда фойдаланилади.

4. Альдегидлар ва кетонларга металл-органик бирикмалар таъсир эттирилганда спиртлар ҳосил бўлади. Бу ҳақда спиртларни олиш усули билан танишганимизда тўхталиб ўтган эдик.

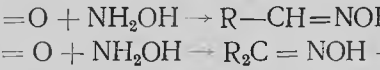
Б. Алмашиниш реакциялари. Альдегид ва кетонларнинг карбонил группаси фақатгина бирикиш реакциясига эмас, алмашиниш реакциясига ҳам киришади. Улар алмашиниш реакциясига киришган вақтда карбонил группанинг кислород атоми углероддан бутунлай узилади ва унинг ўрнига бошқа радикаллар ёки атомлар келиб бирикади. Қуйида альдегид ва кетонларнинг карбонил группасидаги кислороднинг баъзи бирикмалар билан алмашинишини кўриб чиқамиз.

1. Галогенлар билан ўрин алмашиниши. Альдегид ва кетонларга фосфор (V)-хлорид ёки фосфор (V)-бромид таъсир эттирилганда карбонил группанинг кислород атоми иккита галоген атомига алмашинади ва тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосиласи пайдо бўлади.





2. Гидроксиламин қолдиғи билан ўрин алмашиниши. Альдегид ва кетонларга гидроксиламин (NH_2OH) таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқади, натижада альдоксимлар ва кетоксимлар ҳосил бўлади:



Одатда, =N—OH группа — *оксимид группа* дейилади. Шу сабабли бу реакция маҳсулотлари оксимидлар ва кетоксимидлар деб ҳам аталади; аммо уларни қисқача қилиб оксимлар, яъни альдоксимлар ва кетоксимлар дейиш қабул қилинган. Кўпгина оксимлар яхши кристалланувчи модда бўлганлиги сабабли, альдегид ва кетонларни аниқлаш ҳамда ажратиб олишда бу реакциядан фойдаланилади.

3. Кислороднинг гидразин ($H_2N—NH_2$) ва унинг ҳосила қолдиқлари билан ўрин алмашиниши.

а) Альдегид ва кетонларга бир молекула гидразин таъсир эттирилганда гидрозонлар ҳосил бўлади:

$$R-CH=O+H_2N-NH_2 \rightarrow R-CH=N-NH_2+H_2O$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=O+H_2N-NH_2 \rightarrow R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=N-NH_2+H_2O$$

б) Икки молекула альдегид ва кетонларга гидразин таъсир эттирилганда эса *азинлар* олинади:

$$CH_3-CHO+H_2N-NH_2+O=CH-CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-CH=N-N=CH-CH_3+2H_2O$$

альдазин

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O+H_2N-NH_2+O=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=N-N=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3+2H_2O$$

кетазин

в) Альдегид ва кетонларга гидразин ҳосилалари, масалан фенилгидразин ва семикарбазид таъсир эттирилганда фенилгидразонлар ва семикарбазонлар ҳосил бўлади:

$$R-CH=O+H_2N-NHC_6H_5 \rightarrow R-CH=N-NHC_6H_5+H_2O$$

фенилгидразон

$$R_2C=O+H_2N-NHC_6H_5 \rightarrow R_2-C=N-NHC_6H_5+H_2O$$

фенилгидразон

$$>C=O+H_2N-NH-CO-NH_2 \rightarrow >C=N-NH-CO-NH_2$$

оксобирикма семикарбазид семикарбазон

Альдегидлар ва кетонларнинг гидразонлари ўювчи ишқор билан биргаликда қиздирилганда парчаланади, натижада азот ва тўйинган углеводородлар ҳосил бўлади. Бу реакцияни биринчи марта, Н. М. Кижнер кашф этганлиги сабабли унинг номи билан *Кижнер реакцияси* деб юритилади:

$$R-CH=N-NH_2 \rightarrow N_2+R-CH_3$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=N-NH_2 \rightarrow N_2+R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}}$$

Гидразонлар ва семикарбазонлар оксимлар каби яхши кристалланувчи моддалар бўлиб, улар кўпинча, альдегид ва кетонларни аниқлашда ҳамда соф ҳолда ажратиб олишда ишлатилади. Уларга кислота таъсир эттирилса, шу моддалар ҳосил қилишдаги дастлабки бирикмалар қайтадан ажралиб чиқади, м а с а л а н:

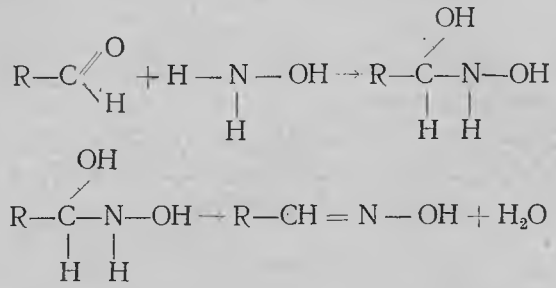
$$CH_3-CH=NOH+H_2O \rightarrow CH_3-CHO+NH_2OH$$

альдоксим гидроксиламин

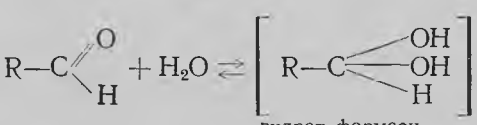
$$R-CH=N-NHC_6H_5+H_2O \rightarrow R-CHO+H_2N-NH-C_6H_5$$

фенилгидразон фенилгидразин

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группа кислород атомининг гидроксиламин, фенилгидразин ва шунга ўхшаш моддалар билан ўрин алмашиниш реакцияси икки босқичда борса керак, деб тахмин қилинади. Биринчи босқичда карбонил группа узилиб, бирикиш реакцияси рўй беради, иккинчи босқичда эса сув ажралади:



4. Сувнинг бирикиши. Альдегидларга сув бириктирилса уларнинг гидратлари ҳосил бўлади:



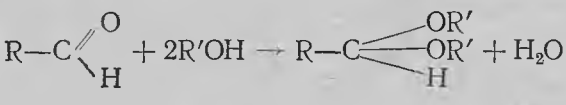
гидрат формаси

Ушбу реакция қайтар бўлиб, Эрленмейер қоидасига асосан сувни тезда ажратиб чиқаради ва қайтадан альдегидга айланиб қолади. Шу сабабли альдегид гидратларини соф ҳолда ажратиб олиш қийин, деярли ажратиб олиб бўлмайди.

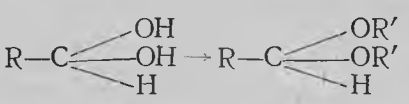
Альдегид гидратларнинг мавжудлиги одатда физик усуллар билан исботланади.

Кетонларга сув бирикмайди, яъни улар сув билан гидролизланмайди.

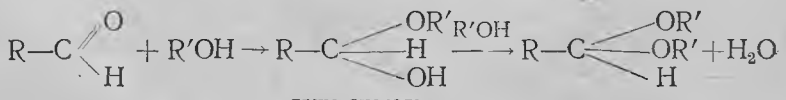
5. Ацеталлар ҳосил бўлиши. Альдегидлар катализаторлар (минерал кислоталар) иштирокида спиртлар билан биргаликда қиздирилса сув ажралиб чиқади ва ацеталлар ҳосил бўлади.



Ацеталларни альдегидлар гидрат формасининг тўлиқ оддий эфирлари дейиш мумкин, яъни:

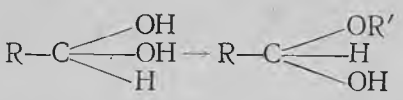


Ацеталлар ҳосил бўлишида оралиқ маҳсулот ярим ацеталь пайдо бўлса керак, деб фараз қилинади:

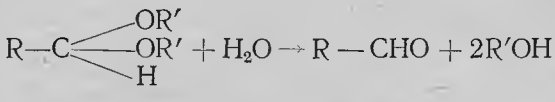


ярим ацеталь

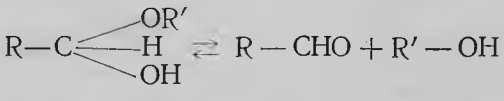
Ярим ацеталларни альдегидлар гидрат формасининг тўлиқ бўлмаган (ярим) оддий эфирлари дейиш мумкин, яъни:



Ацеталлар хушбўй, кўпинча, мева ҳидини эслатувчи суюқлик бўлиб, сувда ёмон эрийди (деярли эримайди). Улар ишқорлар иштирокида гидролизга учрамайди, кислоталар таъсирида эса гидролизланиб дастлабки маҳсулотларни, яъни спирт ва альдегидларни ҳосил қилади:

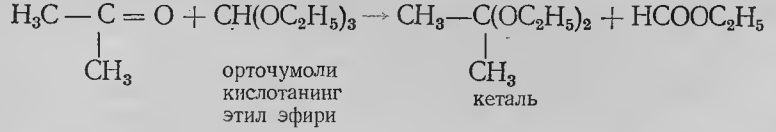


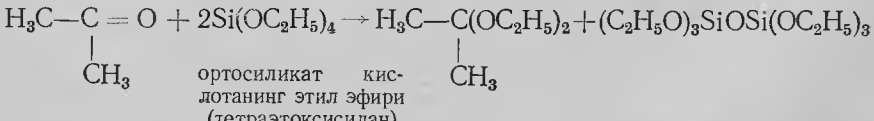
Ярим ацеталлар соф ҳолда беқарор бўлиб, осонлик билан альдегид ва спиртларга парчаланиб кетади:



Аксинча, альдегидлар спиртда эриганида ҳам осонлик билан ярим ацеталлар ҳосил қилади.

Юқоридаги усуллар воситасида кетонларнинг ацеталлари, аниқроғи кеталлар ҳосил бўлмайди. Кеталлар ацеталларга нисбатан мураккаб усуллар билан ҳосил қилинади. Улар кетонларга бевосита спирт эмас, балки бошқа моддалар таъсир эттириб олинади. Масалан, кетонларга орто-чумоли ёки орто-силикат кислотанинг этил эфирларини таъсир эттирилганда кеталлар ҳосил бўлади:



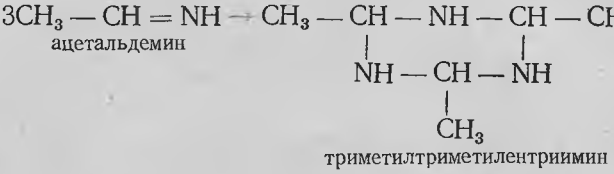


6. Аммиак таъсири. Альдегид ва кетонлар аммиак билан реакцияга киришиши жиҳатдан бир-биридан фарқланади. Альдегидлар бу реакцияга осон, кетонлар эса жуда қийин киришади.

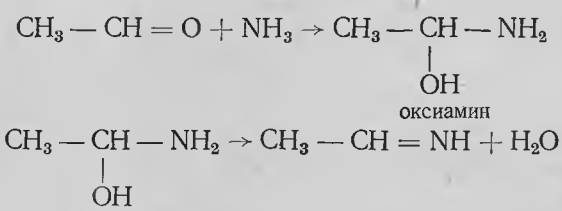
Альдегидларга аммиак таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқиши натижасида альдемин бирикмалар ҳосил бўлади:



Альдеминлар осонлик билан ўзаро бирикади (полимерланади) ва циклик бирикмалар ҳосил қилади, масалан:

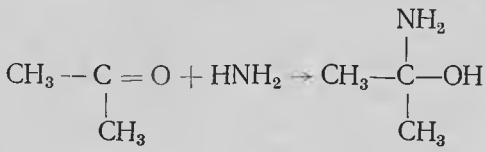


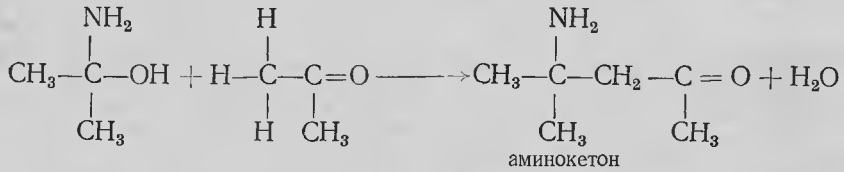
Альдеминлар олишда альдегидларга хос бўлган оралиқ модда — оксиаминлар ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам бу реакция, кўпинча, бирикиш реакцияси деб қаралади:



Оксиаминлар беқарор кристалл моддадир. Улар қиздирилганда циклик бирикмаларга айланади.

Кетонлар альдегидларга ўхшаш имин бирикмалар ҳосил қилмайди. Умуман улар аммиак билан секин реакцияга киришиб, мураккаб маҳсулотлар ҳосил қилади, масалан:





ва ҳоказо.

II. ОКСИДЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

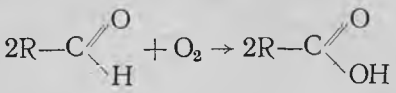
Альдегид ва кетонлар ҳам оксидланади. Аммо альдегидлар кетонларга нисбатан осон (ҳатто ҳаво кислороди таъсирида ҳам) оксидланади. Альдегидларнинг осон оксидланиши улар молекуласининг карбонил группасида актив водород атоми борлигидандир.

Альдегидлар оксидланганида кислоталар ҳосил бўлади, бунда уларнинг молекуласидаги углерод атомларининг сони ўзгармайди.

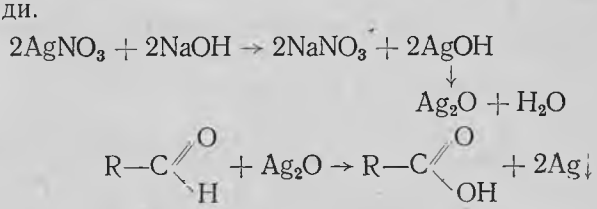
Кетонлар оксидланганда ҳам кислоталар ҳосил бўлиб, уларнинг молекуласидаги углерод атомлар сони дастлабки кетондагига нисбатан кам бўлади.

Қуйида альдегид ва кетонларнинг баъзи оксидланиш реакциялари билан танишиб ўтамиз.

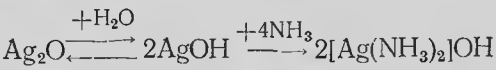
1. Карбон кислоталар ҳосил қилиши.
Альдегидлар осон оксидланиб, карбонил кислоталар ҳосил қилади:



Альдегидлар баъзи металларнинг оксидларидан кислородни тортиб олиб, уларни соф металлгача қайтаради. Шунинг учун ҳам, одатда, альдегид группалар ана шу хоссасидан фойдаланиб аниқланади. Альдегид группани аниқлашнинг «кумуш кўзгу» реакцияси бунга мисол бўла олади.



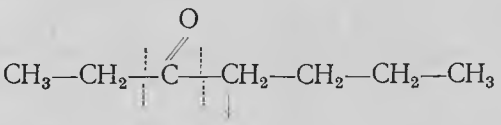
Бу реакцияни ўтказиш учун, аввало, кумуш оксид (тажриба ўтказиш вақтида) тайёрланади ва аммиакда эритилади, натижада комплекс бирикма ҳосил бўлади:



Кумуш оксиднинг аммиакдаги эритмасига альдегид қўшиб қиздирилганда кумуш қайтарилиб, реакция олиб борилган идиш (масалан, пробирка) деворларига ўтиради ва кўзгу ҳосил қилади.

Кетонлар кучсиз оксидловчилар таъсирида оксидланмайди. Уларга кучли оксидловчилар (масалан, калий перманганат) таъсир эттирилганда занжирнинг узилиши туфайли оксидланади.

Кетонлар оксидланганда занжир карбонил группанинг ҳар иккала томонида ҳам узилиши мумкин. Бу қоидани А. Н. Попов топганлиги сабабли Попов қоидаси деб юритилади. Масалан, этилбутил кетон оксидланганда тўртта кислота ҳосил бўлиши мумкин:

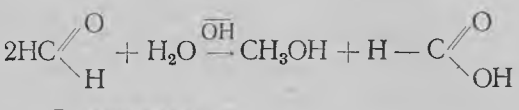


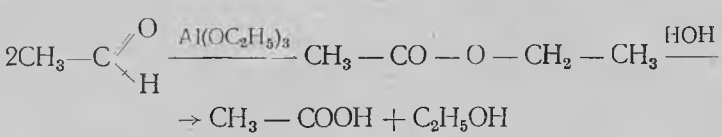
CH_3-COOH; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
CH_3-CH_2-COOH; $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

Кетонлар оксидланганда бу кислоталардан ташқари бошқа бирикмалар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бу эса уларнинг тузилишини аниқлашда қийинчилик туғдиради. Аммо шундай бўлишига қарамасдан уларнинг тузилиши оксидланиш натижасида ҳосил бўлган кислоталарга қараб аниқланади.

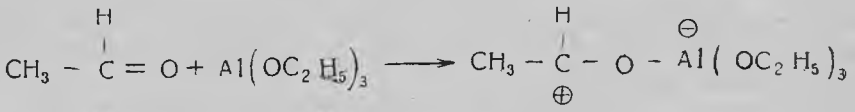
2. Канницаро реакцияси. Икки молекула альдегиддан ишқорий катализаторлар иштирокида бир молекула спирт ҳамда бир молекула кислота ҳосил бўлишини С. Канницаро топганлиги учун бу реакция унинг номи билан юритилади. Аслида канницаро реакцияси ароматик альдегидлар учун хос бўлиб, алифатик альдегидлар учун ушбу реакциянинг содир бўлишини В. Е. Тишенко аниқлаган. Шунинг

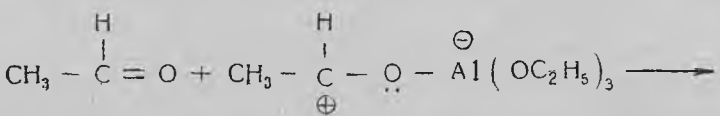
учун ҳам альдегидларнинг, жумладан, алифатик альдегидларнинг диспропорцияланишини, яъни бир вақтнинг ўзида реакция учун олинган икки молекула альдегиднинг бир молекуласи оксидланиб кислота, иккинчи молекуласи эса қайтарилиб спирт ҳосил қилиши Канницаро—Тишенко реакцияси деб аталади, масалан:

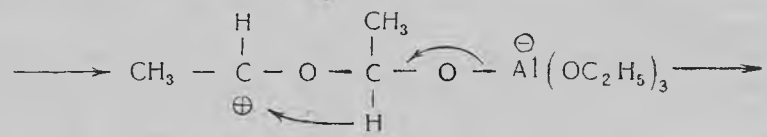


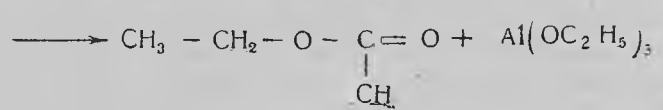


Сирка-этил эфир ҳосил бўлиши қуйидаги схема билан тушунтирилади:

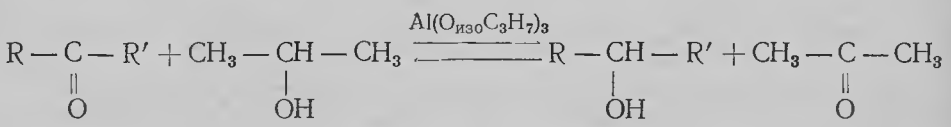








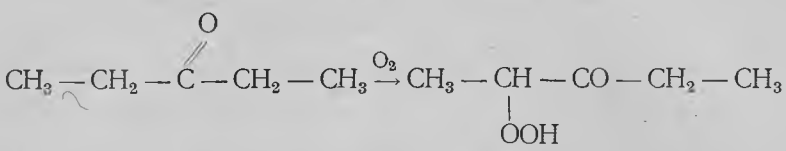
3. Меервейн-Понндорф-Верлей реакцияси. Карбонил группали бирикмаларнинг иккиламчи спиртлар билан аралашмаси алюминий алкоголятлар иштирокида қайтарилиб, спиртлар ҳосил қилиши Меервейн-Понндорф-Верлей реакцияси дейилади.



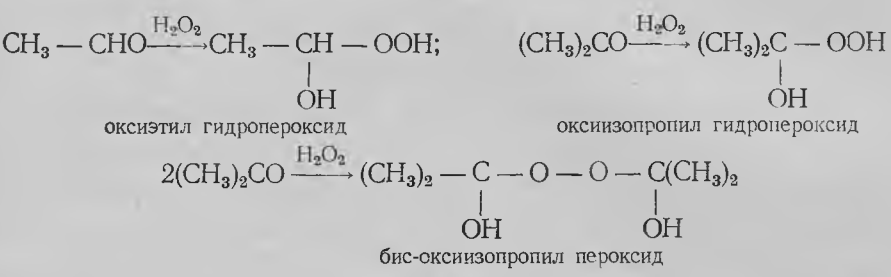
Бу реакция қайтар реакция бўлиб, изопропил спирт кўпроқ олинса ва реакция маҳсулоти — ацетон йўқотиб турилса, у ҳолда кетоннинг ҳаммаси қайтарилади ва реакция фақат ўнг томонга кетади.

Аксинча, ацетон кўпроқ бўлиб, у алюминий алкоголят иштирокида иккиламчи спиртга таъсир эттирилса, реакция чапдан ўнгга силжийди ва иккиламчи спирт оксидланиб, кетонлар ҳосил қилади. Бундай оксидланишни Р. В. Оппенауэр кашф этганлиги сабабли, бу реакция Оппенауэр реакцияси дейилади.

4. Пероксидлар ҳосил қилиши. Баъзи кетонлар оксидланганда α-гидропероксидлар ҳосил бўлади, масалан:



Альдегид ва кетонларга водород пероксид таъсир эттирилганда оксиалкилларнинг пероксидлари ҳамда бис-оксиалкилларнинг пероксидлари ҳосил бўлади:



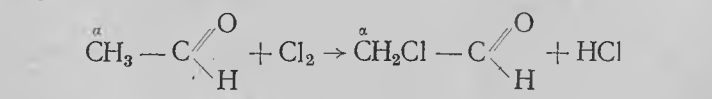
Пероксид бирикмалар баъзан ўзидан сув ажратиб чиқариши натижасида циклик пероксидлар ҳосил қилади. Улар эса жуда хавфли портловчи моддалардир.

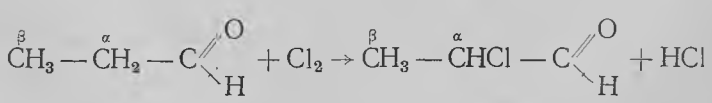
III. КАРБОНИЛ ГРУППАГА БИРИККАН РАДИКАЛЛАР РЕАКЦИЯЛАРИ

Альдегид ва кетонлардаги карбонил группа билан бевосита боғланган углероддаги водород атомлари жуда актив бўлади. Бу водород атомлари α-ҳолатда жойлашган водородлар дейилади. α-ҳолатдаги водород атомлари галогенлар, гидроксил группалар ва шу кабилар билан ўрин алмашиниши мумкин.

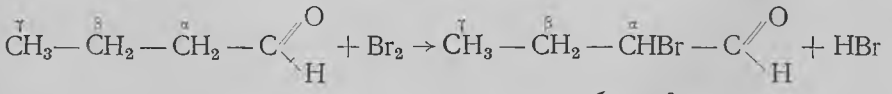
Альдегид ва кетонларнинг α-ҳолатдаги водород атомлари галогенлар билан осонликча ўрин алмашинади ва турли маҳсулотларни ҳосил қилади.

Альдегидлар:





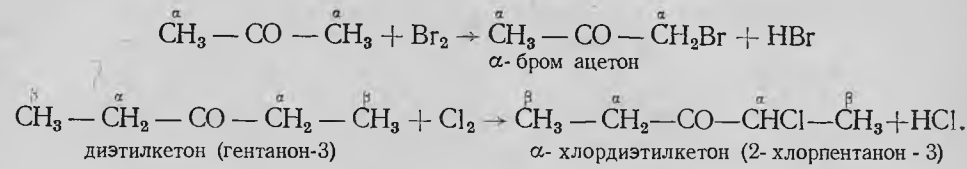
α-хлорпропион альдегид



α-броммой альдегид

Альдегидларга янгидан-янги галоген атомлари таъсир эттирилаверса, α-ҳолатдаги водородларнинг иккинчи ва учинчи атомлари ҳам алмашиниши мумкин.

Кетонлар:



α-бром ацетон

диэтилкетон (гентанон-3) α-хлордиэтилкетон (2-хлорпентанон-3)

Карбонил группага нисбатан α-ҳолатда жойлашган водород атомлари билан ўрин алмашинган галогенлар ҳам ўз навбатида турли хил химиявий реакцияларга кириша олади. α-галогенли альдегид ва кетонлар кучли лакриматорлар ҳисобланади, (lacrima сўзи лотинча «кўз ёши» демакдир), чунки уларнинг буғи кўзни ёшлантиради, бурунни қичитади, яъни кўз ва бурунни яллиғлантиради.

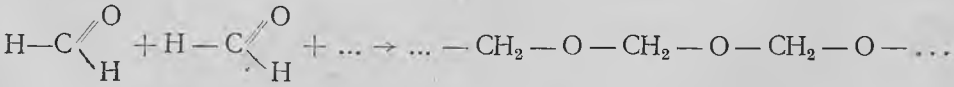
IV. ПОЛИМЕРЛАНИШ ВА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Карбонил группали бирикмалар (оксобирикмалар), айниқса альдегидлар полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциясига киришиб юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилиши мумкин.

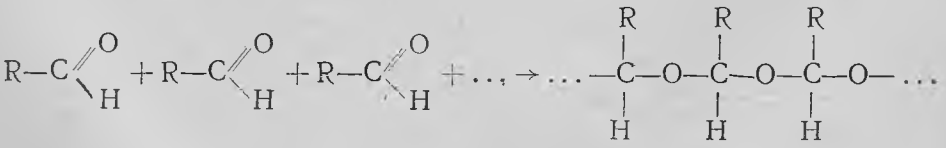
Бир қанча молекулаларнинг ўзаро бирикиб, юқори молекуляр моддалар ҳосил қилиши полимерланиш реакцияси дейилади. Полимерланиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган юқори молекуляр бирикмалар (полимерлар) ўз навбатида қуйи молекуляр бирикмалардан (мономерлардан) ташкил топган бўлади. Мономер ва полимер сўзлари грекча «моно» — бир, «поли» — кўп, «мер» — ўлчам сўзларидан олинган.

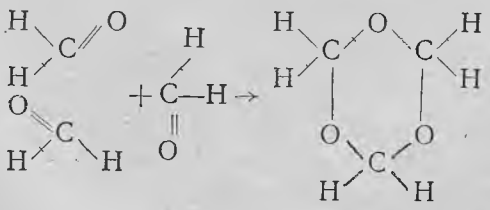
Полимерланиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган полимерларнинг таркиби мономерларнинг таркибидан фарқ қилмайди.

Альдегидларнинг полимерланиши карбонил группаларидаги қўш боғнинг узилиши ҳисобига бўлади. Альдегидларнинг полимерланиши минерал кислоталар (H_2SO_4; HCl) иштирокида тезлашади. Реакция натижасида очиқ ҳамда циклик тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади;

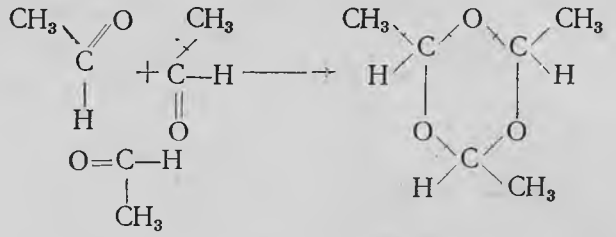


полиформальдегид





триоксиметилен



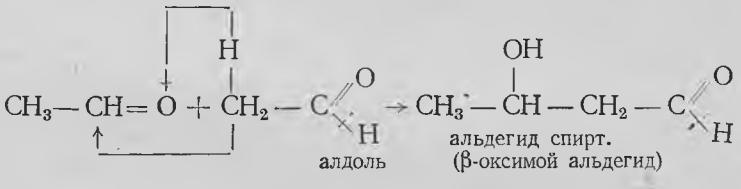
паральдегид

Циклик полимерлар қиздирилганда парчаланади, натижада дастлабки мономер — альдегид ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланиш реакцияси қайтар реакция ҳисобланади ва уни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$n\ RCHO \rightleftarrows (RCHO)\ n$$

Альдегид ва кетонлар, айниқса альдегидлар осонлик билан (альдоль) конденсатланиш реакциясига учраб юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилади. Аслида оксобирикмаларнинг конденсатланиш реакциясида, юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлиши учун янги углерод-углерод боғининг пайдо бўлиши шарт.

Альдегидлар альдоль конденсатланиш реакциясига осон киришади. Масалан, сирка альдегид молекулалари кучсиз ишқорий муҳитда (калий ацетат, поташ, калий бисульфит иштирокида) ўзаро конденсатланади.

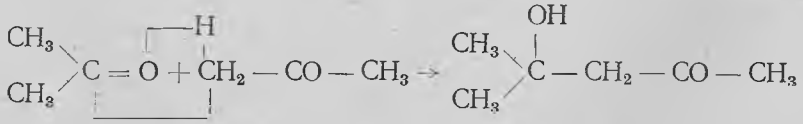


алдоль альдегид спирт. (β-оксимой альдегид)

Альдоль конденсатланиш реакцияси натижасида молекуласида бир вақтнинг ўзида ҳам спирт ҳам альдегид группалари бор бирикма ҳосил бўлади.

Реакция схемасидан кўриниб турибдики, альдоль конденсатланиш карбонил группага бириккан α-водород атоми ҳисобига боради. Шу сабабли бошқа альдегидлар ҳам альдоль конденсатланишга α-водород атоми билан киришади. Демак, карбонил группа α-водород атомларининг реакцион қобилиятини оширар экан. Борди-ю мономер молекуласида карбонил группага нисбатан α-ҳолатда жойлашган водород атоми бўлмаса (масалан, триметил сирка альдегид $(CH_3)_3C—CHO$), у ҳолда альдоль конденсатланиш содир бўлмайди.

Кетонлар ҳам шундай конденсатланишга учрайди. Масалан, ацетондан барий гидроксид иштирокида диацетон спирт ҳосил бўлади:

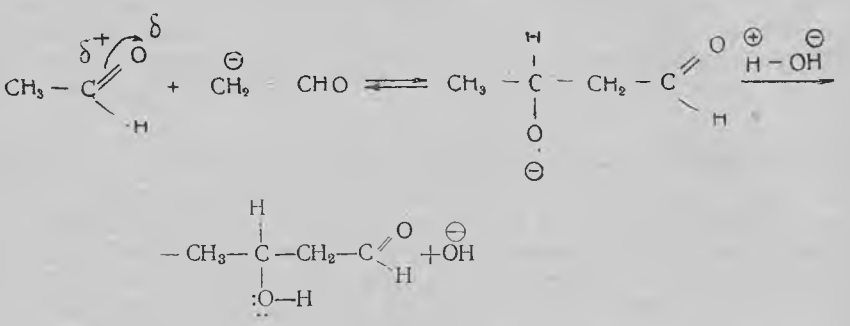


Альдоль конденсатланиш механизмини қуйидагича тушунтириш мумкин. Конденсатланиш процесси ишқорий катализаторлар таъсирида тезлаштирилганда, катализатор молекуласидаги гидроксил иони α-угле-

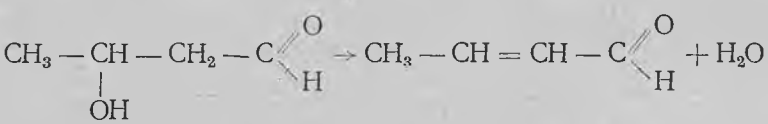
род атомидаги протонни ўзига тортиб олади, натижада кучли нуклеофиль анион ҳосил бўлади:



Нуклеофиль анион эса, ўз навбатида, иккинчи молекула альдегиднинг электрофиль углероди билан бирикади:

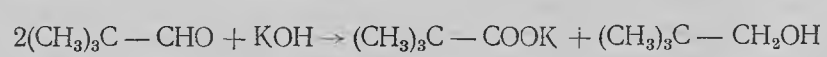


Альдоль қиздирилганда сув ажралиб чиқади ва тўйинмаган альдегид, яъни кротон альдегид ҳосил бўлади:

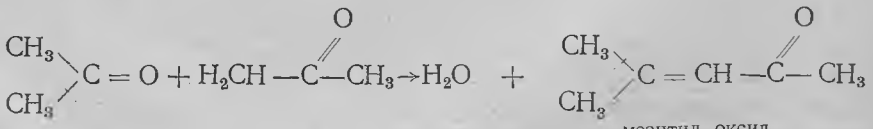


Оралиқ маҳсулот бўлган альдоль орқали тўйинган альдегиддан тўйинмаган альдегидга ўтиш кротон конденсатланиш дейилади.

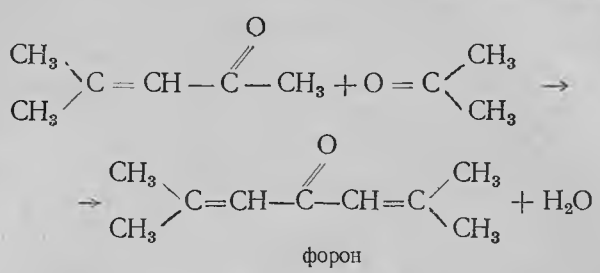
Альдоль конденсатланишга мойил бўлган альдегидларга, масалан сирка альдегидга, кучсиз ишқор ўрнига кучли ишқор таъсир эттирилса, у ҳолда альдоль эмас, балки смола ҳосил бўлади. Конденсатланиш реакциясига киришмайдиган альдегидлар бу шароитда Канницаро — Тишенко реакциясига учрайди:



Кетонлар ҳам кротон конденсатланиш реакциясига учрайди, аммо уларда бу реакция бир оз қийинроқ шароитда содир бўлади. Масалан, ацетон концентрланган сульфат кислота иштирокида қиздирилганда тўйинмаган кетон, яъни мезитил оксид ва форон ҳосил бўлиши мумкин:

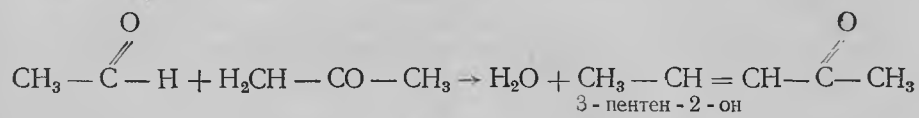


мезитил оксид



форон

Альдегид ва кетонлар фақатгина ўзларининг молекулалари билан конденсатланиш реакциясига учрамасдан, балки альдегидлар билан кетонлар ҳам ўзаро конденсатланиши мумкин:

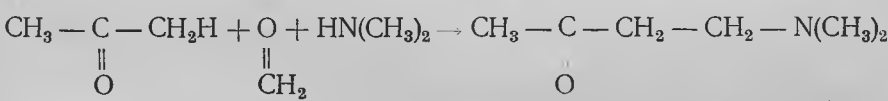


3 - пентен - 2 - он

Бундай усул ёрдамида тўйинмаган бирикмалар олинган бўлиб, улар баъзи химиявий ўзгаришлардан сўнг эримайдиган, суюқланмайдиган полимерларга айланади. Ҳозирги вақтда ана шундай конденсатланиш реакцияларидан фойдаланиб, саноат учун зарур бўлган турли хил пластмассалар тайёрланмоқда.

Альдегидлар кетонлардан ташқари углеводородлар, аминлар, нитробирикмалар, кислоталар, мураккаб эфирлар ва шунинг каби бошқа моддалар билан ҳам конденсатланиш реакциясига киришади.

Кетонлар иккиламчи аминлар иштирокида альдегидлар билан конденсатланганда аминокетонлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан:



диметиламинометилацетон (4-диметиламинобутанон-2)

Бу реакцияни биринчи марта Манних кашф этганлиги сабабли Манних реакцияси дейилади. Бу реакция сув ёки спиртли эритмада, оддий температурада катализатор иштирокида содир бўлади. Катализатор сифатида хлорид кислота ишлатилади. Реакцияга киришаётган иккиламчи амин ўрнига бирламчи амин, ҳатто аммиакдан фойдаланиш ҳам мумкин.

V. АЛЬДЕГИДЛАРНИНГ СИФАТ АНАЛИЗИ

Альдегидларнинг сифат анализида улар учун характерли бўлган фуксинсульфит кислотадан фойдаланилади. Фуксинсульфит кислотанинг альдегидларга бирикиши бўяш реакциясининг асосини ташкил этади.

Фуксин эритмаси қизил рангли бўлиб, ундан сульфит ангидрид ўтказилса, фуксинсульфит кислота деб аталувчи рангсиз эритма ҳосил бўлади. Борди-ю, альдегид эритмасига фуксинсульфит кислота қўшилса, у ҳолда аралашма қизил ёки қизғиш-бинафша рангга бўялади. Минерал кислоталар қўшилганда бу ранг йўқолади. Формальдегид (чумоли альдегид)ни фуксинсульфит кислота ёрдамида аниқлаб бўлмайди. Одатда, формальдегид қўшиш билан ранги ўзгарган фуксин-

сульфит кислотага бошқа кислоталар қўшилганда ҳам у рангсизланмайди.

Альдегидларни аниқлашда бошқа усуллардан ҳам фойдаланилади. Масалан, альдегидларга ишқорий муҳитда диазобензолсульфокислота таъсир эттирилганда қизғиш-бинафша ранг пайдо бўлади.

Альдегидларни аниқлашда мураккаб реакциялар содир бўлганлиги сабабли, улар ҳақида тўхталиб ўтирмаймиз.

Айрим вакиллари. Формальдегид, яъни метаналь CH_2O. Бу альдегид чумоли альдегид ҳам дейилади. Бу лотинча acidum formicum чумоли кислота сўзларидан олинган. Чумоли кислота эса, ўз навбатида, чумоли альдегиддан ҳосил бўлади.

Саноатда формальдегид асосан икки хил усулда— метан ва унинг гомологларини чала оксидлаш ҳамда метил спиртни ҳаво кислороди таъсирида каталитик (мис, платина) оксидлаш ёки дегидрогенлаш усуллари билан олинади. Метанолни оксидлаш ҳам дегидрогенлаш ҳам юқори температурада (500—700°С) олиб борилади.

$$CH_3OH + {}^1/_2O_2 \rightarrow H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3OH \rightarrow H_2 + H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Формальдегид оддий шароитда рангсиз газ бўлиб, ўткир қўланса ҳидли,—21°С да қайнайди; сувда яхши эрийди. Унинг 40% ли эритмаси формалин деб аталади. Формальдегиднинг сувдаги эритмасидан сув буғлатиб юборилса у полимерга айланиб қолади. Бундай полимер полиоксиметилен — параформальдегид ёки параформ дейилади. Параформга кислота таъсир эттирилса, у парчаланиб қайтадан формальдегид ҳосил бўлади.

Формальдегид альдегидлар гомологик қаторининг биринчи вакили бўлиб, альдегидларнинг умумий формуласидаги $\left(R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}\right)$ радикалнинг ўрнида водород атоми жойлашгандир, яъни:

$$H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Шунинг учун ҳам формальдегиднинг баъзи химиявий хоссалари гомологик қатордаги бошқа альдегидларникидан тубдан фарқ қилади.

1. Формальдегид ишқорий муҳитда Канницаро—Тишенко реакциясига киришади:

$$2H_2C=O + H_2O \xrightarrow{\overline{O}H} CH_3OH + H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

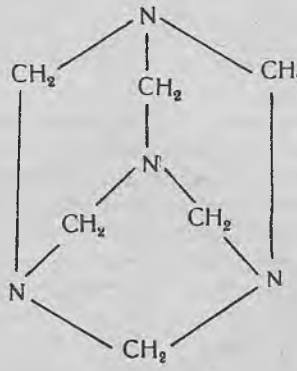
Бошқа алифатик альдегидлар эса бу шароитда смола ҳосил қилади. Шу сабабли Канницаро—Тишенко реакциясини бошқа альдегидлар билан ўтказишда катализатор сифатида ишқорлардан эмас, балки аммоний алкоголятдан фойдаланилади.

Реакциянинг механизми 156- бетда берилган.

2. Формальдегид аммиак билан альдегидаммиак эмас, балки гексаметилентетраамин (уротропин) ҳосил қилади. Уротропин биринчи марта А. М. Бутлеров томонидан синтез қилинган:

$$6CH_2=O+4NH_3\rightarrow 6H_2O+(CH_2)_6N_4$$

Уротропиннинг тузилиш формуласи қуйидагича:



У р о т р о п и н оқ кристалл модда бўлиб, сувни ўзига яхши тортади, яъни гигроскопик хоссага эга, сувда эрийди; унинг таъми ширин.

Уротропин эритмалари кислоталар иштирокида гидролизланиб, формальдегид ва аммиак ҳосил қилади:

$$(CH_2)_6N_4+6H_2O\xrightarrow{H^+}6CH_2O+4NH_3$$

Гексаметилентетрааминга нитрат кислота таъсир эттирилганда г е к с о г е н деб аталадиган кучли портловчи модда олинади.

Уротропин пластмасса саноатида, айниқса, фенольформальдегид смолалар тайёрлашда қотирувчи модда, медицинада эса антисептик сифатида кенг кўламда ишлатилади. Уротропин ёнади, шу сабабли уни пресслаб «қаттиқ спирт» деб аталадиган тутунсиз ёнилғи тайёрланади.

3. Формальдегид ишқорий муҳитда (масалан, $Ca(OH)_2$) иштирокида альдоль конденсатланишга ҳам учраши мумкин. Альдоль конденсатланган формальдегид оралиқ маҳсулот — оксиальдегидлар ҳосил қилиб пировардида шакар моддаларга—углеводларга айланади:

$$CH_2O+CH_2O\rightarrow CH_2OH-CHO\xrightarrow{CH_2O}CH_2OH-CHOH-CHO$$

Натижада — г е к с о з а ҳосил бўлади:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$$

Формальдегиднинг конденсатланиб шакар моддаларга (гексозага) айланишини биринчи марта А. М. Бутлеров кўрсатган.

4. Формальдегид катализаторлар иштирокида бошқа альдегидлар билан ҳам конденсатланади. Масалан, сирка альдегид билан конденсатланганда тўйинмаган альдегид — акролеин ҳосил бўлади:

$$CH_3-CHO+CH_2O\xrightarrow{Al_2O_3}\underset{\text{акролеин}}{CH_2=CH-CHO}$$

Формальдегидга $Ca(OH)_2$ иштирокида кўпроқ миқдорда сирка альдегид таъсир эттирилса, саноат учун муҳим бирикма — пентаэритрит олинади:

$$CH_3-CHO+4CH_2O \rightarrow HOCH_2-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2OH$$

Пентаэритрит ва унинг ҳосилалари кучли портловчи модда (ТЭН) ва пластмассалар олишда кенг кўламда ишлатилади.

Формальдегид кетонлар билан ҳам конденсатланади, натижада кетонларнинг моно- ва диметилол ҳосилалари олинади.

5. Формальдегидни турли хил моддалар масалан, феноллар, мочевина, меламин ва шунинг кабилар билан бирга конденсатлаб саноат учун аҳамиятли смолалар олинади. Фенол билан формальдегиддан ҳосил бўлган смолалар фенолформальдегид смолалар, мочевина ва меланинлар билан формальдегиддан олинган смолалар эса карбамид смолалар деб аталади.

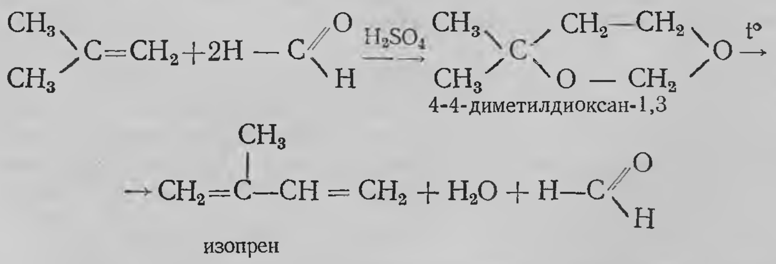
6. Тўйинмаган бирикмалар билан ҳам формальдегид реакцияга яхши киришади. Масалан, этилен билан формальдегиднинг сувли эритмаси реакцияга киришиб икки атомли спирт ҳосил қилади:

$$CH_2=CH_2+HO-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} HO-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

Ацетилен билан реакцияга киришганда, ацетиленнинг учламчи боғи сақланиб қолади ва пропаргил спирт ҳосил бўлади:

$$CH\equiv CH+O=CH_2 \rightarrow HC\equiv C-CH_2OH$$

Ҳозирги вақтда формальдегиднинг ана шу хоссасидан фойдаланиб, кўпгина синтезлар ўтказилмоқда. Масалан, формальдегид билан изобутилендан синтетик каучук — изопрен олинади.



Формальдегид глицерин синтез қилишда, нитро-ва аминоспиртлар олишда ва шунга ўхшаш бошқа кўпгина соҳаларда ишлатилади. Формальдегид оқсилни ивитиш хусусиятига эга, унинг медицинада ишлатилиши шу хоссасига асосланган. Медицинада, асосан, дезинфекциялаш, яъни касаллик қўзғатувчи микроорганизмларни ўлдириш учун ишлатилади.

Анатомик препаратларни консервлашда, чармларни оҳорлашда, ғалла ва мева сақлайдиган хоналарни, парник ҳамда теплицаларни дезинфекциялашда ҳам формальдегиддан фойдаланилади.

С и р к а а л ь д е г и д (а ц е т а л ь д е г и д, э т а н а л ь) (CH_3-CHO). Ацетальдегид рангсиз, осон учувчан суюқлик бўлиб 21°С да қай-

найди. У ўткир ҳидли, юқори концентрацияси бадбўй, кичик концентрацияси эса хушбўй бўлади; баъзан унинг ҳиди олма ҳидини эслатади (олма таркибида озроқ миқдорда сирка альдегид бор). Ацетальдегид сувда яхши эрийди.

Лаборатория шароитида ацетальдегид, одатда, спиртни кислотали муҳитда калий бихромат билан оксидлаб олинади:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

$$CH_3 - CH_2OH + O \rightarrow H_3C-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

Саноатда ацетальдегид асосан, қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Этил спирт буғини катализатор (мис) таъсирида оксидлаш.

2. Ацетиленни катализатор (симоб) иштирокида сув буғи билан гидратлаш (Кучеров реакцияси).

3. Тўйинмаган углеводород — этиленни палладий тузлари иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаш.

Бу усуллар орасида тобора кўп қўлланилаётгани этиленни тўғридан-тўғри оксидлашдир:

$$2CH_2 = CH_2 \xrightarrow{[O]} 2CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

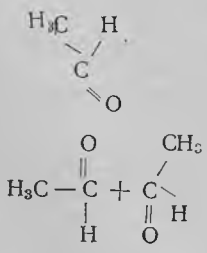
Бу реакция 120°С да 10—12 *атм* босимида содир бўлади.

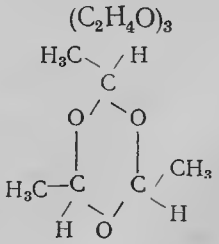
Ацетальдегид осонлик билан оксидланади ва сирка кислота ҳосил қилади. Шу сабабли ундан саноатда сирка кислота олинади. Масалан, ацетальдегид марганец тузлари иштирокида ҳаво кислороди билан оксидланса сирка кислота олинади:

$$2CH_3-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + O_2 \rightarrow 2CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Ацетальдегидга жуда оз миқдорда, ҳатто бир томчи сульфат кислота таъсир эттирилса ҳам, у дарҳол циклик полимер — паральдегидга айланади.

П а р а л ь д е г и д +124°С да қайнайдиган суюқлик, совитилганда қотиб кристаллга айланади. Кристаллнинг суюқланиш температураси +12°С. Паральдегиднинг молекуляр оғирлиги 132 га тенг; бу эса сирка альдегиднинг учта молекуласи (молекуляр оғирлиги — 44) оғирлигига тенг. Шунинг учун ҳам паральдегиднинг тузилиш формуласи қуйидагича деб фараз қилинади.





Паральдегид альдегидларга хос реакцияларга киришмайди: кумуш оксид таъсирида «кумуш кўзгу» реакциясини, фуксинсульфит кислота

таъсирида ранг ҳосил қилиш реакциясини бермайди, гидразон ва фенилгидразон бирикмаларини ҳосил қилмайди ва ҳоказо. Паральдегиднинг альдегидларга хос реакцияларга киришмаслиги унинг молекуласида альдегид группа $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ йўқлигини тасдиқлайди.

Паральдегид кишига наркотик таъсир кўрсатади. Шу сабабли ухлатувчи дори сифатида ишлатилади. Ацетальдегидга паст температурада сульфат кислота таъсир эттирилса, у метальдегидга айланади.

Метальдегид оқ кристалл модда бўлиб, тўртта ацетальдегиднинг бириккан формасидир. Шунинг учун ҳам унинг молекуляр формуласи $(C_2H_4O)_4$ тарзида ёзилади. Метальдегид ҳам, паральдегид каби, альдегидларга хос реакцияларга киришмайди. Метальдегид қиздирилганда ҳайдалмайди, аммо учиб кетади, қисман альдегидга ўтади.

Паральдегид ҳам, метальдегид ҳам сульфат кислота таъсирида парчаланади ва дастлабки альдегидни — ацетальдегидни ҳосил қилади. Бу қайтар реакциядир, яъни маълум вақтдан кейин химиявий мувозанат қарор топади:

Ацетальдегид - паральдегид (метальдегид)

Метальдегид халқ хўжалигида ёнилғи сифатида ишлатилади ва «қаттиқ спирт» номи билан юритилади. Паральдегиддан аммиак иштирокида синтетик каучук учун муҳим препарат—2-метил-5-винилпиридин олинади.

Ацетальдегид альдоль ва кротон конденсатланиш реакциясига киришади(159- бет); ундан алюминий алкоголяти иштирокида этилацетат эфири олинади (156- бет).

Сирка альдегиднинг энг кўп миқдори саноатда сирка кислота олиш учун сарфланади.

Хлораль (трихлорацетальдегид ёки 2, 2, 2-трихлорэтанал) $Cl_3C-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ ацетальдегиднинг муҳим ҳосиласидир. Ацетальдегидда карбонил группага нисбатан α-ҳолатда жойлашган углероднинг водород атомлари галогенга осон ўрин алмашиниши сабабли хлораль ацетальдегиддан олинади:

$$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 3HCl$$

Хлораль мойсимон оғир суюқлик бўлиб, унинг 20°С даги солиштирма оғирлиги 1,512; қайнаш температураси 98°С.

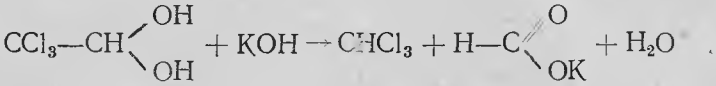
Хлоралга сув қўшилганда иссиқлиқ чиқади, натижада қаттиқ модда — хлоралгидрат ҳосил бўлади:

$$CCl_3-C(=O)-H + H-OH \rightarrow CCl_3-C(OH)_2-OH$$

Хлоралгидрат молекуласида битта углерод атоми иккита гидроксил группа билан боғланган икки атомли спиртдир. Бу эса Эрленмейер қоидасига бўйсунмасликни кўрсатади (141- бет).

Хлоралгидратга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда сув ажралиб, қайтадан дастлабки суюқ хлораль ҳосил бўлади. Хлоралгидрат молекуласида учта хлор атомининг борлиги углерод-

углерод боғини сусайтиради. Шунинг учун ҳам ишқорларнинг сувдаги эритмаси хлоралгидратни ҳатто одатдаги шароитда ҳам парчалайди, натижада хлороформ ва калий формиат тузи пайдо бўлади:



Хлоралгидрат рангсиз, қаттиқ модда бўлиб, қайнаш температураси 57°С.

Хлоралгидрат медицинада ухлатувчи дори сифатида ишлатилади.

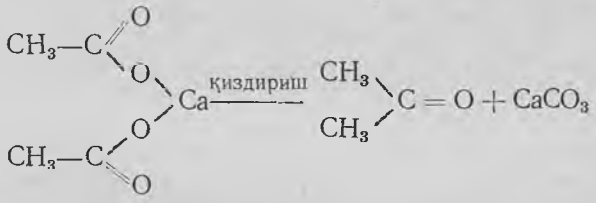
Хлораль хлорбензол билан конденсатланиб, халқ хўжалиги учун муҳим бўлган инсектицид — ДДТ номи билан юритиладиган препарат ҳосил қилади.

Ацетон (диметилкетон, пропанол-2) $CH_3—CO—CH_3$ кетонлар синфининг энг оддий вакилидир. Ацетон турли усуллар билан олинади.

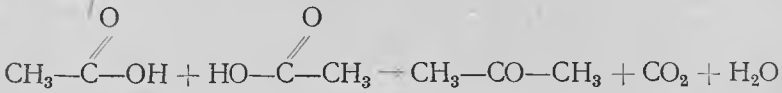
1) Ёғочни қуруқ ҳайдаш усули билан ацетон олиш. Бу усул жуда муҳим усуллардан бири ҳисобланади, тошкўмир қуруқ ҳайдалганда ҳам озроқ ацетон ҳосил бўлади.

2) Биохимиявий усул билан олиш. Крахмал гидролизга учраганда аввало глюкозага айланади, сўнгра глюкоза бижғитилса спиртга айланади. Бу вақтда спирт билан бирга озроқ ацетон ҳам ҳосил бўлади.

3) Кальций ацетатни қуруқ ҳайдаш усули. Бу усул илгарилари саноатда ацетон олишнинг бирдан-бир усули бўлиб ҳисобланар эди.

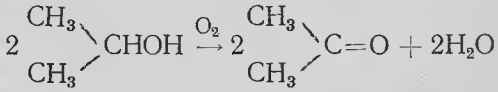


4) Ацетон сирка кислотадан ҳам олинади. Бунинг учун сирка кислота буғлари қиздирилган катализаторлар (Al_2O_3, ThO_2 ва бошқалар) устидан ўтказилади:

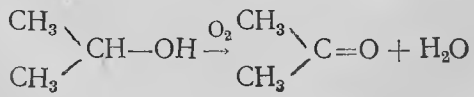


5) Бензолнинг пропилен таъсирида алкилланган ҳосиласи — изопропил бензолдан (кумолдан) олиш. Бу усул қулай бўлганлиги сабабли, ҳозирги вақтда саноатда чиқариладиган ацетоннинг энг кўп миқдори шу усул билан олинмоқда. Бу усул жараёнида ацетон билан бир қаторда саноат учун муҳим бўлган модда — фенол ҳам ҳосил бўлади.

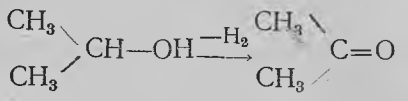
6) Изопропил спиртни кумуш катализатори иштирокида 450—500°С да оксидлаш.



Ушбу реакция 150°С да никель катализатори иштирокида инерт эритувчилар билан ҳам олиб борилади:



7) Изопропил спиртни 350—400°С да буғлантириб кумуш катализатор устидан ўтказилганда спирт дегидрогенланади ва ацетон ҳосил бўлади:



Ацетон олишнинг бошқа усуллари ҳам бор, аммо улар ҳақида тўхталиб ўтирмаймиз.

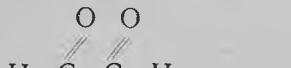
Ацетон рангсиз, тиниқ суюқлик бўлиб, сувдан енгил; сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Унинг ўзига хос ўткир ҳиди бор; қайнаш температураси 56,1°С.

Ацетон энг яхши эритувчилардан бири бўлиб, бир қанча органик моддаларни (масалан, нитроцеллюлоза, химиявий толалар, локлар ва бошқаларни) эритади, шунинг учун ҳам саноатда (тутунсиз порох, сунъий ипак ишлаб чиқаришда) кенг кўламда ишлатилади.

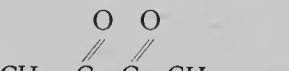
Ацетон эритувчи бўлибгина қолмай, балки саноат учун аҳамиятли кўпгина химиявий бирикмаларни, масалан, хлороформ, иодоформ, бромоформ, сульфонал, синтетик каучук (полиизопрен), «карбиноль елим», органик шиша ва бошқа моддаларни олиш учун хом ашё бўлиб хизмат қилади.

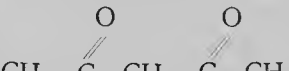
Диальдегидлар ва дикетонлар

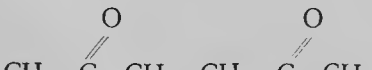
Молекуласида иккита карбонил группа бор альдегид ва кетонлар диальдегидлар ҳамда дикетонлар дейилади. Диальдегид ва дикетонлардаги карбонил группаларнинг ўзаро жойлашишига қараб улар α (1,2); β (1,3); γ(1,4) ва ҳоказо диальдегид (дикетон) дейилади.
Қуйида ана шундай диальдегид ва дикетонларга мисоллар келтирилган:


глиоксаль, бошқача айтганда этандиаль; [α(1,2) - диальдегид]


каҳрабо диальдегид, 1,4-бутандиаль [γ(1,4)-диальдегид]


диацетил, 2,3-бутандион [α (1,2)-дикетон]


ацетилацетон, 2,4- пентандион, [β(1,3) - дикетон].


ацетонилацетон, 2,5-гександион [γ (1,4)- дикетон]

Глиоксаль (этандиаль) CHO—CHO диальдегидларнинг энг оддий вакили бўлиб, у турли органик бирикмаларни, масалан этил

спирт, сирка альдегид, этиленгликоль кабиларни нитрат кислота воситасида оксидлаб олинади.

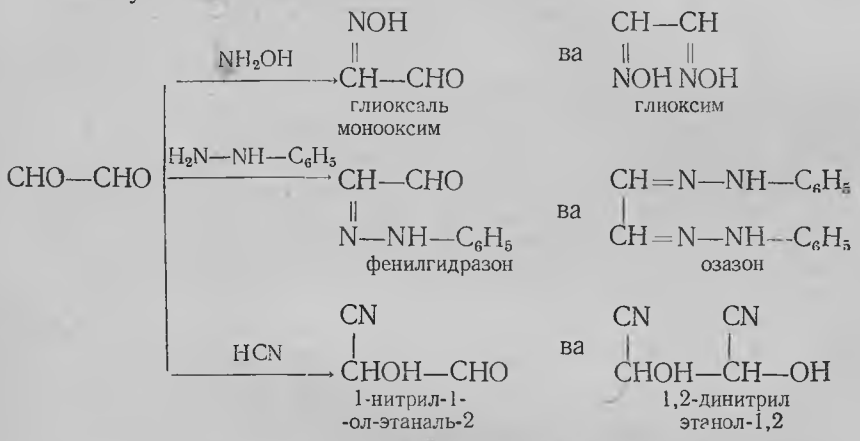
Саноатда глиоксаль этиленгликолни катализаторлар иштирокида дегидрогенлаб олинади:

$$CH_2OH-CH_2OH \rightarrow CHO-CHO + 2H_2$$

Этиленгликоль мис — катализатор иштирокида 250—300°С да ҳаво кислороди таъсирида оксидланганда ҳам глиоксаль ҳосил бўлади.

$$HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[O_2]{250-300^\circ} 2H_2O + CHO-CHO$$

Глиоксаль сариқ кристалл, +15°С да суюқликка айланади, қайн. темп. 51°С. Глиоксаль рангли углеводородларнинг орасида энг оддий бирикма бўлиб, осонлик билан рангсиз полимерга (тримерга) айланади. Глиоксаль химиявий хоссалари жиҳатдан альдегидлардан фарқланмайди, аммо реакцияда битта ёки иккита карбонил группаси қатнашиши мумкин. Масалан:



Глиоксалга концентрланган ўювчи ишқор эритмаси таъсир эттирилганда Канницаро — Тишенко реакциясига учрайди, натижада альдегид группанинг бири оксидланади, иккинчиси эса қайтарилади:

$$CHO-CHO \xrightarrow[(KOH)]{H_2O} HOCH_2-COOH$$

гликол кислота (оксисирка кислота)

Глиоксаль осон оксидланади, натижада глиоксил кислота ва оксалат кислота ҳосил бўлади:

$$CHO-CHO \xrightarrow{O_2} \begin{cases} CHO-COOH & \text{глиоксил кислота} \\ HOOC-COOH & \text{оксалат кислота} \end{cases}$$

α-Дикетонлар. α-Дикетонлар 1,2-дикетонлар деб ҳам юритилади. Уларни иккита кислота қолдиғи ўзаро бириккан ҳол деб ҳам қараш мумкин. Шу сабабли α-дикетонлар рационал номенклатурага мувофиқ аталганда иккита кислота қолдиғининг номи қўшиб айтилади. Масалан:

$CH_3-CO-CO-CH_3$ диацетил.

$CH_3-CH_2-CO-CO-CH_2-CH_3$ дипропионил ва ҳоказо.

Дикетонларни женева номенклатурага мувофиқ аташ учун занжир углеродлари рақамлар билан белгиланади, сўнгра углеводородлар но-

мига «дион» қўшимча қўшилиб, карбонил группа ҳолати рақам билан ифодаланади. Масалан:

$CH_3-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}O-\overset{3}{C}O-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ гександион-3,4 ёки гексан-3,4-дион ёки 3,4-гександион.

$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ гександион-2,5 ёки гексан-2,5-дион ёки 2,5-гександион

Диацетил (бутандион — 2,3), $CH_3-CO-CO-CH_3$ α-дикетонларнинг энг оддий вакилидир. Диацетилни глиоксалнинг диметилли ҳосиласи деб ҳам қараш мумкин. Диацетил олиш учун метилэтилкетон ҳамда мураккаб эфирлардан фойдаланилади.

Метилэтилкетондан диацетил олиш учун аввало у амил нитрит ёрдамида нитритланади.

$$CH_3-CO-CH_2-CH_3+C_5H_{11}ONO \xrightarrow{-C_5H_{11}OH} CH_3-CO-\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3-CO-\underset{NO}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

изонитрозокетон

Сўнгра ҳосил бўлган изонитрозокетон сульфат ёки нитрит кислота таъсирида гидролизланади:

$$CH_3-CO-\underset{NOH}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{гидролиз}} CH_3-CO-CO-CH_3+NH_2OH$$

Мураккаб эфирлардан диацетил ҳосил қилиш учун аввало мураккаб эфирни оҳисталик билан гидролизлаб, кислотага айлантирилади:

$$CH_3-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + HOH \rightarrow CH_3-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + C_2H_5OH$$

метилацетосирка кислотанинг этил эфири — метилацетосирка кислота

Сўнгра ҳосил бўлган кислотага нитрит кислота таъсир эттириб изонитрозокетон олинади. Изонитрозокетон эса, ўз навбатида диацетилни ҳосил қилади.

$$CH_3-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + HONO \rightarrow CH_3-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=NOH + CO_2 + H_2O$$

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3-CO-CO-CH_3 + NH_2OH$$

Диацетил оз миқдорда ўсимлик мойи таркибида, мол ёғида учрайди.

Диацетил сариқ суюқлик, қайнаш, темп. 88°C; $d_4^{20}=0{,}973$ (20°C); ўткир ҳидли, сувда яхши эрийди.

Диацетилнинг химиявий хоссалари кетонларнинг хоссаларига ўхшайди. Реакцияга киришганда битта ёки иккита карбонил группаси билан қатнашади.

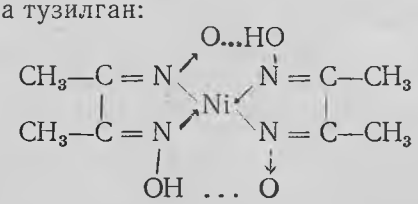
Масалан, диацетил гидроксиламин билан реакцияга киришганда реакцияда унинг иккала карбонил группаси қатнашади ва диметилглиоксим ҳосил қилади:

$$CH_3—CO—CO—CH_3 + 2NH_2OH \rightarrow CH_3—\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_3 + 2H_2O$$

диметилглиоксим

Диметилглиоксим кристалл, металлар билан рангли комплекс туз ҳосил қилади. Масалан, никель тузлари билан қизил рангли комплекс бирикма беради.

Шунинг учун ҳам никелнинг сифат ва миқдорий анализлари диметилглиоксим воситасида кобальт тузлари иштирокида ўтказилади. Бу реакцияни А. А. Чугаев кашф этганлиги учун унинг номи билан юритилади. Диметилглиоксимнинг никель тузлари билан ҳосил қилган қизил чўкмаси ички комплекс туз (қисқичсимон, хелат бирикма) бўлиб қуйидагича тузилган:



Диацетил саноатда маргарин ва пишлоқларга ёқимли ҳид бериш мақсадида уларга қўшилади.

β-Дикетонлар. β-Дикетонлар молекуласида карбонил группалар битта метилен группа оралатиб бириккан бўлади. Шунинг учун бундай дикетонлар 1,3-дикетонлар ҳам дейилади.

β- Дикетонларга мисол тариқасида (пентандион-2,4) ацетилацетон билан танишиб ўтамиз.

Ацетилацетон, $CH_3COCH_2COCH_3$ — этилацетат билан ацетоннинг натрий алкоголят иштирокида конденсатланишидан ҳосил бўлади:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5 + CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + C_2H_5OH$$

Бу реакция *Клайзен реакцияси* дейилади. Клайзен реакцияси механизмини қуйидагича изоҳлаш мумкин. Катализатор бўлиб хизмат қилувчи натрий этилат аниони кетон протонини ўзига бириктиради ва янги анион ҳосил қилади. (Катализатор анионининг кетон протонини бириктириб олишига сабаб, кетоннинг кислота хоссалари эфирникига нисбатан кучли эканлигидадир). Ҳосил бўлган анион нуклеофиль хоссага эга, шунинг учун у эфирдаги электрофиль углерод атомига бирикади, натижада ацетилацетон ҳосил бўлади:

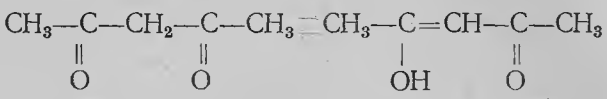
$$CH_3—CO—CH_3 + C_2H_5\bar{O} \longrightarrow \bar{C}H_2—CO—CH_3 + C_2H_5OH$$

$$\bar{C}H_2—CO—CH_3 + CH_3—\overset{+\delta}{C}(=\overset{-\delta}{O})—OC_2H_5 \longrightarrow CH_3—C(=\bar{O})(—CH_2—CO—CH_3)—OC_2H_5 \longrightarrow$$

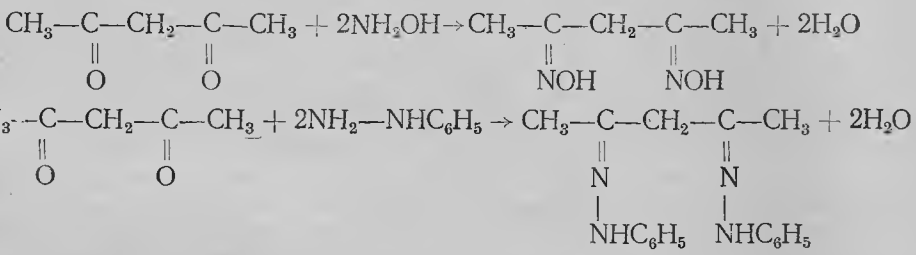
$$\longrightarrow CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_2—CO—CH_3 + C_2H_5\bar{O}$$ *ва ҳоказо*

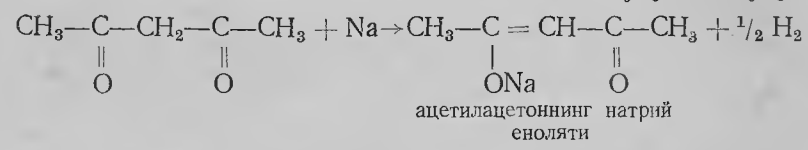
Ацетилацетон — суюқлик, ҳиди бир оз ёқимли, сувда яхши эрийди, қайн. темп. 137°С, зичлиги 0,979 (15°С).

Ацетилацетоннинг химиявий хоссалари, бошқа β-кетонлар каби, оддий кетонларга ўхшайди. Химиявий реакцияга битта ёки иккита карбонил группаси билан киришиши мумкин. Аммо, ацетилацетон тўйинмаган спиртокетон бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эга. Шунинг учун ҳам ацетилацетон (умуман β-дикетонлар) таутомер* ўзгаришларга учрайди, яъни эритмада ацетилацетон билан тўйинмаган спиртокетон бир-бирига айланиб туради.

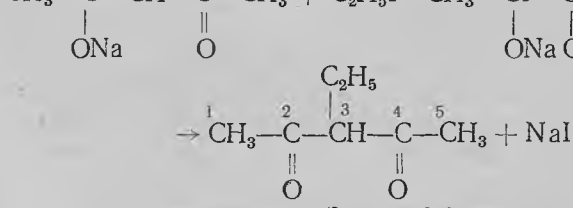


Ацетилацетон, масалан гидроксиламин ҳамда фенилгидрозин билан дикетон шаклида, натрий метали билан эса кетоенол шаклида реакцияга киришади.

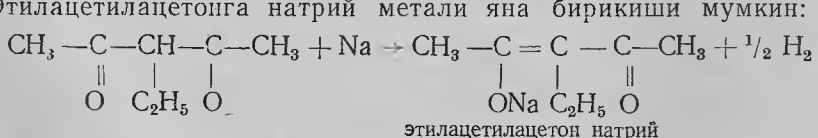




Ацетилацетоннинг натрий енолятига этил иодид таъсир эттирилганда натрий иодид ажралиб чиқади ва ацетилацетон ҳосиласи олинади.



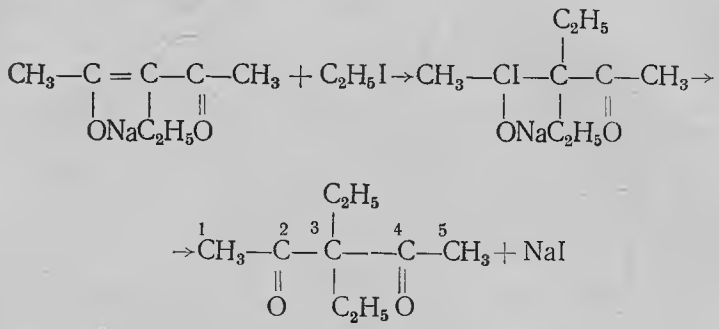
Этилацетилацетонга натрий метали яна бирикиши мумкин:



* Таутомер ўзгаришлар ҳақида 313- бетга қаранг.

** Этилен қаторидаги углеводородлардан ҳосил бўлган спиртлар номига женева номенклатурага мувофиқ «енол» қўшимча қўшиб аталади.

Этилацетилацетоннинг натрий еноляти этил иодид билан бирикиб диэтилацетилацетон ҳосил қилади.

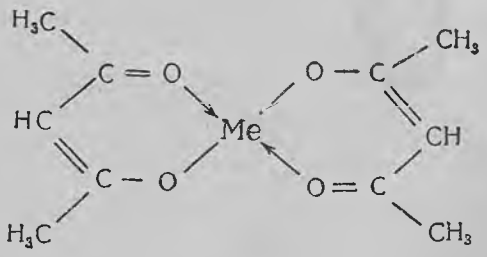


диэтилацетилацетон (3,3 - диэтил - 2,4 - пентондион)

Диэтилацетилацетонга натрий бирикмайди. Ацетилацетон бошқа металлар (масалан темир, мис, алюминий, бериллий, хром, кобальт ва бошқалар) билан ҳам бирикиб, ацетилацетонатлар ҳосил қилади. Улар органик эритувчиларда эрийди, сувда эримайди. Ацетилацетонатларнинг ҳар бирини ўзига хос хусусияти бор: баъзилари яхши ҳайдалади, баъзилари учувчан бўлади, баъзилари эса мутлақо ҳайдалмайди. Масалан мис ацетилацетонат кўк рангли, хлороформда эрийди, аммо ҳайдалмайди; аммоний ҳамда бериллий ацетилацетонатлар эса ҳайдалади.

Ацетилацетон металлар билан кетоенол шаклда бириккан бўлиб, молекуласида бир вақтнинг ўзида ҳам ковалент, ҳам координацион боғланган атомлар бор.

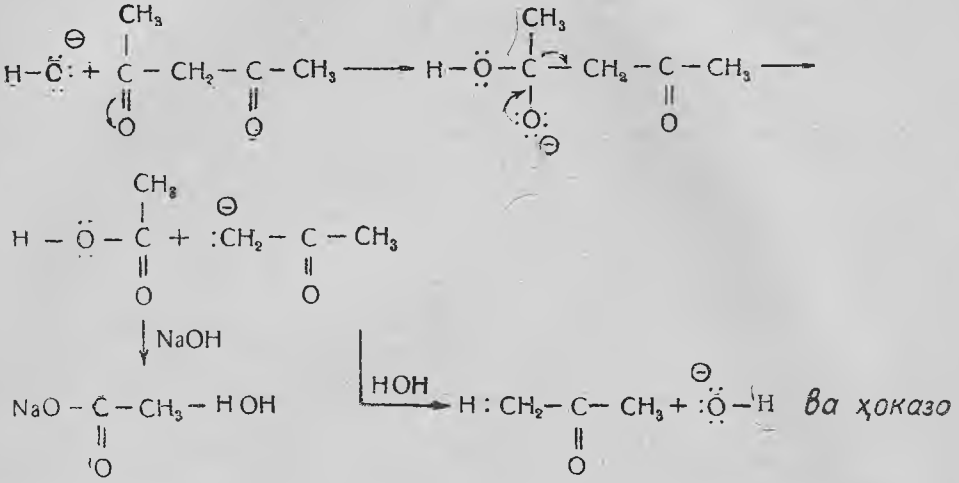
Ковалент боғлар ацетилацетондаги гидроксил группа қолдиғи билан металл орасида (чизиқча), координацион боғлар эса карбонил группа кислороди билан металл орасида (стрелка) ҳосил бўлади. Бундай бирикмалар циклик бирикма бўлиб, металлни цикл ичида сақлайди ва *ички комплекс* бирикмалар ёки *хелат бирикмалар* (грекча «хела» — қисқич сўзидан олинган) дейилади:



Ацетилацетон қайноқ сувда ва ишқор эритмасида парчаланади:

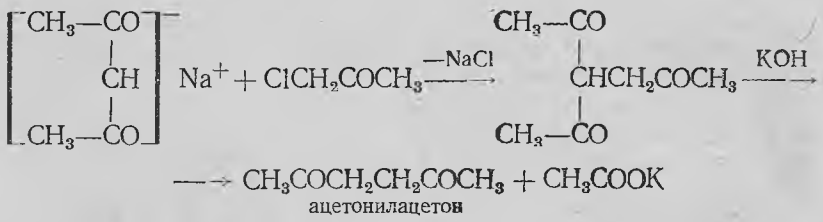
$$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3—COONa + CH_3—CO—CH_3$$

Ацетилацетоннинг гидролизланишини қуйидагича тушунтириш мумкин:



Ацетилацетоннинг ва умуман β-дикетонларнинг металлар билан бирикиб ички комплекс туз ҳосил қилиш хусусиятидан фойдаланиб, ҳозирги вақтда химиявий агрессив моддалар таъсирига барқарор ва юқори температурага чидамли ҳамда ярим ўтказгич хоссага эга бўлган полимер моддалар олинмоқда.

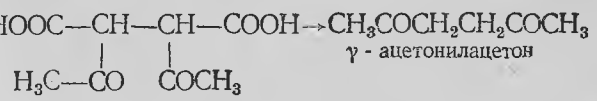
γ-Дикетонларнинг (1,4-дикетонларнинг) умумий олиниш усули ацетилацетонатларни, масалан натрий ацетилацетонатни α-хлоркетонлар билан конденсатлаб, ҳосил бўлган маҳсулотни ишқорлар ёрдамида парчалашдир:



$$\longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COCH_3 + CH_3COOK$$

ацетонилацетон

Ацетонилацетон, $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$ γ-дикетонларнинг энг оддий вакили бўлиб, одатда, каҳрабо кислота диацетил эфири қиздирилганда ҳосил бўлади:



Ацетонилацетон хушбўй суюқлик. Қайнаш темп. 194°С, зичлиги 0,970 (21°С да). Унинг карбонил группалари 1,4 ҳолатда (γ-ҳолатда) жойлашганлиги учун бошқа моддалар билан гетероциклик бирикмалар ҳосил қилади.

6-БОБ

КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Углеводородларнинг бир ёки бир неча водород атоми карбоксил группа билан алмашган ҳосилалари *карбон кислоталар* дейилади. Шу сабабли уларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n+1}COOH$ бўлади.

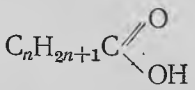
Карбон кислота номи карбонат кислотанинг лотинча номи Acidum carbonicum дан келиб чиққан.

Кислота молекуласидаги карбоксил группанинг сонига қараб карбон кислоталар бир, икки, уч ва кўп асосли бўлади. Карбон кислоталар тўйинган ва тўйинмаган кислоталарга бўлинади.

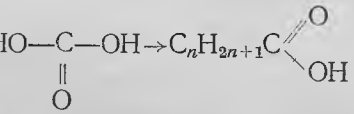
Бир асосли тўйинган карбон кислоталар

Тўйинган углеводородларнинг битта водород атоми карбоксил группа (COOH) га алмашинишидан ҳосил бўлган моддалар бир асосли тўйинган карбон кислоталар дейилади.

Бир асосли тўйинган карбон кислоталарни қуйидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин:



Бир асосли карбон кислоталарни карбонат кислотанинг битта гидроксили углеводород радикалига алмашинган ҳосилалари дейиш мумкин:



Ниҳоят, бир асосли карбон кислоталарни сувнинг битта водород атоми $C_nH_{2n+1}CO$ га алмашинган ҳосилалари дейиш ҳам мумкин:

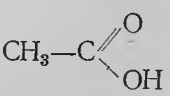
$H—OH \rightarrow C_nH_{2n+1}CO—OH$. $C_nH_{2n+1}CO$ *ацил* группа дейилади

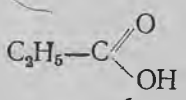
Номенклатураси ва изомерияси. Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг баъзи вакиллари дастлаб ёғ таркибидан ажратиб олинганлиги сабабли улар ёғ кислоталар деб ҳам юритилади. Бир асосли тўйинмаган карбон кислоталар асосан травиал номенклатура бўйича аталади, яъни уларни аташда дастлаб нимадан олинганлигига асосланади. Масалан, уларнинг биринчи вакили H—COOH чумоли* кислота деб аталади, чунки бу модда дастлаб чумоли ахлатидан ажратиб олинган; кислоталарнинг иккинчи вакили $CH_3—COOH$ сирка кислота дейилади, чунки у дастлаб сиркадан (узум виносининг бижғиш маҳсулотидан) ажратиб олинган.

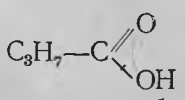
Бир асосли карбон кислоталарни рационал номенклатурага мувофиқ аташда карбоксил группа бириккан радикал углеводородининг номига «карбон кислота» сўзи қўшилади. Масалан:

---

* Чумоли кислота бошқа бир асосли карбон кислоталардан шу билан фарқ қиладики, ундаги карбоксил группа радикал билан эмас, балки водород атоми билан боғланган, шу сабабли чумоли кислота бир асосли карбон кислоталар учун берилган таърифдан мустаснодир; аммо кислоталар хоссалари карбоксил группа бўйича аниқланганлиги туфайли чумоли кислота бир асосли карбон кислоталарнинг биринчи вакили деб ҳисобланади.

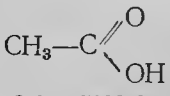

метанкарбон кислота

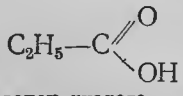

этанкарбон кислота

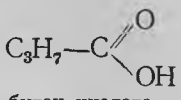

пропанкарбон кислота

Женева номенклатурасига мувофиқ кислоталар номи углерод атомларининг умумий сони ҳисобга олинган ҳолда углеводородлар номига «кислота» сўзи қўшиб аталади:

Масалан:

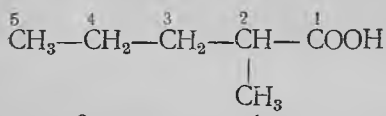

этан кислота

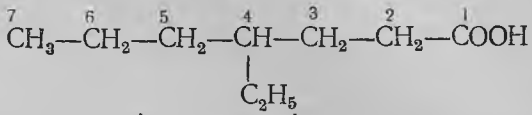

пропан кислота


бутан кислота

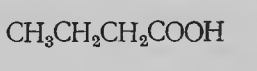
Кислота изомерларини ифодалаш учун углерод атомларининг тармоқланган занжири юқорида кўрсатилган умумий принцип бўйича номерланади:

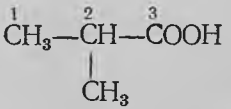
Масалан:


2 - метилпентан - 1 кислота

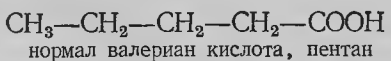

4 - этилгептан - 1 кислота

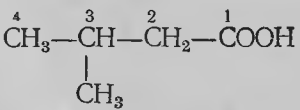
Бир асосли тўйинган карбон кислота молекуласида углерод атомларининг умумий сони тўрттадан кам бўлса, бу кислотанинг изомерлари бўлмайди; аксинча, углерод атомлари тўртта ва ундан кўп бўлса — изомерлари бўлади. Масалан, молекуласида тўртта углерод атоми бор мой кислотанинг иккита изомери мавжуд:

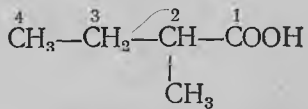

нормал мой кислота, бутан кислота

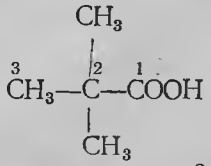

изо-мой кислота, диметилсирка кислота, 2-метилпропион кислота

Таркибида бешта углерод атоми бўладиган валериан кислотанинг тўртта изомери бор:


нормал валериан кислота, пентан кислота


изовалериан кислота, 3-метил бутан-1 кислота


метил-этил сирка кислота, 2-метил бутан 1- кислота


триметил сирка кислота, 2,2-диметилпропион-1 кислота

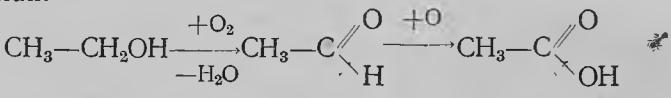
Карбон кислоталар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар ўсимлик ва ҳайвонлар организмида тузлар ҳамда мураккаб эфир ҳолида учрайди.

Саноатда кенг кўламда ишлатиладиган бир асосли тўйинган баъзи карбон кислоталар (юқори ёғ кислоталар), кўпинча травиал ном билан аталади. Масалан:

$CH_3—(CH_2)_4—COOH$	капрон кислота
$CH_3—(CH_2)_5—COOH$	энант кислота
$CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$	лаурин кислота
$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$	пальмитин кислота
$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$	стеарин кислота

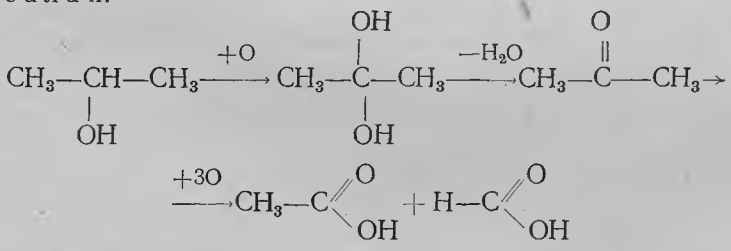
Олиниш усуллари. Бир асосли тўйинган карбон кислоталар турли усуллар билан олинади. Бу усуллардан баъзилари билан юқорида мufассал танишиб ўтилди. Қолганлари билан энди танишамиз.

1. Спирт, альдегид ва кетонларнинг оксидланиши. Бирламчи спиртлар оксидланганда оралиқ маҳсулот сифатида альдегид ҳосил бўлади, сўнгра у яна оксидланиб бир асосли тўйинган карбон кислотага айланади. Масалан:



Иккиламчи спиртлар оксидланганда оралиқ маҳсулот — кетонлар ҳосил бўлиб, сўнгра оксидланиш давом этиши натижасида кетоннинг углерод занжири узилади (А. Н. Попов реакцияси) ва дастлабки спирт ҳамда кетондаги углерод атомлар сонига нисбатан кам углеродли кислоталар ҳосил бўлади.

Масалан:



2. Металлорганик бирикмаларга карбонат ангидриднинг таъсири. Бу усул билан бир асосли карбон кислоталар олиш назарий аҳамиятга эга бўлиб, кислота ҳосил қиладиган реагент асосан карбонат ангидриддир. Масалан:

$$CH_3—Na + CO_2 \rightarrow CH_3—COONa$$

$$R—MgI + CO_2 \rightarrow R—COOMgI$$

Магний-органик бирикмаларга карбонат ангидрид таъсир эттирилганда органик ҳамда анорганик кислота тузлари аралашмалари ҳосил бўлади. Бу аралашма сувда эритилганда органик кислота ажралиб чиқади:

$$R—COOMgI + HOH \rightarrow R—COOH + MgI(OH)$$

3. Нитрил (ёки цианид) бирикмаларни гидролизлаш. Углеродларнинг моногалогенли ҳосилаларига калий цианид таъсир эттирилганда нитрил бирикмалар ҳосил бўлади. Нитрил бирикмалар минерал

кислота ёки ишқор эритмалари таъсирида гидролизланиб органик кислота ёки уларнинг тузларига айланади:

$$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-I + K-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CN \rightarrow KI + R-C\equiv N$$

$$R-C\equiv N + 2H_2O \begin{cases} \xrightarrow{HX} R-COOH + NH_4X \\ \xrightarrow{KOH} R-COOK + NH_4OH \end{cases}$$

Бу реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$R-C\equiv N + 3H_2O \rightarrow NH_3 + R-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-OH \rightarrow R-\overset{O}{\underset{OH}{C}} + H_2O$$

Саноатда карбон кислоталар, асосан, қуйидаги усуллар билан олинади.

4. Тўйинган углеводородларни юқори температура ва босим остида катализаторлар иштирокида (баъзан катализаторсиз) оксидлаш. Куйи молекуляр углеводородлар (углерод атоми 8 гача) буғ фазада, юқори молекуляр углеводородлар ($C_{16}H_{34}$—$C_{30}H_{62}$) эса суюқ фазада оксидланади. Бу усул билан кислоталар олинганда, битта кислота эмас, балки турли кислоталарнинг аралашмалари ҳосил бўлади. Оксидланиш 400—500°С да, 130—140 *атм* босимда катализаторлар (металлар, тузлар ёки оксидлар) иштирокида олиб борилади.

5. Оксисинтез орқали олиш. Оксисинтез билан кислоталар олиш икки хил усулда олиб борилади.

а) Аввало, тўйинмаган углеводородларга (олефинларга) 100—200°С атрофида 100—250 *атм* босим остида катализатор иштирокида углерод (II)-оксид билан водород бириктириб, альдегидлар ҳосил қилинади. Сўнгра альдегидларни оксидлаб кислоталар олинади:

$$R-CH=CH_2 + CO + H_2 \begin{cases} \rightarrow R-CH_2-CH_2-\overset{O}{\underset{H}{C}} \xrightarrow{+O} R-CH_2-CH_2-COOH \\ \rightarrow R-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\underset{H}{C}} \xrightarrow{+O} R-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \end{cases}$$

б) Олефинларга сув буғи ва катализатор иштирокида (никель тетракарбонили, H_3PO_4 ва ҳоказо) 300—400°С ва 200—500 *атм* босимда тўғридан-тўғри углерод (II)-оксид таъсир эттирилади.

Масалан:

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH$$

$$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2O \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-COOH \\ \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \end{cases}$$

Физикавий хоссалари. Кислоталар синфининг қуйи вакиллари оддий шароитда ҳаракатчан суюқлик, ўткир ҳидли, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Сув буғи таъсирида осон ҳайдалади, шу сабабли баъзан улар учувчан тўйинган кислоталар дейилади. Кислоталар син-

фининг ўрта вакиллари, яъни молекуласида углерод атомларининг сони 5 дан 9 гача бўлган кислоталар (изо-мой кислота ҳам) мойсимон суюқлик, қўланса ҳидли, сувда кам эрийди.

Юқори кислоталар — қаттиқ, ҳидсиз моддалар, сувда деярли эримайди.

Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг ҳаммаси спиртда ва эфирда яхши эрийди. Чумоли ва сирка кислоталарнинг солиштирма оғирлиги бирдан катта, бошқа кислоталарники эса бирдан кичик. Умуман, кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан солиштирма оғирлиги камаяди, қайнаш температураси эса — ортади.

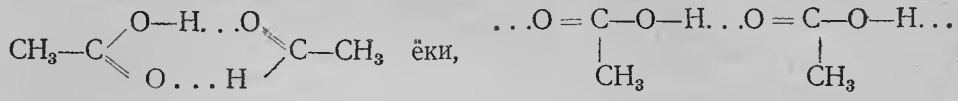
Тармоқланмаган (нормал) тузилишга эга бўлган кислоталар, тармоқланган (изо) тузилишли кислоталарга қараганда юқори температурада қайнайди. Масалан, нормал мой кислота $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ 163°С да қайнаса, изо-мой кислота $(CH_3)_2CH—COOH$ 154,4°С да қайнайди. Кислоталарнинг суюқланиш температураси ҳам уларнинг қайнаш температураси каби молекуляр оғирлиги ортиши билан кўтарилади, аммо молекуласи таркибида углерод атомлари сони жуфт бўлган кислоталар углерод атомлари сони тоқ бўлган кислоталарга қараганда юқори температурада суюқланади (10-жадвал).

10-жадвал

Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг физикавий хоссалари

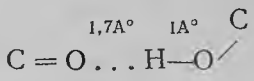
Кислотанинг номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Суюқланиш кўрсаткичи, n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Чумоли (карбон, метан)	HCOOH	+8,25	+100,5	1,3650	1,2322
Сирка (метан карбон, этан)	CH_3COOH	+16,6	+118,5	1,3720	1,049
Пропион (этан карбон, пропан) кислота	$CH_3—CH_2—COOH$	—20,7	+141,1	1,3872	0,9916
Нормал мой (пропанкарбон, бутан) кислота . .	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	—3,1	163,0	1,3979	0,9587
Изомой (изопропанкарбон, 2-метилпропан) . .	$(CH_3)_2CH—COOH$	—47,0	154,4	1,3930	0,9490
Нормалвалериан (бутанкарбон, пентан) кислота .	$CH_3(CH_2)_3—COOH$	—34,5	186,0	1,4070	0,9387
Изовалериан (изобутанкарбон, 2-метилбутан) . .	$(CH_3)_2—CH_2—CH_2—COOH$	—37,6	176,7	1,4043	0,9327
Нормал капрон (пентанкарбон, гексан)	$CH_3—(CH_2)_4—COOH$	—1,5	205,3	1,4144	0,9220
Нормал энант (гексакарбон, гептан)	$CH_3—(CH_2)_5—COOH$	—10,5	223	1,4216	0,9184
Нормал каприл (гептанкарбон, октан)	$CH_3—(CH_2)_6—COOH$	+16,2	237,5	1,4275	0,9100
Нормал пальметин (пентадеканкарбон, гексадекан)	$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$	62,6	271,5 (100 *мм* симоб устуни)	1,4303 (n_D^{70})	0,849 (d_4^{70})
Нормал стеарин (гептадеканкарбон, октадекан) .	$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$	69,4	287 (100 *мм* симоб устуни)	1,4332 (n_D^{70})	0,848 (d_4^{70})

Молекуласи таркибидаги углерод атомларининг умумий сони тенг бўлган спиртларга қараганда кислоталар юқори температурада қайнайди. Масалан, сирка кислота CH_3COOH 118,5°С да, этил спирт $CH_3—CH_2—OH$ эса 78,3°С да қайнайди. Бунинг сабаби кислота молекулаларининг спирт молекулаларига нисбатан кўпроқ ассоциланганлигидир, яъни кислоталарда водород боғлар ҳосил бўлганлигидир:

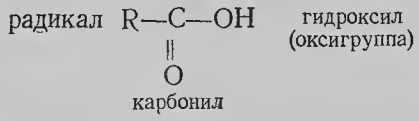


Шунинг учун ҳам кислоталарнинг молекуляр оғирлиги криоскопик усул ёрдамида (эритувчи сифатида бензол ёки хлороформ ишлатиб) аниқланганда уларнинг молекуляр оғирлиги икки баравар ортиқ бўлиб чиқади, яъни $(C_nH_{2n}O_2)_2$ таркибли молекула ҳосил қилиши аниқланади; бу ҳам кислота молекулаларининг ассоциланганлигидан далолат беради.

Тажриба кўрсатишича, кислоталарда кислороди билан водород оралиғи қуйидагича:



Химиявий хоссалари. Бир асосли тўйинган карбон кислоталар молекуласи карбоксил группа ҳамда тўйинган углеводороднинг бир валентли радикалидан тузилган. Карбон кислотанинг карбоксил группаси ўз навбатида иккита айрим-айрим группалардан: карбонил группа ва оксигруппалар йиғиндисидан ташкил топган. Шу сабабли карбон кислоталарнинг химиявий хоссаларини ўрганишни осонлаштириш мақсадида, уларнинг молекуласидаги атомлар ҳамда атом группалар реакцияларини айрим-айрим кўриб чиқамиз.

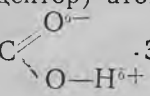


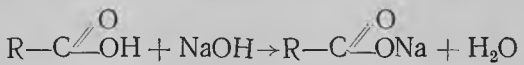
I. КИСЛОТА КАРБОКСИЛИДАГИ ВОДОРОД АТОМИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Кислотанинг диссоциланиши. Бир асосли карбон кислота ва спиртларнинг иккаласида ҳам гидроксил группа борлигидан уларнинг хоссалари бир-бирига ўхшаса керак, деган хулосага келинади.

Спирт молекуласидаги гидроксил группа водород атомининг кислота хоссаларини лакмусли қоғоз ёки бошқа индикатор ёрдамида аниқлаб бўлмайди; аммо ишқорий металлар (Na, K) спирт гидроксилидаги водород атоми билан алмашиниш хоссасига эга. Шу сабабли спиртларни жуда суст кислоталик хоссаларга эга дейиш мумкин. Карбон кислоталарнинг спиртлардан фарқи шундаки, улар ишқорлар билан реакцияга киришганида гидроксил группанинг водороди металга алмашинади.

Карбоксилдаги гидроксил группа водород атомининг кислоталик хоссаси карбоксил группадаги атомлар электрон зичлигининг силжиши

билан тушунтирилади. Карбоксил группада электрон зичлиги электрофиль (электроакцептор) атомга, яъни карбонил кислородига томон силжиган бўлади  .Электронларнинг кислородга томон силжиши натижасида карбоксил гидроксилидаги водород билан кислород орасидаги боғ заифлашади, натижада водород атоми протон ҳолида ажралиб чиқади, яъни диссоциланади.

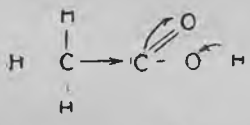


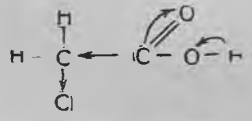
Карбон кислоталарнинг диссоциланиши, яъни кислотанинг кучи карбоксил группа билан боғланган атом ёки атомлар группасига ҳам боғлиқ. Масалан, карбон кислотанинг диссоциланиш константаси радикалнинг катталаниши билан камаяди.

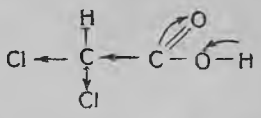
Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси К-1, $76 \cdot 10^{-5}$, валериан кислотаники K-1, $50 \cdot 10^{-5}$.

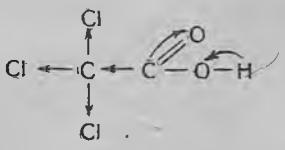
Карбон кислоталарнинг кучи минерал кислоталарникидан анчагина кам, яъни карбон кислоталар минерал кислоталарга қараганда кам диссоциланади. Карбон кислоталар орасида бир оз кучлиси чумоли кислотадир; унинг диссоциланиш константаси K-$2{,}14 \cdot 10^{-4}$.

Карбон кислоталарнинг кучи карбоксил группага бириккан радикалнинг водород атомлари, айниқса α — водород атомлари электрофиль (электронакцептор) атом ёки группалар билан кўпроқ ўрин алмашган сари орта боради. Масалан:

сирка кислота  $K \cdot 10^{-5}$ 1,76

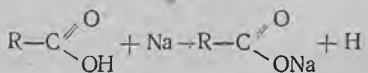
монохлорсирка кислота  14,0

дихлорсирка кислота  332,0

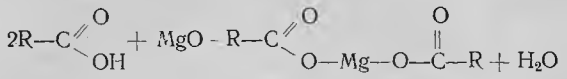
трихлорсирка кислота  2000,0

Ушбу мисолда эгри стрелкалар орқали электрон зичлигининг йўналиши кўрсатилган.

2. Кислотанинг карбоксил группасидаги водород атоми металлар, металл оксидлари ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Кислоталарнинг металлар билан реакцияга киришиши жуда шиддатли боради ва туз ҳосил бўлади:

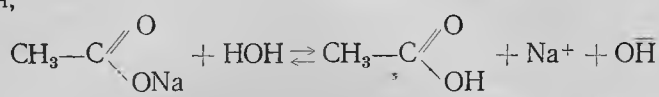


Металл оксидлари билан реакция қуйидагича боради:



Карбон кислоталарнинг ишқорлар таъсирида нейтралланиш реакциясидан, баъзан кислота миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

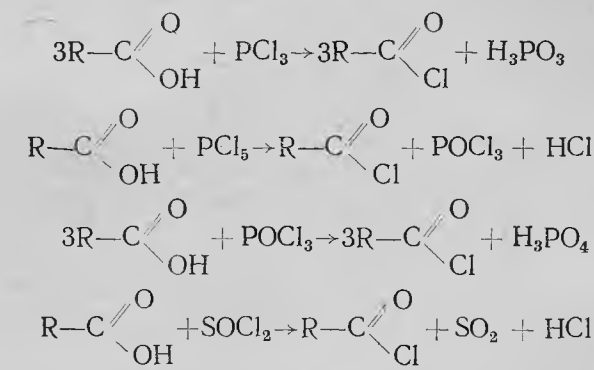
Органик кислоталар кучсиз бўлганлигидан уларнинг суюлтирилган эритмалари, сувсиз бирикмаларига нисбатан кучли гидролизланади. Масалан,



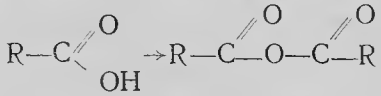
Шу сабабли органик кислота эритмалари I ва II группа металлар билан ишқорий реакция беради.

II. КИСЛОТАЛАР МОЛЕКУЛАСИДАГИ ГИДРОКСИЛНИНГ ХОССАЛАРИ

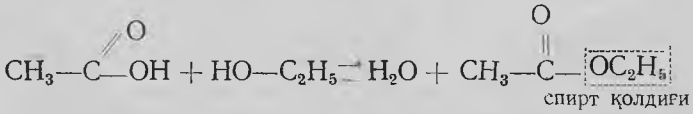
1. Карбон кислоталарга фосфорнинг галогенли бирикмалари ёки тионил хлорид таъсир эттирилганда гидроксил группа галогенлар билан ўрин алмашинади ва кислота хлорангидриди ҳосил бўлади:



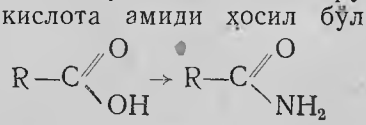
2. Карбон кислота гидроксилининг кислота қолдиғи билан алмашиниши натижасида кислота ангидридлари ҳосил бўлади:



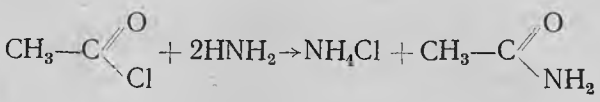
3. Гидроксил группанинг спирт қолдиғи билан алмашиниши (этерификация реакцияси) натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.



4. Гидроксилнинг аммиак қолдиғи — аминогруппа — NH_2 билан алмашиши натижасида кислота амиди ҳосил бўлади.

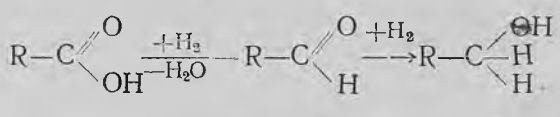


Амалда амидларни кислота галогенангидридларига аммиак таъсир эттириб олинади. М а с а л а н:

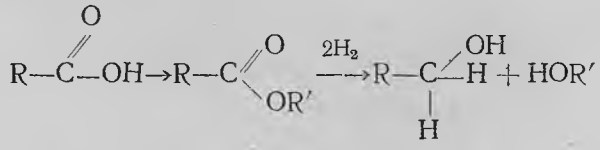


III. КИСЛОТАЛАР КАРБОНИЛ ГРУППАСИНИНГ ХОССАЛАРИ

Карбон кислоталар молекуласида альдегид ҳамда кетонлардаги каби карбонил группа >C-O бўлади. Аммо, кислоталарнинг карбонил группаси альдегид ва кетонларникидан хоссалари жиҳатидан тубдан фарқ қилади. Масалан, альдегид ва кетонлар учун хос бўлган (нуклеофиль) бирикиш реакцияси кислота карбонил группалари билан деярли содир бўлмайди. Фақат махсус катализатор иштирокида соф кислоталарни жуда қийинчилик билан альдегид ёки спиртларга айлантириш мумкин:



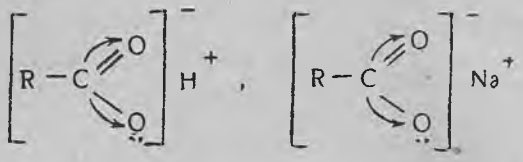
Кислота карбонил группасининг бирикиш реакциясига киришиш хусусиятини карбоксил группадаги гидроксилнинг водород атомини бирор радикалга алмаштириб, бир оз орттириш мумкин. Бунинг учун аввало мураккаб эфир ҳосил қилинади, сўнгра водород таъсир эттирилади; бунда карбонил группа осонлик билан водородни бириктириб олади ва спиртларга айланади:



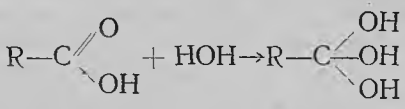
Демак, кислотанинг карбонил группаси бирикиш реакциясига эфирларнинг карбонил группасига нисбатан ҳам суст киришар экан. Мураккаб эфирларнинг карбонил группаси хоссаси жиҳатдан альдегид ва кетонларга бир оз яқин келиб қолади, чунки эфирларда спирт қолдиғи карбонил группа билан кислород орқали ковалент боғлар орқали боғланган. Карбон кислоталарда эса карбоксилдаги водород атоми (диссоциланиш натижасида мусбат ионга айланади) электровалент боғлар билан боғлангандир.

Ҳозирги замон физика методлари орқали текширишлар кўрсатишича, карбон кислота диссоциланганда ҳосил бўлган анион (кислота қолдиғи) манфий заряди карбоксил группадаги бирорта кислород атомига тегишли бўлмай, балки улар учун (карбонил ҳамда гидроксил кислородлари учун) умумийдир, яъни карбоксил группадаги кислород атомларининг қиймати тенг. Масалан, чумоли кислота натрий тузининг карбоксил группасидаги кислород атомлари углерод атомидан бир хил узоқликда, яъни 1,27 А° масофада жойлашган; кислород — углерод — кислород (O — C — O) орасидаги бурчак 124±4° га тенг. Шунинг учун

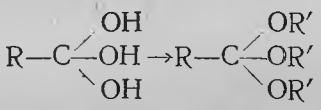
карбон кислоталар ва уларнинг тузларидаги карбоксил группанинг тузилиши қуйидагича ифодаланади:



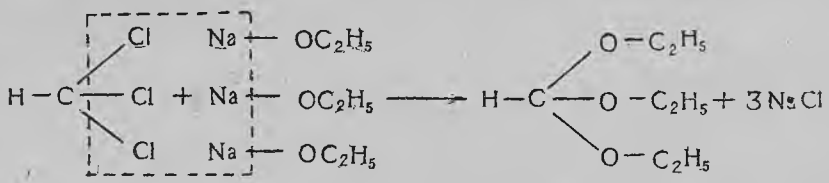
Карбон кислотанинг карбонил группаси альдегидларнинг карбонил группаларига қараганда сувни қийин бириктиради. Натижада кислоталарнинг ортогидрат шакллари, яъни ортогидратлар ҳосил бўлади:



Кислота ортогидратлари жуда беқарор бўлиб, улар фақатгина сувдаги эритмаларда мавжуд бўлади. Ортогидратлар соф ҳолда ажратиб олинмаган, уларнинг мавжудлиги баъзи физик усуллар орқалигина аниқланган. Ортогидратларнинг ҳосилалари — ортогидрат эфирлари эса бирмунча барқарор моддалардир:



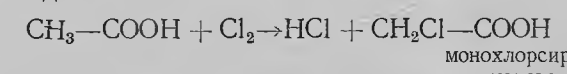
Одатда, ортогидрат эфирлар, яъни тўлиқ эфирлар кислоталардан олинмайди. Улар хлороформга алкоголятлар таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. М а с а л а н:



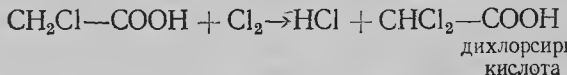
чумоли кислотанинг этил эфири

IV. КАРБОН КИСЛОТАЛАР РАДИКАЛИНИНГ ХОССАЛАРИ

Карбон кислоталар ҳам оксобирикмалар (альдегид ва кетонлар) каби радикалдаги водород атомларини бошқа атомларга ёки атом группаларига, масалан, галогенларга алмаштира олади. Кислоталарнинг радикалидаги битта ёки бир неча водород атомлари галогенларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар кислоталарнинг галогенли ҳосилалари дейилади. М а с а л а н:



монохлорсирка кислота



дихлорсирка кислота

$$CHCl_2—COOH + Cl_2 \rightarrow HCl + CCl_3—COOH$$

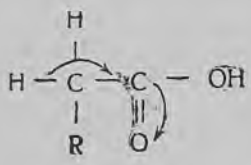
трихлорсирка кислота

Кислоталарнинг галогенли ҳосилаларини олишда кўпинча кислоталар эмас, балки уларнинг галогенангидридлари ёки ангидридлари галогенланади. Бу усул *Зелинский — Гель — Фольгард* усули деб юритилади. Масалан:

$$CH_3—CH_2—COBr + Br_2 \rightarrow CH_3—CHBr—COBr + HBr$$

Кислоталарни галогенлаш қуёш нури, шунингдек, катализаторлар, масалан иод таъсирида тезлашади.

Кислота радикалларидаги водород атомларидан энг активи карбоксил группага бевосита яқин турган углерод атомидаги водородлар ҳисобланади. Шу сабабли, галоген атоми билан алмашиниш реакциясига аввало, α-водород атомлари осонлик билан киришади. Буни, кислотадаги карбоксил группа таъсирида электрон зичлигининг силжиши билан тушунтириш мумкин, яъни:



Кўриниб турибдики, электронларнинг силжиши С—Н боғини заифлаштиради ва натижада унга бириккан водород атомининг активлигини оширади.

Кислоталарнинг галогенли ҳосилалари уларнинг галоген ангидридларидан химиявий хоссалари жиҳатдан бирмунча фарқланади. Масалан, радикалдаги галоген, галогенангидридлардаги галогенга қараганда мустаҳкамроқ боғланган.

Карбон кислоталар ва уларнинг баъзи ҳосилаларидан турли хил органик бирикмалар олиш мумкин. Масалан, карбон кислота тузлари электролиз қилинганда ва ишқорлар билан биргаликда қиздирилганда (33-бет) тўйинган углеводородлар ҳосил бўлиши, карбон кислоталарнинг кальцийли ёки барийли тузлари қуруқ ҳайдалганда кетонлар олиниши (144-бет) ҳамда чумоли кислотанинг кальцийли тузи билан бошқа карбон кислота тузининг аралашмаси қуруқ ҳайдалганда альдегидлар ҳосил бўлиши (145-бет), карбон кислоталар қайтарилганда спирт (79-бет) ёки тўйинган углеводородлар ҳосил бўлиши (32-бет) муфассал ўрганилган.

Карбон кислоталар (ёғ кислоталар), одатда, қийин оксидланади ва бунда кўпинча, молекулалари парчаланади. Кислоталар суюлтирилган водород пероксид таъсирида оксидланганда аввало оксикислота, сўнгра кетонокислота ҳосил бўлади. Одатда, оксидланиш β-ҳолатидаги углерод атомида рўй беради.

$$R—\overset{\gamma}{C}H_2—\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow R—\overset{\gamma}{C}H_2—\underset{\displaystyle OH}{\overset{\beta}{C}H}—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow{{}^1/_2O_2} R—CH_2—CO—CH_2—COOH + H_2O$$

Оксидланиш натижасида ҳосил бўлган кетонкислоталар беқарор бўлганлигидан улар тезда кетонга айланиб қолади:

$$R—CH_2—CO—CH_2—COOH \rightarrow R—CH_2—CO—CH_3 + CO_2$$

Тирик организмда мой кислота оксидланиб β-оксимой кислотага айланади:

$$CH_3—CH_2—CH_2—COOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3—\overset{\beta}{\underset{|}{CH}}(OH)—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$$

Тирик организмда кислоталарнинг оксидланиши икки босқичда боради: аввал, α, β-ҳолатдаги углерод атомидан иккита водород ажралиб чиқади, сўнгра унга сув бирикади:

$$R—CH_2—CH_2—COOH \xrightarrow{-2H} R—CH=CH—COOH \xrightarrow{+H_2O} R—\underset{|}{C}(OH)—CH_2—COOH$$

Бунда икки асосли тўйинган карбон кислоталар ҳосил бўлиши ҳам мумкин.

Бир асосли карбон кислоталар орасида осон оксидланадиган чумоли кислота ва молекуласида учламчи углерод атоми бор кислоталардир.

Айрим вакиллари. *Чумоли кислота* HCOOH бир асосли карбон кислоталарнинг энг оддий ва биринчи вакилидир. У эркин ҳолда чумоли ахлатида, қичитувчи ўт таркибида бўлади.

Чумоли кислотани бир асосли карбон кислоталар олишнинг юқорида кўрсатилган умумий усулларидан бири билан синтез қилиш мумкин. Лабораторияда чумоли кислота қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Хлороформга ўювчи натрий эритмасини таъсир эттириш:

$$HCCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + HC(OH)_3 \rightarrow HC(=O)(OH) + H_2O$$

2. Цианид кислотани гидролизлаш:

$$HCN + 2H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3$$

3. Металл гидридига карбонат ангидрид таъсир эттириш:

$$KH + CO_2 \rightarrow HCOOK$$

Саноатда чумоли кислота олиш учун ўювчи натрийга 125—150° температурада ва 5—10 *атм* босим остида углерод оксид бириктирилади:

$$CO + NaOH \rightarrow H—C(=O)(ONa)$$

Ҳосил бўлган натрийли туз суюлтирилган сульфат кислота иштирокида парчаланганда чумоли кислота ҳосил бўлади:

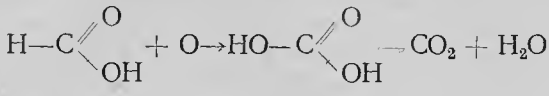
$$2H—C(=O)—ONa + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H—C(=O)—OH$$

Чумоли кислота ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик; қайнаш температураси 100,5°; сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади ва азеотроп аралашма (77,5% кислота ва 22,5% сув) ҳосил қилади. Азеотроп ара-

лашманинг қайнаш температураси 107°С. Чумоли кислота терига тегса куйдиради, шу сабабли ўювчи кислота ҳам дейилади.

Чумоли кислота тузилиши жиҳатдан бир асосли бошқа карбон кислоталардан фарқланади, яъни унинг молекуласида карбоксил группа бошқа кислоталардаги каби радикал билан эмас, балки водород атоми билан боғланган. Шу сабабли чумоли кислотанинг ўзига хос хусусиятлари ҳам бор.

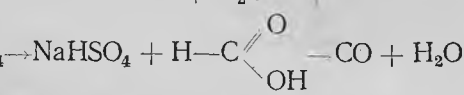
1. Чумоли кислотанинг карбоксил группаси бевосита водород билан боғланганлиги туфайли уни бир вақтнинг ўзида ҳам кислота, ҳам альдегид деб қараш мумкин. Чумоли кислота осонлик билан оксидланади ва карбонат кислотага айланади, бу кислота беқарор бўлганлигидан парчаланиб, карбонат ангидрид ва сув ҳосил қилади:



Чумоли кислотанинг бу хоссаси, унинг бошқа кислоталардан фарқини кўрсатади. Бу кислота яхши қайтарувчидир. Масалан, чумоли кислота симоб хлоридни (Hg^{+2}) симоб металигача (Hg°) қайтаради:

$$HCOOH + HgCl_2 \rightarrow Hg + CO_2 + 2HCl$$

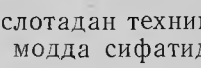
2. Чумоли кислота ва унинг тузлари концентрланган сульфат кислота иштирокида қиздирилганда парчаланади ва углерод (II)-оксид ҳамда сув ажралиб чиқади:



3. Натрий формиат 400°С гача тез қиздирилганда водород ажралиб чиқади ва натрий оксалат ҳосил бўлади:

$$2HCOONa \rightarrow H_2 + (COONa)_2$$

Чумоли кислотадан техникада кенг кўламда фойдаланилади. У кучли қайтарувчи модда сифатида, тўқимачилик саноатида газламаларни бўяшда, кўнчилик саноатида, медицинада ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Кейинги йилларда чумоли кислотанинг ҳосиласи — диметилформамид  саноатнинг турли соҳаларида, айниқса синтетик толалар олишда энг яхши эритувчи сифатида ишлатилмоқда. Диметил формамид — рангсиз, қўланса ҳидли суюқлик; қайнаш температураси 153°.

Сирка кислота CH_3COOH жуда қадим замондан «сирка» номи билан маълум бўлиб, 1700 йилда концентрланган эритмаси олинган. 1814 йилда Берцелиус сирка кислотанинг таркибини аниқлади.

Сирка кислота ўсимликларнинг яшил баргида, тузлар ва мураккаб эфирлар ҳолида ҳам учрайди.

Сирка кислотани бир асосли карбон кислоталар олинадиган умумий усулларнинг бири билан синтез қилиш мумкин. Саноатда сирка кислота турли усуллар билан олинади. Улардан энг муҳимлари қуйидагилардир:

1. Ёғочни қуруқ ҳайдаш. Ёғоч қуруқ ҳайдалганда метил спирт билан бирга 5—10% миқдорда сирка кислота ҳам ҳосил бўлади. Аралашмадан сирка кислотани ажратиб олиш учун унинг сувли қаватига сўндирилган оҳак $Ca(OH)_2$ қўшилади, бунда сирка кислотанинг кальцийли тузи ҳосил бўлади. Бу туз сульфат кислота иштирокида қиздирилганда соф сирка кислота ажралади.

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$
$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

2. Спиртли суюқликларни бижғитиш. Бу биохимиявий усул бўлиб, унинг моҳияти спиртнинг ҳаво кислороди таъсирида «сирка замбуруғлари» (Micoderma aceti) иштирокида оксидланишидир:

$$CH_3—CH_2—OH + O_2 \rightarrow CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—OH + H_2O$$

Шу сабабли узум виноси ҳавода очиқ қолдирилса оксидланиши натижасида «сирка»га айланиб қолади.

3. Ацетилендан Кучеров реакцияси ёрдамида сирка кислота олиш. Бунинг учун аввал сирка альдегид олинади, сўнгра оксидланади:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O} CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H$$

$$2CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + O_2 \rightarrow 2CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—OH$$

Сирка альдегид, ҳаво кислороди таъсирида катализатор (марганец тузи) иштирокида оксидланади.

Сирка альдегиднинг оксидланиб сирка кислотага айланиши юқорида кўрсатилганига қараганда мураккаброқ схема бўйича содир бўлади.

Сирка альдегид аввало бир молекула кислородни бириктириб ацетил гидропероксид ҳосил қилади:

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + O_2 \rightarrow CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—O—O—H$$

Бу ацетил гидропероксидга яна бир молекула сирка альдегид бирикади, натижада икки молекула сирка кислота ҳосил бўлади.

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—O—OH + CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H \rightarrow 2CH_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—OH$$

Ацетил гидропероксид беқарор бирикма; у осонлик билан сирка кислота ҳамда кислородга парчаланади. Кўп миқдордаги ацетил гидропероксид парчаланганда портлаш содир бўлади. Шу сабабли сирка кислота олишда кўп миқдор ацетил гидропероксид ҳосил қилмасликка ҳаракат қилинади. Портлаш ҳодисасининг олдини олиш мақсадида реакция содир бўлаётган реакторга инерт газ— азот юбориб турилади.

4. Тўйинган углеводородларни оксидлаш. Бу усул билан сирка кислота олиш учун тўйинган углеводород, масалан бутан суюқ фазада

ҳаво кислороди таъсирида 165—170°С температура ва 50 *атм* босимда оксидланади:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{2O_2} 2CH_3—C(=O)—OH$$

Кейинги пайтларда сирка кислота синтетик усулда олинаётганлигидан дастлабки иккита усулнинг аҳамияти йўқолиб бормоқда. Иккинчи усул (биохимиявий усул) билан фақатгина озиқ-овқат учун ишлатиладиган сирка кислота олинади. Бунда кислотанинг 70—80 процентли эритмаси олинади ва у, сирка *эссенцияси* деб юритилади.

Ҳозирги вақтда саноатда сирка кислота, асосан, учинчи ва тўртинчи усуллар билан олинади.

Соф сирка кислота одатдаги температурада (18—21°С) ўткир ҳидли рангсиз суюқлик; қайнаш температураси 118,5°, сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади: +16,6°С да музга ўхшаш кристаллга айланади. Шу сабабли сувсиз сирка кислота муз сирка кислота дейилади.

Муз сирка кислота, натрий ацетатни сульфат кислота иштирокида ҳайдаш ёки сирка кислота билан сув аралашмаси (азеотроп аралашма) ни толуол иштирокида ҳайдаш йўли билан олинади.

Муз сирка кислота кўпгина органик бирикмалар учун энг яхши эритувчи бўлиб хизмат қилади. Муз сирка кислота баданга тегса куйдиради. Сирка кислотанинг сувдаги 3—5 процентли эритмаси сирка дейилади ва кундалик турмушимизда овқатга қўшиш учун ишлатилади.

Сирка кислота темир (III)-хлорид эритмаси ёрдамида аниқланади. Бунинг учун текшириладиган эритмага ишқор эритмаси қўшиб нейтралланади, сўнгра унга темир (III) - хлорид эритмасини томизилса, эритма қизил рангга бўялади:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$2CH_3COONa + FeCl_3 \rightarrow 3NaCl + (CH_3COO)_3Fe$$

Сирка кислота саноатда кенг кўламда ишлатилади. Ундан тўқимачилик саноатида, кўн саноатида, химия саноатида (мураккаб эфирлар олишда, сирка ангидрид синтез қилишда, ацетат тола олишда, сирка кислота тузларини ҳосил қилишда), озиқ-овқат маҳсулотларини консервлашда (маринадлар тайёрлашда) ва бошқа жойларда фойдаланилади. Сирка кислота тузлари саноатнинг турли соҳаларида кенг қўлланилади. Уларнинг кўпчилиги сувда эрийди; қиздирилганда гидролизланади. Гидролиз процесси бир неча босқичлардан иборат. Масалан, сирка кислотанинг уч валентли металлар (Al, Fe, Cr) билан ҳосил қилган тузлари қуйидагича гидролизланади:

$$(CH_3COO)_3Me \xrightarrow{HOH} CH_3COOH + (CH_3COO)_2Me(OH) \rightarrow$$

$$\xrightarrow{HOH} CH_3COOH + (CH_3COO)Me(OH)_2 \xrightarrow{HOH} CH_3COOH + Me(OH)_3$$

Сирка кислота тузлари *ацетатлар* деб аталади. Темир, алюминий ва хром ацетатлар тўқимачилик саноатида оҳорловчи сифатида, қўрғошин ацетат $CH_3COO\,Pb(OH)$ медицинада дори сифатида, мис (II)-ацетат $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ бўёқ сифатида («ярьмедянка») ишлатилади. Мис ацетат заҳарли, шу сабабли ундан қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда фойдаланилади.

Пропион кислота CH_3CH_2COOH турли усуллар билан олинади. Улардан энг қулайлари қуйидагилардир.

1. Пропил спиртни оксидлаш. Пропил спирт хромат кислота иштирокида оксидланганда, аввало пропион альдегид, сўнгра пропион кислота ҳосил бўлади.

$$CH_3—CH_2—CH_2OH + O \rightarrow CH_3—CH_2—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + H_2O$$

$$CH_3—CH_2—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + O \rightarrow CH_3—CH_2—COOH$$

2. Нитриллаш усули. Этил иодидга калий цианид таъсир эттирилганда этил цианид ҳосил бўлади; у гидролизга учратилганда пропион кислота олинади:

$$CH_3CH_2I + KCN \rightarrow CH_3CH_2CN + KI$$
$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \rightarrow CH_3—CH_2COOH + NH_3$$

Пропион кислота турли бижғиш процессларида ҳам ҳосил бўлади; ёғоч спирти таркибида ҳам ушбу кислотани учратиш мумкин.

Пропион кислота ўткир ҳидли, сувда яхши эрийди. Кальций билан туз ҳосил қилади.

Мой кислота икки хил изомер, яъни нормал ҳамда изомой кислота ҳолида учрайди.

$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ — нормал мой кислота (бутан кислота)

$(CH_3)_2CHCOOH$ — изомой кислота (метилпропан кислота)

Пропил иодид нитрилланганда нормал кислота, изопропил иодид нитрилланганда эса изомой кислота ҳосил бўлади.

$$CH_3—CH_2I \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow{HOH} CH_3CH_2CH_2COOH$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHI \xrightarrow{KCN} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCN \xrightarrow{HOH} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCOOH$$

Иккала кислота ҳам кальций билан туз ҳосил қилади. Аммо, нормал мой кислотанинг кальцийли тузи изомой кислотанинг тузига қараганда осон эрийди.

Иккала кислота ҳам мураккаб ҳолида ўсимлик мойи ҳамда ҳайвон ёғи таркибида учрайди. Крахмал, шакар, глицерин ва бошқалар бижғитилганда ҳам мой кислота ҳосил бўлади.

Саноатда мой кислота нормал мой альдегидни ёки нормал бутанолни оксидлаб олинади. Мой кислота пластмасса ишлаб чиқаришда, атир-упа саноатида ишлатилади. Изомой кислота изобутанолни оксидлаш натижасида ҳосил бўлади. Ацетондан ҳам изомой кислота олиш мумкин:

$$(CH_3)_2CO \rightarrow (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHI \rightarrow (CH_3)_2CHCN \rightarrow (CH_3)_2CHCOOH$$

Валериан кислоталар. Валериан кислотанинг тўртта изомери бор:

$CH_3(CH_2)_3COOH$ — нормал валериан кислота

$(CH_3)_2CHCH_2COOH$ — изовалериан кислота

$CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ — метил этил сирка кислота

$(CH_3)_3C—COOH$ — триметил сирка кислота

Нормал валериан кислота табиатда баъзи бирикмалар таркибида, масалан, ёғоч сиркасида, кўмир қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган аралашма таркибида ва бошқа жойларда учрайди ҳамда стеарин кислота оксидланганда ҳосил бўлади. Нормал валериан кислота нормал бирламчи амил спиртни оксидлаш ёки левулин кислотани натрий амальгама иштирокида қайтариш йўли билан олинади.

$$CH_3COCH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$$

И з о в а л е р и а н к и с л о т а соф ҳолда, ҳамда мураккаб эфирлар ҳолида валериан ўсимлиги илдизида учрайди. Шу сабабли изовалериан кислота валериан илдизидан сув буғи ёрдамида ҳайдаш орқали ажратиб олинади.

Изовалериан кислота фармацевтикада валериан настойкаси тайёрлашда ишлатилади. Валериан настойкаси таркибида изовалериан кислота билан бирга метилэтилсирка кислота ҳам бўлади. Изовалериан кислота ҳозирги вақтда, асосан, тинчлантирувчи дорилар (валидол, бромурол ва бошқалар) тайёрлашда ишлатилмоқда.

Изовалериан ва метилэтилсирка кислоталар синтез қилиш йўли билан ҳам олинади. Масалан, изовалериан кислота бижғитиш йўли билан олинган оптик ноактив амил спиртдан, метил этилсирка кислота эса оптик актив амил спиртдан синтез қилиниши мумкин. Валериан кислотанинг тўртинчи изомери — триметилсирка кислота пинаколин оксидланганда ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_3CCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_3C—COOH$$

Юқори алифатик кислоталарнинг кўпчилиги табиий бирикмалар бўлиб, масалан, ёғлар, шунингдек, мумлар таркибида мураккаб эфир ҳолида учрайди.

Тўйинган юқори алифатик кислоталардан *пальмитин кислота* $CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$ ёки $C_{15}H_{31}COOH$ ва *стеарин кислота* $CH_3—(CH_2)_{15}—COOH$ ёки $C_{17}H_{35}COOH$ энг кўп тарқалган бўлиб, уларнинг глицеринли эфири (глицеридлари) олеин кислотанинг глицеринли эфири билан биргаликда кўпгина мой ва ёғлар таркибида бўлади.

Пальмитин ва стеарин кислоталарнинг олеин кислота билан аралашмаси ёғлардан гидролиз қилиб олинади. Пальмитин ҳамда стеарин кислоталар қаттиқ, таъми ва ҳиди йўқ, сувда деярли эримайди.

Олеин кислота суюқ модда. Шу сабабли, учала кислота аралашмасини прессда эзиш йўли билан олеин кислота ажратиб олинади. Олеин кислотадан тозаланган пальметин ва стеарин кислоталар аралашмаси *стеарин* деб аталади. Стеарин шам тайёрлашда ҳамда бошқа техника мақсадлари учун ишлатилади. Пальмитин кислота, денгиз ҳайвони — кашолатлар бошидан олинадиган ёғсимон модда — *спермацет* таркибида мураккаб эфир ҳолида ҳамда асалари муми таркибида учрайди.

Стеарин кислота олеин кислотани гидрогенлаш усули билан олиниши мумкин. Пальмитин ва стеарин кислоталарнинг иккаласи ҳам нормал (тармоқланмаган) занжирли бирикмадир. Уларнинг нормал занжирли тузилиши қуйидагича исботланади: сирка ва стеарин кислоталарнинг барий тузлари қуруқ ҳайдалганда кетон ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган кетон оксидланиши натижасида маргарин кислота ва сирка кислота олинади. Уларнинг тузи эса ўз навбатида бошқа кетон, сўнгра пальмитин кислотага айланади ва ҳоказо.

$$(C_{17}H_{35}COO)_2Ba + (CH_3COO)_2Ba \rightarrow 2C_{17}H_{35}COCH_3 + 2BaCO_3$$

$$C_{17}H_{35}COCH_3 \xrightarrow{\text{оксидлаш}} C_{16}H_{33}COOH + CH_3COOH$$

$$(C_{16}H_{33}COO)_2Ba + (CH_3COO)_2Ba \rightarrow 2C_{16}H_{33}COCH_3 + 2BaCO_3$$

$$C_{16}H_{33}COCH_3 \xrightarrow{\text{оксидлаш}} C_{15}H_{31}COOH + CH_3COOH$$

Шу йўсинда реакция нормал тузилган каприл кислота $C_9H_{19}COOH$ ҳосил бўлиши билан тугайди.

Олеин кислота* қайтарилганда стеарин кислота ҳосил бўлиши ёки оксидланганда *пеларгон* ва *азелаин* кислоталар ҳосил қилиши бу кислоталарнинг нормал тузилганлигидан далолат беради:

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{\text{қайтарилганда}} \underset{\text{стеарин кислота}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH}$$

$$\underset{\text{олеин кислота}}{CH_3(CH_2)_7COOH} \xrightarrow{\text{оксидланганда}} \underset{\text{пеларгон кислота}}{CH_3(CH_2)_7COOH} + \underset{\text{азелаин кислота}}{HOOC(CH_2)_7COOH}$$

Ўсимликлар ва ҳайвонлар оранизмида юқори алифатик кислоталарнинг яна бошқа вакиллари ҳам топилган; улар орасида тармоқланган занжирли бирикмалар ҳам учрайди.

Ҳозирги вақтда юқори алифатик кислоталарнинг кўпчилиги тўйинган углеводородларни ҳаво кислороди таъсирида оксидлаш йўли билан олинади.

Совунлар

Юқори алифатик кислоталарнинг тузлари *совунлар* дейилади. Натрийли ва калийли совунлар сувда яхши эрийди ва яхши кўпиради. Бу кислоталарнинг магний, кальций, барий ва бошқа металлар билан ҳосил қилган тузлари сувда ёмон эрийди; шу сабабли кундалик турмушимизда ишлатиладиган совунлар «қаттиқ сувда» (таркибида кальций ва магний бирикмалари бор сувда) кўпирмайди, чунки бунда алифатик кислоталарнинг калцийли ва магнийли тузлари ҳосил бўлади.

Совунлар қаттиқ ҳамда суюқ ҳолда бўлади. Юқори кислоталарнинг ($C_{16} — C_{18}$ кислоталар) натрийли тузлари қаттиқ, калийли тузлари эса суюқ бўлади. Суюқ совун, кўпинча, медицинада ишлатилади; унинг ранги кўк бўлганлигидан, кўпинча, кўк совун дейилади. Қаттиқ совун, асосан, уч хил юқори алифатик кислоталарнинг (пальмитин, стеарин ва олеин) натрийли тузлари аралашмасидир.

$C_{15}H_{31}COONa$	$C_{17}H_{35}COONa$	$C_{17}H_{33}COONa$
натрий пальмитат	натрий стеарат:	натрий олеат

Совунлар ёғлардан олинади. Бунинг учун ёғлар ўювчи ишқорлар таъсирида гидролизланади, сўнгра ош тузи қўшилса совун ажралиб чиқади:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{32}COO—CH_2 \\ C_{17}H_{33}COO—CH \\ C_{17}H_{35}COO—CH_2 \end{array} + 3NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} C_{15}H_{31}COONa \\ C_{17}H_{33}COONa \\ C_{17}H_{35}COONa \end{array}$$

* Тўйинмаган кислоталар бобида олеин кислота батафсилроқ кўриб ўтилади.

Кейинги йилларда совун олиш учун ёғлар юқори температура ва босим остида махсус катализаторлар иштирокида сув билан гидролизланади. Гидролиз натижасида ҳосил бўлган соф кислоталар сода таъсирида совунга айлантирилади:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}COO{-}CH_2 \\ C_{17}H_{33}COO{-}CH \\ C_{17}H_{35}COO{-}CH_2 \end{array} + 3HOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ CH{-}OH \\ CH_2{-}OH \end{array} + \begin{array}{l} C_{15}H_{31}COOH \\ C_{17}H_{33}COOH \\ C_{17}H_{35}COOH \end{array}$$

$$C_{15}H_{31}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + C_{15}H_{31}COONa$$

Совунларнинг ювувчи таъсири мураккаб физик-химиявий процесс бўлиб, ҳозирги вақтга қадар тўлиқ ўрганилмаган. Аммо шундай бўлса ҳам, ювувчи таъсири қуйидагича тушунтирилади. Совунлар кучли ишқор ва кучсиз кислоталардан ҳосил бўлганлиги сабабли, улар гидролизланганда эритма ишқорий реакцияга эга бўлади:

$$R{-}COONa + HOH \rightleftarrows R{-}COOH + Na^+ + OH^-$$

Совунлар сирт актив моддалардир. Улар сувга қўшилганда сувнинг сирт таранглигини камайтиради. Бунинг сабаби совун молекуласининг икки қисмдан: углеводород радикали билан карбоксил группадан иборатлигидир. Углеводород радикали сувдан қочади (гидрофоб характерли), карбоксил группа эса сувни тортади (гидрофиль характерли).

Маълумки, кир кийим-кечак ва бошқа материалларда ҳар хил ёғлар бўлади. Бундай материаллар сув билан ювилганда тоза бўлмайди, чунки кир таркибидаги ёғлар сувда ҳўлланмайди. Совун билан ювилганда совуннинг сувни тортадиган қисми (яъни карбоксил группа) кир таркибидаги ёғларни ҳўллайди. Натижада материалдаги кир совун эритмаси билан эмульсия ҳосил қилади ва сув билан осон ювилади. Совун гидролизланганда ҳосил бўлган ишқорлар кирдаги ёғларни эмульсияга айлантиради, дейиш ҳам мумкин. Бундай тахминлар совуннинг ювиш таъсирини тўла-тўкис тушунтириб бера олмаса ҳам ана шундай тахминий назарияларга асосланиб ҳозирги вақтда кўпгина синтетик ювиш воситалари синтез қилинмоқда. Бундан мақсад, совундаги баъзи камчиликларни йўқотиш бўлса, иккинчидан совун олишда ишлатиладиган озиқ-овқат учун муҳим ёғларни тежашдир. Совунларнинг камчиликларидан асосийлари, уларнинг «қаттиқ сувда» яхши эримаслиги, кислотали эритмаларда (техник мақсадларда ишлатилганда) парчаланишидир. Синтетик ювувчи моддалар тузли ва кислотали эритмаларда яхши эрийди.

Синтетик ювиш воситаларининг молекулалари икки қисмдан, яъни гидрофоб ва гидрофиль қисмлардан иборат бўлади.

Синтетик ювувчи моддалар молекуласидаги углеводород радикалида (гидрофоб қисми) 8—20 углерод атоми бўлади. Бундан ташқари, гидрофоб қисмига бошқа элементларнинг атомлари, ароматик ҳамда тўйинган ҳалқалар ҳам кириши мумкин. Карбоксил қисмига (гидрофиль қисм) қуйидаги группалар кириши мумкин:

$$-COONa;\ -SO_3Na;\quad -NH_2\cdot HCl;\quad -N\begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix}$$ ва бошқалар.

Синтетик ювиш воситаларини, асосан, икки синфга бўлиш мумкин:

1. Сувдаги эритмада диссоциланиб мой ҳосил қилувчи бирикмалар.

2. Сувдаги эритмада диссоциланмайдиган бирикмалар.

Диссоциланадиган синтетик ювувчи моддалар анионли ҳамда катионли бирикмаларга бўлинади.

Анионли синтетик ювувчи моддалар диссоциланганда молекуланинг углеводород радикали анион ҳосил қилади. Масалан,

$$C_nH_{2n}CH_2O—SO_2—ONa \rightleftarrows C_{11}H_{23}CH_2O—SO_2—O^- + Na^+$$

Катионли синтетик ювувчи моддалар диссоциланганда молекуланинг углеводород радикали катион ҳосил қилади. Масалан:

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_5—\overset{+}{N}—C_{17}H_{35} \\ \quad\diagup\quad\diagdown \\ \quad H\quad H \end{array}\right]\overline{Cl} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5—\overset{+}{N}—C_{17}H_{35} \\ \quad\diagup\quad\diagdown \\ \quad H\quad H \end{array} + \overline{Cl}$$

Катионли синтетик ювувчи моддалар яхши натижа бермади, шу сабабли, улар бактерияларни ўлдирувчи препарат сифатидагина ишлатилади. Анионли ювувчи моддаларнинг ювиш хусусияти яхши бўлиб чиқди. Улар орасида кўп ишлатиладигани ва аҳамиятлиси *алкилкарбонатлар, алкилсульфатлар, алкилсульфонатлар* ва *алкиларилсульфонатлардир.*

Алкилкарбонатлар бир асосли юқори карбон кислотанинг (C_{10}дан юқори) натрийли тузи бўлиб, улар оддий совундан фарқланмайди. Алкилсульфатлар юқори алифатик спиртлар билан сульфат кислотадан хосил бўлган эфирларнинг натрийли тузидир:

$$C_nH_{2n+1}—CH_2O—SO_2—ONa$$

Алкилсульфатлар бирламчи ва иккиламчи бўлиши мумкин. Бирламчи алкилсульфатлар нормал тузилишли юқори спиртларга сульфат ёки хлорсульфат кислота таъсир эттириб олинади. Масалан:

$$C_{13}H_{27}CH_2—OH + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{сульфоэфир}}{C_{13}H_{27}CH_2—OSO_2OH} + H_2O$$

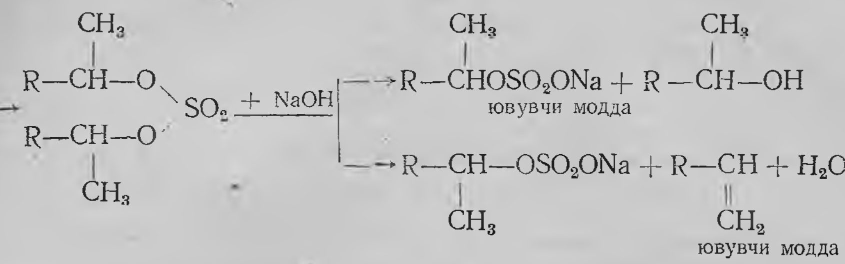
$$C_{13}H_{27}CH_2—OSO_2OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{синтетик ювувчи модда}}{C_{13}H_{27}CH_2—OSO_2ONa} + H_2O$$

Иккиламчи алкилсульфатлар олиш учун тўйинмаган углеводородларга сульфат кислота таъсир эттирилади, сўнгра эритма ишқор билан нейтралланади. Иккиламчи алкилсульфатлар умумий формуласи қуйидагича,

$$\begin{array}{l} R \\ \quad\diagdown \\ \quad CH—OSO_2ONa \\ \quad\diagup \\ R \end{array}$$

Реакция натижасида моно ҳамда диалкилсульфатлар ҳосил бўлади; улар нейтралланганда туз ҳамда бошқа моддалар ажралиб чиқади:

$$RCH=CH_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} R—\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}—O—SO_2OH \xrightarrow{+RCH=CH_2}$$



Алкилсульфатлар мумга ўхшаш ёки қаттиқ модда; ювиш хоссалари яхши. Сувда деярли гидролизланмайди. Бирламчи алкилсульфатларнинг ювиш хоссалари иккиламчиларга қараганда яхшироқ.

Бирламчи алкилсульфатлар таркибида, асосан C_{12}—C_{14}, иккиламчисида эса C_8 — C_{18} бўлади.

СССРда кенг кўламда ишлатиладиган алкилсульфатлардан «Новость» порошогини ҳамма билади.

А л к и л с у л ь ф о н а т л а р ҳам туз бўлиб, умумий формуласи $R—SO_3Na$ (R-тўйинган углеводород радикали C_{12}—C_{20} атрофида бўлади) алкилсульфатлардан молекуласидаги олтингугурт атомининг углерод билан бевосита бирикканлиги жиҳатдан фарқланади.

Алкилсульфонатлар арзон моддалар бўлиб, улар қаттиқ сувда ҳам ювиш хоссаларини йўқотмайди. Улар тўйинган углеводородларга сульфат ангидрид билан хлорни биргаликда таъсир эттириб олинади:

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl + HCl$$
$$C_nH_{2n+1}SO_2Cl + 2NaOH \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_3Na + NaCl + H_2O$$

Ювувчи модда сифатида ишлатиладиган алкилсульфонат таркибида 70 процент сульфонат ва 30 процент сув бўлади.

А л к и л а р и л с у л ь ф о н а т л а р алкилланган ароматик сульфокислота тузларидир.

Диссоциланмайдиган синтетик ювувчи бирикмаларнинг умумий формуласи қуйидагича бўлади:

$$R—X—(CH_2—CH_2—O—)_n—H$$

Формулада R—углеводород радикали, X—олтингугурт, кислород ёки атомлар группалари, масалан: —NH—CO—;—NH—;—CH_2—; ва ҳоказо.

Улар орасида энг кўп ишлатиладиган *эпокси* бирикмалар билан гидроксил группали бирикмалар таъсиридан олинади.

$$R—OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} \rightarrow R—O—CH_2—CH_2—OH$$

Молекуланинг катталиги ўзгарса, модданинг ювиш таъсири ҳам ўзгаради. Ювиладиган материалнинг турига қараб турли молекуляр оғирликка эга бўлган ювувчи бирикмалар ишлатилади.

Диссоциланмайдиган синтетик ювувчи моддаларнинг хоссалари эритманинг кислотали бўлишига ҳамда сувнинг қаттиқлигига боғлиқ эмас. Масалан, этилен оксиднинг 6—8 молекуласи бир молекула олеин спирт билан бириккан бўлса, у ҳолда ҳосил бўлган модда жунни яхши ювадиган бўлади; 10—15 молекуласи билан бирикканда эса сунъий тола ва пахтани ювадиган бўлади: 20—30 молекуласи билан бирикканда ҳосил бўлган маҳсулот эмульгатор сифатида ишлатилади. Синтетик ювувчи бирикмаларнинг камчиликлари ҳам бор. Кейинги йилларда уларнинг сифати тобора яхшиланиб бормоқда.

Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг баъзи ҳосилалари

Карбон кислота молекуласидан гидроксил группа тушириб қолдирилса қолган қолдиқ ($R—C\overset{O}{\diagup}$) *кислота радикали ёки,* бошқача айтганда *ацил деб* юритилади.

Ацил кислота қолдиғининг умумий номи бўлганлиги туфайли, айрим карбон кислоталарнинг қолдиғи қуйидагича номланади:

$H—C\overset{O}{\diagup}$ формил (чумоли кислота қолдиғи)

$CH_3—C\overset{O}{\diagup}$ ацетил (сирка кислота қолдиғи)

$CH_3—CH_2—C\overset{O}{\diagup}$ пропионил (пропион кислота қолдиғи) ва ҳоказо.

Карбон кислота қолдиғини женева номенклатурасига мувофиқ аташ учун радикал таркибидаги углеродларнинг сони тўғри келадиган углеводород номига «оил» қўшимча қўшилади. Масалан, HCO—метаноил, CH_3CO— этаноил, CH_3CH_2CO— пропаноил, $(CH_3)_2CHCO$— метилпропаноил ва ҳоказо.

Кислота галогенангидридлари

Кислота карбоксилидаги гидроксил группа галогенга алмашинишидан олинган ҳосилалар кислота галогенангидридлари дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

$R—C\overset{O}{\diagup}$ gHal

Галогенангидридлар карбон кислотага фосфор хлоридлари ёки тионил хлорид таъсир эттириб олинади (182-бет).

Номенклатураси. Кислота галогенангидридини аташда кислота қолдиғи номига тегишлича *хлорид, бромид, иодид* сўзлари қўшиб айтилади. Қуйида кислота галогенангидридларининг номланиши берилган:

$CH_3—C(=O)—Cl$ ацетил хлорид $\quad CH_3—CH_2—C(=O)—I$ пропионил иодид $\quad C_{15}H_{31}C(=O)—Br$ пальмитил бромид

Хоссалари. Кислота галогенангидридлари орасида хлорангидридлар аҳамиятлироқ бўлиб, уларнинг қуйи вакиллари ўткир ҳидли, учувчан суюқлик; юқори вакиллари эса, кўпинча, қаттиқ ҳолатда бўлади.

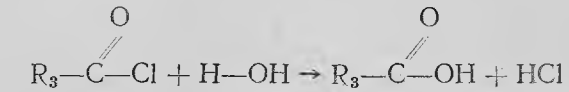
Галогенводородлардаги галоген атоми жуда ҳам актив бўлиб, бошқа атом ва атомлар группасига алмашина олади. Шу сабабли галогенангидридлар турли хил синтезларда — модда молекуласига кислота қол-

диғи (ацил) киритишда ишлатилади. Бундай реакция *ациллаш реакцияси* дейилади.

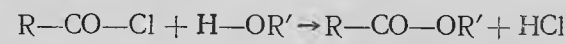
Галогенангидридларнинг химиявий реакцияга киришиш хусусияти турлича бўлиб, уларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан реакцияга киришиш хусусияти сусая боради. Демак, қуйи молекуляр хлорангидридлар юқори молекуляр хлорангидридларга нисбатан реакцияга яхши киришади.

Қуйида кислота галогенангидридларининг баъзи реакцияларига мисоллар келтирамиз.

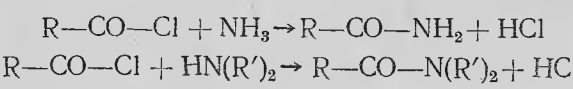
1. Қуйи хлорангидридлар сув билан шиддатли реакцияга киришади (гидролизланади) ва карбон кислота ҳамда хлорид кислота ҳосил қилади.

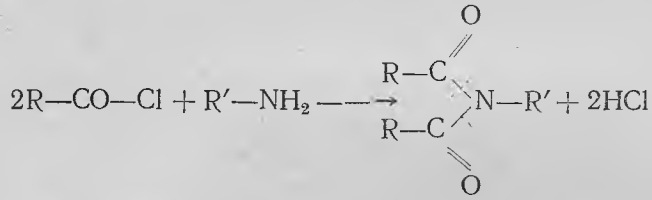


2. Хлорангидридлар спиртлар билан реакцияга киришиб, мураккаб эфир ҳосил қилади.

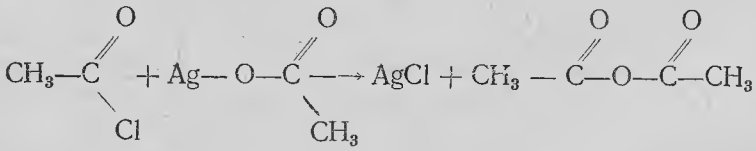


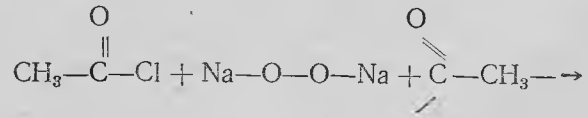
3. Хлорангидридларга аммиак ва аминлар (бирламчи ёки иккиламчи) таъсир этитирилганда кислота амидлари олинади:

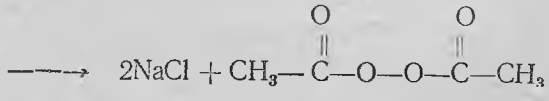




4. Хлорангидридларга, масалан ацетил хлоридга кумуш ацетат таъсир эттирилганда сирка ангидрид, натрий пероксид таъсир эттирилганда эса ацетил пероксид ҳосил бўлади:



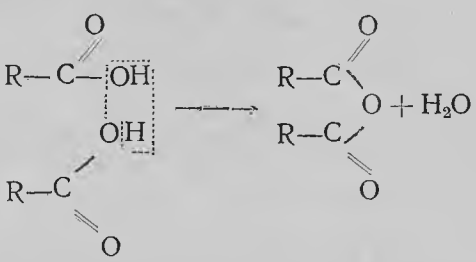




Демак, галогенангидридлар ёрдамида карбон кислоталарнинг турли хил ҳосилаларини синтез қилиш мумкин.

Кислота ангидридлари

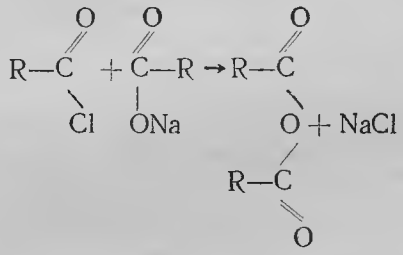
Икки молекула кислотадан бир молекула сув чиқиб кетиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар кислота ангидридлари дейилади:



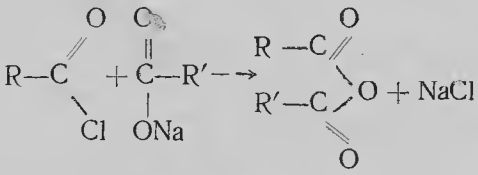
Кислота ангидридлари турли усуллар билан олинади.

1. Карбон кислоталар сув ютувчи турли хил бирикмалар билан қиздирилганда кислота ангидриди ҳосил бўлади.

2. Кислота галогенангидридига сувсиз шароитда шу кислота тузини таъсир эттириш:



3. Турли хил кислоталарнинг галогенангидриди билан тузи ўзаро бирикканда аралаш кислота ангидриди ҳосил бўлади:



4. Карбон кислота тузига анорганик хлорангидридлар ва ангидридлар (SO_2Cl_2; $SOCl_2$; $COCl_2$; N_2O_4 ва ҳоказо) таъсир эттирилганда ҳам кислота ангидридлари ҳосил бўлади. Масалан:

$$4CH_3COOK + SO_2Cl_2 \rightarrow 2(CH_3CO)_2O + K_2SO_4 + 2KCl$$
$$4CH_3COOK + COCl_2 \rightarrow 2(CH_3CO)_2O + K_2CO_3 + 2KCl$$

Номенклатураси. Кислота ангидриди қайси кислотадан олинган бўлса, ўша кислота номи билан аталади. Масалан $(CH_3CO)_2O$— сирка ангидрид; $(CH_3—CH_2—CO)_2O$— пропион ангидрид ва ҳоказо.

Хоссалари. Қуйи кислота ангидридлари ўткир ҳидли суюқлик. Сувда жуда ёмон, деярли эримайди. Тегишли кислотага қараганда юқори температурада қайнайди. Масалан, сирка кислота 118,5°C да қайнаса, сирка ангидрид 140°C да қайнайди.

Кислота ангидридлари ҳам кислота галогенангидридларига ўхшаш ацетиллаш хусусиятига эга, аммо, ангидридлар галогенангидридларга нисбатан секинроқ реакцияга киришади.

1. Кислота ангидридлари сув билан бирга салгина қиздирилса кислота ҳосил қилади. Масалан:

$$(CH_3CO)_2O + HOH \rightarrow 2CH_3COOH$$

2. Ангидридлар спиртлар таъсирида кислота ва мураккаб эфир аралашмасини беради:

$$(CH_3CO)_2O + HOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

3. Ангидридларга аммиак таъсир эттирилганда кислота билан кислота амидининг аралашмалари ҳосил бўлади:

$$(CH_3CO)_2O + NH_3 \rightarrow CH_3COOH + CH_3CO-NH_2$$

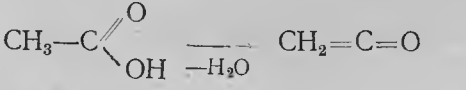
4. Ангидридлар сувсиз водород хлорид билан қўшиб қиздирилганда кислота хлорангидриди ва кислота ҳосил бўлади.

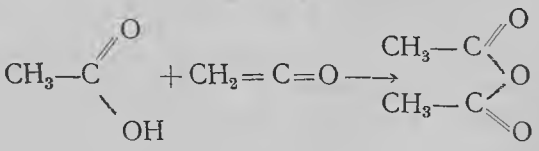
$$(CH_3CO_2)O + HCl \rightarrow CH_3CO-Cl + CH_3COOH$$

Кислота ангидридларининг орасида кўп ишлатиладигани сирка ангидриддир.

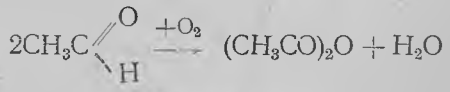
Сирка ангидрид химия саноатида бошқа бирикмаларга (гидроксил группали органик бирикмаларга) ацетил группа киритиш учун муҳим модда бўлиб хизмат қилади. Масалан, сунъий ипакнинг баъзи турларини олишда, жумладан, ацетат тола олишда сирка ангидрид асосий компонент бўлиб ҳисобланади.

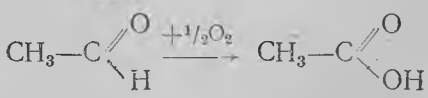
Саноатда сирка ангидрид сирка кислотани дегидратлаш натижасида олинади. Бунинг учун сирка кислота 700°С да катализатор (трифенилфосфат) иштирокида дегидратланади. Натижада кетен ҳосил бўлиб, унга яна сирка кислота таъсир эттирилганда сирка ангидриди ҳосил бўлади:





Ҳозирги вақтда сирка альдегидни сирка кислота ва сирка ангидрид билан бирга оксидлаб олиш усули анчагина тежамли усул ҳисобланади;



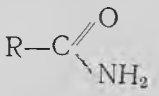


Ҳосил бўлган аралашмадан ангидрид ва кислота ректификацион колонкада ажратиб олинади. Сирка ангидрид рангсиз суюқлик; қайнаш

температураси 140°С, кучли бўғувчи ҳидга эга. Сувда деярли эримайди. Сирка ангидриднинг химиявий хоссалари юқорида баён этилган.

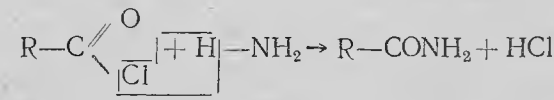
Кислота амидлари

Карбон кислота карбоксилидаги гидроксил группанинг амин группага алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар *кислота амидлари* дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

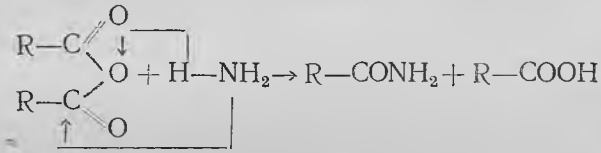


Кислота амидлари карбон кислоталарнинг ҳосилаларидан олинади.

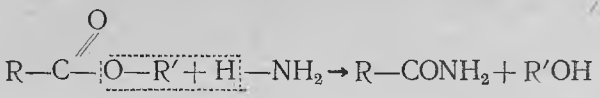
1. Кислота хлорангидридларига аммиак таъсир эттириш усули:



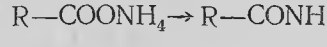
2. Кислота ангидридларига аммиак таъсир эттириш:



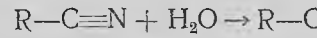
3. Мураккаб эфирларга аммиак таъсир эттириш:



4. Карбон кислотанинг аммонийли тузларини қиздириш:

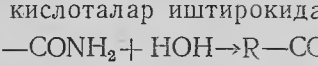


5. Карбон кислота нитрилларига сув бириктириш, яъни уларни гидролизлаш:

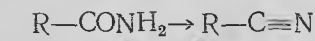


Физикавий хоссалари. Чумоли кислота амиди (формамид) — суюқлик. Қолган кислота амидларининг ҳаммаси қаттиқ моддадир. Қуйи карбон кислоталарнинг амидлари сувда эрийди. Тоза амидларнинг ҳиди бўлмайди.

Химиявий хоссалари. 1. Кислота амидлари нейтрал бирикма бўлиб, ишқорлар ёки кислоталар иштирокида гидролизланади:



2. Кислота амидларига сувни шиддатли ютувчи бирикмалар (масалан, P_2O_5) таъсир эттирилганда бир молекула сув ажралиб чиқиб кислота нитрили ҳосил бўлади:



3. Кислота амидларидаги $-NH_2$ группанинг водород атоми аммиак ва аминлардаги водородга нисбатан металларга осон ўрин алмашинади,

натижада туз ҳосил бўлади. Масалан, ацетамид билан қўрғошин оксид орасидаги реакция қуйидагича содир бўлади:

$$2CH_3—CONH_2 + HgO \rightarrow H_2O + (CH_3—CONH)_2Hg$$

4. Амидларга фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилганда осонлик билан парчаланиб, хлорамид сўнгра хлоримид ва нитрилларни ҳосил қилади:

$$R—CO—NH_2 + PCl_5 \rightarrow R—CCl_2—NH_2 + POCl_3$$

$$R—CCl_2—NH_2 \xrightarrow{-HCl} R—C(=NH)—Cl \xrightarrow{-HCl} R—C\equiv N$$

5. Амидлар гидрогенланганда қайтарилади ва бирламчи аминлар олинади:

$$R—CONH_2 + 2H_2 \rightarrow R—CH_2—NH_2 + H_2O$$

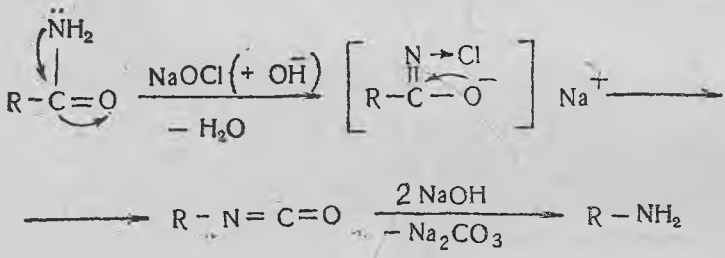
6. Амидларга формальдегид таъсир эттирилганда оксиметиламидлар ҳосил бўлади. Масалан:

$$CH_3CONH_2 + CH_2O \rightarrow CH_3CONH—CH_2OH$$

7. Амидлар натрий гипохлорид ёки гипобромидларнинг ишқордаги эритмасида бирламчи аминларга айланади. Бу реакция Гофман реакцияси дейилади. Масалан:

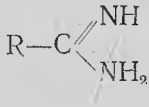
$$CH_3—CONH_2 \xrightarrow[NaOCl]{2NaOH} CH_3—NH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

Гофман реакциясининг механизми қуйидагича:



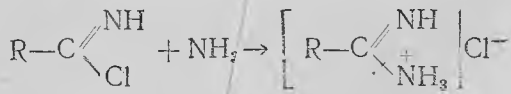
Изоциан кислота эфири

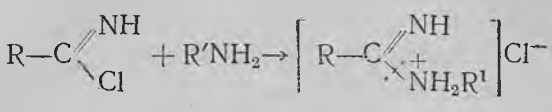
Амидинлар. Карбон кислота амидларидаги карбонил группа кислороди иминогруппага (=NH) алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар кислота *амид-иминлари,* бошқача айтганда, *амидинлар* дейилади ва қуйидагича умумий формула билан ифодаланади:



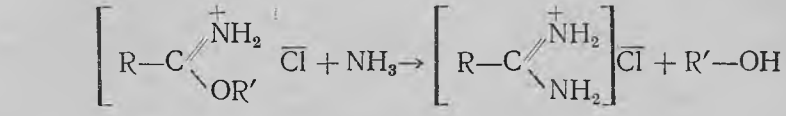
Амидинлар ўзларининг тузларидан олинади. Амидин тузлари, одатда, кислоталарнинг иминогруппали ҳосилаларидан синтез қилинади.

1. Хлоримидларга аммиак ёки аминлар таъсир эттирилганда амидин тузлари ҳосил бўлади.

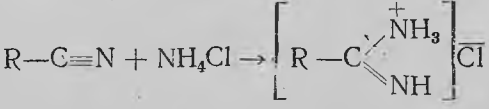




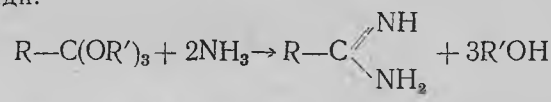
2. Имидоэфирлар тузларига аммиак таъсир эттирилганда ҳам амидин тузлари ҳосил бўлади:



3. Кислота нитрилларига аммоний хлорид таъсир эттириб ҳам амидин тузлари олиш мумкин:

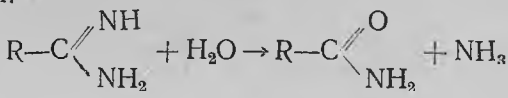


4. Соф амидинлар ортокарбон кислота эфирларига аммиак таъсир эттириб олинади:



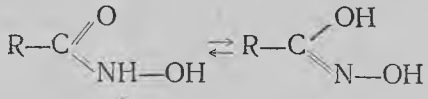
Амидинлар кучли асос бўлиб, туз ҳосил қилиш хусусиятига эга. Амидин тузлари кристалл моддалардир. Масалан, ацетамидин хлоргидрати 167°C да суюқланади. Амидин нитратларини концентрланган нитрат кислота иштирокида қайта кристаллаш мумкин.

Амидинлар сувда осонлик билан гидролизланади ва кислота амидларига айланади:

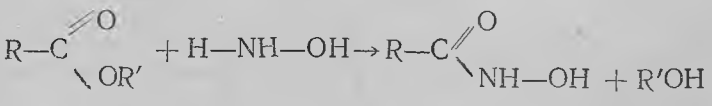


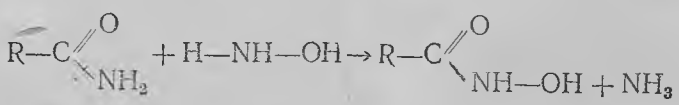
Амидинлар совуқда **нитрит** кислота таъсирида туз ҳосил қилади, қиздирилганда эса бу туз парчаланиб, нитрилларга айланади. Амидинлар гетероциклик бирикмаларни синтез қилишда ишлатилади.

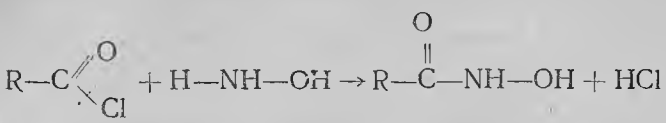
Гидроксам кислоталар карбон кислота карбоксилидаги гидроксил группанинг гидроксиламин қолдиғига (—NH—OH) алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. Гидроксам кислоталар икки хил таутомер ҳолда бўлади:



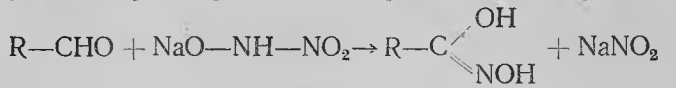
Гидроксам кислоталар олиш учун мураккаб эфирларга, кислота амидларга, хлорангидридларга гидроксиламин таъсир эттирилади:





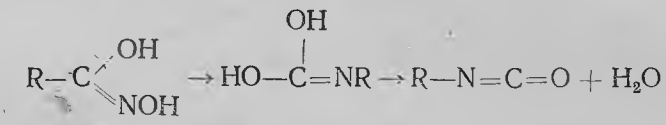


Гидроксамларга асослар таъсир эттирилганда сувда қийин эрувчан рангли тузлар ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам улар аналитик химияда оз миқдордаги альдегидларни аниқлашда ишлатилади. Масалан, бирорта эритма таркибида альдегид бўлса, унга нитрогидроксиламиннинг натрийли тузи таъсир эттирилганда гидроксам ҳосил бўлади.



Гидроксамлар уч валентли темир тузи таъсирида қизил рангга бўяларди. Бу реакция *Анджели* реакцияси дейилади.

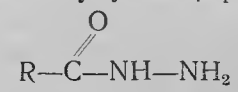
Гидроксамлар тионил хлорид иштирокида қайта группаланади (Лоссен реакцияси). Лоссен реакциясининг механизми амидларнинг аминларга айланишидаги Гофман реакциясининг механизмига (201-бет) ўхшайди.



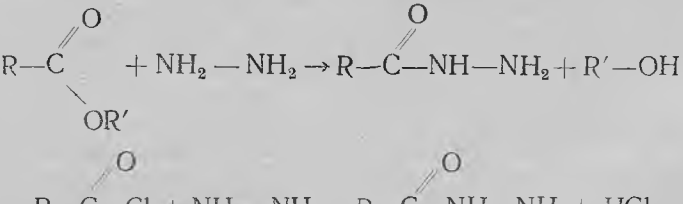
Кислота гидроксамлари қаттиқ кристалл моддалардир. Масалан, формгидроксамнинг суюқланиш температураси 81—82°С, ацетгидроксамнинг суюқланиш температураси 38°С.

Карбон кислоталарнинг гидразидлари, гидразидинлари ва азидлари

Кислота гидразидларининг умумий формуласи қуйидагича:



Гидразидлар карбон кислоталарнинг мураккаб эфирларига, ангидридларига ёки галогенангидридларига гидразин таъсир эттириб олинади:

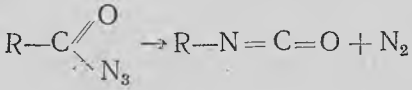


Гидразидлар кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Улар асосли хоссага эга — нитрит кислота билан реакцияга киришиб, кислота азидларини ҳосил қилади.



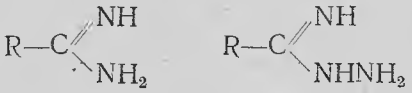
Кислота азидлари осон парчаланувчи кристалл моддалар, баъзилари эса портловчи бирикмалардир. Азидларнинг инерт эритувчилардаги

эритмалари одатдаги шароитида салгина қиздирилса изоциан кислотанинг эфирига айланади.



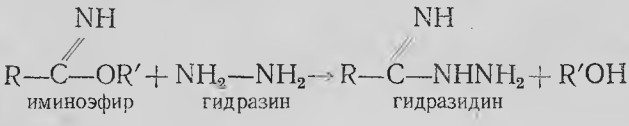
Бу реакция Курциус реакцияси дейилади. Ушбу реакция механизми ҳам Гофман реакциясининг механизмига ўхшайди.

Гидразидинларнинг умумий формуласи амидинларни эслатади:



амидин гидразидин

Гидразидинлар иминоэфирларга гидразин таъсир эттириб олинади:



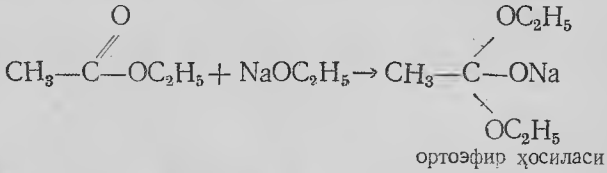
иминоэфир гидразин гидразидин

Гидразидинлар гетероциклик бирикмалар синтез қилишда кенг кўламда ишлатилади.

Ортоэфирлар $R—C(OR^1)_3$ ни уч атомли спиртларнинг $R—C(OH)_3$ ҳосилалари деб қараш мумкин. Маълумки, икки атомли спиртларда, гидроксил группаларнинг иккаласи ҳам битта углерод атомига бирикан бўлса, бундай спирт осон парчаланиб, альдегид ва кетонлар ҳосил қилар эди; уч атомли спиртларнинг учала гидроксил группалари бир углерод атомига боғланган бўлса, ундай спиртлар осонлик билан карбон кислоталарга айланади:

$$R—C(OH)_3 \rightarrow R—COOH + H_2O$$

Аммо, бундай спиртлар соф ҳолда олинмаган бўлса-да, уларнинг ҳосилалари, жумладан эфирлари $R—C(OR^1)_3$ маълум. Шу сабабли ортоэфирлар кислоталарнинг гидрат формадаги ҳосиласи деб қаралади. Одатда, ортокислоталарнинг ҳосилалари мураккаб эфирларга алкоголятлар таъсир эттириб олинади. Масалан:



ортоэфир ҳосиласи

Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг ортоэфирлари орасида чумоли кислотанинг ортоэфири катта аҳамиятга эга. Чумоли кислотанинг ортоэфири натрий алкоголятининг спиртдаги эритмасига хлороформ таъсир эттириб олинади. Масалан:

$$CHCl_3 + 3NaOC_2H_5 \rightarrow HC(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$

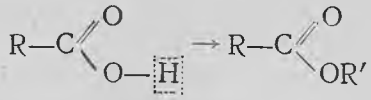
Чумоли кислотанинг ортоэфири хушбўй суюқлик, қайнаш температураси 145°С. У минерал кислота катализаторлигида сув таъсирида гидролизланиб чумоли кислотанинг мураккаб эфирини ҳосил қилади:

$$HC(OC_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow HCO—OC_2H_5 + 2C_2H_5OH$$

Чумоли кислотанинг мураккаб эфири ёрдамида альдегид ва кетонларнинг ацеталларини олиш мумкин.

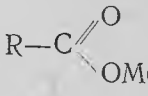
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари

Карбон кислоталарнинг карбоксил группасидаги водород атомининг бирор радикалга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар мураккаб эфирлар дейилади:



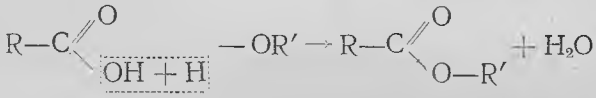
Мураккаб эфирлар ҳам органик, ҳам анорганик кислоталардан ҳосил бўлиши мумкин. Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари билан илгари (117-бет) танишиб ўтилган.

Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари тузилиши жиҳатдан тузларга ўхшайди:



Бу ўхшашлик фақатгина юзаки ўхшашликдир, чунки тузлар диссоциланиб манфий ва мусбат зарядланган ионлар ҳосил қилса, мураккаб эфирлар эса мутлақо диссоциланмайди.

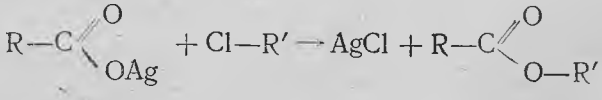
Мураккаб эфирлар синтез қилишда кислота билан спирт орасидаги реакция натижасида сув ажралиб чиқади. Шунинг учун мураккаб эфирларни кислота ва спиртлардан ҳосил бўлган ангидрид дейиш ҳам мумкин.



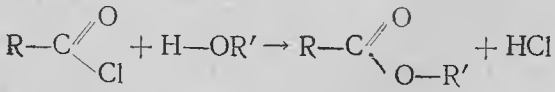
Номенклатураси. Мураккаб эфирлар, кўпинча, тегишли кислота ва спиртларнинг номи билан аталади. Масалан, сирка кислота ва этанолдан ҳосил бўлган мураккаб эфир—сирка этил эфир (этилацетат), пропион кислота ва метил спиртдан ҳосил бўлган эфир эса пропионметил эфир (метил пропионат) дейилади.

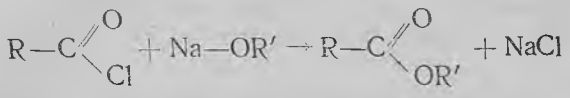
Табиатда учраши ва олиниш усуллари. Мураккаб эфирлар табиатда кенг тарқалган бирикма бўлиб, ҳаёт учун муҳим роль ўйнайди. Мураккаб эфирлар ўсимлик ва ҳайвонлар организмида, айниқса ёғлар, мумлар таркибида бўлади. Мураккаб эфирлар қуйидаги усуллар билан олинади.

1. Карбон кислота тузларига углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини таъсир эттириш:

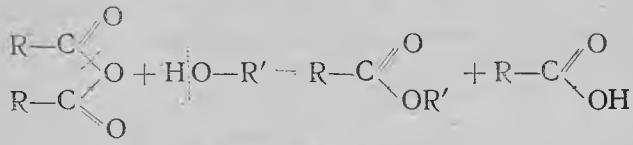


2. Карбон кислота галогенангидридларига спиртлар ёки алкоголятлар таъсир эттириш:

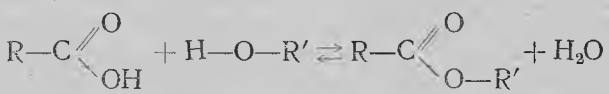




3. Кислота ангидридларига спирт таъсир эттириш:



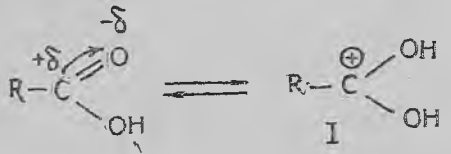
4. Спирт билан кислоталарни ўзаро таъсир эттириш, яъни этерификациялаш реакцияси:



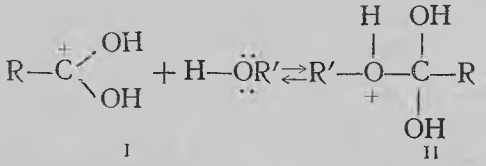
Бу усул билан мураккаб эфирлар олиш энг муҳим усул ҳисобланади. Этерификациялаш реакцияси қайтар реакциядир. Бертлонинг кўрсатишича, бу реакцияда реакцияга киришаётган моддаларнинг $^2/_3$ қисми сарфлангач мувозанат қарор топади.

Мураккаб эфир ҳосил бўлишда реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган спирт ва кислотанинг тузилишига боғлиқ. Н. А. Меншуткин ва Б. Н. Меншуткинларнинг тадқиқотлари реакцияга қатнашувчи кислоталарнинг тузилиши $R—CH_2—COOH$ шаклда бўлса, бундай кислоталар $R_2CH—COOH$ ва $R_3C—COOH$ шаклдаги кислоталарга нисбатан тезроқ реакцияга киришишини кўрсатди.

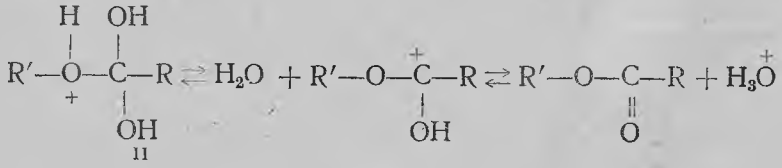
Этерификациялаш реакцияси катализаторлар (минерал кислоталар) иштирокида тезлашади. Унинг сабабини қуйидагича тушунтириш мумкин: реакцияга киришувчи кислотанинг карбонил группаси катализатордаги протонни тортиб олиб мусбат ионга (I) айланиб қолади:



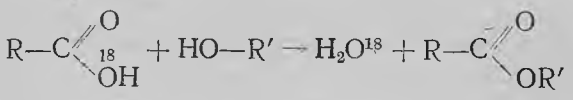
Ҳосил бўлган мусбат ион (I) спиртни бириктириб олади. Спиртнинг бирикиши ундаги кислород атомининг электрон жуфти ҳисобига боради ва оралиқ (II) бирикмани ҳосил қилади:



Оралиқ бирикма (II) парчаланади ва сув ажралиб чиқади; натижада протон қайта ажралиб, мураккаб эфир ҳосил бўлади:



Мураккаб эфир ҳосил бўлишда, кислород қайси гидроксид группадан (спиртданми ёки кислотаданми) ажралиб чиқиб сув ҳосил қилади деган масала узоқ вақтга қадар ҳал қилинмай келди. Бу «нишонланган атомлар» ёрдамида ўтказилган тажрибалардан кейингина ҳал қилинди. Бу тажрибада молекуласида кислороднинг O^{18} изотопи бор кислота билан спирт реакцияга киритилди ва реакция натижасида ажралиб чиққан сув кислота гидроксили ҳамда спирт водороди ҳисобига вужудга келганлиги аниқланди.



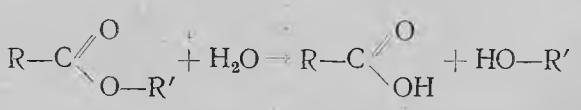
Физикавий хоссалари. Алифатик кислоталар ва тўйинган спиртларнинг мураккаб эфирларининг энг оддийлари сувдан енгил, учувчан суюқлик бўлиб, кўпинча, улардан хушбўй мева ҳиди келади. Эфирларнинг баъзилари сувда қисман эрийди, спирт ва эфирларда эса яхши эрийди. Мураккаб эфирларнинг қайнаш ва суюқланиш температураси, дастлабки органик кислоталарнинг қайнаш ва суюқланиш температурасига нисбатан паст бўлади. Уларнинг физикавий хоссалари 11-жадвалда берилган.

11-жадвал

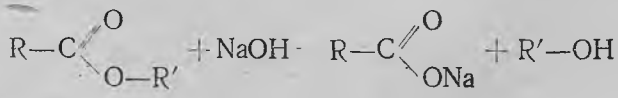
Тўйинган карбон кислота мураккаб эфирларининг физикавий хоссалари

Кислота	Метил эфирлари			Этил эфирлари		
	Қайнаш темп. °С	Суюқл. темп. °С	Солиштирма зичлиги d_4^{20}	Қайнаш темп. °С	Суюқл. темп. °С	Солиштирма зичлиги d_4^{20}
Чумоли	+31,8	—99,0	0,975	+54,3	—78,9	0,923
Сирка	+57,0	—98,1	0,934	+77,2	—83,4	0,901
Пропион	+80,6	—87,5	0,915	+99,1	—73,9	0,888
Мой	102,7	—	0,898	120,55	—97,9	0,879
Изо-мой	91,8	—84,6	0,891	110,2	—88,2	0,869
Валериан	127,7	—91,0	0,910	145,5	—91,2	0,877
Изо-валериан	116,7	—	0,881	134,7	—99,3	0,866
Пальмитин	196,15	+29,5	—	191/10	+24,2	—
Стеарин	214,15	+39,5	—	191/10	+34,7	—

Химиявий хоссалари. 1. Мураккаб эфирларнинг муҳим хоссаларидан бири уларнинг кислота ёки ишқорлар иштирокида гидролизланишидир. Гидролизланиш натижасида дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:

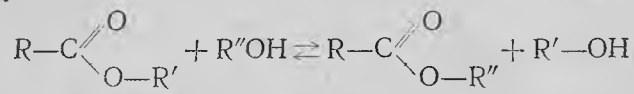


Гидролиз кислотали катализаторлар иштирокида тезлашади. Ишқорлар мураккаб эфирларнинг гидролизини тезлаштириш билан бир қаторда уларнинг ўзи ҳам реакцияга киришади, натижада туз ва спирт ҳосил бўлади:



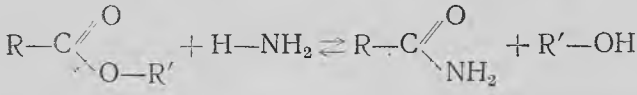
Демак, мураккаб эфирлар ишқорлар иштирокида гидролизланганда реакция фақатгина бир йўналишда боради.

2. Мураккаб эфирлар алкоголиз процессига учрайди, яъни спиртлар билан бирга қиздирилганда эфирдаги спирт қолдиғи янги спирт радикали билан ўрин алмашади, яъни қайта эфирланади (переэтерификацияланади).

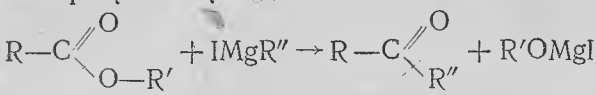


Алкоголиз процесси ҳам катализаторлар (кислота ёки ишқорлар) иштирокида тезлашади.

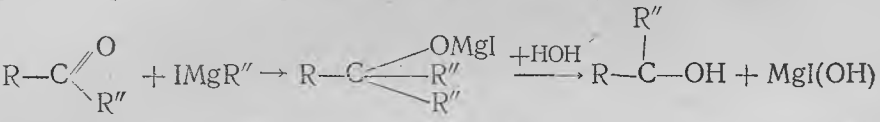
3. Мураккаб эфирлар аммиак таъсирида кислота амидларига айланади. Бу процесс мураккаб эфирларнинг *аммонолизланиши* дейилади.



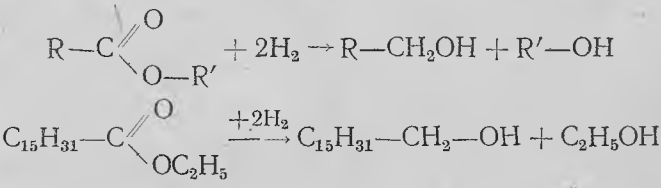
4. Мураккаб эфирлар магний-органик бирикмалар билан реакцияга киришиб кетонлар ҳосил қилади:



Реакцияга киришаётган магний-органик бирикмаларнинг миқдори эфирга қараганда кўпроқ бўлса, унинг ортиқчаси ҳосил бўлган кетонлар билан реакцияга киришиб учламчи спиртлар ҳосил қилади:



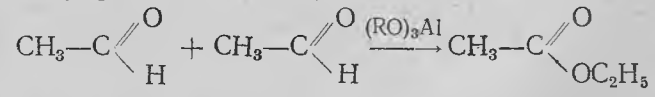
5. Мураккаб эфирлар Реней катализатори иштирокида водород билан қайтарилганда иккита спирт ҳосил бўлади. Спиртлардан бирида углерод атомлари сони дастлабки кислотадагига, иккинчисида эса дастлабки спиртдагига тенг бўлди:



Этилацетат, $CH_3COOC_2H_5$ рангсиз, учувчан хушбўй суюқлик бўлиб, қайнаш температураси 77,2°С; сувда деярли эримайди.

Этилацетат, асосан, эритувчи сифатида ишлатилади. Саноатда этилацетат сирка альдегидидан Тишенко реакцияси ёрдамида олинади (156-бет).

Реакция 0°С атрофида катализатор иштирокида содир бўлади.



Изоамилацетат, $CH_3COOC_5H_{11}$ баъзи локларни тайёрлашда эритувчи сифатида ишлатилади.

Юқоридаги карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари *церидлар*, ёки мумлар дейилади. Уларни юқори кислота ва юқори спиртлардан ҳосил бўлган мураккаб эфирлар деб қараш мумкин. Масалан, асалари мўми пальмитин кислота ($C_{15}H_{31}COOH$) ҳамда мирицин спиртдан ($C_{30}H_{61}OH$) ҳосил бўладиган мураккаб эфирдан ($C_{15}H_{31}—COO—C_{30}H_{61}$) иборат. Кашолотлардан олинадиган *спермацет* ҳам мураккаб эфир бўлиб, уни пальмитин кислота ва цетил спиртдан ($C_{16}H_{33}OH$) ҳосил бўлган мураккаб эфир деб қараш мумкин.

Юқорида кўрсатилган мисоллар бир асосли тўйинган карбон кислоталар ва бир атомли спиртлардан ташкил топган мураккаб эфирлардир.

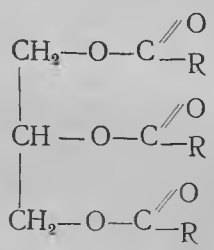
Қуйида бир асосли карбон кислоталар ва уч атомли спиртлардан таркиб топган мураккаб эфирлар, яъни липидлар ҳақида қисқача айтиб ўтилади.

ЛИПИДЛАР

Липидлар номи грекчадан келиб чиққан бўлиб, «липос» ёғ демакдир. Липидлар группасига ҳақиқий ёғлар (нейтрал ёғлар) ва ёғсимон моддалар, яъни липоидлар киради.

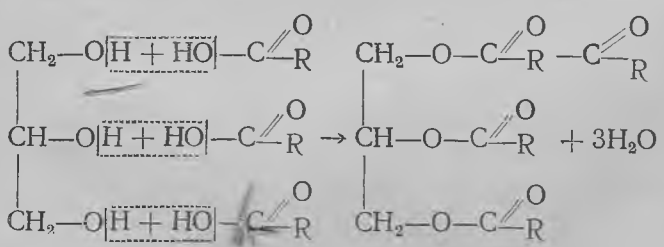
ЁҒЛАР

Уч атомли спирт — глицерин ва бир асосли юқори карбон кислоталардан ҳосил бўлган мураккаб эфирлар аралашмаси ёғлар дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



Формуладаги R бир асосли юқори карбон кислоталарнинг радикалидир. Масалан, R — пальмитин, стеарин ва олеин кислоталарнинг қолдиғи (радикали) бўлиши мумкин.

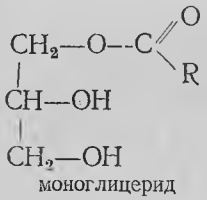
Ёғларнинг тузилишини француз олими Шеврел 1811 йилда аниқлаган. 1854 йилда Бертло ёғларни глицерин билан юқори кислоталардан синтез йўли билан ҳосил қилган:

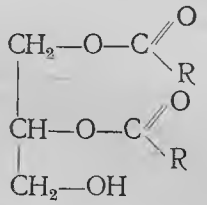


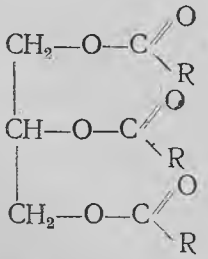
Ҳозирги вақтда табиий ёғларнинг таркибидан 100 га яқин турли хил тўйинган ва тўйинмаган кислоталар ажратиб олинган. Аммо кисло-

талар турлича бўлишига қарамай, барча ёғлар таркибида албатта глицерин бўлиши аниқланган. Ёғлардан ажратиб олинган кислоталар орасида энг кўп учрайдигани молекуласида C_{16} дан C_{18} гача углерод атоми бўладиган тўйинган ва тўйинмаган кислоталардир. Масалан: тўйинган кислоталардан пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$, стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ кислота; тўйинмаган кислоталардан олеин $C_{17}H_{33}COOH$, линол $C_{17}H_{31}COOH$ ва линолен $C_{17}H_{29}COOH$ кислоталар бўлади. Шуни ҳам айтиш керакки, ёғлар таркибига кирувчи барча кислота қолдиғида углерод атомлар жуфт сонли бўлиб, улар асосан тармоқланмаган занжирли бўлади.

Глицерин юқори алифатик карбон кислоталар билан битта, иккита ва учта гидроксил группаси орқали бирикиб, мураккаб эфир ҳосил қилиши мумкин. Глицериннинг бундай эфирлари тегишлича моно-, ди-, триглицеридлар дейилади:


моноглицерид

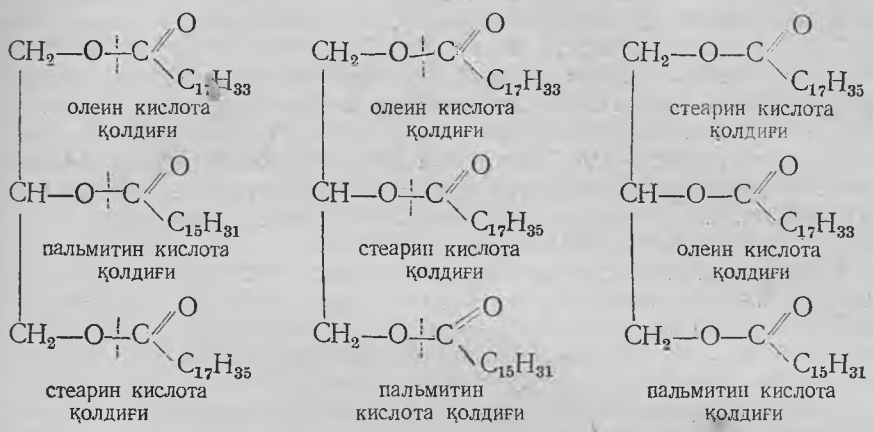

диглицерид


триглицерид

Табиий ёғ турли глицеридлар аралашмасидан иборат. Масалан пахта мойи таркибида 13 та триглицерид мавжудлиги ва уларнинг миқдори аниқланган. Улар қуйидагилардир (формулани ихчамлаштириш мақсадида глицерин қолдиғи (CH_2—CH—CH_2) ни Гл билан белгилаймиз).

1. $(H_{31}C_{15}—CO—O—)_2$ Гл—O—CO—$C_{17}H_{31}$ дипальмитолинол—9,5%
2. $(H_{31}C_{15}—CO—O—)_2$—Гл—O—CO—$C_{17}H_{33}$ дипальмитоолеин — 4,11%
3. $(H_{33}C_{17}—CO—O—)_2$—Гл—O—CO—$C_{17}H_{31}$ диолеолинол — 3,12%
4. $H_{31}C_{15}$—CO—O—Гл$(O—CO—C_{17}H_{33})_2$ пальмитодиолеин — 2,46%
5. $H_{35}C_{17}$—CO—O—Гл$(O—CO—C_{17}H_{31})_2$ стеародилинол — 1,68%
6. $H_{35}C_{17}—CO—O$, $H_{31}C_{17}—CO—O$ > Гл—O—CO—$C_{15}H_{31}$ стеаропальмитолинол—1,51%
7. $H_{35}C_{17}—CO—O$, $H_{31}C_{17}—CO—O$ > Гл—O—CO—$C_{17}H_{33}$ стеароолеолинол — 1,08%
8. $H_{35}C_{17}—CO—O$, $H_{33}C_{17}—CO—O$ > Гл—O—CO—$C_{15}H_{31}$ стеаропальмитоолеин — 1,04%
9. $(H_{33}C_{17}—CO—O—)_3$Гл триолеин — 0,37%
10. $H_{31}C_{15}$—CO—O—Гл$(—O—CO—C_{17}H_{31})_2$ пальмитодилинол — 26,58%
11. $(H_{31}C_{17}—CO—O—)_3$Гл трилинол — 16,87%
12. $H_{31}C_{15}—CO—O$, $H_{31}C_{17}—CO—O$ > Гл—O—CO—$C_{17}H_{33}$ пальмитоолеолинол — 15,93%
13. $H_{33}C_{17}$—CO—O—Гл$(O—CO—C_{17}H_{31})_2$ олеодилинол — 14,23%

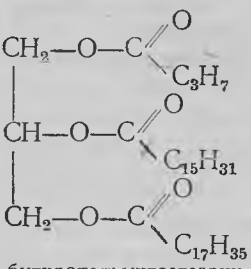
Триглицеридларнинг молекуласида турли кислоталар қолдиғи борлиги сабабли, уларда *изомерия* ҳодисаси мавжуд: Масалан:

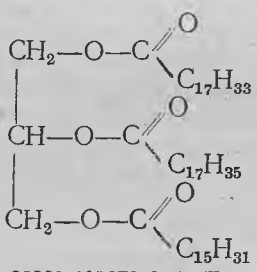


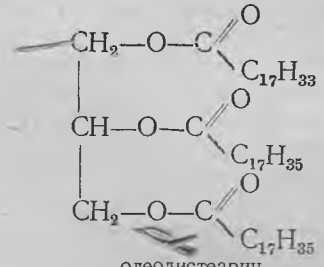
Молекуласида фақат бир хил кислота қолдиғи бўладиган триглицеридлар масалан, трипальмитин (суюқланиш температураси 63°), тристеарин (суюқланиш температураси 66°), триолеин (суюқланиш температураси — 6°) табиий ёғларда кам учрайди, шунинг учун ҳам улар синтез йўли билан олинади.

Номенклатураси. Ёғлар умумий ҳолда глицеридлар (триглицеридлар) дейилади. Уларнинг тўла номини аташ учун ёғ молекуласини ташкил қилувчи кислоталар қолдиқларининг номлари бир-бирига қўшиб айтилади.

Масалан:


бутиропальмитостеарин


олеостеаропальмитин


олеодистеарин

Олиниш усуллари. Ёғларни табиий манбалардан (ҳайвон ва ўсимликлардан) ва синтез орқали олиш мумкин. Аммо, ёғларни синтез қилиб олиш табиий манбалардан олишга қараганда қиммат бўлади. Шу-

нинг учун ёғлар, асосан, табиий манбалардан қуйидаги усулларда олинади.

1. Суюқлантириб олиш. Ҳайвонот ёғи оҳиста қиздириш йўли билан эритилади (суюқлантирилади), натижада ёғ ажралиб чиқади.

2. Ўсимлик моддаларини (асосан, уруғларини) сиқиб мой олиш. Бу усул билан ўсимлик мойлари олишда дастлабки моддалар (асосан уруғлар) аввало бир оз қиздирилади («қовурилади»), сўнгра прессда эзилади.

3. Экстрактлаш. Таркибида ёғ бор модда бирорта органик эритувчиларда эритилади, яъни экстрактланади, сўнгра эритувчи буғлатиб юборилади (ҳайдалади), бунда ёғнинг ўзи қолади. Эритувчи сифатида, кўпинча, петролей эфири ишлатилади.

Ёғлар юқорида кўрсатилган усулларнинг бири билан ажратиб олинганда, тозаланмаган ёғ ҳосил бўлади. Унинг таркибида доимо қўланса ҳидли моддаларнинг аралашмалари бўлади. Шунинг учун бундай ёғлар турли усуллар ёрдамида тозаланади. Масалан, пасайтирилган босимда сув буғи билан тозалаш ва бошқа усуллар шулар жумласидандир.

Физикавий хоссалари. Ёғлар сувда эримайди, органик эритувчиларда, масалан, диэтил ва петролей эфирларда яхши эрийди. Ёғларнинг ташқи кўриниши (консистенцияси) хилма-хил бўлиб, улар оддий температурада (қаттиқ масалан, қўй ва мол ёғи), юмшоқ (масалан, сариёғ) ва суюқ (масалан, ўсимлик мойи, балиқ мойи) ҳолда бўлади. Одатда, суюқ ёғлар мой дейилади.

Ёғларнинг консистенцияси уларнинг молекуласида қандай алифатик кислота қолдиғи борлигига боғлиқ. Ёғлар молекуласида тўйинган кислота (пальмитин ва стеарин кислоталар) қолдиқлари тўйинмаган кислота (олеин, линол, линолен кислоталар) қолдиқларига қараганда кўп бўлса, у ҳолда ёғлар қаттиқ, акс ҳолда эса суюқ бўлади. Бундан ташқари, ёғ молекуласида углерод атомларининг сони ортган сари суюқланиш температураси ҳам орта боради, яъни ёғнинг консистенцияси молекуляр оғирлик ортиши билан ўзгаради.

Ёғларнинг консистенциясини аниқлашда суюқланиш температурасигина эмас, балки гидролиз сони ва иод сони ҳам аҳамиятлидир.

Гидролиз сони. Ёғлар ишқор эритмасида қиздирилганда гидролиз процесси содир бўлади. Натижада алифатик кислоталар ҳосил бўлиб, улар ишқор таъсирида нейтралланади. Нейтралланишда тузлар, яъни совунлар (192-бет) ҳосил бўлади.

***1 г* ёғнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўлган алифатик кислоталарни нейтраллаш учун кетган ўювчи калий (КОН)нинг миллиграммлар сони ёғнинг гидролиз сони дейилади.**

Алифатик кислотанинг бир молекуласини нейтраллаш учун бир молекула КОН сарфланади. Ёғ молекуласига кирадиган кислотанинг молекуляр оғирлиги қанчалик катта бўлса, гидролизланганда 1 *г* ёғдан кислота молекулалари шунчалик кам ажралади ва уларни нейтраллашга кам миқдор КОН сарфланади. Демак, гидролизланиш сони қанча паст бўлса, шу ёғ таркибидаги алифатик кислоталарнинг молекуляр оғирлиги шунча юқори бўлади. Аксинча, гидролизланиш сони қанча юқори бўлса, шу ёғни ҳосил қиладиган кислоталарнинг молекуляр оғирлиги шунча кичик бўлади.

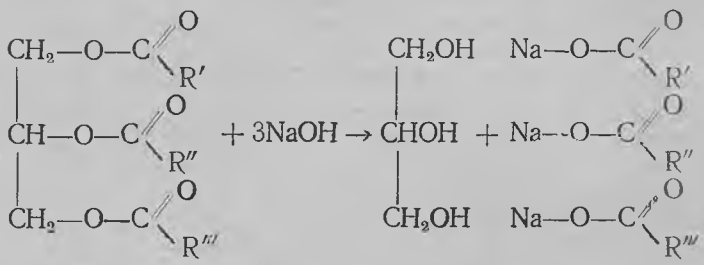
Иод сони ёғнинг тўйинмаганлик кўрсаткичи бўлиб хизмат қилади. Маълумки, тўйинмаган алифатик кислоталарнинг (320-бет) молекуласи қўш боғига галогенларни бириктириб олиш мумкин. Шу сабабли ёғлар қанчалик галогенларни, жумладан иодни кўп бириктириб олса, шунчалик тўйинмаган бўлади.

100 г ёғга бирикадиган иоднинг граммлар сони ёғнинг иод сони дейилади. Иод сони қанча юқори бўлса, шу ёғ шунчалик тўйинмаган, яъни унинг кислота қолдиғида шунчалик кўп қўш боғ бўлади.

Химиявий хоссалари

Гидролизланиши, бошқача айтганда совунланиши. Турли усуллар ёрдамида амалга оширилади. Улардан муҳимлари қуйидагилардир.

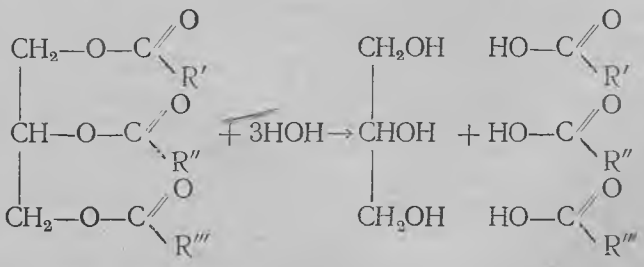
1. Ёғларга ўювчи ишқорлар таъсир эттирилганда юқори тўйинган карбон кислота тузлари ва глицерин ҳосил бўлади. Юқори карбон кислоталар тузлари совунлар (192-бет) дейилганлиги сабабли бу процесс ёғларнинг совунланиши деб ҳам юритилади.



Гидролизни тезлаштириш учун баъзан процесс спиртли муҳитда олиб борилади (тахминан бир неча минут давом этади).

2. Ёғлар кислота хусусиятига эга катализаторлар иштирокида баъзан сув таъсирида ҳам гидролизланади. Ёғларнинг бундай хоссалари, уларни саноатда қайта ишлаш учун қулайлик туғдиради, чунки ўювчи ишқорлар ёрдамида парчалаш (гидролизлаш) анчагина қимматга тушади. Бундай катализаторлар ёғларнинг сувда эрувчанлигини бир оз оширади, яъни уларни эмульсияланадиган қилиб қўяди. Ана шундай катализаторлардан бирини рус олими Г. С. Петров таклиф этган бўлиб, «Петров контакти» дейилади. У нефть маҳсулотларига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

Ёғлар катализаторсиз ҳам сув билан гидролизланади ва «қарама-қарши оқим гидролизи» дейилади. Бу усул билан гидролизлаш юқори температурада юқори босим остида олиб борилади ва ёғ блан сув бир-бирига қарама-қарши оқимда йўналтирилади. Натижада юқори тўйинган карбон кислоталар ва глицерин ҳосил бўлади:



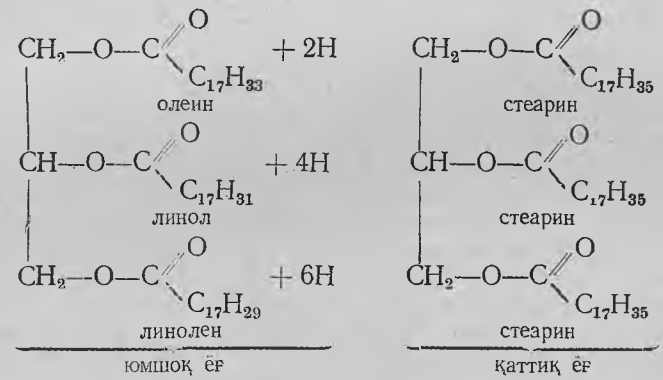
Бундай усул билан гидролиз натижасида олинган кислоталар саноатда совун ва стеарин ишлаб чиқаришда ишлатилади.

3. Ферментлар ёрдамида гидролизлаш. Ҳайвон ва ўсимликлар организмидаги ёғлар *липаза* деб аталувчи ферментлар ёр-

дамида осон гидролизланади. Липазалар киши танасида ва кўпгина ўсимликлар танасида бўлади. Улар фақатгина ёғларни эмас, балки деярли ҳамма мураккаб эфирларни ҳам парчалайди. Ёғларни ферментлар ёрдамида гидролизлаш техникада кенг қўлланиладиган усулдир. Бунинг учун канакунжут ўсимлиги уруғида учрайдиган липазадан фойдаланилади.

Ёғларни гидрогенлаш. Ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислота қолдиқларига водороднинг (катализаторлар иштирокида ёки катализаторсиз) бирикиши натижасида тўйинган кислота қолдиқлари ҳосил бўлиши ёғларни гидрогенлаш дейилади. Ёғларни гидрогенлаш натижасида суюқ мойлар қаттиқ ёғларга айланади. Бундай ёғлар турли номлар билан юритилади. Қаттиқ ёғларнинг суюқ мойлардан бир қанча афзалликлари бор. Масалан, қаттиқ ёғлардан олинадиган совунлар қимматли техник хоссаларга эга, қаттиқ ёғларда қўш боғлар бўлмаганлигидан уларни асраш осон, яъни улар сақлаб қўйилганда бузилиб қолмайди, оксидланмайди (ачимайди).

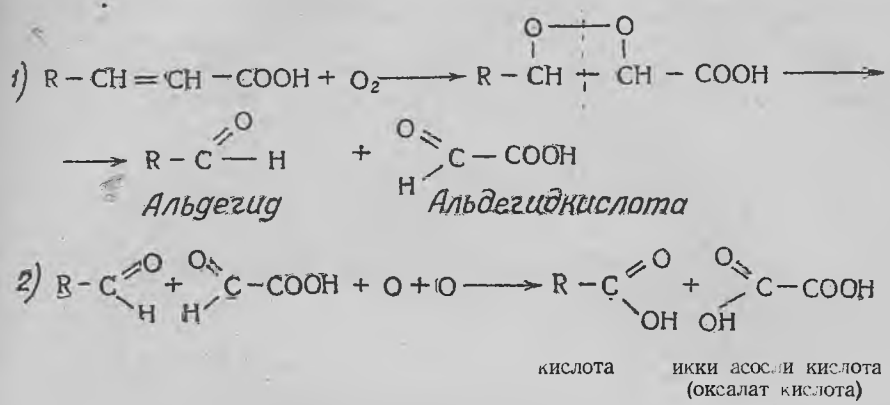
Ёғларнинг гидрогенланишини, олеин, линол ва линолен кислота қолдиқларига икки, тўрт ва олти атом водород бирикиши натижасида тўйинган (стеарин) кислота қолдиғига эга бўлган ёғ ҳосил бўлиш мисолида кўрамиз:



Одатда, гидрогенлаш процессини охиригача олиб бориш учун катализатор — майдаланган никель ёки палладий ишлатилади; баъзан пастроқ босим ва температурадан фойдаланилади. Гидрогенланган ёғлар фақат техник мақсадлар учун эмас, балки озиқ-овқат учун ҳам ишлатилади масалан, маргарин. Маргарин олиш учун гидрогенланган ёғларга сут, тухум, сариёғ ва бошқа маҳсулотлар қўшилади. Ёғларни катализаторлар иштирокида гидрогенлаш усулини биринчи бўлиб 1909 йилда рус олими С. А. Фокин топди ва саноатга татбиқ этди. Техник мақсадлар учун ишлатиладиган ёғлар, кўпинча, балиқ мойини гидрогенлаб олинади ва улар *саломас* деб аталади. Саломасдан сурков мойлари ва совунлар тайёрланади.

Ёғларнинг тахирланиши. Ёғлар узоқ муддат сақланганда ёруғлик нури, ҳаво кислороди ва намлик таъсирида бузилади, яъни таъми, ҳиди ўзгаради. Бу процесс ёғларнинг тахирланиши дейилади. Ёғлар оксидланганда альдегид, кислота ва альдегидокислоталар каби қўланса ҳидли моддалар ҳосил бўлиши туфайли тахирланади.

Ёғлар ҳаво кислороди ҳамда ультрабинафша нур таъсирида ҳосил бўлган озон иштирокида оксидланади:



Сариёғ ва эритилган ёғ таркибига кирадиган мой кислота глицеридлари гидролиз натижасида мой кислотани ҳосил қилади.

Турли микроорганизмлар ҳам ёғларга таъсир этади, натижада кетонлар ҳосил бўлади. Кетонлар ҳам, ўз навбатида, ёғларни таъминн бузади. Шу сабабли ёғларни салқин жойда, мумкин қадар ёпиқ идишда сақлаш керак.

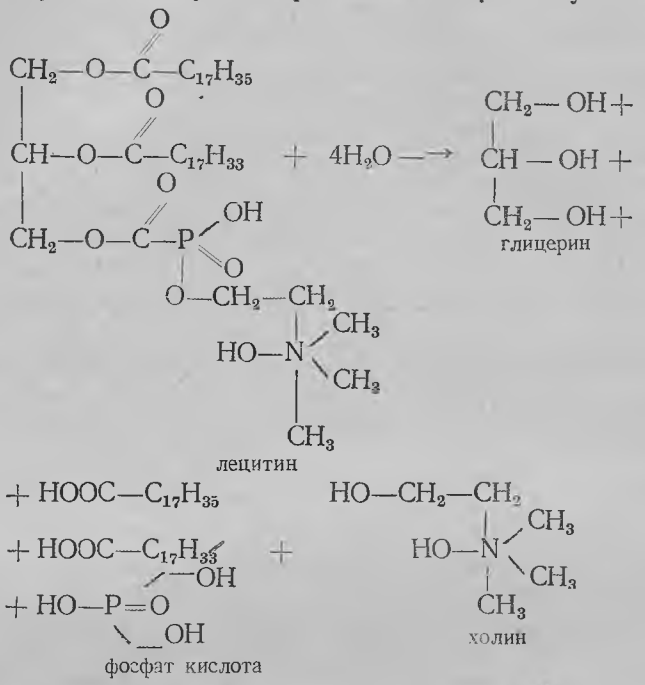
Ёғларнинг аҳамияти. Ёғлар озиқ-овқат моддалар орасида энг кўп энергия запасига эга. Масалан, 1 *г* оқсил организмда оксидланиб 4 *ккал,* 1 *г* углерод (қанд) эса 4,2 *ккал* энергия ажратса, 1 *г* ёғ 9,4 *ккал* энергия ажратади. Ёғлар ҳайвон ва ўсимликлар организмида запас энергия берувчи модда бўлиб хизмат қилади. Ёғлар техникада ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, қуриб қоладиган, чала қурийдиган ва қуримайдиган мойлар ана шулар жумласидандир. Қуриб қоладиган мойлар (масалан, зиғир мойи, пахта мойи) юпқа қават қилиб суртилса, улар юпқа қаттиқ парда ҳолида қотиб қолади. Унинг бу хоссасидан фойдаланиб, алифмой ёки мой бўёқлар тайёрланади. Мойларнинг қотишини тезлаштириш учун унга сиккативлар деб аталувчи катализаторлар қўшилади. Сиккативлар сифатида қўрғошин бирикмалари (масалан, сурик — Pb_3O_4), марганецнинг айрим тузлари ишлатилади. Сиккатив ёрдамида қотадиган мойлар алифмой дейилади. Алифмойлар техникада катта аҳамиятга эга. Мойларнинг қуриш механизми етарли даражада тўлиқ ўрганилмаган. Булардан ташқари масалан, балиқ мойи, турли хил сурков мойлари ва ҳоказолар ҳам кенг кўламда ишлатилади.

ЛИПОИДЛАР

Липоидлар, бошқача айтганда ёғга ўхшаш моддалар ўзининг эрувчанлиги ҳамда тузилиши жиҳатдан ҳақиқий ёғларни эслатади, яъни мураккаб эфир тузилишида бўлади. Уларга фосфатидлар, стеридлар, церидлар ва бошқалар мисол бўла олади. Фосфатидлар ва стеридларнинг кўпчилиги организмда катта роль ўйнайди, шунинг учун ҳам улар биохимия дарслигида муфассал ўрганилади.

Фосфатидлар — глицерин молекуласидаги иккита гидроксил группанинг водороди икки молекула юқори тўйинган карбон кислоталар қолдиғига, учинчи гидроксил группанинг водороди эса фосфат кислота қолдиғига алмашинишидан ҳосил бўлган маҳсулотлардир. Фосфатидларда эркин гидроксил группа баъзи спиртлар, жумладан аминоспиртлар билан бирикиб мураккаб эфирлар ҳосил қилган бўлади. Фосфатид-

ларнинг номи жуда мураккаб бўлиб, улар эмпирик ном билан аталади. Масалан, энг кўп тарқалган фосфатидлардан бири *лецитиндир*. Унда фосфат кислота холин деб аталадиган аминоспирт билан бириккан. Лецитиннинг тузилишини уни гидролизлаб аниқлаш мумкин.



Фосфатидлар инсон ва ҳайвонлар организмида бўлади.

Икки асосли тўйинган карбон кислоталар

Тўйинган углеводородларнинг икки водород атоми икки карбоксил группа — COOH билан алмашинган ҳосилалари икки асосли тўйинган карбон кислоталар дейилади.

Икки асосли тўйинган карбон кислоталар дикарбон кислоталар ҳам дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

$$(CH_2)_n(COOH)_2$$

Бу формулада $(CH_2)_n$ икки валентли радикал бўлиб, n нинг ўзгариши билан икки асосли карбон кислоталарнинг гомологик қатори пайдо бўлади; $n = 0$ бўлганда дикарбон кислоталарнинг биринчи аъзоси—оксалат кислота ҳосил бўлади.

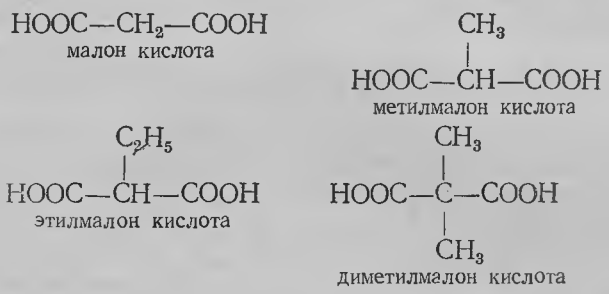
Номенклатураси ва изомерияси. Бир асосли карбон кислоталардаги каби дикарбон кислоталарни аташ учун ҳам эмпирик номлардан фойдаланилади. Масалан, уларнинг биринчи вакили оксалат кислота HOOC—COOH, кейинги вакили HOOC—CH_2—COOH малон кислота дейилади. Икки асосли карбон кислоталар рационал ҳамда женева номенклатураларига асосан ҳам аталади. Аммо, кўпчилик китобларда улар рационал номенклатура бўйича номланади. Кислоталарни рационал номенклатурага мувофиқ аташ учун икки карбоксил группани бириктириб турувчи икки валентли углеводород номига «дикарбон кислота» сўзлари қўшилади. Масалан, малон кислота (HOOC—CH_2—COOH) метандикарбон кислота, қаҳрабо кислота (HOOC—CH_2—CH_2—COOH) — этандикарбон кислота деб аталади ва ҳоказо.

Женева номенклатурасига мувофиқ икки асосли кислоталар номи тегишли углеводород номига «дикислота» сўзи қўшилади. Масалан, оксалат кислота — этандикислота, малон кислота — пропандикислота, қаҳрабо кислота — бутандикислота деб юритилади ва ҳоказо. Аммо бу усул деярли қўлланилмайди.

Дикарбон кислоталардан нормал тузилишига эга бўлганларигина *яхши ўрганилган.* Уларнинг умумий формуласи қуйидагича:

$$HOOC—(CH_2)_n—COOH$$

Бу кислоталардаги радикалнинг водород атомлари бошқа радикалларга алмаштирилганда тармоқланган занжирли дикарбон кислоталар олинади. Масалан, малон кислотадаги водород метил-, этил-ёки диметил радикаллар билан алмаштирилса унинг гомологлари олинади:



Ана шундай усулда бошқа дикарбон кислоталарнинг ҳам гомологларини ҳосил қилиш мумкин. Метилмалон кислота қаҳрабо кислотанинг изомери ҳисобланади, чунки қаҳрабо кислотадаги икки карбоксил группа $(CH_2)_2$ радикал билан тармоқланган ҳолда бириккан, яъни: $HOOC—(CH_2)_2—COOH$. Демак, кислоталарнинг гомологлари ўзаро бир-бирига изомер бўла олар экан.

Олиниш усуллари. Икки асосли карбон кислоталарнинг олиниш усуллари бир негизли кислоталарнинг олиниш усулидан деярли фарқланмайди. Икки асосли кислоталар олишда икки карбоксил группа бирданига ёки бирин-кетин киритилиши мумкин.

Бирданига иккита карбоксил группа киритиш усулларига қуйидагилар мисол бўла олади:

1. Бирламчи гликолларни ёки диальдегидларни оксидлаш:

$$CH_2OH—CH_2OH \xrightarrow{O_2} H—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—H \xrightarrow{O_2} HO—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH$$

2. Динитрил бирикмаларни гидролизлаш:

$$NC—CH_2—CH_2—CN + 4H_2O \rightarrow HOOC—CH_2—CH_2—COOH + 2NH_3$$

Бирин-кетин карбоксил группа киритиб дикарбон кислота ҳосил қилиш усулларига қуйидагилар мисол бўлади:

3. Оксикислоталарни ёки альдегидокислоталарни оксидлаш:

$$CH_2OH—CH_2—COOH + O_2 \rightarrow HOOC—CH_2—COOH + H_2O$$
$$CHO—CH_2—COOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow HOOC—CH_2—COOH$$

4. Икки асосли кислота мононитрилларини гидролизлаш. Масалан, сирка килота нитрили гидролизланганда малон кислота ҳосил бўлади:

$$NC-CH_2-COOH + 2H_2O \rightarrow HOOC-CH_2-COOH + NH_3$$

5. Икки асосли кислота нордон эфирларининг тузларини электролиз қилиш. Бунда дикарбон кислоталарнинг ўрта эфирлари ҳосил бўлади:

$$2\ C_2H_5OOC-(CH_2)_2-COONa \rightarrow C_2H_5OOC-(CH_2)_4-COOC_2H_5 + 2CO_2 + 2Na$$

Физикавий хоссалари. Дикарбон кислоталар рангсиз кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Икки асосли карбон кислоталардан молекуласидаги углерод атомлари сони жуфт бўладиганлари углерод атомлари сони тоқ бўладиганларига қараганда юқори температурада суюқланади. Масалан, адипин кислота $(CH_2)_4(COOH)_2$ суюқланиш температураси 153°;

глутар кислота $(CH_2)_3(COOH)_2$ суюқланиш температураси 97,5°;

пимелин кислота $(CH_2)_5(COOH)_2$ суюқланиш температураси 105,7°.

12-жадвал

Икки асосли карбон кислоталарнинг физикавий хоссалари

Кислота	Формула	Суюқланиш температураси °С	100 г сувда 20°С да эрувчанлиги	Биринчи диссоциланиш константаси K' 25°С	Иккинчи диссоциланиш константаси K'' 25°С
Оксалат	HOOC—COOH	189,5	8,6	$3,8\ 10^{-2}$	——
Малон	HOOC—CH_2—COOH	130,3	73,5	$1,58\ 10^{-3}$	$4,37\ 10^{-6}$
Қаҳрабо	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	185,0	5,8	$6,65\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-6}$
Глутар	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	63,9	$4,75\ 10^{-5}$	$2,9\ 10^{-8}$
Адипин	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	153,0	1,5	$3,71\ 10^{-5}$	$2,4\ 10^{-8}$
Пимелин	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105,7	5,0	$3,49\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$
Пўкак	HOOC—$(CH_2)_6$—COOH	140,0	0,16	$2,99\ 10^{-5}$	——
Азелаин	HOOC—$(CH_2)_7$—OOOH	106,5	0,24	$2,53\ 10^{-5}$	$2,7\ 10^{-6}$
Себацин	HOOC—$(CH_2)_8$—COOH	134,5	0,10	$2,38\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-6}$

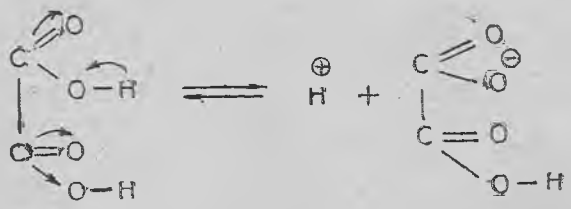
Кислоталарнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан сувда эрувчанлиги камаяди.

Химиявий хоссалари. Дикарбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга хос бўлган барча химиявий реакцияларга киришади. Аммо, икки асосли кислоталарнинг кислота хоссалари бир асосли кислоталарникига қараганда бирмунча кучлидир. Дикарбон кислоталарда карбоксил группаларни бириктириб турувчи углерод атомларининг занжири қанча қисқа бўлса, кислота шунча кучли бўлади. Шу сабабли икки асосли кислоталар орасида энг кучлиси оксалат кислотадир. Икки асосли карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталарга нисбатан кучлироқ, шу сабабли улар осон диссоциланади. Уларнинг диссоциланиши икки босқичда содир бўлади:

$$HOOC-COOH \rightleftarrows [HOOC-COO]^- + H^+$$

$$[HOOC-COO]^- \rightleftarrows [OOC-COO]^{--} + H^+$$

Кислоталарнинг осон диссоциланишини икки карбоксил группанинг ўзаро таъсир этиш натижасидир, дейиш мумкин:

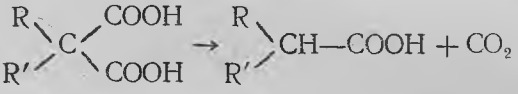


Икки асосли карбон кислоталар реакцияда бир ёки икки карбоксил группа иштирок этишига қараб икки хил, яъни нордон ҳамда ўрта бирикмалар ҳосил қилади. Масалан:

$HOOC—COONa$	$NaOOC—COONa$
нордон туз	ўрта туз
$HOOC—COOR$	$ROOC—COOR$
нордон эфир	ўрта эфир
$HOOC—COONH_2$	$H_2N—OOC—COONH_2$
чала амид	тўлиқ амид
$HOOC—COCl$	$ClCO—COCl$
чала галоген ангидрид	тўлиқ галоген ангидрид

Энди икки асосли кислоталаргагина хос реакциялар билан танишиб чиқамиз.

1. Битта карбоксил группа осонлик билан парчаланиб икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга айланади. Бунинг учун қиздиришнинг ўзи кифоядир.

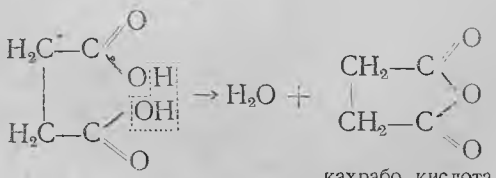


Масалан, оксалат кислота қиздирилганда чумоли кислота ҳосил қилади:

$$HOOC—COOH \rightarrow HCOOH + CO_2$$

Кислоталарда карбоксил группалар бир-бирига нисбатан қанчалик узоқроқ жойлашган бўлса, кислоталар шунча қийин парчаланади.

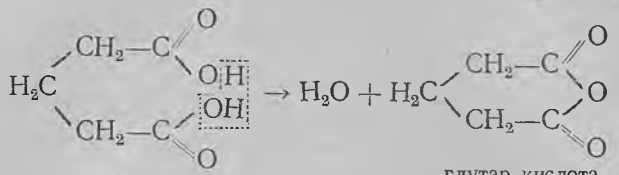
2. Икки асосли кислоталар молекуласидан сув ажралиб чиқиши натижасида циклик ҳосилаларга, яъни ангидридларга айланади. Дикарбон кислоталардан каҳрабо кислота осонлик билан 5 аъзоли ҳалқа — каҳрабо кислота ангидридини ҳосил қилади:



каҳрабо кислота

каҳрабо кислота ангидриди

Глутар кислота ҳам 6 аъзоли циклик ангидрид ҳосил қилади:



глутар кислота — глутар кислота ангидриди

Бироқ, глутар кислотага қараганда унинг гомологлари, яъни икки валентли радикалидаги водороднинг бошқа радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалари осонлик билан цикл ҳосил қилади.

Икки асосли тўйинган карбон кислоталарнинг айрим вакиллари

Оксалат кислота, HOOC—COOH табиатда кўп тарқалган бўлиб, ўсимликларда туз ҳолида бўлади. У ҳайвонлар организмида, оз миқдорда учрайди.

Оксалат кислота олиш усуллари хилма-хил бўлиб, улардан амалий аҳамиятга эга бўлганлари қуйидагилардир:

1. Ёғоч қипиғини ўювчи калий ёки ўювчи калий билан ўювчи натрий аралашмаси иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаш.

2. Шакарларни ванадий (V)-оксид катализаторлигида нитрат кислота билан оксидлаш:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12HNO_3 + H_2O \rightarrow 6HOOC-COOH \cdot 2H_2O + 12NO$$

3. Натрийформиат ёки калийформиат 400° гача қиздирилганда водород ажралиб чиқади ва оксалат кислота тузи ҳосил бўлади:

$$2HCOONa \rightarrow Na-OOC-COONa + H_2$$

Углерод (II) оксид (CO) га ўювчи ишқорлар (NaOH ёки KOH) тўғридан тўғри таъсир этдирилганда ҳам оксалат кислота ҳосил бўлади.

Эркин оксалат кислота икки молекула сув билан кристалланади: $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Унинг суюқланиш температураси 101,5°. Аммо бу гидрат беқарор бўлиб, 30° температурада сувни йўқота бошлайди ва 110—120° да соф кислотага айланади. Сувсиз кислота 189° да парчаланиш билан суюқланади. Оксалат кислота парчаланганда CO, CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Парчаланиш икки босқичда содир бўлади: биринчи босқичда чумоли кислота ва карбонат ангидрид ҳосил қилса; иккинчи босқичда эса чумоли кислота сувга ва углерод (II)-оксидга ажралади:

$$HOOC-COOH \rightarrow CO_2 + HCOOH$$
$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO$$

Оксалат кислота осон оксидланади, натижада карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади:

$$(COOH)_2 \xrightarrow{[O]} 2CO_2 + H_2O$$

Шу сабабли, у кўпинча қайтарувчи сифатида ишлатилади. Оксалат кислота икки хил, яъни ўрта ва нордон туз ҳосил қилади. Нордон тузларининг молекуляр бирикмалари ҳам мавжуд: KHC_2O_4—$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Оксалат кислотанинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган тузлари сувда эрийди, кальцийли тузи сувда, ҳатто сирка кислотада ҳам эримайди, аммо минерал кислоталарда осон эрийди. Шунинг

учун ҳам аналитик химияда Ca^{++} ионларини аниқлашда оксалат кислотадан фойдаланилади.

Бу кислота металл ва ёғоч буюмларга жило беришда, уранни тозалашда, баъзи реакцияларда катализатор сифатида, тўқимачиликда, чарм саноатида ва бошқа соҳаларда кенг кўламда ишлатилади. Оксалат кислотанинг эфирлари, хлорангидридлари, амидлари ва ҳоказолари ҳам мавжуд.

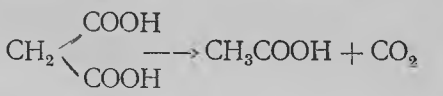
Малон кислота, $HOOC—CH_2—COOH$ шолғом сувида учрайди. У синтез усули билан сирка кислотадан олинади. Бунинг учун аввало сирка кислотанинг галогенли ҳосиласи, масалан, монохлорсирка кислота олинади ,сўнгра унга калий цианид таъсир эттирилади:

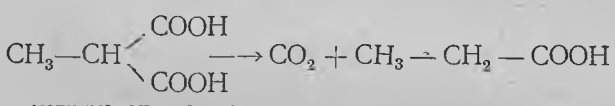
$$CH_3—COOH + Cl_2 \rightarrow ClCH_2COOH + HCl$$
$$ClCH_2COOH + KCN \rightarrow NC—CH_2—COOH + KCl$$

Ҳосил бўлган циансирка кислота гидролизланганда малон кислота олинади:

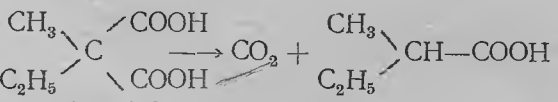
$$NC—CH_2—COOH + 2H_2O \rightarrow HOOC—CH_2—COOH + NH_3$$

Малон кислота кристалл модда, суюқланиш температураси 130,3°C; шундан юқори температурада қиздирилганда осон парчаланади ва карбонат антидрид ҳамда бир асосли кислота ҳосил қилади. Парчаланиш натижасида ҳосил бўладиган кислотанинг таркиби малон кислотанинг қандай гомолог ҳолида эканлигига боғлиқ. Масалан:





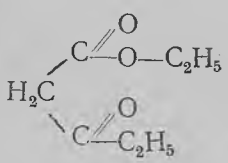
метилмалон кислота пропион кислота



метилэтилмалон метилэтил сирка кислота

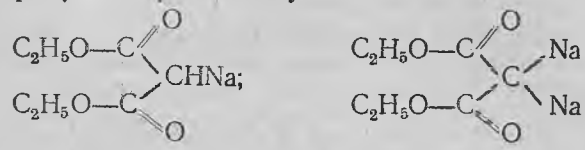
Малон кислотанинг кўпгина ҳосилалари, яъни эфирлари, хлорангидридлари, цианли бирикмалари маълум бўлиб, улар орасида кўп ишлатиладигани малон кислота эфирларидир.

Малон кислотанинг диэтил эфири, кўпинча «малон эфир» деб юритилади:

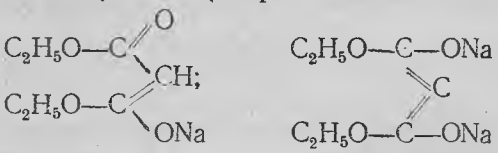


Малон эфир мева ҳидини эслатувчи хушбўй суюқлик, қайнаш температураси 199°C; солиштирма оғирлиги $d^{20}_4 = 1{,}055$. Малон эфирнинг химиявий активлиги юқори бўлганлигидан турли хил химиявий реакцияларга актив киришади. Химиявий реакциялари малон эфирнинг қуйидаги икки химиявий хоссасига асосланган:

1. Малон эфир молекуласидаги метилен группанинг водород атомлари карбонил группалар билан қўшни бўлганлиги сабабли ниҳоятда қўзғалувчан. Шунинг учун метилен группанинг водород атомларини бошқа атом ва атомлар группасига осонликча алмаштириш мумкин. Масалан, натрий метали таъсиридан водороднинг аввало бир, сўнгра икки атоми натрий билан ўрин алмашиниб натриймалон эфир ва динатриймалон эфир ҳосил қилиши мумкин:



Кейинги йилларда натриймалон ва динатриймалон эфирлар енолят тузилишда эканлиги аниқланган (натрий ацетилацетонга қаранг 172- бет)

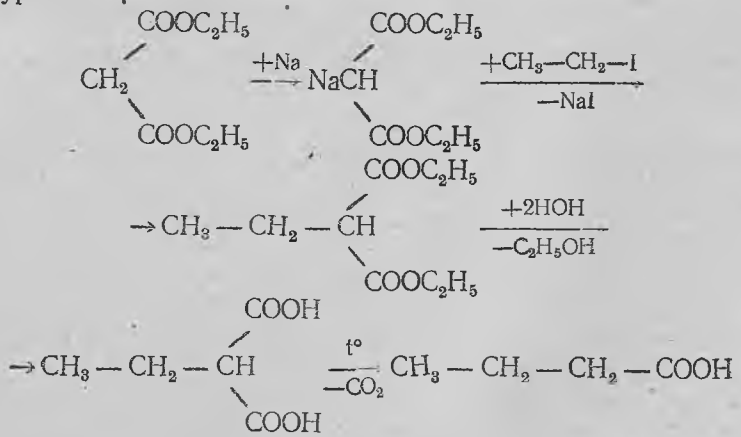


2. Малон эфир ва унинг метилен группасидаги водороднинг ҳар хил радикалларга алмашинишдан ҳосил бўлган гомологлари гидролизланганда икки асосли кислота, яна қиздирилганда эса бир асосли кислота ҳосил бўлади. М а с а л а н:

а) $COOC_2H_5$ — CH_2 — $COOC_2H_5$ $\xrightarrow[-2C_2H_5OH]{+2HOH}$ $COOH$ — CH_2 — $COOH$ $\xrightarrow[-CO_2]{t^\circ}$ CH_3COOH

б) $CH_3—CH(COOC_2H_5)_2$ $\xrightarrow[-2C_2H_5OH]{+2HOH}$ $CH_3—CH(COOH)_2$ $\xrightarrow[-CO_2]{t^\circ}$ $CH_3—CH_2—COOH$

Малон эфирнинг шу хоссаларига асосланиб, турли хил органик бирикмалар синтез қилиш мумкинлигини мой кислота ҳосил бўлиш мисолида кўриб чиқамиз:



Умуман, малон эфирнинг натрий билан бирикиб ҳосил қилган бирикмасига (моно — ва динатрий малон эфирга) галоген алкиллар таъсир эттириш *Конрад синтезлари* дейилади (юқоридаги мисолларга қаранг). Конрад синтези ёрдамида нормал ҳамда изотузилишга эга бўлган бир асосли кислоталар олиш мумкин. Малон кислота ангидриди ҳозирга қадар соф ҳолда синтез қилинмаган. Малон эфири турли хил химиявий синтезларда ишлатилиши билан бир қаторда, фармацевтикада ҳам кенг қўлланилади. Масалан, турли хил доривор моддалар, жумладан барбитурлар олишда малон эфир катта роль ўйнайди.

Каҳрабо кислота, $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$ табиатда кенг тарқалган икки асосли кислоталардан бири бўлиб, қаҳрабода, қўнғир кўмирда, ўсимликларда, айниқса хом меваларда бўлади. Шунинг учун ҳам саноатда каҳрабо кислота каҳрабони қуруқ ҳайдаш натижасида олинади. Шакар моддалар биохимиявий усулда бижғитилганда ҳам оз миқдорда каҳрабо кислота ҳосил бўлади. Синтетик усулда каҳрабо кислотани дибромэтандан унинг цианид ҳосиласи орқали олиш мумкин:

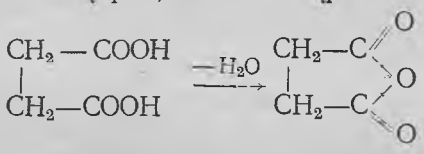
$$CH_2Br — CH_2Br + 2KCN \rightarrow CH_2CN—CH_2CN + 2KBr$$

$$CH_2CN — CH_2CN + 4H_2O \rightarrow HOOC—CH_2—CH_2—COOH + 2NH_3$$

Техникада каҳрабо кислота тўйинмаган икки асосли кислота — малеин кислотани гидрогенлаб олинади:

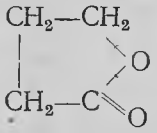
$$HOOC—CH=CH—COOH + 2H \rightarrow HOOC—CH_2—CH_2—COOH$$

Каҳрабо кислота кристалл модда бўлиб, 185°С да суюқланади. У суюқланиш температурасидан юқорида қиздирилганда осонлик билан бир молекула сув ажратиб чиқариб, циклик каҳрабо ангидридга айланади:



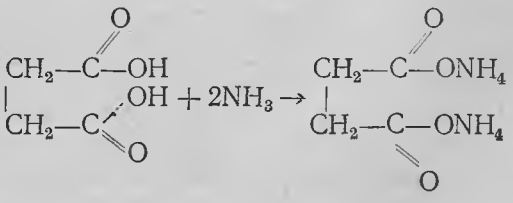
Каҳрабо ангидрид каҳрабо кислотага фосфор хлор оксид таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади. Каҳрабо ангидрид кристалл модда бўлиб, суюқланиш температураси 120°С, қайнаш температураси 261°С, сувда эрийди. Сувдаги эритмаси туриб қолгундай бўлса, аста-секин каҳрабо кислотага айланади.

Каҳрабо ангидрид қайтарилганда бутиролактон ҳосил бўлади:

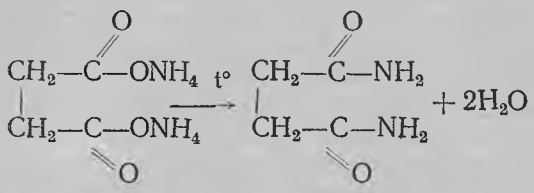


бутиролактон

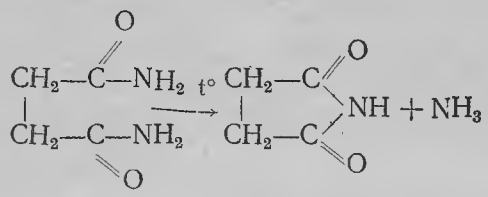
Сукцинимид (каҳрабо кислота имиди) каҳрабо кислотага 220°С атрофида аммиак таъсир эттириб олинади. Бунда дастлаб каҳрабо кислотанинг аммонийли тузи ҳосил бўлади:



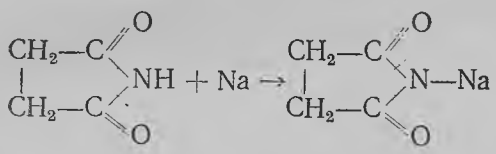
Бу туз қиздирилганда икки молекула сувини йўқотади ва каҳрабо кислотанинг тўлиқ амидига айланади:



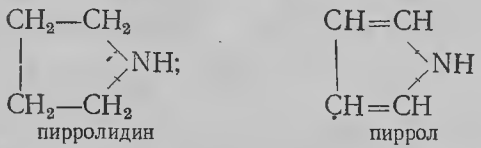
Каҳрабо кислотанинг тўлиқ амиди яна қиздирилганда унинг икки аминогруппаси (NH_2) дан бир молекула аммиак ажралиб чиқади ва беш ҳалқали циклик бирикма — каҳрабо кислотанинг имиди, яъни сукцинимид ҳосил бўлади:



Сувсиз сукцинимид 125°C да суюқланади. Сукцинимидга натрий метали таъсир эттирилганда натрий водородни сиқиб чиқаради ва натрий-сукцинимид ҳосил қилади:

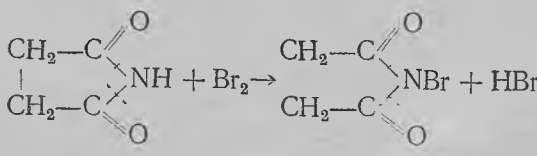


Сукцинимид натрийнинг спиртдаги эритмаси таъсирида қайтарилганда *пирролидин,* рух кукуни билан қўшиб қиздирилганда эса *пиррол* деб аталувчи моддалар ҳосил бўлади:



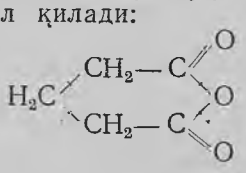
пирролидин пиррол

Сукцинимидга бром таъсир эттирилганда, ундаги имид группа (NH) водороди бромга алмашинади ва N-бромсукцинимид деб аталувчи муҳим органик бирикма олинади:



Глутар кислота $HOOC—(CH_2)_3—COOH$ кристалл модда, суюқланиш температураси 97,5°C, қайнаш температураси 302—304°C. Глутар

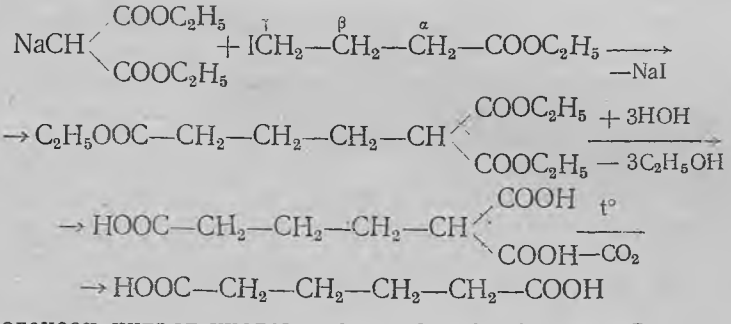
кислота таркибидан осонлик билан сув йўқотади ва 56°С да суюқланувчи глутар ангидрид ҳосил қилади:



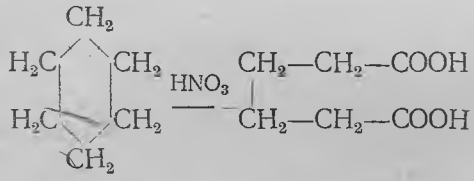
глутар ангидрид

Адипин кислота HOOC—$(CH_2)_4$—COOH оқ кристалл модда бўлиб, суюқланиш температураси 153°С, иссиқ сувда эрийди. Адипин кислота ёғларнинг оксидланиши натижасида ҳосил бўлган бирикмалар таркибида учрайди.

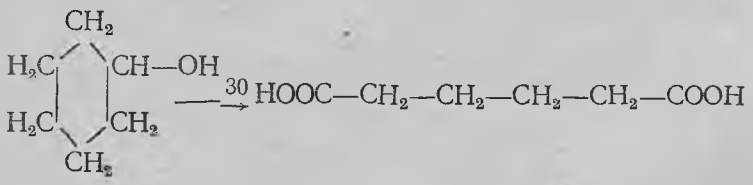
Адипин кислота натриймалон эфирига γ—иодмой кислотанинг этил эфирини таъсир эттириб олинади:



Циклогексан нитрат кислота таъсирида оксидланганда ҳам адипин кислота ҳосил бўлади (В. В. Марковников):



Саноатда адипин кислота, асосан, циклогексанолни ёки циклогексаноннн 55—65°С да 62 процентли нитрат кислота билан оксидлаб олинади.



Шу усул билан адипин кислота олинганда қўшимча маҳсулот сифатида глутар кислота, қаҳрабо кислота ва оксалат кислота ҳам ҳосил бўлади.

Адипин кислота саноат учун муҳим бирикма бўлиб, ундан полиамид толалар, турли хил пластмассалар, синтетик каучуклар олиш учун фойдаланилади. Адипин кислота диэфирлари пластификаторлар сифатида ҳам ишлатилади. Адипин кислотадан озиқ-овқат саноатида лимон кислота ва вино кислота ўрнида фойдаланилади.

Адипин кислотадан сув чиқиб кетиши натижасида 95—100°С атрофида суюқланадиган полимер ҳолидаги ангидрид ҳосил бўлади. Ундан

ташқари, адипин кислота 22°С да суюқланадиган мономер шаклдаги ангидрид ҳосил қилиши мумкин. Адипин кислотадан 220°С да суюқланувчи адипин кислота диамиди $(CH_2)_4(CONH_2)_2$ d_{19}^{19} 295°С да ҳайдалувчи ва солиштирма оғирлиги $\alpha_{19}^{19}=0{,}951$ га тенг бўлган динитрил $(CH_2)_4(CN)_2$ ва ҳоказолар олинади. Улар эса ўз навбатида полиамид смола синтез қилишда муҳим хом ашё—1,6- гексаметилендиамин $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ олиш учун оралиқ модда бўлиб хизмат қилади.

Уч асосли тўйинган карбон кислоталар

Тўйинган углеводородларнинг уч водород атоми уч карбоксил группа — COOH билан ўрин алмашинган ҳосилалари уч асосли тўйинган карбон кислоталар дейилади.

Уч асосли тўйинган карбон кислоталарнинг энг биринчи вакили $CH(COOH)_3$— метантрикарбон кислотадир. Аммо, учта карбоксил группа битта углерод атоми билан бириккан бўлса, кислота барқарор бўлмайди. Шу сабабли метантрикарбон кислота соф ҳолда олинмаган. Унинг мураккаб эфирлари барқарор.

Метантрикарбон кислотанинг мураккаб эфирлари гидролизланганда карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва икки асосли кислоталар ҳосил бўлади.

Натриймалон эфири ва унинг гомологларига бир асосли кислоталарнинг галогенли ҳосилалари таъсир эттирилганда трикарбон кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади. Уларнинг гидролизланишидан эса дикарбон кислоталар олинади. Масалан:

а) $(C_2H_5OOC)_2CHNa + Cl-COOC_2H_5 \xrightarrow{-NaCl} (C_2H_5OOC)_3CH$

хлор кўмир кислота эфири — метантрикарбон кислота эфири

$$(C_2H_5OOC)_3CH \xrightarrow[-3C_2H_5OH]{+3HOH} (HOOC)_3CH \xrightarrow{-CO_2} HOOC-CH_2-COOH$$

б) $(C_2H_5OOC)_2CHNa + ClCH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{-NaCl} (C_2H_5OOC)_2CH-CH_2-COOC_2H_5$

хлорсирка кислота эфири — этантрикарбон кислота эфири

$$(C_2H_5OOC)_2CH-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[-3C_2H_5OH]{+3HOH} (HOOC)_2CH-CH_2-COOH$$

этантрикарбон кислота

$$(HOOC)_2CH-CH_2-COOH \xrightarrow{-CO_2} HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

в) $(C_2H_5OOC)_2CHNa + ClCH_2-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{-NaCl}$

$$\rightarrow (C_2H_5OOC)_2CH-(CH_2)_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[-3C_2H_5OH]{+3HOH}$$

пропан трикарбон кислота эфири

$$\rightarrow (HOOC)_2CH-(CH_2)_2-COOH \xrightarrow{-CO_2} HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

пропан трикарбон кислота — глутар кислота

Трикарбон кислотанинг мураккаб эфирларидаги, айниқса метантрикарбон кислота эфиридаги водород атоми осонлик билан натрий металлига алмашинади. Трикарбон кислота эфирларининг натрийли ҳосилалари бошқа органик моддаларни синтез қилиш учун оралиқ модда бўлиб хизмат қилади. Уч асосли тўйинган карбон кислотанинг карбоксил группалари бошқа-бошқа углерод атомига боғланган бўлса, у ҳолда улар барқарор бўлади. Масалан, трикарбаллил кислота ёки пропан-1,2,3-трикарбон кислота:

$$CH_2(COOH)—CH(COOH)—CH_2(COOH)$$

Карбоксил группалари турли углерод атомида жойлашган уч асосли кислоталарни ҳам малон эфир ёрдамида синтез қилиш мумкин.

Кўп асосли тўйинган карбон кислоталар

Молекуласида тўрт ва ундан ортиқ карбоксил группа—COOH бўладиган бирикмалар кўп асосли тўйинган карбон кислоталар дейилади.

Кўп асосли тўйинган карбон кислоталарга мисол тариқасида тўрт асосли кислоталарни кўриб чиқамиз. Тўрт асосли кислоталар ҳам икки ва уч асосли кислоталар каби малон эфирнинг натрийли ҳосиласи ёрдамида олинади. Масалан, натрий малон эфирга галогенлар (а) ёки тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилалари (б) таъсир эттирилганда тўрт асосли тўйинган карбон кислота эфирлари ҳосил бўлади:

а) $2(C_2H_5OOC)_2CHNa + 2I \rightarrow (C_2H_5OOC)_2CH—CH(COOC_2H_5) + 2NaI$

этантетракарбон кислота эфири

б) $2(C_2H_5OOC)_2CHNa + BrCH_2—CH_2Br \rightarrow (C_2H_5OOC)_2CH—CH_2—CH_2—$
$—CH—(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr$

бутантетракарбон кислота эфири

Тўрт асосли тўйинган карбон кислоталар, умуман, тетракарбон кислоталар дейилади. Тетракарбон кислота эфирлари гидролизга учратилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқади ва икки асосли кислота ҳосил бўлади. Юқоридаги мисолларимизда (а) дан қаҳрабо кислота, (б) дан адипин кислота пайдо бўлади.

Шундай қилиб, кўп асосли кислоталар синтез қилишда малон эфир асосий ролни ўйнайди. Демак, малон эфир ёрдамида кўплаб органик бирикмалар синтез қилиш мумкин экан. Бундан ташқари малон эфири кўпгина органик моддаларнинг тузилиш формуласини аниқлашда ҳам муҳим препаратдир. Хулоса қилиб айтганимизда, малон эфири органик химия синтетик методлари учун энг яхши ўрганилган бирикмадир.

7-БОБ.

НИТРОБИРИКМАЛАР

Молекула таркибидаги углерод атоми нитрогруппа (NO_2) билан бевосита боғланган бирикмалар нитробирикмалар (RNO_2) дейилади.

Нитробирикмалар алкилнитритларга, яъни нитрит кислота мураккаб эфирларга изомер бўла олади. Алкилнитритларнинг умумий формуласи қуйидагича: R—ONO

Нитробирикмалар билан алкилнитритларнинг фарқи қуйидагилардан иборатдир:

1. Нитробирикмалар алкилнитритларга қараганда юқори температурада қайнайди.

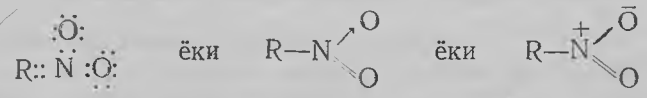
2. Нитробирикмалар қутбланган бўлиб, диполь моменти каттадир.

3. Алкилнитритлар ўювчи ишқор ва минерал кислоталар таъсирида гидролизланади, натижада спирт ҳамда нитрит кислота ҳосил бўлади. Нитробирикмалар эса бошқача гидролизланади (химиявий хоссаларга қаранг).

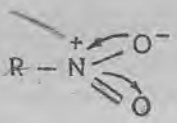
4. Нитробирикмалар қайтарилганда аминлар, алкилнитритлар қайтарилганда эса спирт ва аммоний гидроксидлар ҳосил бўлади.

$$R{-}ONO + 3H_2 \rightarrow R{-}OH + NH_4OH$$

Нитробирикмалардаги нитрогруппа қуйидагича тузилган:



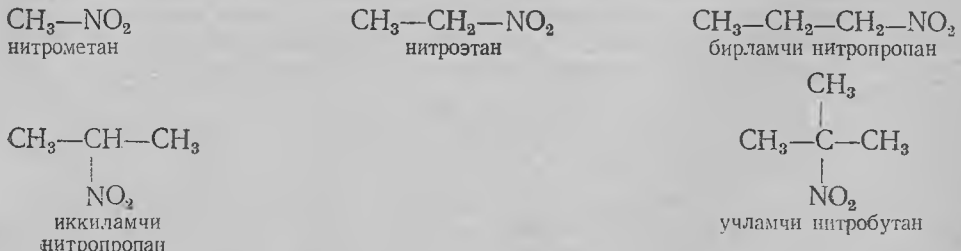
Нитрогруппанинг бу тузилиш формуласига кўра, азот билан бириккан кислород атомининг бири қўш боғ билан, иккинчиси эса ярим қутбланган боғ билан (семиполяр) боғлангандир. Бу эса нитробирикмаларнинг қутбланганлигини кўрсатади. Аммо нитробирикмалардаги нитрогруппанинг бу структура формуласи тахминий бўлиб, аслида нитрогруппадаги кислород атомларининг боғланиш қийматлари ўзаро тенгдир. Шунинг учун ҳам нитрогруппанинг тузилишини қуйидагича ифодалаш тўғрироқ бўлади:



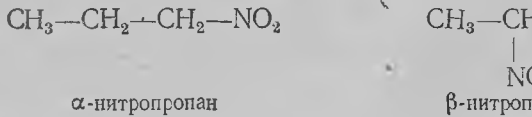
Тўйинган углеводородларнинг нитроҳосилалари нитропарафинлар дейилади. Парафинларга нитрогруппа қандай бирикишига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитропарафинлар бўлади.

Изомерияси ва номенклатураси. Нитробирикмаларнинг изомерлари ҳам бир атомли спиртлар, моногалогеналкиллар ва ҳоказолар каби пропаннинг ҳосиласидан бошланади.

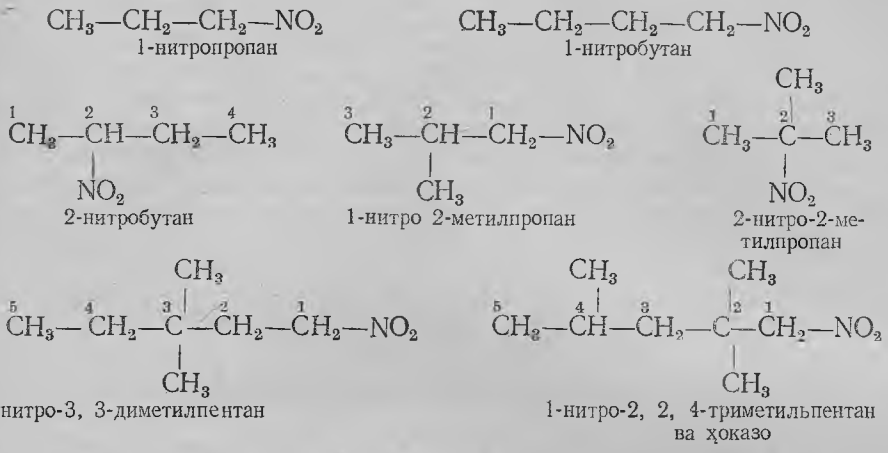
Нитробирикмаларни рационал номенклатурага мувофиқ аташ учун тегишли углеводород номига «нитро» сўзи қўшиб айтилади. Масалан:



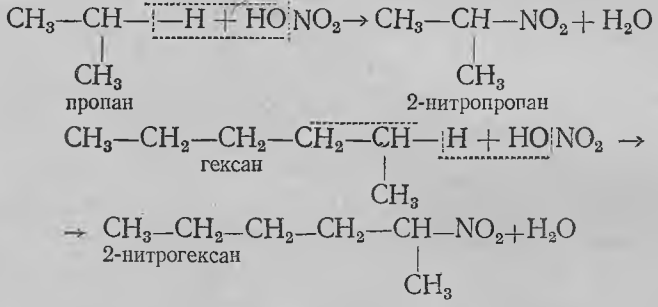
Баъзан нитробирикмаларни рационал номенклатурага мувофиқ аташда нитрогруппа ўрни грек ҳарфи билан белгиланади. Масалан:



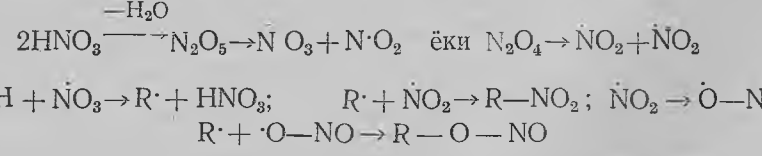
Нитробирикмаларни женева номенклатурасига мувофиқ аташда рационал номенклатура каби углеводород номига «нитро» сўзи қўшиб аталади. Аммо нитрогруппа (NO_2) ўрни рақамлар билан белгиланади. М а с а л а н:



Олиниш усуллари. 1. Т ў й и н г а н у г л е в о д о р о д л а р н и н и т р о л а ш. Бу усулни биринчи марта М. И. Коновалов топган бўлиб, ҳозирги вақтда саноатда нитробирикмалар ана шу усул билан олинади. Бунинг учун тўйинган углеводородларга 150—475°С да нитрат кислота таъсир эттирилади:



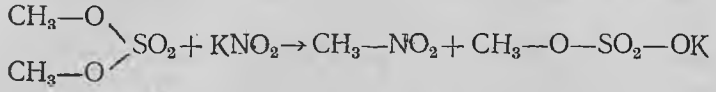
Нитролаш реакцияси натижасида нитробирикмалардан ташқари оз миқдорда нитрит кислота эфири ҳам ҳосил бўлади. Бу эса нитролаш реакциясида эркин радикаллар қатнашишидан далолат беради (А. И. Титов); юқори температурада нитрат кислота радикаллар ҳосил қилади, улар эса углеводородлар билан қуйидагича бирикади:



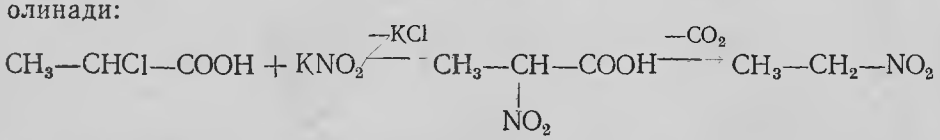
2. Т ў й и н г а н у г л е в о д о р о д л а р н и н г г а л о г е н л и ҳ о с и л а л а р и г а н и т р и т к и с л о т а т у з л а р и т а ъ с и р э т т и р и ш. Бу усул билан нитробирикмалар олишда, одатда кумуш нитрит ишлатилади. Бу реакцияни В. Мейер таклиф этган.



Сульфат кислотанинг мураккаб эфирларига нитрит кислота тузлари таъсир эттирилганда ҳам нитробирикма ҳосил бўлади:

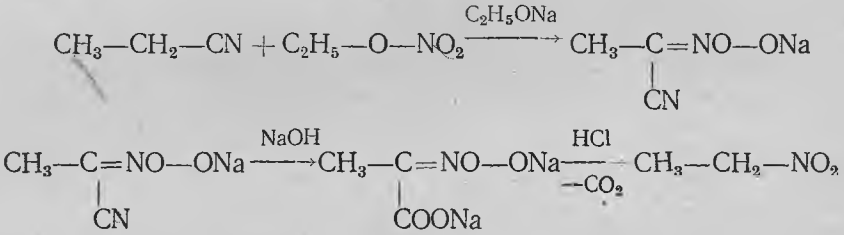


3. Карбон кислоталарнинг галогенли бирикмаларига нитрит кислота тузларини таъсир эттириш. Бунинг учун карбон кислоталарнинг α—ҳолатда жойлашган галоген бирикмаларига натрий нитрит ёки калий нитритнинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилади. Натижада, аввало нитрокарбон кислота ҳосил бўлади, сўнгра иссиқ сув таъсирида улар парчаланади ва нитропарафинлар олинади:

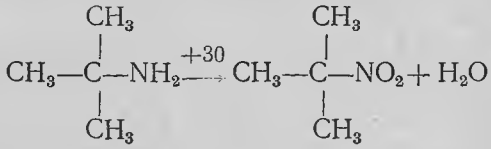


Бу усул билан бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар олиниши мумкин.

4. Карбон кислота нитрилларини нитрат кислота эфирлари билан конденсатлаш. Конденсатлаш реакцияси натрий этилат катализаторлигида ўтказилади ва аввало изонитробирикма, сўнгра нитробирикма ҳосил бўлади:



5. Аминларни оксидлаш. Бу усул ёрдамида асосан учламчи нитробирикмалар олинади (Бамбергер усули).



Физикавий хоссалари. Нитробирикмаларнинг қуйи молекуляр гомологлари қўланса ҳидли рангсиз суюқлик, сувда эримайди, эфир ҳамда спирт билан яхши аралашади. Улар электр токини ўтказмайди, яъни диэлектрик моддалардир.

Нитробирикмалар ҳайдалади, уларнинг буғлари заҳарли. Нитробирикмаларнинг қайнаш температураси молекуляр оғирлиги ортиши билан кўтарила боради; зичлиги эса камаяди (13-жадвал).

Химиявий хоссалари. Нитробирикмаларнинг химиявий хоссалари турлича бўлиб, асосан, уларнинг молекуласидаги нитрогруппага боғлиқдир.

1. Нитробирикмалар қайтарилганда бирламчи аминлар ҳосил бўлади.



13-жадвал

Тўйинган углеводород нитробирикмаларининг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Синдириш кўрсаткичи n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Нитрометан	$CH_3—NO_2$	— 28,55	101,19	1,3819	1,1382
Нитроэтан	$CH_3—CH_2—NO_2$	— 89,52	114,07	1,3919	1,0506
1-нитропропан	$CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$	—103,99	131,18	1,4016	1,0014
2-нитропропан	$CH_3—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	— 91,32	120,25	1,3944	0,9884
1-нитробутан	$CH_3—(CH_2)_2—CH_2—NO_2$	— 81,33	152,77	1,4102	0,9734
2-нитробутан	$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	—132	139,50	1,4041	0,9654
1-нитро—2-метилпропан	$(CH_3)_2CH—CH_2—NO_2$	— 76,85	141,72	1,4064	0,9635
2-нитро—2-метилпропан	$(CH_3)_3C—NO_2$	+ 26,23	127,16	1,3972 (n_D^{30})	0,9503 (d_4^{30})
1-нитропентан	$CH_3—(CH_2)_3—CH_2—NO_2$	—	172,6	1,4175	0,9525
1-нитрогексан	$CH_3—(CH_2)_4—CH_2—NO_2$	—	81,5 (18 *мм* симоб устуни	1,4235	0,9390

Бу реакция нитробирикмалардаги азот углерод билан тўғридан-тўғри бирикканлигини кўрсатади.

Нитробирикмаларнинг изомерлари, яъни нитрит кислота эфирлари қайтарилганда спирт ҳамда гидроксиламин ёки аммиак ҳосил бўлади. Бу эса нитробирикма изомерларидаги азот углерод билан кислород орқали бирикканлигини кўрсатади. Масалан:

$$CH_3—O—N=O + 2H_2 \rightarrow CH_3—OH + NH_2—OH$$

2. Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмаларга ўювчи ишқор эритмалари таъсир эттирилганда улар изонитробирикмаларга айланади ва нейтрал туз ҳосил қилади:

$$R—\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{CH}}—\overset{+}{N}\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ \bar{O}\end{matrix} + \overset{+}{Na}\overline{OH} \rightarrow \left[R—CH=\overset{+}{N}\begin{matrix}\bar{O}\\ \diagdown\\ \diagup\\ \bar{O}\end{matrix}\right]^{+}Na + H_2O$$

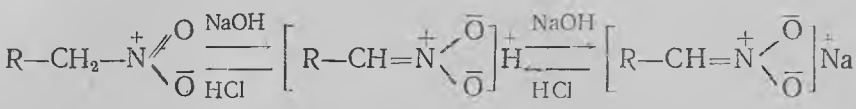
Нитробирикмалар нейтрал модда бўлишига қарамай туз ҳосил қилишига сабаб шуки, уларга ўювчи ишқор эритмаси таъсир эттирилганда нитрогруппа билан бириккан углерод атомининг водороди активлашади ва изонитробирикма ҳосил қилади. Изонитробирикмалар кучли кислота хоссасига эга:

$$R—CH_2—\overset{+}{N}\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ \bar{O}\end{matrix} \rightleftarrows \left[R—CH=\overset{+}{N}\begin{matrix}\bar{O}\\ \diagdown\\ \diagup\\ \bar{O}\end{matrix}\right]^{+}H$$

нитробирикма (нейтрал ҳолат) изонитробирикма (кислотали ҳолат)

Демак, юқоридаги ҳосил бўлган тузни изонитробирикма тузи деб қараш лозим.

Агар нитробирикманинг ишқордаги эритмасига минерал кислота таъсир эттирилса, у ҳолда нейтрал туз аввал изонитробирикма, сўнгра нитробирикма ҳосил қилади, яъни процесснинг йўналиши аксинча бўлади:

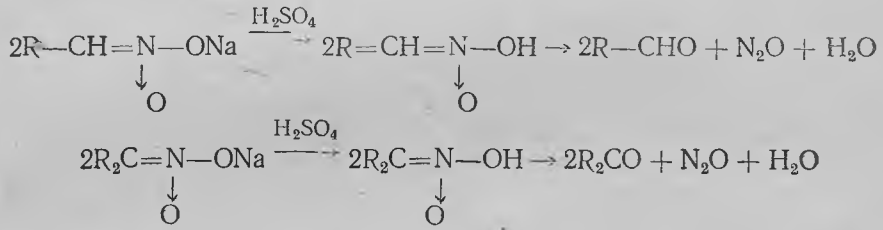


Учламчи нитробирикмалар ишқорлар таъсирида нейтрал туз ҳосил қилмайди, чунки бундай нитробирикмалардаги нитрогруппа бириккан углерод атомида қўзғалувчан водород йўқ.

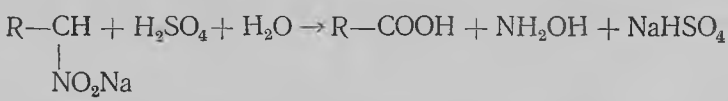
Тўйинган углеводород нитробирикмаларининг изомерлари, яъни изонитробирикмалар соф ҳолда олинмаган. Аммо ароматик изонитробирикмалар соф ҳолда мавжуд. (Иккинчи қисмга қаранг.)

Нитробирикмаларни псевдокислоталар деб қараш мумкин. Псевдокислоталар нейтрал модда бўлишига қарамай, ишқорий металлар билан бирикиб нейтрал туз ҳосил қила олади.

3. Минерал кислоталар таъсири. а) бирламчи ва иккиламчи нитробирикмаларнинг нейтрал тузларига концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда, бирламчисидан — альдегид, иккиламчисидан — кетон ҳосил бўлади:

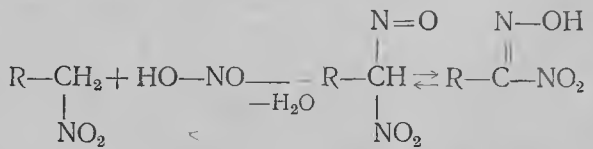


б) бирламчи нитробирикмаларнинг тузлари 85% ли сульфат кислота билан қўшиб қиздирилганда гидроксиламин ажралиб чиқади ва карбон кислоталар олинади:



Шу усул билан нитроэтандан сирка кислота олинади.

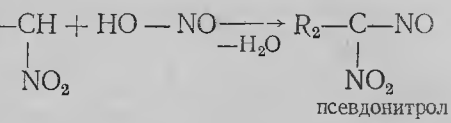
в) нитробирикмаларга нитрит кислота таъсир эттирилганда, уларнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи эканликлари фарқланади. **Бирламчи** нитробирикмалар нитрит кислота таъсирида сув ажратиб чиқаради ва нитрол кислоталар ҳосил қилади. Нитрол кислоталарнинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган тузлари қизил бўлади.



нитрол кислоталар

Иккиламчи нитробирикмалар ҳам нитрит кислота билан бирикиб сув ажратиб чиқаради ва псевдонитроллар ҳосил қилади. Псевдонитрол-

ларнинг эфир ва хлороформдаги эритмаси кўк ёки бинафша-кўк рангли бўлади.

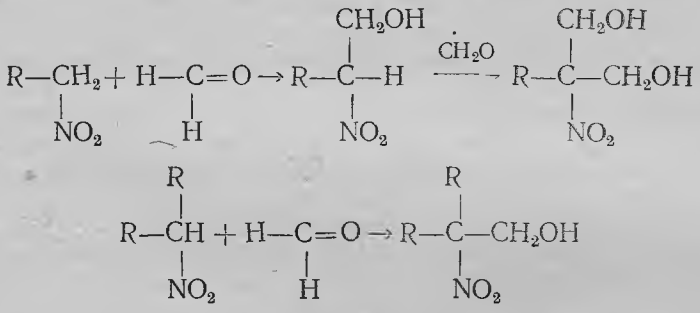


псевдонитрол

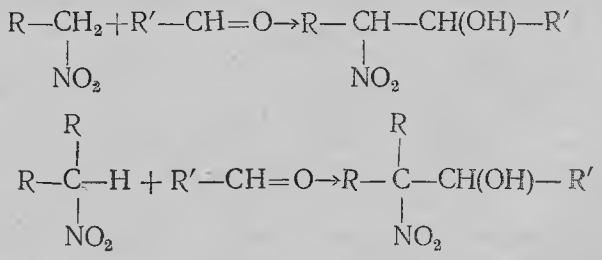
Учламчи нитробирикмалар нитрит кислота билан реакцияга киришмайди. Нитробирикмаларнинг нитрит кислота билан содир бўладиган реакциясидан уларнинг ва бошқа моддаларнинг (спирт, галогеналкиллар ва бошқаларнинг) тузилиш формуласини аниқлашда фойдаланилади.

4. Нитробирикмаларнинг ишқордаги эритмасига галогенлар таъсир эттирилганда бирламчи нитробирикмаларда битта ёки иккита, иккиламчи нитробирикмаларда эса битта водород атоми галогенга алмашинади.

5. Нитробирикмаларнинг альдегидлар билан конденсатланиши. Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар ишқорий катализаторлар иштирокида альдегидлар билан конденсатланиш реакциясига учрайди. Реакция нитробирикмалардаги нитрогруппага нисбатан α-ҳолатда жойлашган водородлар ҳисобига содир бўлади. Нитробирикмалар формальдегид билан конденсатланиш реакциясига киришганда нитрогруппада α-ҳолатда жойлашган водород қанча бўлса, уларнинг ҳаммаси ҳам реакцияда қатнашади ва нитроспиртлар ҳосил қилади.



Конденсатлаш реакциясига формальдегиддан бошқа альдегид олинганда фақатгина бир атомли нитроспирт ҳосил бўлади.



Нитрометан формальдегид билан конденсатланганда триметилолнитрометанга $[O_2N—C(CH_2OH)_3]$ айланади. У қайтарилганда триметилоламин $[H_2N—C(CH_2OH)_3]$ олинади. Триметилоламин эмульгатор сифатида ишлатилади. Триметилолнитрометан нитрат кислота билан этерификацияланганда глицерингга ўхшаш тринитратнитрометан ҳосил бўлади. Тринитратнитрометан кучли портловчи моддадир.

Нитробирикмаларнинг айрим вакиллари

Нитрометан $CH_3—NO_2$ нитробирикмалар учун хос бўлган умумий усулларнинг бири билан олинади. Нитрометан кетенга концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Бунда аввало нитросирка кислота ҳосил қилинади, сўнгра у қиздирилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқиши натижасида нитрометанга айланади.

$$CH_2=C=O + HNO_3 \rightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{CH_2—COOH}} \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ} CH_3—NO_2$$

Нитрометанга ўювчи ишқорлар таъсир эттирилганда изонитробирикма тузи масалан, $CH_2=NO—ONa$ олинади. Изонитробирикманинг натрийли тузи салгина қиздирилганда портлайди. Шу сабабли у билан ишлаганда эҳтиёт бўлиш лозим.

Нитрометан турли хил органик синтезларда хом ашё сифатида шунингдек, яхши эритувчи сифатида ишлатилади.

Трихлорнитрометан яъни хлорпикрин, $CCl_3—NO_2$ хлороформга концентрланган нитрат кислота таъсир эттириб олинади:

$$CHCl_3 + HONO_2 \rightarrow CCl_3—NO_2 + H_2O$$

Нитрометанга кальций карбонат катализаторлигида тўғридан-тўғри хлор таъсир эттириб ҳам хлорпикрин ҳосил қилиш мумкин.

Одатда, трихлорнитрометан пикрин кислотага (2, 4, 6-тринитрофенолга) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ сўндирилган оҳак таъсир эттириб олинади. Бунда пикрин кислота бутунлай парчаланади ва хлорпикрингга айланади.

Хлорпикрин — ёйилувчан суюқлик, қайнаш температураси 112°C, солиштирма оғирлиги $d_4^{20} = 1{,}6539$. У қўланса ҳидли, кўзнинг шилиқ пардасини яллиғлантиради. Хлорпикрин биринчи жаҳон урушида заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.

Хлорпикрин қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши курашда муҳим препарат бўлиб хизмат қилади. Хлорпикринни зарарсизлантириш учун натрий сульфит эритмасидан фойдаланилади:

$$CCl_3—NO_2 + 3Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow \underset{\displaystyle SO_3Na}{\overset{\displaystyle \cdot\, SO_3Na}{\overset{\displaystyle |}{CH}}}—NO_2 + 3NaCl + NaHSO_4$$

Хлорпикрин рух метали ва сирка кислота билан қайтарилганда метиламинга айланади.

8-БОБ

НИТРИЛЛАР ВА ИЗОНИТРИЛЛАР (ЦИАНИД ВА ИЗОЦИАНИД БИРИКМАЛАР)

Нитрилларнинг умумий формуласи $R—C\equiv N$, изонитрилларники эса $R—\vec{N}\equiv C:$ ёки $R—\overset{+}{N}\equiv \overset{-}{C}:$ дир.

Юқоридаги умумий формулалардан кўриниб турибдики, нитрилларда циан (—CN) группадаги углерод атоми углеводород радикали би-

лан бириккан, изонитрилларда эса азот атоми билан углеводород радикали бириккандир. Изонитрилларда азот углерод билан семиполяр боғ воситасида боғланган: Бундай боғнинг мавжудлиги изонитрилларнинг юқори дипол моментга эга эканлигини кўрсатади.

Номенклатураси. Нитрилларни аташда шу нитриллар гидролизга учратилганда ҳосил бўладиган кислотанинг номига нитрил сўзи қўшиб ёки таркибидаги углероднинг умумий сонини ифодаловчи углеводород номига нитрил сўзини қўшиб айтилади. Мисоллар:

$CH_3—C\equiv N$ сирка кислота нитрили (ацетонитрил), этаннитрил

$CH_3—CH_2—C\equiv N$ пропион кислота нитрили (пропионнитрил), пропаннитрил

$CH_3—CH_2—CH_2—C\equiv N$ мой кислота нитрили, бутаннитрил

$CH_3—CH(CH_3)—C\equiv N$ изомой кислота нитрили, 2-метилпропаннитрил

$^{4}CH_3—^{3}CH(CH_3)—^{2}CH_2—^{1}C\equiv N$ изовалериан кислота нитрили, 3-метил-1-бутаннитрил

Изонитриллар баъзан карбиламинлар ҳам дейилади. Уларни ҳам икки хил номенклатура билан аташ мумкин. Изонитрилларни рационал номенклатурага мувофиқ аташ учун изонитрил (—N⁺≡C⁻) группани бириктириб турган радикал номига изонитрил сўзи қўшиб аталади; систематик номенклатурага (Женева номенклатурасига) асосан аташ учун эса, улар углеводородларнинг ҳосиласи деб қаралади ва тегишли углеводород номига карбиламин сўзи қўшиб айтилади:

$CH_3—N^{+}\equiv C^{-}$ метилизонитрил, метанкарбиламин

$CH_3—CH_2—N^{+}\equiv C^{-}$ этилизонитрил, этанкарбиламин

$^{3}CH_3—^{2}CH(CH_3)—^{1}CH_2—N^{+}\equiv C^{-}$ изобутилизонитрил, 2-метилпропанкарбиламин.

Олиниш усуллари. Нитрил ва изонитрилларнинг структура тузилиши ҳар хил бўлганлиги учун уларнинг олиниш усуллари ҳам ўзаро фарқланади.

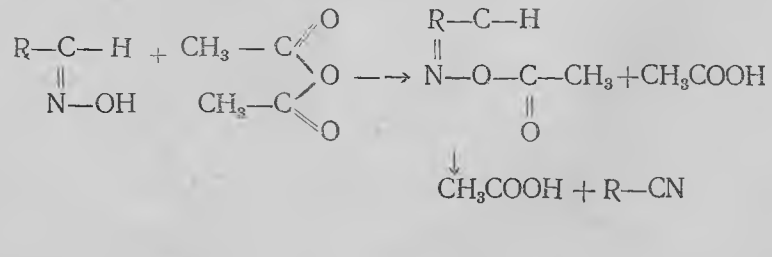
1. Галоген алкилларга цианид кислота тузлари таъсир эттириб олиш; бунда калий цианид таъсир эттирилганда нитриллар, кумуш цианид таъсир эттирилганда эса изонитриллар ҳосил бўлади:

$$R—Cl + KCN \rightarrow R—CN + KCl$$
$$R—Cl + AgCN \rightarrow R—NC + AgCl$$

2. Кислота амидлари дегидрататланганда нитриллар олинади:

$$R—CONH_2 \rightarrow R—CN + H_2O$$

3. Альдоксимлар сирка ангидриди иштирокида дегидрататланганда аввал альдоксим эфири олинади, сўнгра бу эфир парчаланиб нитрил ва сирка кислота ҳосил қилади:



4. Бирламчи аминлар ўювчи ишқор иштирокида хлороформ таъсирида қиздирилганда изонитриллар ҳосил бўлади:

$$R—NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \rightarrow R—NC + 3KCl + 3H_2O$$

Иккиламчи ва учламчи аминлар эса бундай реакция бермайди.

Физикавий хоссалари. Қуйи молекуляр нитриллар (C_{11} гача) эфир ҳидини эслатувчи суюқлик, оддий шароитда парчаланмасдан ҳайдалади; ацетонитрил ва пропионитриллар сувда эрийди. Изонитриллар нитрилларга нисбатан пастроқ температурада қайнайди ва қўланса ҳидли бўлади. Масалан, ацетонитрил ($CH_3—CN$) нинг қайнаш температураси 81,6°С, унга изомер бирикма-метилкарбиламин ($CH_3—NC$) эса 59,6°С да қайнайди (14-жадвал).

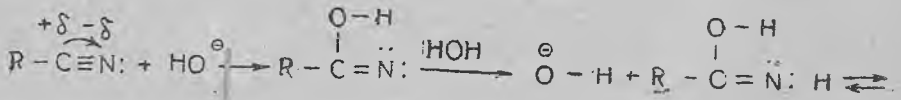
14-жадвал

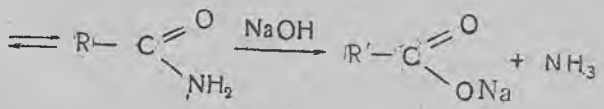
Нитриллар ва изонитриллар

Номи	Формуласи	Суюқланиш тем—си °С	Қайнаш тем—си, °С	Синдиргич кўрсаткичи n_D	Солиштирма зичлиги d_4^{20}
Цианид кислота (формонитрил)	HCN	— 14,9	+25,7	—	0,692
Ацетонитрил	$CH_3—CN$	— 44,9	+81,6	1,3418 (25°С)	0,783
Пропионитрил	$C_2H_5—CN$	—103,5	+98	1,3681 (19°С)	0,785
Бутиронитрил	$C_3H_7—CN$	—112,6	118	1,3816 (24°С)	0,794
Валеронитрил	$C_4H_9—CN$	—	141,8	1,3917 (18°С)	0,800
Метилкарбиламин	$CH_3—NC$	—45	59,6	—	0,756 (20°С)
Этилкарбиламин	$C_2H_5—NC$	—60	78,1	—	0,759 (4°С)
Пропилкарбиламин	$C_3H_7—NC$	—	99,5	—	—
Изобутилкарбиламин	$C_4H_9—NC$	—66	116	—	0,787 (4°С)

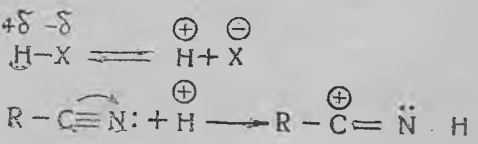
Химиявий хоссалари. Нитриллар ва изонитриллар химиявий хоссалари жиҳатдан бир-биридан фарқланади.

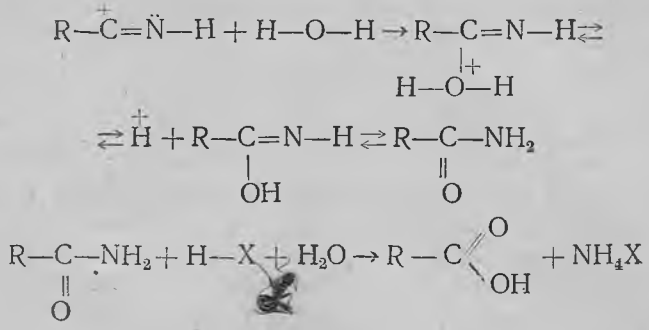
1. Нитриллар минерал кислота ва ишқорларнинг сувдаги эритмалари таъсирида гидролизланади ва органик кислота ҳосил қилади. Гидролизланиш қуйидаги механизм бўйича содир бўлади. Ишқорий муҳитда:





Кислотали муҳитда:





Изонитриллар фақатгина минерал кислота эритмалари иштирокида гидролизланади ва чумоли кислота ҳамда бирламчи аминлар ҳосил қилади.

$$R{-}NC + 2H_2O \rightarrow R{-}NH_2 + HCOOH$$

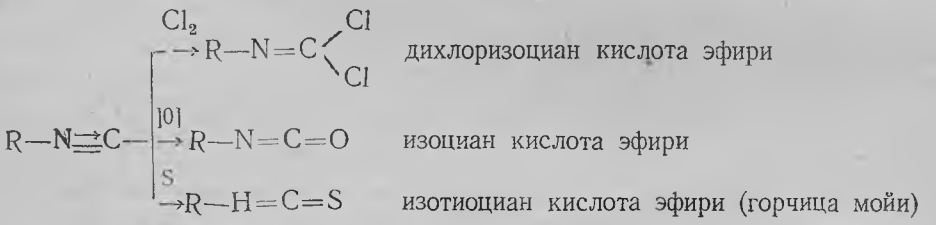
2. Нитрил ва изонитриллар қайтарилганда аминлар ҳосил бўлади. Нитриллар қайтарилиб бирламчи аминларни, изонитриллар — иккиламчи аминларни ҳосил қилади:

$$CH_3{-}C{\equiv}N + 4H \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}NH_2$$
$$CH_3{-}NC + 4H \rightarrow CH_3{-}NH{-}CH_3$$

3. Изонитриллар 250°С атрофида қиздирилганда нитрилларга айланади:

$$R{-}NC \rightarrow N{\equiv}C{-}R$$

4. Изонитрилларда углероднинг ниҳоятда тўйинмаганлиги (икки валентлилиги) уларнинг турли хил бирикиш реакцияларига мойил эканлигини кўрсатади:



9- БОБ

АМИНЛАР $R{-}NH_2$

Молекуласи таркибида аминогруппа —NH_2 бўладиган органик бирикмалар аминлар дейилади. Улар молекуласидаги аминогруппанинг сонига қараб моно- ва диаминларга бўлинади.

Моноаминларни аммиакнинг бир ёки бир неча водород атомлари углеводород радикалига алмашинган ҳосилалари деб қараш мумкин.

Аммиакдаги неча атом водород углеводород радикалига алмашинганига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар бўлади:



аммиак бирламчи амин иккиламчи амин учламчи амин

Амин молекуласидаги радикаллар бир хил ёки ҳар хил бўлиши мумкин. Аммоний гидроксиддаги водородлар углеводород радикалига алмаштирилганда ҳам аминлар ҳосил бўлади. Масалан, аммоний группадаги тўрттала водород атоми углеводород радикалига алмашинган бўлса, аммоний гидроксиднинг бундай ҳосилалари *тўртламчи аминлар* ёки *тўртламчи аммоний асослар* дейилади.



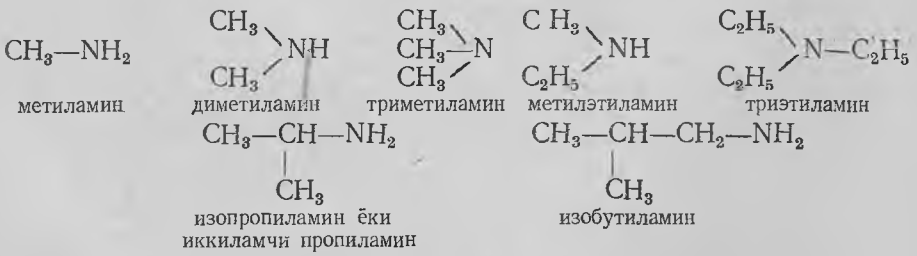
Тўртламчи аммоний асослар аммоний тузларига ўхшаш тузлар ҳосил қилади:



Шуни эслатиб ўтиш керакки, аминлардаги «бирламчи», «иккиламчи» ва «учламчи» сўзлар бошқа бирикмалар, яъни спиртлар, углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ва шу кабилар учун қўлланиладиган «бирламчи», «иккиламчи» ва «учламчи» сўзлардан фарқланади. Уларда, бу сўзлар углеводород радикалини ифодаласа, аминларда эса аммиакдаги водороднинг алмашган сонини кўрсатади.

Бирламчи аминлардаги —NH_2 группа *аминогруппа,* иккиламчи аминлардаги > NH группа эса *иминогруппа* дейилади.

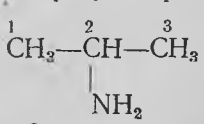
Номенклатураси ва изомерлари. Аминлар рационал ва женева номенклатурасига асосан аталади: Аминларни рационал номеклатурага мувофиқ аташда уларнинг молекуласидаги радикал номига «амин» сўзи қўшилади. Масалан:



метиламин диметиламин триметиламин метилэтиламин триэтиламин

изопропиламин ёки иккиламчи пропиламин изобутиламин

Женева номенклатурасига биноан аташда аминлар молекуласидаги углеводород номи олдига *«амино»* сўзи қўшиб айтилади, аминогруппа — NH_2 нинг жойлашган ўрни эса рақамлар билан кўрсатилади. Масалан:



2-аминопропан

Углерод занжирининг қандай тармоқланганлигига ва аминогруппанинг жойлашган ўрнига қараб аминларнинг бир неча хил изомерлари бўлади.

Қуйида мисол тариқасида таркиби $C_4H_{11}N$ бўлган аминларнинг изомерларини ва уларнинг рационал ҳамда женева номенклатурасига мувофиқ қандай аталишини кўриб чиқамиз.

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ бутиламин, 1-аминобутан

$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ иккиламчи бутиламин, 2-аминобутан

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-NH_2$ изобутиламин, 1-амино-2-метилпропан

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-NH_2$ учламчи бутиламин, 2-амино-2-метилпропан

$CH_3-NH-CH_2-CH_2-CH_3$ метилпропиламин, 1-метиламинопропан

$CH_3-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ метилизопропиламин, 2-метиламинопропан

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_2-CH_3$ диметилэтиламин, диметиламино этан.

Демак, умумий формуласи $C_4H_{11}N$ бўлган аминларнинг 4 та бирламчи, 2 та иккиламчи ва 1 та учламчи, яъни жами 7 та изомери мавжуд экан.

Аминлар учун оддий эфирлардаги каби, метамерия ҳодисаси ҳам характерлидир. Масалан, диметиламин этиламинга метамердир; диэтиламин бутиламинга метамердир ва ҳоказо.

О л и н и ш у с у л л а р и. Аминлар турли усуллар ёрдамида олиниши мумкин.

1. Галогеналкилларга аммиак ва аминлар таъсир эттирилганда бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи аминларнинг аралашмалари ҳосил бўлади. Бу усул билан олинган аминлар Гофман реакцияси асосида ҳосил қилинган аминлар дейилади.

Маълумки, аммиак галогенводород билан аммоний тузи ҳосил қилиб бирикади:

$$NH_3 + HCl \rightarrow \left[\overset{+}{N}H_4\right]\overline{Cl}$$

Шунга ўхшаш, галогеналкиллар ҳам аммиак билан моноалкил тўртламчи аммоний тузини ҳосил қилади:

$$NH_3 + R-Cl \rightarrow \left[\overset{+}{N}H_3R\right]\overline{Cl}$$

Бу туз аммиакнинг ортиқча қисми билан реакцияга киришиб бирламчи аминни ҳосил қилади, яъни парчаланиш процесси рўй беради:

$$\left[\overset{+}{N}H_3R\right]\overline{Cl} + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + \left[\overset{+}{N}H_4\right]\overline{Cl}$$

Бирламчи амин ҳам ўз навбатида галогеналкилни бириктириши мумкин, натижада диалкил тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади:

$$R—NH_2 + R—Cl \rightarrow \left[R_2\overset{+}{N}H_2\right]\overline{Cl}$$

Ушбу туз ҳам аммиак билан бирикади ва иккиламчи аминга айланади:

$$\left[R_2\overset{+}{N}H_2\right]\overline{Cl} + NH_3 \rightarrow \underset{\text{иккиламчи амин}}{R_2NH} + \left[\overset{+}{N}H_4\right]\overline{Cl}$$

Учламчи амин ҳам шу тариқа олинади:

$$R_2NH + R—Cl \rightarrow \left[R_3\overset{+}{N}H\right]\overline{Cl}$$

$$\left[R_3\overset{+}{N}H\right]\overline{Cl} + NH_3 \rightarrow R_3N + \underset{\text{учламчи амин}}{\left[\overset{+}{N}H_4\right]\overline{Cl}}$$

Ниҳоят, учламчи аминларга галогеналкил таъсир эттирилганда тўртламчи аммоний асос тузи олинади:

$$R_3N + R—Cl \rightarrow \left[R_4\overset{+}{N}\right]\overline{Cl}$$

Тетраалкил тўртламчи аммоний тузи, аммиак таъсирида парчаланмайди. Реакция натижасида ҳосил бўлган аралашмадаги аминларнинг қайнаш температуралари ҳар хил бўлганлиги сабабли, улар бир-биридан фракцион ҳайдаш усули билан ажратиб олинади.

2. Минерал кислота эфирларига аммиак таъсир эттирилганда аминлар ҳосил бўлади:

$$CH_3O—SO_2—OCH_3 + NH_3 \rightarrow CH_3—NH_2 + HO—SO_2—OCH_3$$

3. Саноатда бирламчи, иккиламчи ва учламчи оддий аминларнинг аралашмалари олинади. Бунинг учун спирт билан аммиак юқори температурада (~300°C) катализатор Al_2O_3; ThO_2 устидан ўтказилади:

$$ROH + NH_3 \rightarrow R—NH_2 + H_2O$$
$$R—NH_2 + R—OH \rightarrow R_2NH + H_2O$$
$$R_2NH + ROH \rightarrow R_3N + H_2O$$

4. Кислота амидларига гипохлорит ёки гипобромит таъсир эттирилганда бирламчи аминлар ҳосил бўлади:

$$R—CONH_2 + NaOCl \rightarrow R—NH_2 + CO_2 + NaCl$$
$$R—CONH_2 + NaOBr \rightarrow R—NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Гипохлорит ва гипобромитлар таъсирида кислота амидининг парчаланиш реакцияси *Гофман реакцияси* дейилади (201-бет).

5. Кислота азидлари қиздирилганда, аввало, изоциан кислота эфирларига айланади, яъни *Курциус реакцияси* (204-бет) рўй беради, сўнгра сув иштирокида бирламчи аминлар ҳосил қилади:

$$R—CO—N_3 \xrightarrow{-N_2} R—N=C=O \xrightarrow{+HOH} R—NH_2 + CO_2$$

6. Азотли органик бирикмалар қайтарилганда аминлар ҳосил бўлади. Масалан, нитробирикмалар, нитриллар, оксимлар қайтарилган-

да — бирламчи, изонитриллар қайтарилганда эса иккиламчи аминлар олинади:

$$R{-}NO_2 + 3H_2 \rightarrow R{-}NH_2 + 2H_2O$$
$$R{-}CN + 2H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$
$$R{-}CH{=}NOH + 2H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O$$
$$R{-}NC + 2H_2 \rightarrow R{-}NH{-}R$$

Ушбу реакция натижасида ҳосил бўлаётган маҳсулотларнинг унуми (процент миқдори) реакция шароитига қараб ўзгаради.

7. Биохимиявий процесс натижасида оқсилли моддалардан ҳосил бўлган аминокислоталарнинг парчаланишидан ҳам аминлар пайдо бўлади.

Физикавий хоссалари. Аминларнинг дастлабки вакиллари — метиламин, диметиламин, триметиламинлар оддий шароитда газсимон модда бўлиб, қолганлари суюқликдир; аминларнинг ҳиди аммиак ҳидини эслатади. Аминларнинг дастлабки вакиллари, яъни қуйи молекуляр аминлар сувда яхши эрийди ва ишқорий эритма ҳосил қилади. Аминларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан уларнинг сувда эрувчанлиги пасая боради, зичлиги ҳамда қайнаш температураси ортади.

Юқори молекуляр аминлар ҳидсиз бўлиб, қаттиқ моддалардир (15-жадвал).

15-жадвал

Баъзи моноаминларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш темп—си °С	Қайнаш темп—си, °С	Солиштирма зичлиги, d_4^{20}
Метиламин	$CH_3{-}NH_2$	— 93,6	— 6,3	0,696 (қайн. т.)
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	— 92,2	+ 6,9	0,685 (қайн. т.)
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	—117,3	+ 2,8	0,671
Этиламин	$C_2H_5{-}NH_2$	— 83,2	+16,6	0,706
Диэтиламии	$(C_2H_5)_2NH$	— 48,0	+55,9	0,732
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	—114,8	+89,4	0,750
н-пропиламин	$C_3H_7{-}NH_2$	— 83,0	+47,5	0,741
Изопропиламин	$(CH_3)_2CH{\cdot}NH_2$	—101,2	+33,5	0,691(18°С)
н-бутиламин	$C_4H_9NH_2$	— 50,5	+77,8	0,764
Изобутиламин	$(CH_3)_2CH{\cdot}CH_2{-}NH_2$	— 85,5	+67,7	0,750
учламчи бутиламин . .	$(CH_3)_3C{-}NH_2$	— 67,5	+43.8	0,698 (18°С)
н-октиламин	$C_8H_{17}{-}NH_2$	— 1,0	179 — 180	0,777(26,8°С)
н-додециламин . . .	$C_{12}H_{25}{-}NH_2$	+ 28,0	247 — 249	—
н-гексадициламин . .	$C_{16}H_{33}{-}NH_2$	+ 52,5	330	—

Химиявий хоссалари. Моноаминларни аммиакнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Ҳақиқатда ҳам уларнинг химиявий хоссалари кўп жиҳатдан аммиак хоссаларини эслатади.

1. *Асос хоссалари.* Аминлар ҳам аммиак каби асос хусусиятига эга, аммо уларнинг асос хоссалари аммиакникидан бирмунча кучли. Қуйидаги мисолларда аммиакдаги водороднинг бирин-кетин радикаллар билан ўрин алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмаларнинг электростатик диссоциланиш константаси катталигининг ўзгариши кўрсатилган:

Аммиак	NH_3	$1{,}79.10^{-5}$
Метиламин	CH_3NH_2	$4{,}38.10^{-4}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$5{,}20.10^{-4}$
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$5{,}45.10^{-4}$

Аминлар эритмаларининг ишқорий реакцияси улар сувда эриганда гидроксил ионларининг катта концентрация ҳосил қилиши билан изоҳланади ва аммиакнинг сувдаги эритмасини эслатади:

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows [NH_4]^+ + \overline{OH}$$
$$R{-}NH_2 + HOH \rightleftarrows [RNH_3]^+ + \overline{OH}$$

Аминларнинг сувда эриб тўртламчи аммоний асослар ҳосил қилиши қайтар реакция ҳисобланади, чунки ҳосил бўлган асослар оддий шароитда қиздирилганда тез парчаланади ва амин ҳамда сув ҳосил қилади. Тўртламчи аммоний асослар ҳосил бўлишини электрон назарияга кўра қуйидагича тушунтириш мумкин. Маълумки, аммиак учта водород атоми ва битта азот атомининг ковалент боғ билан боғланишидан ҳосил бўлган бирикмадир. Ковалент боғланишда биттадан электронга эга бўлган учта водород атоми билан бешта электронли азот атоми ўртасида ташқи электрон қавати ҳосил бўлади, яъни электронлар умумлашади:

$$3H\cdot + \dot{N}: \rightarrow H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\dot{N}}}\cdot H$$

Ҳосил бўлган ковалент боғли бирикма (аммиак) электронейтрал бўлиб, бирикмада бир жуфт электрон умумлашмай қолади. Электронейтрал бирикмага сув таъсир эттирилганда умумлашмай қолган электрон ҳисобига сувдаги мусбат зарядли водород иони бирикади ва натижада тўртламчи аммоний асос вужудга келади:

$$H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}: + \overset{+}{H}\overline{OH} \rightleftarrows \left[H:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}:H\right]^+ + \overline{OH}$$

Аминларга сувнинг бирикиши ҳам шу тариқа боради ва $[RNH_3]^+$ иони — катион ҳамда $\overline{OH}$ иони — анион ҳосил бўлади.

2. *Туз ҳосил қилиши.* Аминлар ҳам аммиак сингари қуруқ ҳолда ва сувдаги эритмаларида кислоталар билан, ҳатто, кучсиз карбонат кислота билан ҳам реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. Масалан, хлорид кислота билан сувсиз аминлар қуйидагича реакцияга киришади.

$$R{-}NH_2 + \overset{+}{H}\overline{Cl} \rightarrow [\overset{+}{R}NH_3]\overline{Cl} \text{ ёки } RNH_2\cdot HCl$$

Сувдаги эритмада:

$$\left[R{-}\overset{+}{N}H_3\right]\overline{OH} + HCl \rightarrow \left[R{-}\overset{+}{N}H_3\right]\overline{Cl} + H_2O$$

Сульфат кислота билан реакция қуйидагича боради:

$$R{-}NH_2 + \overset{+}{H}\overline{SO_4H} \rightarrow \underset{\text{аминнинг гидросульфат тузи}}{\left[R{-}\overset{+}{N}H_3\right]\overline{SO_4H}}$$

Сувдаги эритмада:

$$\left[R{-}\overset{+}{N}H_3\right]\overline{OH} + \overset{+}{H}\overline{SO_4H} \rightarrow \left[R{-}\overset{+}{N}H_3\right]\overline{SO_4H} + H_2O$$

Амин тузларининг тузилиши ҳам аммоний тузларининг тузилишига ўхшашдир, яъни:

$$R{:}\ddot{N}{:}\begin{matrix}H\\ \ddot{H}\end{matrix} + \overset{+}{H}\overline{Cl} \rightarrow \left[R{:}\ddot{N}{:}\begin{matrix}H\\ \ddot{H}\end{matrix}H\right]\overline{Cl}$$

Кислотадаги водород иони (протон) аминдаги азотнинг эркин жуфт электронига бирикади ва амин ўрин алмашган аммоний ($\overset{+}{R}NH_3$) ионига (катионга) айланади.

Амин тузлари аммоний тузларига ўхшаш ҳидсиз қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Амин тузларига ўювчи ишқорлар айниқса, бир оз қиздириб туриб таъсир эттирилса, тузлар парчаланиб эркин аминлар ажралиб чиқади:

$$\left|\overset{+}{R}NH_2\right|\overline{Cl} + KOH \rightarrow KCl + \left[R—\overset{+}{N}H_3\right]\overline{OH} \rightleftarrows H_2O + RNH_2$$

Ушбу реакцияда ҳам аммоний тузлари билан амин тузларининг ўхшашлигини кўрамиз:

$$\left|\overset{+}{N}H_4\right|\overline{Cl} + KOH \rightarrow KCl + \left[\overset{+}{N}H_4\right]\overline{OH} \rightleftarrows H_2O + NH_3$$

Амин тузларининг ўзи қиздирилганда ҳам парчаланиб, аминлар ҳамда галоген алкиллар ҳосил қилиши мумкин, яъни бу ҳолда Гофман реакциясининг тескариси содир бўлади:

$$\left|R_3\overset{+}{N}H\right|\overline{Cl} \rightarrow RCl + R_2NH$$

3. *Нитрит кислотанинг бирикиши.* Нитрит кислота аминларга қандай таъсир этишига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни ўзаро фарқ қилиши мумкин:

а) Бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда газ ҳолатдаги азот ва спирт ҳосил бўлади:

$$R—NH_2 + HONO \rightarrow R—OH + N_2\uparrow + N_2O$$

Ушбу реакция амалда бир неча босқичда боради. Дастлаб аминнинг нитрит тузи ҳосил бўлади:

$$R—NH_2 + HONO \rightarrow \left[R—\overset{+}{N}H_3\right]\overline{ONO}$$

Сўнгра ўз-ўзидан оксидланиш рўй беради; нитрит кислота кислороди аммоний группадаги водород атомини оксидлайди ва сув ҳамда нитрозамин деб аталувчи модда ҳосил бўлади:

$$\left|R—\overset{+}{N}H_2\right|\overline{ONO} \rightarrow H_2O + R—N\begin{matrix}H\\ \diagdown\ N=O\end{matrix}$$

нитрозамин

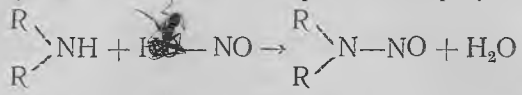
NO группа — нитрозогруппа деб аталади. Бирламчи аминдан ҳосил бўлган нитрозамин беқарор бирикма бўлганлигидан тезда парчаланиб спирт ҳамда газ ҳолатдаги азот ажралиб чиқади:

$$R—N(H)—N=O \rightarrow R—OH + N_2\uparrow$$

Юқори молекуляр бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда спирт эмас, балки тўйинмаган углеводород ҳосил бўлади. Масалан:

$$(CH_3)_2CH—CH_2—NH_2 + HO—NO \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + N_2 + 2H_2O$$

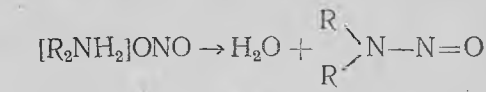
б) Иккиламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқиши натижасида нитрозаминлар ҳосил бўлади.



Бу реакцияда ҳам бирламчи аминлардаги каби дастлаб нитрит кислота тузи ҳосил бўлади:

$$R_2—NH + HONO \rightarrow \left[R\overset{+}{N}H_2\right]\overline{O}NO$$

Ҳосил бўлган туз ўз-ўзидан оксидланади ва нитрозаминга айланади:



Иккиламчи аминлардан ҳосил бўлган нитрозаминлар анча барқарор бирикмалардир. Нитрозаминлар — нейтрал мойсимон суюқлик, ўзига хос ҳиди бор.

в) Учламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда улар ўзгармайди, чунки бу реакцияда дастлаб учламчи аминларнинг беқарор нитрит тузлари ҳосил бўлади ва улар тезликда гидролизланиб қайтадан учламчи аминларга айланади.

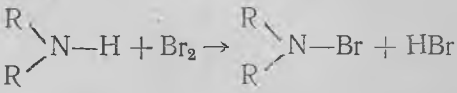
4. *Аминларнинг ацилланиши.* Бирламчи ва иккиламчи аминларга кислота ангидридлари ёки галогенангидридлар таъсир эттирилганда азот билан бириккан водород атомлари кислота қолдиғига ўрин алмашинади. Мисол тариқасида этиламинга сирка ангидрид ва ацетил хлориднинг таъсирини кўриб чиқамиз:

$$C_2H_5—NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_2H_5—NH—CO—CH_3 + CH_3COOH$$
$$C_2H_5—NH_2 + CH_3COCl \rightarrow C_2H_5—NH—CO—CH_3 + HCl$$

Учламчи аминда азот атомига бириккан водород йўқлиги сабабли улар ациллаш реакциясига учрамайди.

5. *Галогенлар таъсири.* Бирламчи ва иккиламчи аминларга ўювчи ишқорлар иштирокида хлор ёки бром таъсир эттирилганда аминогруппадаги водород галогенга ўрин алмашинади, натижада галогенамидлар ҳосил бўлади:

$$R—NH_2 + 2Br_2 \rightarrow R—NBr_2 + 2HBr$$



Галогенамидлар осонлик билан гидролизланиб қайтадан аминларга айланади.

$$R—NBr_2 + 2H_2O \rightarrow R—NH_2 + 2HBrO$$

6. *Изонитриллар ҳосил қилиши.* Бирламчи аминларга ишқорнинг спиртдаги эритмаси иштирокида хлороформ таъсир эттирилганда изонитриллар ҳосил бўлади (236-бет);

$$R—NH_2 + CHCl_3 \rightarrow R—NC + 3HCl$$

Айрим вакиллари. Метиламин $CH_3—NH_2$ газсимон модда, ҳиди аммиак ҳидини эслатади. У баъзи ўсимликлар организмида учрайди. Метиламин синтетик усул билан формальдегид ҳамда аммоний хлоридни биргаликда қиздириш натижасида олинади:

$$2NH_4Cl + 3CH_2O \rightarrow 2[CH_3NH_3]Cl + CO_2 + H_2O$$

Диметиламин $(CH_3)_2NH$ газсимон модда, ҳиди аммиак ҳидига ўхшаш. У оқсил моддалар чириганда ҳосил бўлади.

Диметиламин ҳам метиламин каби аммоний хлоридга формальдегид (кўпроқ миқдорда) таъсир эттириб олинади:

$$2[CH_3NH_3]Cl + 3CH_2O \rightarrow 2[(CH_3)_2NH_2]Cl + CO_2 + H_2O$$

Триметиламин $(CH_3)_3N$ — газсимон модда, концентрланган ҳолда аммиак ҳидини эслатади; суюлтирилган эритмасининг ҳиди эса сасиган балиқ ҳидига ўхшайди.

Триметиламин табиатда кўп тарқалган бўлиб, кўпинча, баъзи гуллар таркибида бўлади.

Триметиламинни ҳам ди-ҳамда монометиламин каби аммоний хлоридга юқори температура ва босим остида формальдегид таъсир эттириш йўли билан олиш мумкин.

Аминлар саноатда ва техникада кенг қўлланиладиган бирикмалардир. Улардан кўпчилик химиявий реакцияларда органик асос сифатида фойдаланилади; баъзи аминлар эса уран рудасини ажратиб олишда муҳим эритувчи сифатида, баъзилари қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда ишлатилади.

Диаминлар. Молекуласида икки аминогруппа бўладиган бирикмалар диаминлар дейилади. Диаминларнинг номенклатураси икки атомли спиртлар, яъни гликолларнинг номеклатурасига ўхшаш бўлади. Масалан:

$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ этилендиамин, 1,2-диаминоэтан

$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ триметилендиамин, 1,3-диаминопропан

$$H_2N—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—NH_2$$ пропилендиамин, 1,2-диаминопропан

$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$ гексаметилендиамин, 1,6-диаминогексан.

Диаминларнинг олиниш усуллари моноаминларники каби бўлиб, фақат хом ашё сифатида бифункционал бирикмалар қўлланилади. Масалан:

$$ClCH_2—CH_2Cl + 4NH_3 \rightarrow H_2N—CH_2—CH_2—NH_2 + 2NH_4Cl$$

Тетра-ва пентаметилендиаминлар оқсил моддалар (масалан, гўшт)нинг чиришидан пайдо бўлади.

Техникада муҳим аҳамиятга эга бўлган гексаметилендиамин (синтетик тола олишда хом ашё) саноатда адипин кислотадан қуйидаги усулда олинади:

$$HOOC—(CH_2)_4—COOH \xrightarrow[\text{барийфосфат}]{+2NH_3,\ 320—380°C} H_4NOOC—(CH_2)_4—COONH_4 \rightarrow$$

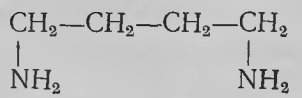
$$\xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{адипин кислота диамиди}}{H_2NOC—(CH_2)_4—CONH_2} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{адипин кислота динитрили}}{N\equiv C—(CH_2)_4—C\equiv N} \rightarrow$$

$$\rightarrow \xrightarrow[160°C;\ 20\ ат.]{+4H_2} \underset{\text{гексаметилендиамин}}{H_2N—(CH_2)_6—NH_2}$$

Гексаметилендиамин — қаттиқ модда, 42°С да суюқланади. Қуйи молекуляр диаминлар суюқлик бўлиб, сувда эрийди. Уларнинг асос хоссалари моноаминларнинг асос хоссаларига нисбатан кучли. Диаминларнинг икки амин группаси реакцияга бирданига ёки бирин-кетин киришиши мумкин.

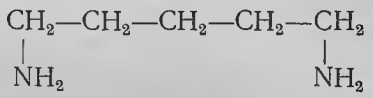
Диаминлардан муҳим амалий аҳамиятга эга бўлганлари путресцин (тетраметилендиамин), кадаверин (пентаметилендиамин) ва гексаметилендиаминлардир.

Путресцин кристалл модда, суюқланиш температураси 27°С; заҳарли, кучли асос хоссасига эга. Путресцин биринчи марта йиринг таркибида топилган ва унинг формуласи қуйидагича эканлиги аниқланган:



путресцин

Кадаверин — суюқлик, қайнаш температураси 170°С, заҳарли, кучли асос хоссасига эга. Кадаверин биринчи марта чириётган мурда таркибидан топилган. Шунинг учун ҳам у кадаверин (лотинча — мурда демакдир) деб аталган. Кадаверининг формуласи:

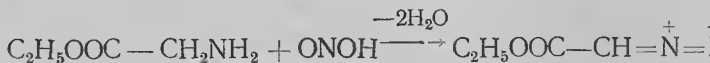


кадаверин

Демак, путресцин ва кадаверинлар оқсил моддаларнинг чиришидан (аминокислоталардан) ҳосил бўлар экан; шу сабабли уларнинг умумий номи билан — птомаинлар (лотинча ptomas — ўлимтик сўзидан олинган) деб юритилади. Птомаинлар кучли асос хоссасига эга. Улар заҳарли. Шунинг учун ҳам улар илгари мурда заҳари деб юритилган.

Диазобирикмалар. Молекуласида —N=N— группа бўладиган бирикмалар диазобирикмалар дейилади. Тўйинган қатор углеводородлар диазобирикмалари ароматик углеводородларнинг диазобирикмаларига нисбатан анчагина кеч топилган.

Молекуласида —N=N — группа бўладиган бирикмани, яъни тўйинган қатор углеводородларининг диазобирикмасини, биринчи марта Курциус α-аминокислота эфирига нитрит кислота таъсир эттириб ҳосил қилган:



аминосирка кислота этил эфири — этилдиазоацетат

Демак, диазобирикмаларни олиш учун амин группани бириктириб турувчи углерод атомига водороддан ташқари карбоэтокси C_2H_5OOC ёки карбонил (CO) группа ҳам бириккан бўлиши шарт. Агар оддий алифатик бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилса, у ҳолда диазобирикма ўрнига бирламчи спирт ҳосил бўлади.

Тўйинган қатор углеводородлари диазобирикмаларининг биринчи вакили — *диазометан*. Уни биринчи марта Пехман анчагина мураккаб усул билан синтез қилган.

Ҳозирги вақтда диазометан анча оддий усул билан олинади ва лаборатория практикасида муҳим реактив бўлиб ҳисобланади.

Диазометан CH_2N_2 хлороформга гидразин билан ишқорни биргаликда таъсир эттириб олинади:

$$CHCl_3 + H_2N—NH_2 + 3KOH \rightarrow CH_2N_2 + 3KCl + 3H_2O$$

Нитрозометилуретанга ишқор таъсир эттирилганда ҳам диазометан ҳосил бўлади.

$$CH_3—\underset{\underset{N=O}{|}}{N}—COOC_2H_5 + 2KOH \rightarrow CH_2N_2 + C_2H_5OH + K_2CO_3 + H_2O$$

Нитрозометиламидларга, масалан, нитрозометилмочевинага ўювчи ишқор таъсир эттириб ҳам диазометан олиш мумкин:

$$CH_3—\underset{\underset{N=O}{|}}{N}—CO—NH_2 + KOH \rightarrow CH_2N_2 + KCNO + 2H_2O$$

Нитрозоэтиламидларга ишқор таъсир эттирилганда диазоэтан ҳосил бўлади. Диазоэтан ва ундан кейинги қатор диазобирикмалар жуда кам ўрганилган.

Диазометан заҳарли сариқ газ, қайнаш температураси —24°С, 0°С атрофида суюқликка айланади. Диазометан 200°С дан юқори температурада қиздирилганда жуда кучли овоз билан портлайди.

Диазометан ҳозирги вақтда бошқа бирикмаларга метил группа киритиш ва бошқа мақсадлар учун кенг қўлланилади. Одатда, диазометанни ишлатиш учун, аввало, у абсолют эфирда эритилади. Унинг эритмаси мутлақо хавфсиздир.

Диазометан ёрдамида турли хил органик бирикмалардаги (енолллар, феноллар, аминлар) актив водород атомини метил радикалига алмаштириш мумкин. Масалан:

$$CH_2N_2 + R—COOH \rightarrow R—COO—CH_3 + N_2$$

Диазометан кислота хлорангидридлари билан реакцияга киришади:

$$R—CO—Cl + CH_2N_2 \rightarrow R—CO—CHN_2 + HCl$$
$$R—CO—CHN_2 + HCl \rightarrow R—CO—CH_2Cl + N_2$$

диазокетон

Диазокетонлар суюлтирилган сульфат кислота таъсирида кетоллар-га (кетон—спиртлар ёки оксикетонларга) айланади:

$$R—CO—CHN_2 + H—OH \rightarrow R—CO—CH_2—OH + N_2$$

Диазокетонлар ишқорий муҳитда қайтадан дастлабки кислотани ҳосил қилади:

$$R—CO—CHN_2 + H—OH \rightarrow R—CH_2—COOH + N_2$$

Диазосирка кислота этил эфири $N_2CH—COOC_2H_5$. Бу бирикма глицин этил эфирига нитрит кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OOC—CH_2—NH_2 + HNO_2 \rightarrow C_2H_5OOC—CHN_2 + 2H_2O$$

глицин этил эфири

Ҳосил бўлган бирикма қисқача диазосирка эфири дейилади. Диазосирка эфир оқувчан ёғсимон сариқ модда, бўғувчан ҳиди бор, сувда эримайди, заҳарли. Уни ҳаддан ташқари қиздириб юборилса портлайди. Тоза эфир оҳисталик билан қиздирилганда 140°С атрофида қайнайди.

Диазосирка эфир суюлтирилган сульфат кислота иштирокида қайнатилганда гликол кислота эфири ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OOC—CHN_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OOC—CH_2—OH + N_2$$

Хлорид кислота таъсир эттирилганда монохлорсирка кислота эфирига айланади:

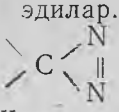
$$C_2H_5OOC—CHN_2 + HCl \rightarrow C_2H_5OOC—CH_2—Cl + N_2$$

Диазосирка эфир иод билан бирикиб, дииодсирка кислота эфирини ҳосил қилади:

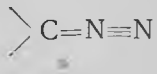
$$C_2H_5OOC—CHN_2 + I_2 \rightarrow C_2H_5OOC—CHI_2 + N_2$$

Диазосирка эфирнинг бошқа бирикмалар билан бирикиб, турли хил янги моддалар ҳосил қилиши ушбу китобнинг кейинги бобларида батафсилроқ кўриб чиқилади.

Тўйинган қатор углеводородлари диазобирикмаларининг тузилиши. Диазобирикмаларнинг тузилиш формуласини Курциус уч аъзоли ҳалқа тарзида, Анджели ва Тилелар эса чизиқсимон структурали бирикма ҳолида тасвирлаган эдилар.



Курциус формуласи

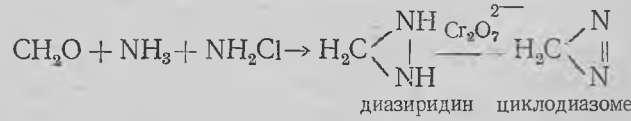


Анджели—Тиле формуласи

Ҳозирги вақтда диазобирикмаларнинг, жумладан диазометаннинг, чизиқсимон тузилишга эга эканлиги исботланди ва улар атомларининг орасидаги масофа қуйидагига тенглиги аниқланди:

$$\overset{1,32A^\circ}{—C———}\overset{1,12A^\circ}{N———N}$$

Кейинги йилларда диазометан учун тасвирланган Курциус формуласига мос келадиган, аслида унга изомер бирикма—циклодиазометан топилди (Э. Шмитц):



диазиридин циклодиазометан

Циклодиазометаннинг топилиши диазометаннинг циклик формуласи тўғрисидаги Курциус фикрининг мутлақо нотўғри эканлигини тасдиқлади.

Молекуласида икки валентли углерод бўладиган бирикмалар (карбенлар)

Эркин ҳолдаги метилен, унинг гомологлари ва уларнинг ҳосилалари карбенлар дейилади. Карбенлар органик бирикмалар орасида янги бирикмалар бўлиб, уларга мисол тариқасида карбен ёки метилен билан қисқача танишиб ўтамиз. Карбен (CH_2) диазометан ва кетенларни термик ёки фотохимиявий усул билан парчалаш натижасида олинади:

$$CH_2N_2 \rightarrow CH_2 + N_2$$
$$CH_2CO \rightarrow CH_2 + CO$$

карбен

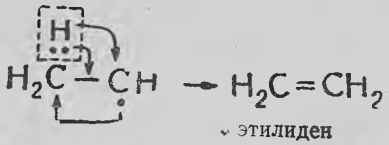
Метиленнинг эркин ҳолда мавжуд бўлиш вақти метил радикалга нисбатан кўпроқ, яъни 0,005 секунд.

Диазометаннинг эфирдаги эритмасини қиздириб туриб, ультрабинафша нурлар таъсир эттирилганда ҳам метилен (карбен) ҳосил бўлади. Аммо ҳосил бўлган метиленнинг бир қисми полиметиленга $(-CH_2-)_n$ айланиб қолади; баъзи қисми эса эритмадаги эфир билан реакцияга киришиб юқори молекуляр эфир ҳосил қилади:

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_2} CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2OCH(CH_3)CH_3$$

Ушбу радикал эркин ҳолда қисқа вақт мавжуд бўлса ҳам жуда кўп реакцияларда муҳим роль ўйнайди.

Эркин ҳолдаги бирадикал—этилиден CH_3-CH ҳам карбенлар группасига киради ва метилен гомологи ҳисобланади. Этилиден метиленга нисбатан ҳам беқарор, у осонлик билан этиленга айланиб қолади:



этилиден

Карбенларни химиявий усул билан олиш ҳам мумкин. Масалан, CH_2I_2 ва Zn қиздирилганда метилен ҳосил бўлади.

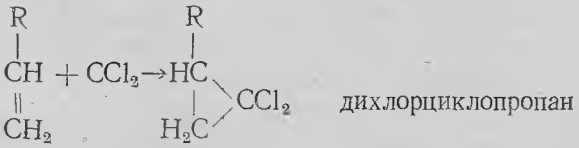
Дигалогенкарбенлар. Дигалогенкарбенлар карбенларга қараганда барқарор бирикма бўлиб, улар хлороформ ёки бошқа галогеноформларни ишқор иштирокида гидролиз қилиб олинади. Масалан, хлороформ ишқор таъсирида гидролизланганда дихлоркарбен ҳосил бўлади:

$$CHCl_3 + \overline{HO} \overset{\text{тез}}{\rightleftarrows} \overline{CCl_3} + H_2O$$

$$\overline{CCl_3} \xrightarrow[\text{дихлор карбен}]{\text{суст}} CCl_2 + \overline{Cl}$$

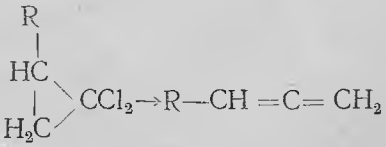
$$CCl_2 \xrightarrow[\text{тез}]{\overline{HO};\ H_2O} CO \text{ ва } H\overline{COO}$$

Дигалогенкарбенлар нуклеофиль реагентлар билан осон реакцияга киришади. Уларнинг тўйинмаган углеводородлар билан реакцияга киришиши лабораторияда уч аъзоли циклик бирикмалар ҳосил қилишга имкон беради. Масалан:



дихлорциклопропан

Циклопропанларга натрий ёки магний металлари таъсир эттирилса, циклопропан дарҳол парчаланади ва аллен деб аталувчи бирикмалар ҳосил бўлади:



Ҳозирги вақтда кўпгина реакцияларнинг механизмини қайта кўриб чиқиб реакция жараёнида оралиқ маҳсулот сифатида карбенлар пайдо бўлади деб тахмин қилинмоқда.

10-БОБ



ОЛТИНГУГУРТЛИ БИРИКМАЛАР

Олтингугуртли бирикмаларнинг кўпчилиги тузилиши ва баъзи хоссалари жиҳатидан кислородли бирикмаларга ўхшайди.

Масалан, кислород водород билан бирикиб анорганик бирикма — сув (HOH) ҳосил қилганидек, олтингугурт ҳам водород билан—водород сульфид (HSH) ҳосил қилади. Сув молекуласидаги бир ёки икки атом водород органик радикалларга алмашиниб органик бирикмалар ҳосил қилганидек, водород сульфид молекуласидаги водородлар ҳам бошқа радикалларга алмашиниб олтингугуртли органик бирикмалар ҳосил қилади:

H—S—H	R—S—H	R—S—R
водород сульфид	меркаптан (тиоспирт)	тиоэфир

Аммо олтингугуртли органик бирикмалар кислородли органик бирикмалардан кислота хоссасига эга бўлиши билан фарқланади. Спиртлар ва эфирлар нейтрал моддалар бўлиб, ишқорлар билан реакцияга киришмайди, тиоспиртлар ва тиоэфирлар эса ишқорлар билан осон реакцияга киришади ва *меркаптидлар* деб аталувчи бирикмалар ҳосил қилади. Ундан ташқари, олтингугурт бошқа моддалар билан тўрт ҳамда олти валентли бўлиб ҳам реакцияга киришади.

Водород сульфид қолдиғи —SH *сульфгидрил* группа деб аталади. Лекин шунга қарамай R—SH таркибли бирикмалар меркаптанлар ёки тиоспиртлар, R—S—R бирикмалар эса тиоэфирлар, диалкилсульфидлар ёки сульфидлар дейилади.

Олтингугуртли бирикмаларни женева номенклатурасига мувофиқ аташ ҳам мумкин. Масалан, тиоспиртларни аташда сульфидгидрил группага бириккан углеводород (радикал) номига «тиол» қўшимчаси қўшилади; тиоэфирларни аташда эса «тио» сўзи уларни ташкил қилган радикал номларининг ўртасига қўшилади. Қуйида баъзи олтингугуртли бирикмаларнинг рационал ҳамда женева номенклатура билан аталиши кўрсатилган:

$CH_3—SH$	метилмеркаптан, метантиол
$C_2H_5—SH$	этилмеркаптан, этантиол
$C_2H_5—S—C_2H_5$	диэтилсульфид, этилтиоэтан
$C_3H_7—S—C_2H_5$	этилпропилсульфид, 1-этилтиопропан ва ҳоказо.

Тиоспиртлар ёки меркаптанлар

Тиоспиртлар турли усуллар билан олинади. Қуйида уларнинг баъзи олиниш усуллари билан танишиб ўтамиз.

1. Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига натрий ёки калий гидросульфид таъсир эттирилганда тиоспиртлар ҳосил бўлади.

$$R — Br + NaSH \rightarrow R — SH + NaBr$$

Бу усул тиоспиртлар олишнинг умумий усули ҳисобланади.

2. Спиртларга фосфор (V)-сульфид (P_2S_5) таъсир эттирилганда ёки юқори температурада (400°) катализатор (Al_2O_3) иштирокида водород сульфид бириктирилганда меркаптанлар ҳосил бўлади.

$$R — OH + H_2S \rightarrow R — SH + H_2O$$

3. Сульфокислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари қайтарилганда ҳам тиоспиртлар олинади.

$$R-SO_2OH + 6H \rightarrow R-SH + 3H_2O$$

4. Тиомочевинага хлорли ёки бромли органик ҳосилалар таъсир эттирилганда осонлик билан меркаптанлар ҳосил бўлади. Бу реакцияда галогенли ҳосила ўрнига диалкилсульфатлар ишлатиш ҳам мумкин.

$$R-X + S=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \rightarrow \left[R-S-C\begin{matrix}\overset{+}{N}H_3\\=NH\end{matrix}\right]X$$

Ҳосил бўлган бу оралиқ бирикма ўювчи ишқор таъсирида парчаланади:

$$\left[R-S-C\begin{matrix}\overset{+}{N}H_3\\=NH\end{matrix}\right]X + 3NaOH \rightarrow R-SH + 2NH_3 + Na_2CO_3 + NaX$$

Физикавий хоссалари. Тиоспиртлар газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолда бўлиб, улар жуда қўланса ҳидлидир. Меркаптанларнинг қайнаш температураси тегишли спиртларникидан паст бўлади. Тиоспиртлар сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди.

Метилмеркаптан CH_3—SH оддий шароитда газ, қайнаш температураси 6°C **Этилмеркаптан C_2H_5—SH** 37°C да қайнайди, унинг 20°C даги зичлиги 0,839.

Меркаптанлар жуда қўланса ҳидли бўлганлиги сабабли, уларни концентрацияси ниҳоят кам бўлган тақдирда ҳам сезиш мумкин. Шунинг учун ҳам меркаптанлар (қуйи молекуляр бирикмалари) табиий газга оз миқдорда қўшилади. Натижада газнинг ҳиди дарҳол сезилади шу билан баъзи кўнгилсиз ҳодисаларнинг олди олинади.

Химиявий хоссалари. 1. Меркаптидлар ҳосил қилиши. Маълумки, водород сульфид H_2S икки негизли кучсиз кислота. Тиоспиртлар ҳам кучсиз кислота бўлганлигидан ўювчи ишқорлар билан туз, яъни меркаптидлар ҳосил қилади:

$$R-SH + NaOH \rightarrow R-S-Na + H_2O$$

Меркаптанлар оғир металл оксидлари (масалан симоб оксиди) билан ҳам осон реакцияга киришади.

$$2R-SH + HgO \rightarrow \begin{matrix}R-S\\R-S\end{matrix}\!\!>Hg + H_2O$$

Меркаптан ва меркаптидларнинг номи ҳам лотинча mercurius — симоб деган сўздан келиб чиққан.

2. Оксидловчилар таъсири. Тиоспиртларга турли оксидловчилар турлича таъсир кўрсатади ва натижада турли хил бирикмалар ҳосил бўлади.

а) Тиоспиртлар оҳисталик билан ҳавода оксидланганда икки молекула меркаптандан икки атом водород чиқиб кетади ва диалкилдисульфид ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix}R-S-H\\R-S-H\end{matrix} + O \rightarrow H_2O + R-S-S-R$$

диалкилдисульфид

Дисульфидлар табиатда ҳам учрайди, масалан улар саримсоқ таркибида бўлади.

б) тиоспиртларга кучли оксидловчилар (масалан, нитрат кислота) таъсир эттирилганда сульфокислоталар ҳосил бўлади:

$$R—SH + 3O \rightarrow R—SO_2OH$$

3. Карбон кислота тиоэфирларини ҳосил қилиши. Тиоспиртларга карбон кислоталар ёки уларнинг хлорангидридлари таъсир эттирилганда карбон кислоталарнинг тиоэфирлари ҳосил бўлади:

$$R—SH + HO—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R \rightarrow R—S—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R + H_2O$$

Тиоэфирлар ёки диалкилсульфидлар

Тиоэфирлар ҳам тиоспиртларга ўхшаш усуллар билан олинади:

1. Меркаптидлар билан галогенли ҳосилаларнинг ўзаро таъсири натижасида тиоэфирлар олинади. Бу тиоэфирлар олишнинг умумий усули бўлиб, у молекуласида бир хил ёки турли хил радикаллар бор тиоэфирлар олишга имкон беради.

$$R—S—Na + Cl—R \rightarrow R—S—R + NaCl$$

2. Натрий ёки калий сульфидларга галогенли ҳосилалар ёки сульфат кислота эфирлари таъсир эттирилганда тиоэфирлар ҳосил бўлади:

$$2R—Cl + K_2S \rightarrow R—S—R + 2KCl$$
$$2CH_3O—SO_2—OCH_3 + K_2S \rightarrow CH_3—S—CH_3 + 2CH_3O—SO_2—OK$$

Физикавий хоссалари. Тиоэфирлар суюқ ёки қаттиқ модда бўлиб, сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Тоза тиоэфирларнинг ҳиди оддий эфирнинг ҳидини эслатади.

Тиоэфирларнинг қайнаш температураси тегишли тиоспиртларнинг қайнаш температураси атрофида бўлади. Масалан, диметилсульфид CH_3SCH_3 38°C да, этилмеркаптан C_2H_5SH эса 37°C да қайнайди.

Химиявий хоссалари. Тиоэфирлар нейтрал бирикма бўлиб, улар химиявий реакцияга, асосан, бирикма таркибидаги олтингугурт валентлигининг ўзгариши ҳисобига киришади.

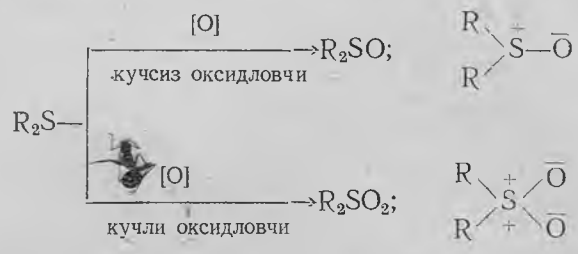
1. *Галогенларни* бириктириб олиши. Тиоэфирлар (диалкилсульфидлар) осонлик билан галогенларни ва оғир металларнинг галогенли тузларини бириктириб олади:

$$R_2S + I_2 \rightarrow R_2SI_2 \qquad R_2S + HgCl_2 \rightarrow R_2S \cdot HgCl_2$$

Ҳосил бўлган тузлар жуда барқарор бўлади. Улар ҳатто ўювчи ишқорлар таъсирида ҳам парчаланмайди.

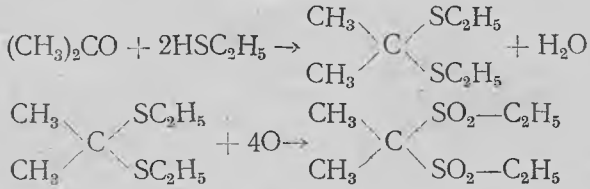
2. *Оксидланиши.* Тиоэфирлар осон оксидланади. А. М. Зайцевнинг кўрсатишича, тиоэфирлар оксидланганда сульфоксидлар R_2SO ёки

сульфонлар R_2SO_2 ҳосил бўлади. Қандай бирикма ҳосил бўлиши оксидловчининг кучига боғлиқ:

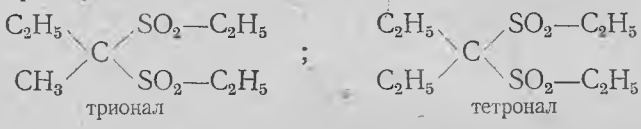


Сульфоксидлар ва сульфонлар рангсиз, ҳидсиз кристалл моддалардир.

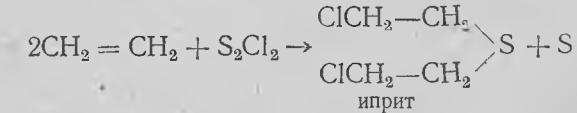
Сульфонлар ва уларнинг ҳосилалари медицинада кенг қўлланилади. Масалан, дисульфонлар ухлатувчи дори сифатида ишлатилади. Альдегид ёки кетонларга тиоспирт таъсир эттирилганда тиоацеталлар ҳосил бўлади, тиоацеталлар оксидланганда эса дисульфонларга айланади:

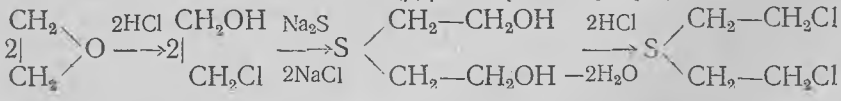


Медицинада сульфонларнинг т р и о н а л, т е т р о н а л деб аталувчи ҳосилалари ҳам ишлатилади:



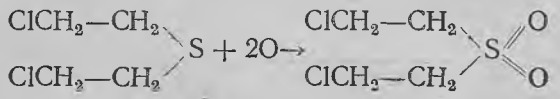
Иприт (β, β-дихлордиэтилсульфид). Иприт тиоэфирлар (диалкилсульфидлар) синфига киради. Баъзан у «горчица гази» ҳам дейилади. Дихлордиэтилсульфидни биринчи марта биринчи жаҳон урушида немислар Бельгиядаги Ипр шаҳри яқинида заҳарловчи модда сифатида ишлатганлиги сабабли унинг номи Иприт деб аталади. Иприт турли хил усуллар билан синтез қилинади. Масалан, этиленга олтингугурт хлорид таъсир эттирилса ёки этилен оксидга натрий сульфид бириктирилса иприт ҳосил бўлади:



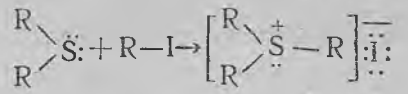


Тоза иприт рангсиз кристалл модда, суюқланиш температураси 13°С. Техник иприт қўнғир суюқлик, ҳиди горчица ҳидини эслатади; шунинг учун ҳам бу модда иприт — «горчица гази» деб аталган. Иприт бутун организмга бирданига таъсир этади. Иприт совуқ сув таъсирида секин гидролизланади. Ипритнинг зарарли таъсирини йўқотиш учун

унга турли хил оксидловчилар (масалан, хлорли оҳак) таъсир эттириш керак: бунда ипритдан сульфоний бирикма ҳосил бўлади:



Сульфоний бирикмалар. Тиоэфирлар галогеналкил ёки алкилсульфатларнинг бир молекуласини бириктириб олиб, молекуласида уч валентли олтингугурт атоми бор бирикма, яъни сульфоний туз ҳосил қилиши мумкин. Сульфонийли тузларнинг тузилиши аммоний тузларининг тузилишига ўхшайди:



Бундай бирикмаларда ионли боғланиш вужудга келади. Улар сувда яхши эрийди. Ҳосил бўлган эритма электр токини яхши ўтказади, яъни электролит хоссасини намоён қилади. Шундай қилиб, сульфоний бирикмалар икки хил ионлардан, яъни триалкилсульфоний катионидан ҳамда галоген анионидан ташкил топган.

Сульфонийли тузларнинг хоссаси аммоний тузларининг хоссаларига ўхшайди. Аммо сульфонийли тузлар сувда эриса ҳам гидролизга учрамайди. Уларнинг сувдаги эритмаси нейтрал хоссага эга. Сульфонийли тузлар қиздирилганда шу тузларни ҳосил қилган молекулаларга ажралади.

Сульфонийли тузлардаги галогенни бошқа анион билан алмаштириш мумкин:

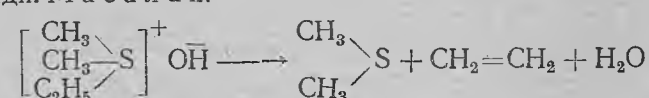
$$[R_3S]I + AgNO_3 \rightarrow [R_3S]NO_3 + AgI$$

Сульфонийли тузларнинг сувдаги эритмасига нам кумуш оксид таъсир эттирилганда сульфонийли асослар ҳосил бўлади. Масалан, триэтилсульфоний иодиддан триэтилсульфоний гидроксид ҳосил қилинади.

$$[(C_2H_5)_3S]I + AgOH \rightarrow [(C_2H_5)_3S]OH + AgI$$

Сульфонийли асослар кучли ишқорий хоссага эга бўлиб, улар ҳаводаги карбонат ангидридни осон бириктириб олади. Сульфонийли асослар вакуумда оҳисталик билан қуритилганда гигроскопик кристаллга айланади. Ҳосил бўлган кристалл модда ҳаводан намликни тортиб олади, бу хоссаси жиҳатдан улар ўювчи ишқорларни эслатади.

Сульфонийли асослар ҳам қиздирилганда дастлабки молекулаларга парчаланади. М а с а л а н:



диметилэтил гидроксил

Сульфокислоталар. Сульфокислоталар баъзан сульфон кислоталар ҳам дейилади. Сульфокислоталарни сульфат кислотанинг молекуласидаги битта гидроксил группа углеводород радикалига алмаштирилган ҳосиласи деб қараш мумкин:



сульфон кислота

Юқорида айтиб ўтилганидек, сульфокислоталар меркаптанларни кучли оксидловчилар (нитрат кислота) таъсирида оксидлаганда ҳосил бўлади:

$$2R—SH + 3O_2 \rightarrow 2R—SO_2—OH$$

Демак, сульфокислоталарда олтингугурт атоми углерод билан тўғридан-тўғри бириккан бўлиб, молекула таркибида сульфат кислота қолдиғи — сульфогруппа SO_3H бўлади.

Сульфокислоталар сувда осон эрийди. Улар органик кислоталар орасида кучли кислота ҳисобланади. Сульфокислоталарнинг кучини, масалан хлорид кислота, нитрат кислота ва сульфат кислота каби кучли анорганик кислоталар билан тенглаштириш мумкин.

Химиявий хоссалари. 1. Сульфохлоридлар ҳосил қилиши. Сульфокислоталарга фосфорнинг галогенли бирикмалари (масалан, фосфор (V)-хлорид) таъсир эттирилганда сульфохлоридлар ёки сульфокислота хлорангидриди ҳосил бўлади:

$$R—SO_2—OH + PCl_5 \rightarrow R—SO_2—Cl + POCl_3 + HCl$$

Сульфохлоридларга сув бирикканда қайтадан дастлабки маҳсулот сульфокислоталар ҳосил бўлади.

$$R—SO_2—Cl + H_2O \rightarrow R—SO_2—OH + HCl$$

2. Сульфонатлар ҳосил қилиши. Сульфокислоталарга ўювчи ишқорлар ёки сода таъсир эттирилганда сувда осон эрийдиган тузлар—сульфонатлар олинади:

$$R—CH_2—SO_2—OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{сульфонат}}{R—CH_2—SO_2—ONa} + H_2O$$

Сульфонатлар техникада ювувчи модда сифатида ишлатилади. Баъзан улар немисча ном билан мерзолятлар деб ҳам аталади.

3. Сульфамидлар ҳосил қилиши. Сульфохлоридларга аммиак таъсир эттирилса сульфамидлар, яъни сульфокислота амидлари ҳосил бўлади:

$$R—SO_2—Cl + 2NH_3 \rightarrow R—SO_2—NH_2 + NH_4Cl$$

4. Мураккаб эфирлар ҳосил қилиши. Сульфохлоридларга ишқор иштирокида спиртлар таъсир эттирилганда сульфокислотанинг мураккаб эфирлари олинади:

$$R—SO_2—Cl + H—O—R' \rightarrow R—SO_2—O—R' + HCl$$

Сульфин кислоталар. Сульфокислота хлорангидридлари (сульфохлоридлар) катализатор—рух метали иштирокида қайтарилганда молекуладаги галоген атоми водород билан ўрин алмашинади ва сульфин кислота ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{сульфохлорид}}{R—SO_2—Cl} + H_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{сульфин}\\\text{кислота}}}{R—SO_2—H} + HCl$$

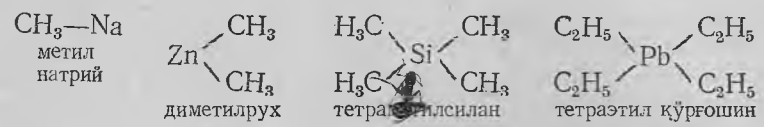
Сульфин кислота сульфонларга осон айланади. Бунинг учун сульфин кислота тузига галогенли ҳосилалар бириктирилади:

$$R—SO_2—K + R'—I \rightarrow R—SO_2—R' + KI$$

11-БОБ

ЭЛЕМЕНТ-ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

Молекуласида углерод атоми билан бевосита боғланган металл (Na, K, Sn, Li, Zn, Al, Mg, Sb ва ҳоказо) ёки металмас атоми (P, Si, As, B ва ҳоказо) бор органик бирикмалар элемент-органик бирикмалар дейилади. Масалан:



Карбон кислота тузлари, алькоголятлар, фосфор кислота эфирлари ва ҳоказоларда углеводород радикаллари элементлар билан кислород атоми воситасида бирикканлиги сабабли улар элемент-органик бирикмалар синфига кирмайди. Шунинг учун ҳам баъзи минерал кислота эфирлари илгарироқ берилган.

Металл-органик бирикмалар. Молекуласида икки ва ундан ортиқ валентга эга бўлган металл атоми бор органик бирикмалар металл-органик бирикмалар дейилади. Улар икки хил, яъни *тўла* ҳамда *аралаш* металл-органик бирикмаларга бўлинади.

Тўла металл-органик бирикмаларда молекула таркибидаги металл атомининг ҳамма валентликлари углеводород радикаллари билан тўйинган бўлади.

Аралаш металл-органик бирикмаларда молекула таркибидаги металл атомининг валентликлари бир вақтнинг ўзида ҳам органик, ҳам анорганик радикаллар билан бириккан бўлади. Кўпинча, анорганик радикал ўрнида галоген атомлари бўлади. Масалан:

$$CH_3—Zn—I; \qquad C_2H_5—Mg—I; \qquad (CH_3)_2SnCl_2$$

Металл-органик бирикмаларни биринчи марта 1849 йилда *Франкланд* кашф этган. Улар химиявий жихатдан жуда ҳам актив бўлганлиги сабабли бундай бирикмаларни ўрганиш кенг ривожланди. Металл-органик бирикмалар, жумладан, натрий-органик бирикмалар А. М. Бутлеровнинг моддалар тузилиш назарияси тўғрилигини исботлашда катта роль ўйнади. А. М. Бутлеров, кислота хлорангидридларидан рух органик бирикмалар воситасида учламчи спиртларни синтез қилди. Бу эса турли хил органик бирикмаларни металл-органик бирикмалар ёрдамида синтез қилишга сабабчи бўлди. А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, С. Н. Реформатский, А. Н. Несмеяновлар рух-органик бирикмалар ёрдамида кетонлар, иккиламчи ва учламчи спиртлар ҳамда турли металл-органик бирикмалар синтез қилиш усулларини ишлаб чиқдилар.

1829 йилда Барбье аралаш магний-органик бирикмалар синтез қилди. Француз олими *Гриньяр* эса ушбу аралаш магний-органик бирикмаларни турли хил органик синтезларда қўллаш шароитини ишлаб чиқди. Рух-органик бирикма ёрдамида саноқли органик моддалар синтез қилинса, аралаш магний-органик бирикма (*«Гриньяр реактиви»*) ёрдамида эса деярли ҳамма органик бирикмаларни синтез қилиш мумкин. Шунинг учун ҳам химия лабораторияларида Гриньяр реактивидан фойдаланиб турли хил синтезлар ўтказиш кенг ривожланган.

Кейинги вақтда органик синтезлар учун кадмий-органик ҳамда алюминий-органик бирикмалар ҳам ишлатилмоқда.

Номенклатураси. Металл-органик бирикмаларни аташда уларни ташкил қилган радикал номига унга бириккан металл номи қўшиб айтилади. Масалан:

CH_3—Na — метилнатрий, $(CH_3)_2Hg$— диметилсимоб; C_2H_5—MgBr— этилмагний бромид ва ҳоказо.

Металлмас элемент-органик бирикмалар элементларнинг гидриди деб қаралади ва гидриддаги водород атомларининг ҳаммаси ёки уларнинг бир қисми органик радикаллар билан ўрин алмашинган деб тасаввур қилинади.

Масалан:

$(CH_3)_2PH$— диметилфосфин;

CH_3PH_2— метилфосфин;

$(CH_3)_3Bi$ — триметилвисмутин ва ҳоказо.

Рух-органик бирикмалар. Рух-органик бирикмалар алкил иодидларга рух таъсир эттириб олинади. Реакция натижасида аввало аралаш, сўнгра тўла рух-органик бирикма ҳосил бўлади:

$$R—I + Zn \rightarrow R—Zn—I$$

$$2R—Zn—I \rightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix} Zn + ZnI_2$$

Аралаш рух-органик бирикмалар, масалан этил рухиодид (C_2H_5—Zn—I) кристалл модда бўлиб, тўла рух-органик бирикмалар, масалан диэтилрух $(C_2H_5)_2Zn$ суюқликдир.

Рух-органик бирикмалар ҳавода ўз-ўзидан аланғаланиб, бинафша ранг ҳосил қилиб ёнади. Шунинг учун ҳам рух-органик бирикмалар ёрдамида синтез ўтказилганда реакция инерт газ (масалан, азот) муҳитида олиб борилади. Рух-органик бирикмаларга сув таъсир эттирилганда, улар тегишли углеводородларга ва рух гидроксидга парчаланади:

$$Zn\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} \rightarrow 2C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

Магний-органик бирикмалар. Магний-органик бирикмалар галогенли ҳосилаларнинг сувсизлантирилган (абсолютланган) эфирдаги эритмасига кукун ҳолидаги магний метали таъсир эттириб олинади:

$$RI + Mg \rightarrow R—Mg—I$$

Ушбу реакцияда абсолютланган эфир икки хил, яъни ҳам эритувчи, ҳам катализатор ролини ўйнайди. Магний кукуни галогенли ҳосилалар билан эфирсиз муҳитда ҳам бирикади, аммо реакция жуда ҳам секинлик билан содир бўлади.

Одатда, ҳосил бўлган магний-органик бирикма эфирдан ажратиб ўтирилмайди, чунки унинг реакцияга киришиш хусусиятига эфирнинг таъсири бўлмайди.

Магний-органик бирикмалар рух-органик бирикмалардан фарқ қилиб, ҳавода аланғаланиб кетмайди. Молекуласида гидроксил группа бўладиган бирикмалар (сув, спирт ва ҳоказо) ҳамда бирламчи ва иккиламчи аминлар магний-органик бирикмаларни осонлик билан парчалайди. Улар парчаланганида углеводородлар ҳосил бўлади. Масалан:

$$CH_3MgBr + H—O—H \rightarrow CH_4 + MgBr(OH)$$

$$CH_3MgI + C_2H_5—OH \rightarrow CH_4 + C_2H_5OMgI$$

Магний-органик бирикмалар ёрдамида ўтказиладиган баъзи синтезлар.

1. Галогенли ҳосилалардан тўйинган углеводородлар олиш. Бунинг учун, аввало, галогенли ҳосилаларга магний таъсир эттирилади, сўнгра ҳосил бўлган бирикма сув таъсирида парчаланади:

$$C_2H_5Br + Mg \rightarrow C_2H_5MgBr$$
$$C_2H_5MgBr + HOH \rightarrow C_2H_6 + MgBr(OH)$$

2. Спиртлар синтез қилиш. а) Магний-органик бирикма билан формальдегид бирикканда бирламчи спирт ҳосил бўлади:

$$R{-}MgCl + CH_2{=}O \rightarrow R{-}CH_2{-}OMgCl \xrightarrow{HOH} R{-}CH_2{-}OH + MgCl(OH)$$

б) Формальдегиддан бошқа исталган альдегид магний-органик бирикмага таъсир эттирилганда иккиламчи спирт ҳосил бўлади:

$$R{-}MgCl + R'{-}CH{=}O \rightarrow R{-}CH(R'){-}OMgCl \xrightarrow{HOH} R{-}CH(R'){-}OH + MgCl(OH)$$

в) Кетонлар магний-органик бирикмалар билан учламчи спирт ҳосил қилади:

$$R_2C{=}O + R'MgCl \rightarrow R_2C(R'){-}OMgCl \xrightarrow{HOH} R_2C(R'){-}OH + MgCl(OH)$$

3. Карбон кислоталар олиш. Магний-органик бирикманинг эфирли эритмасига карбонат ангидрид таъсир эттирилса, аввало туз ҳосил бўлади, сўнгра уни сув билан парчалаб, карбон кислота олинади:

$$R{-}Mg{-}Br + CO_2 \rightarrow R{-}COOMgBr$$
$$R{-}COOMgBr + HOH \rightarrow R{-}COOH + MgBr(OH)$$

Алюминий-органик бирикмалар. Алюминий-органик бирикмалар асосан қуйидаги усуллар орқали синтез қилинади:

1. Галогенли ҳосилаларга алюминий метали таъсир эттирилганда ҳам аралаш, ҳам тўла алюминий-органик бирикма олинади:

$$3R{-}I + Al \rightarrow R{-}AlI_2 + R_2AlI$$
$$2R_2AlI \rightarrow AlR_3 + RAlI_2$$

2. Алюминий-магний қотишмаси галогенли ҳосила билан реакцияга киритилса тўла алюминий-органик бирикма ҳосил бўлади:

$$Al_2Mg_3 + 6R{-}Cl \rightarrow 2AlR_3 + 3MgCl$$

3. Техникада триалкилалюминий олиш учун тўйинмаган углеводород билан алюминий кукунининг аралашмаси 100—120°С да қиздирилади ва унга водород юборилади:

$$3Al + 6CH_2{=}CH_2 + 3H_2 \rightarrow 2Al(C_2H_5)_3$$

Алюминий-органик бирикмалар ҳавода тез оксидланади; сув билан реакцияга киришганда, кўпинча, алангаланади. Улар ўз-ўзидан ҳам алангаланиб кетади. Алюминий-органик бирикмалар ёрдамида саноатда

техника аҳамиятига эга бўлган кўпгина маҳсулотлар синтез қилиш мумкин. Масалан, *п*-ксилол синтез қилишда ишлатиладиган 2-этил-1-гексен алюминий-органик бирикма ёрдамида 1-бутендан олинади.

Алюминий-органик бирикмалар тўйинмаган углеводородларни полимерлашда катализатор бўлиб хизмат қилади ва *Циглер—Натта катализатори* деб аталади. Масалан, чизиқсимон (тармоқланмаган) полиэтилен олишда шу катализатор ишлатилади.

Қ ў р ғ о ш и н-о р г а н и к б и р и к м а л а р. Қўрғошин-органик бирикмалар орасида энг аҳамиятлиси тетраэтилқўрғошиндир. Тетраэтилқўрғошин саноатда қўрғошиннинг натрий билан қотишмасига этилхлорид таъсир эттириб олинади:

$$4PbNa + 4Cl{-}C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{тетраэтил қўрғошин}}{Pb(C_2H_5)_4} + 4NaCl + 3Pb$$

Тетраэтилқўрғошин (қисқача ТЭС ҳам дейилади) рангсиз, оғир, қўланса ҳидли суюқлик бўлиб, ҳайдалганда парчаланади. Унинг солиштирма оғирлиги 1,65 *г/см*^{3} атрофидадир. Тетраэтилқўрғошиннинг буғи жуда ҳам заҳарли. Тетраэтилқўрғошин, асосан, ичдан ёнар двигателларда детонация ҳодисасини йўқотиш учун антидетонатор сифатида ишлатилади. Бунинг учун бензин таркибига ТЭС қўшилади.

ТЭС бензинга қўшилганда бензин таркибидаги углеводородларнинг структурасини ўзгартирмайди, аммо уларнинг ёнишини яхшилайди ва октан сонини оширади. Бунинг сабабини аниқлаш учун турли хил тадқиқот ишлари қилинган. Уларнинг орасида ҳақиқатга яқин келадигани қуйидагичадир. Юқори температурада ва босимда ТЭСнинг молекуласидаги қўрғошин билан углерод орасидаги Pb—C боғ узилади:

$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow 4C_2H_5 + Pb \qquad \text{(атомар ҳолда)}$$

Шунинг учун ҳам ТЭС радикал ҳосил бўлувчи баъзи реакцияларда катализатор ролини ўйнайди.

Бензин ёнганда унинг таркибидаги углеводородлар, аввало, пероксид бирикма ҳосил қилади, сўнгра бу бирикманинг парчаланишидан портлаш (детонация) содир бўлади, яъни:

$$P{-}H + O_2 \rightarrow RHO_2$$

Бензинга ТЭС қўшилганда юқори температура ва юқори босимда (ички ёнилғи двигательда) ҳосил бўлган атомар (Pb) қўрғошин пероксиддаги кислородни ўзига бириктириб қўрғошин оксидга (PbO) айланади. Натижада бензин портламасдан ёнади:

$$RHO_2 + Pb \rightarrow 2PbO + RH$$

ТЭС заҳарли бўлганлигидан ҳозирги вақтда у бензинга бошқа металл-органик бирикмалар билан биргаликда қўшилади. Кейинги йилларда қўрғошин-органик бирикмалар қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши курашда кўплаб ишлатилмоқда. Улардан турли хил инсектицидлар ва фунгицидлар олинади. Қўрғошин-органик бирикмалардан рак касалини даволашда ҳам фойдаланиш мумкинлиги аниқланди.

К р е м н и й-о р г а н и к б и р и к м а л а р. Кремний органик бирикмалар, асосан, силан (SiH_4) ва унинг галогенли ҳосилаларидан, ортосиликат кислотанинг эфирларидан қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Силан, галогенсилан ва алкилсиланларга турли металл-органик бирикмалар таъсир эттириб олиш.

$$SiCl_4 + R—MgBr \rightarrow R—SiCl_3 + MgClBr$$
$$RSiCl_3 + R—MgBr \rightarrow R_2SiCl_2 + MgClBr$$
$$R_2SiCl_2 + R—MgBr \rightarrow R_3SiCl + MgClBr$$

2. Вюрц реакцияси бўйича, яъни галогеналкилларга натрий иштирокида тетрахлорсилан таъсир эттириб олиш:

$$4R—Cl + SiCl_4 + 8Na \rightarrow 8NaCl + SiR_4$$

3. Кремнийга мис, кумуш, рух каби катализаторлар иштирокида бевосита галогеналкиллар таъсир эттириб олиш:

$$Si + 2RCl \rightarrow R_2SiCl_2$$
$$2Si + 4RCl \rightarrow RSiCl_3 + R_3SiCl$$

Бундай реакцияларни ўтказиш осон бўлганлиги сабабли ҳозирги вақтда кремний-органик бирикмаларнинг кўпчилиги саноатда ана шу усул орқали олинмоқда.

4. Алкилхлорсиланга спиртлар таъсир эттирилганда ортосиликат кислота эфирлари ҳосил бўлади:

$$R_2SiCl_2 + 2R—OH \rightarrow R_2Si(OR)_2 + 2HCl$$

Ҳосил бўлган эфирлар алкоголиз, қайта этерификациялаш каби реакцияларга киритилади ва натижада янги хил кремний-органик бирикмалар олинади.

Хоссалари. Кремний элементи ҳам Д. И. Менделеев жадвалининг IV-группасига жойлашган. Шунинг учун ҳам кремнийнинг хоссалари углероднинг хоссаларига ўхшаш бўлиши керак. Аммо, улар хоссалари бўйича бир-биридан тубдан фарқ қилади. Масалан, углерод атомлари ўзаро (C—C) бирикиб турли хил мустаҳкам занжир ҳосил қилса, кремнийнинг эса фақатгина олтита атоми $(Si—Si)_6$ ўзаро бирикиши мумкин; у ҳам бўлса мустаҳкам занжир ҳосил қилмайди. Силандаги (SiH_4) водород атомларининг радикалга кўпроқ алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар химиявий жиҳатдан барқарор бўла боради. Кремний-органик бирикмалар орасида тетраалкил силанларнинг (SiR_4) хоссалари углеводородларнинг хоссасига яқин келиб қолади.

Силаннинг водороди радикалга кам алмашинган бирикмалари осон оксидланади, ёнади, ишқор таъсир эттирилганда эса водород ажратиб чиқаради ва кислородли бирикмалар ҳосил қилади.

Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$ рангсиз суюқлик, қайнаш температураси 26°C; тетраэтилсилан $(C_2H_5)_4Si$ 153°C да қайнайди. Улар галоген билан осон реакцияга киришади ва молекуласидаги водородни галогенга алмаштиради.

Алкилхлорсилан, алкоксисиланлар сув билан осон реакцияга киришади ва силаноллар ҳосил қилади:

$$\underset{\text{триалкил-хлорсилан}}{R_3SiCl} + HOH \rightarrow \underset{\text{триалкил-силанол}}{R_3SiOH} + HCl$$

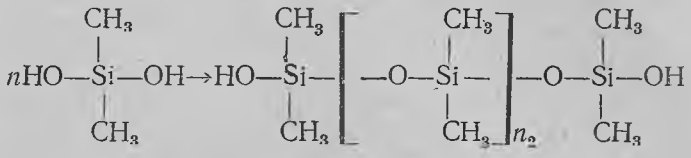
$$\underset{\substack{\text{диалкилди}\\\text{алкокси-}\\\text{силан}}}{R_2Si(OR)_2} + HOH \rightarrow \underset{\substack{\text{диалкил-}\\\text{силандиол}}}{R_2Si(OH)_2} + 2ROH$$

Ҳосил бўлган силаноллар беқарор бирикма, улар дарҳол ўзаро бирикиб сув ажратиб чиқаради. Шунинг учун ҳам соф ҳолдаги сила-

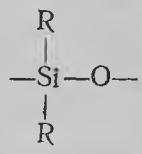
ноллар олиб бўлмайди. Триалкилсиланоллар, масалан триметилсиланол таркибидан сув чиқариб юбориши натижасида гексаметилсилоксанга айланиб қолади:

$$2(CH_3)_3Si{-}OH \rightarrow \underset{\text{гексаметилсилоксан}}{(CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3} + H_2O$$

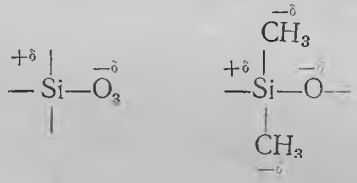
Диалкилсиландиоллар, масалан диметилсиландиолдан сув чиқиб кетиши натижасида *полисилоксан* бирикма, яъни *«силокон»* ҳосил бўлади.



Кремний-органик бирикмаларда кремний силоксан занжирини ҳосил қилади. Силоксан занжирнинг элементар звеноси умумий ҳолда қуйидагича ифодаланади:



Силоксан занжирдаги кремний-кислород боғи мустаҳкам боғлардан ҳисобланиб, бу боғни узиш учун 89 *ккал/моль* энергия талаб қилинади. Боғнинг мустаҳкамлиги атомларнинг қутбланганлигидан ва ковалент боғнинг ионли боғга яқинлашганлигидан далолат беради:



Атомларнинг ўзаро қутбланиши полисилоксанларнинг иссиққа чидамлилигини оширади ва оксидловчилар таъсирида деструкцияланишини камайтиради. Шунинг учун кўпчилик кремний-органик полимерлар 350—400°С атрофида ҳам парчаланмайди.

Кремний-органик полимерлар суюқ, қаттиқ ҳамда юқори эластик (каучукка ўхшаган) ҳолатда бўлиши мумкин. Улар иссиққа чидамли, ёнмайди, совуқда қотмайди, сувни шиммайди, органик эритувчиларда эримайди, агрессив суюқликлар таъсирига барқарор бирикмалардир. Шунинг учун ҳам улардан махсус хусусиятли силикон резина ва каучуклар, елимлар, машина мойлари, пардалар ва ҳатто толалар ҳам тайёрлаш мумкин. Ҳозирнинг ўзида кремний-органик полимерлардан электр токини ўтказмайдиган ва металл асбобларни занглашдан сақлайдиган лаклар, сувни шиммайдиган кийим-кечаклар, мустаҳкам пластмассалар, юқори ҳамда жуда паст температурага чидамли кабел симлари, силокон каучуклар ишлаб чиқарилмоқда. Ундан ташқари, кремний-органик полимерлардан радиотехникада, самолётсозликда ва бошқа соҳаларда ҳам кенг фойдаланилмоқда.

Кремний-органик бирикмалар химиясининг ривожланишида ва уларнинг турли соҳаларда ишлатилишида академик К. А. Андриановнинг хизмати каттадир. Ҳозирги вақтда кремний-органик бирикмалар

таркибига турли хил металлар киритилиб, уларнинг хоссалари яна ҳам яхшиланмоқда.

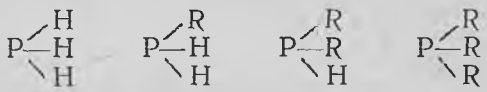
Фосфор-органик бирикмалар. Маълумки фосфор бирикмаларда ўзгарувчан валентлик намоён қилади. Фосфор-органик бирикмаларда ҳам фосфор, кўпинча, уч ва беш валентли бўлиши мумкин. Фосфор-органик бирикмаларни синтез қилиш ва ўрганишда А. Е. Арбузов жуда кўп ишлар қилган.

Уч валентли фосфор-органик бирикмалар. Уч валентли фосфор-органик бирикмалар фосфин (PH_3) нинг ҳосилалари деб қаралади ва улар водород фосфинга галогенли ҳосилалар таъсир эттириб олинади:

$$PH_3 + R{-}I \rightarrow [RPH_3]I \xrightarrow{ZnO} HI + R{-}PH_2$$

алкилфосфоний иодид — алкилфосфин

Ҳосил бўлган алкил фосфоний иодид рух оксид иштирокида қиздирилганда алкилфосфин ҳосил бўлади. Рух оксиди ажралиб чиқаётган водород иодидни бириктириб олади. Фосфиндаги неча водород атоми радикалга алмашинишига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи ҳосилалар олинади ва улар алкил фосфинлар дейилади.



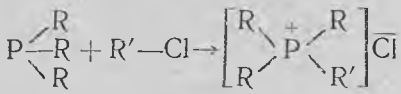
бирламчи фосфин — иккиламчи фосфин — учламчи фосфин

Учламчи фосфинларни фосфор (III)-галогенидга металл-органик бирикма таъсир эттириб олиш мумкин:

$$2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$$

$$PCl_3 + 3C_2H_5MgCl \rightarrow P(C_2H_5)_3 + 3MgCl_2$$

Фосфиндаги водороднинг қанча кўп атоми радикалга алмашса, ҳосил бўлган бирикманинг асослик хоссалари шунчалик кучая боради. Масалан, учламчи фосфин галогенли ҳосилалар билан бирикканда тўртламчи фосфоний асос тузини ҳосил қилади:



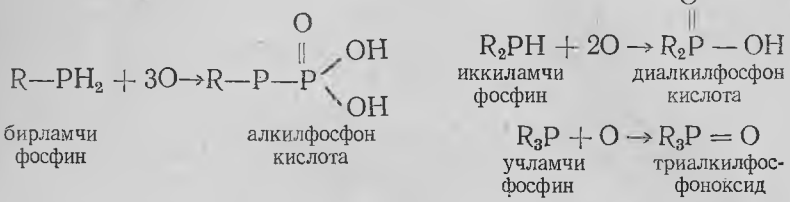
Фосфинлар сувда деярли эримайди, заҳарли, қўланса ҳидлидир. Уларнинг баъзилари газ, баъзилари эса суюқликдир. Метилфосфин газ, —14° да қайнайди, диметилфосфин $(CH_3)_2PH$ суюқлик, қайнаш температураси 25°; триметилфосфин $(CH_3)_3P$ ҳам суюқлик, қайнаш температураси 41°.

Фосфинларнинг аминлардан фарқи уларнинг эритмаларда ишқорий реакция бермаслигидир. Аммо, шундай бўлса ҳам улар кучли кислоталар билан туз ҳосил қилади. Масалан:

$$CH_3PH_2 + HCl \rightarrow [CH_3PH_3]^+\overline{Cl}$$

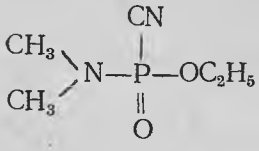
Фосфинлар ҳавода осон оксидланади, ҳатто ўз-ўзидан алангаланиб ҳам кетади. Фосфинлар оксидланганда беш валентли фосфор бирикмалари ҳосил бўлади. Бирламчи ва иккиламчи фосфинлар оксидланганда

фосфон кислоталар, учламчи фосфинлар оксидланганда эса фосфон оксид олинади:



Алкилфосфон кислоталарни ортофосфат кислотанинг—бир ёки икки гидроксил группаси алкил радикал R билан ўрин алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин. Фосфон кислоталар рангсиз кристалл модда, сувда яхши эрийди.

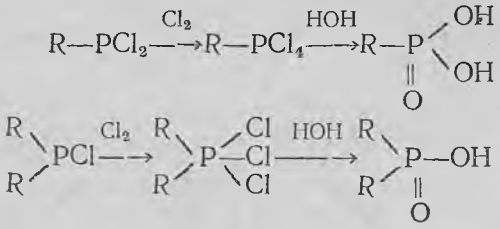
Фосфон кислота ҳосиласи, яъни —N- диметиламиноцианфосфонкислота этил эфири *табун* дейилади ва Улуғ Ватан уруши даврида заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.



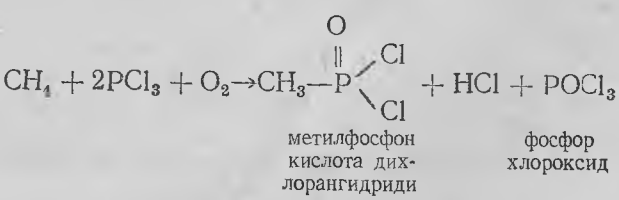
Т а б у н — суюқлик, оддий шароитда сувда оз эрийди, ҳиди мева ҳидини эслатади.

Б е ш в а л е н т л и ф о с ф о р-о р г а н и к б и р и к м а л а р. Беш валентли фосфор-органик бирикмалар, жумладан фосфон кислота, унинг эфирлари ва хлорангидридлари турли усуллар билан олинади. Бундай бирикмаларда доимо С—Р боғи бўлади.

1. Алкилфосфон кислоталар уч валентли фосфор-органик бирикмаларни галогенлаш ва ҳосил бўлган моддани гидролизга учратиш йўли билан олинади:

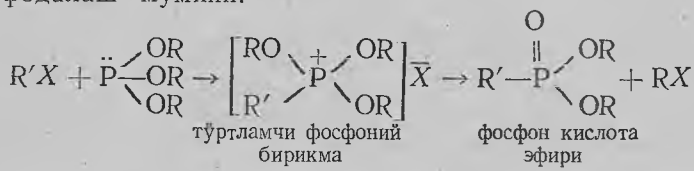


2. Алкилфосфон кислота хлорангидридлари алканларни фосфор (III)- хлорид билан биргаликда оксидлаб олинади. Масалан:



3. Фосфон кислота эфирлари, асосан, икки хил усул билан олинади.

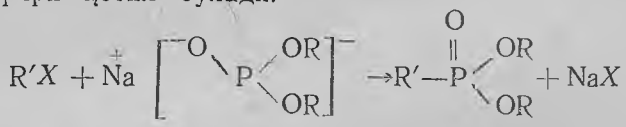
а) Арбузов реакцияси. Уч валентли фосфор-органик бирикмалар галоген алкиллар таъсирида беш валентли фосфор-органик бирикмага айлантирилади. Бу усулни рус олими А. Е. Арбузов топганлиги сабабли Арбузов реакцияси дейилади. Реакцияни қуйидагича умумий формула билан ифодалаш мумкин:



Бу ерда R, R′— алкил радикаллар; X — галоген.

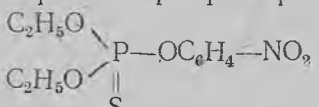
Кейинги вақтларда Арбузов реакциясини, фақатгина галоген алкиллар воситасида эмас, балки альдегид, кетон, хинон ва бошқалар таъсирида ҳам амалга ошириш мумкинлиги аниқланди.

б) Михаэлис — Беккер реакцияси. Фосфор-органик кислотанинг натрийли тузига галоген алкил таъсир эттирилганда алкилфосфон кислотанинг эфири ҳосил бўлади.

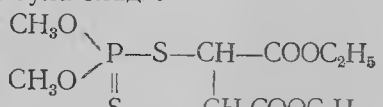


А. Е. Арбузов реакциясида ҳам, Михаэлис-Беккер реакциясида ҳам беш валентли молекуласида битта C—P боғи бор фосфор-органик бирикма ҳосил бўлади.

Фосфор-органик бирикмалар саноат учун аҳамиятли бўлиб, уларнинг бир қанча вакиллари химиявий реакцияларда катализатор, ингибитор, пластификатор сифатида ишлатилади. Улар қишлоқ хўжалиги зараркунандалари ва ҳашаротларига қарши курашда инсектицид ва акарицид модда сифатида ҳам кенг қўлланилмоқда. Инсектицидлар ҳашаротларга икки хил таъсир кўрсатади. Биринчи хили ҳашаротларга текканда бевосита таъсир кўрсатади. Шунинг учун булар бевосита таъсир кўрсатувчи (контакт) инсектицидлар дейилади. Контакт инсектицидларга тиофос ва карбофослар мисол бўла олади.

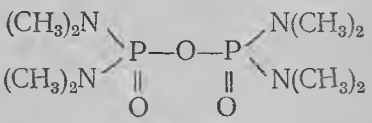


тиофос



карбофос

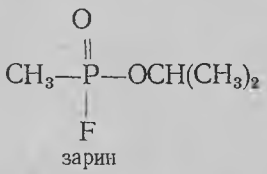
Инсектицидларнинг иккинчи хили *системали* таъсир кўрсатувчи бўлиб, улар усимликка илдизи орқали сўрилади ва шу ўсимликни еган ҳашаротларни нобуд қилади. Масалан, октаметил шундай инсектицидлардандир:



Турли хил интектицидларни синтез қилишда А. Е. Арбузов, М. И. Кабачник ва Н. Н. Мельниковларнинг хизмати катта.

Фосфор-органик бирикмаларнинг деярли кўпчилиги заҳарли бўлиб, уларнинг фторли ҳосилалари, масалан метилфосфон кислота изопропил

эфирининг фторангидриди, яъни қисқача *зарин* деб аталувчи модда урушда ишлатиладиган заҳарловчи модда бўлиб ҳисобланади:



зарин

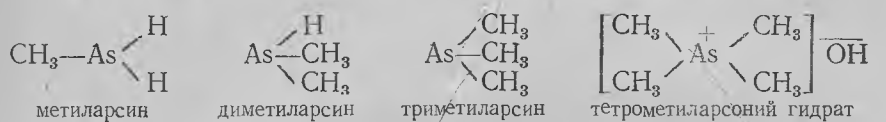
Фосфор-органик бирикмалар иссиққа чидамли, ёнмайдиган, химиявий агрессив моддалар таъсирига чидамли, полимерлар олишда муҳим хом ашё бўлиб хизмат қилади.

Мишьяк-органик бирикмалар. Мишьяк-органик бирикмалар алкил *арсинлар,* уларга тўғри келувчи кислоталар эса *арсин кислоталар* дейилади. Алкил-арсинларни арсин (AsH_3) нинг водород атомлари радикаллар (R) га алмашган ҳосилалари деб қараш мумкин. Демак, алкиларсинлар тузилиш формуласи жиҳатидан аминлар ҳамда фосфинларга ўхшайди:



арсин триалкил арсин

Алкил арсинлар ҳам аминлар ва фосфинлар каби бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи арсоний бирикмалар ҳосил қилиши мумкин. Масалан:

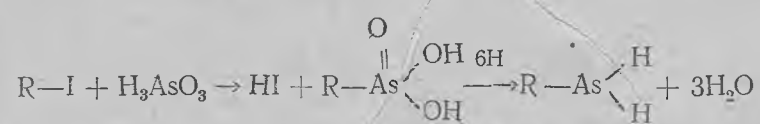


метиларсин диметиларсин триметиларсин тетраметиларсоний гидрат

Арсин ва унинг ҳосилалари (алкиларсинлар) асос хоссасига эга бўлмай, фақатгина тўртламчи арсоний гидрат асос хоссасига эгадир.

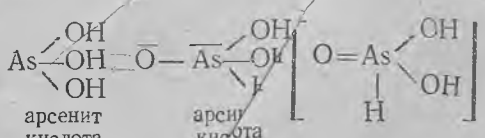
Алкил арсинлар қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Бирламчи алкил арсинлар моноалкиларсин кислотани қайтарганида ҳосил бўлади. Моноалкиларсин кислота эса, ўз навбатида, арсенит кислотани галогенли ҳосила билан алкиллаб олинади:



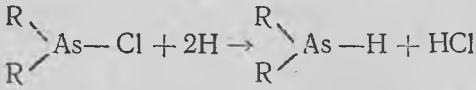
моноалкил арсин кислота бирламчи арсин

Арсенит кислотада мишьяк уч валентли бўлиб, моноалкиларсин кислотада эса беш валентлидир. Чунки арсенит кислота реакцияга икки хил формада киришиши мумкин, яъни унда таутомерия ҳодисаси рўй бериб туради:



арсенит кислота арсин кислота

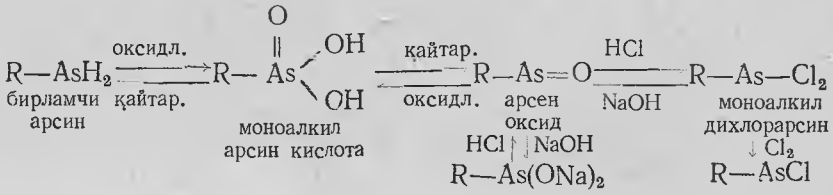
2. Диалкиларсинхлорид қайтарилганда иккиламчи алкиларсинлар ҳосил бўлади.

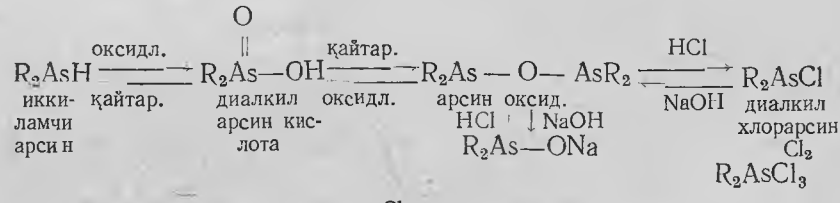


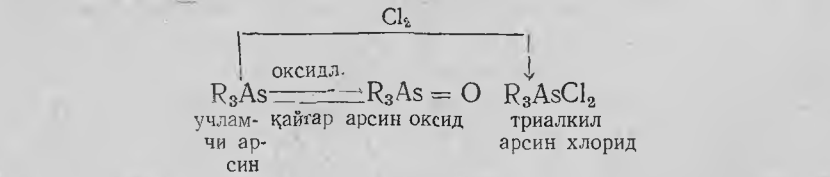
3. Учламчи алкиларсинлар мишьяк (III)-хлоридга металл-органик бирикма таъсир эттириб олинади:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 \rightarrow 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$
$$AsCl_3 + 3CH_3MgCl \rightarrow As(CH_3)_3 + 3MgCl_2$$

Алкил арсинлар осон буғланувчи суюқлик, сувда эримайди, қўланса ҳидли. Улар жуда заҳарли. Алкил арсинлар осон оксидланади ҳамда қайтарилади. Алкил арсинларнинг баъзи химиявий реакцияларини қуйидаги схемадан кўриш мумкин.







Юқорида кўрсатилган схемадан кўриниб турибдики, алкил арсинлар оксидланганда беш валентли мишьяк-органик бирикмалар ҳосил бўлади. Арсин кислота ҳосилалари қайтарилганда эса уч валентли арсиноксидларга айланади. Арсиноксидлар водород хлорид таъсирида осонлик билан алкил хлорарсинларга айланади. Алкил хлорарсинлар мишьяк (III)-хлорид ($AsCl_3$) нинг ҳосиласи бўлиб, уларга хлор бирикканда мишьяк (V)-хлорид $AsCl_5$ нинг ҳосиласи олинади.

Моноалкил ва диалкиларсин кислоталар рангсиз кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Улар кучли кислоталар жумласига киради, кучли асослар билан нейтрал туз ҳосил қилади. Метиларсин кислотанинг натрийли тузи $CH_3AsO(ONa)_2$ медицинада дори сифатида ишлатилади ва *арренал* дейилади. Арренал арсенит кислотанинг ўрта тузига метил хлорид ёки метилсульфат таъсир эттириб олинади:

$$As(ONa)_3 + CH_3I \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{As}(ONa)_2 + NaI$$

$$As(ONa)_3 + (CH_3O)_2SO_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{As}(ONa)_2 + NaOSO_2OCH_3$$

Арренал гидролизга учратилганда соф кислота ҳосил бўлади:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{As}(ONa)_2 + 2HCl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{As}(OH)_2 + 2NaCl$$

Диметиларсин кислотанинг натрийли тузи $(CH_3)_2AsO(ONa)$ ҳам медицинада дори сифатида ишлатилади. Бу туз гидролизга учратилганда диметиларсин (кокодил) кислота ҳосил бўлади.

Кокодил бирикмалар. Натрий ёки калий ацетат арсенит кислота ангидриди O=As—O—As=O иштирокида қиздирилганда диметиларсин-оксид ҳосил бўлади. Диметиларсин оксид жуда қўланса ҳидли суюқлик. Бу бирикмани биринчи марта Бунзен олган ва уни кокодил оксид деб атаган

$$4CH_3COOK + As_2O_3 \rightarrow (CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

Кокодил оксид оксидланганда диметиларсин кислотага айланади. Кокодил деган ном грекча кокос — қўланса, одос — ҳид сўзларидан олинган. Кокодил оксидга (арсин оксидига) водород хлорид таъсир эттирилганда кокодил хлорид (диметилхлорарсин) ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 + 2HCl \rightarrow 2(CH_3)_2As-Cl + H_2O$$

Кокодил хлорид қўланса ҳидли суюқлик бўлиб, 100° да қайнайди. Унга ўювчи натрий таъсир эттирилганда қайтадан кокодил оксид ҳосил бўлади (юқоридаги схемага қаранг).

Кокодил хлорид рух метали таъсирида дикокодилга айланади:

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn \rightarrow (CH_3)_2As-As(CH_3)_2$$

Дикокодил қўланса ҳидли, ҳавода ўз-ўзидан аланга-ланиб кетувчи суюқлик.

Люизит. Мишьяк (III)-хлоридга катализатор ($AlCl_3$) иштирокида ацетилен бириктирилса арсиннинг β-хлорвинил ҳосилалари олинади. Улар люизит дейилади. Реакция натижасида уч хил бирикма: бирламчи, иккиламчи ва учламчи β-хлорвиниларсинлар (люизитлар) пайдо бўлади:

$$AsCl_3 + CH\equiv CH \rightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup As-CH=CHCl$$

β-хлорвинилдихлорарсин (α-люизит)

$$AsCl_3 + 2CH\equiv CH \rightarrow Cl-As(CH=CHCl)_2$$

ди β-хлорвинил хлорарсин (β-люизит)

$$AsCl_3 + 3CH\equiv CH \rightarrow As(CH=CHCl)_3$$

три-β-хлорвинил арсин (λ-люизит)

Ҳосил бўлган бирикмалардан биринчиси, яъни β-хлорвинил-дихлор-арсин (α-люизит) иккинчи ва учинчиларига нисбатан заҳарли. Шунинг учун ҳам α-люизит биринчи жаҳон урушида заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.

α-Люизит оддий шароитда 190° температурада бир оз парчаланиб ҳайдалади. Люизит сувда эримайди, аммо органик эритувчиларда (спирт, бензол, керосин ва ҳоказоларда) яхши эрийди.

Люизит ҳам ипритга (253-бет) ўхшаш кишини дарҳол заҳарлайди, аммо ипритга қараганда осон гидролизланади. Концентрланган ишқорлар люизитни тез парчалайди, натижада ацетилен ажралиб чиқади. Люизитнинг зарарли таъсирини йўқотиш учун люизит теккан жойни тезда 2,3-димеркаптопропанол [$CH_2(SH)—CH(SH)—CH_2OH$] билан артиш лозим. Бу бирикма баъзан «инглиз антилюизити» дейилади. 2,3-димеркаптопропанол оғир суюқлик, солиштирма оғирлиги d_n^{20} = 1,25; 0,5 *мм* симоб устуни босимида 89° температурада қайнайди.

12-БОБ

ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

Молекуласида углерод атомлари сони тегишли тўйинган углеводородлардаги каби, аммо водород атомларининг сони кам ва турли бирикиш реакцияларига тўйинган бирикмаларга нисбатан осон киришадиган углеводородлар тўйинмаган углеводородлар дейилади.

Тўйинмаган углеводородлар таркибидаги водород атомининг сонига қараб турли қаторларга (масалан, этилен қатори, ацетилен қатори ва ҳоказо) бўлинади ва улар қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

$$\underset{\text{тўйинган углеводород}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{тўйинмаган углеводородлар}}{C_nH_{2n}} \xrightarrow{-2H} C_nH_{2n-2}$$ ва ҳоказо

Этилен қатори углеводородлари (олефинлар, яъни алкенлар) C_nH_{2n}

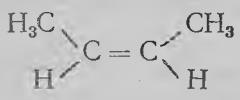
Иккита икки валентли радикал (CH_2) нинг ўзаро бирикишидан $CH_2=CH_2$ тузилишга эга бўлган бирикма — этилен ҳосил бўлади. Этилен молекуласида ҳар бир углерод атоми ўзаро бирикиши учун иккитадан валентлик бирлиги сарфлайди. Кейинги тадқиқотлар шуни кўрсатдики, қўшбоғ ҳосил бўлишида иккита углерод атоми тўрттадан валент электронлари билан қатнашар, яъни σ ҳамда π боғлар ҳосил бўлар экан.

Этилендаги битта водород атоми метил радикалига алмаштирилганда этиленнинг биринчи гомологи — пропилен $CH_3—CH=CH_2$ ҳосил бўлади. Сўнгра пропилендаги водород метил билан ва бирин-кетин кейинги бирикмаларда ҳам водород атоми метил радикалига алмаштирилганда тўйинмаган углеводородларнинг гомологик қатори ҳосил бўлади. Бундай углеводородлар этилен қатори углеводородлари ёки бошқача айтганда, олефинлар дейилади.

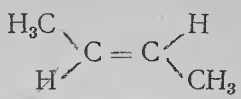
Этилен хлор билан бирикиб суюқ ёғсимон модда — этилен хлорид $C_2H_4Cl_2$ (лотинча qaz olefiant — ёғсимон газ демакдир) ҳосил қилади. Шунинг учун этилен қатори углеводородларни олефинлар деб ҳам аташади.

Олефинларнинг изомерияси ва номенклатураси. Олефинларнинг изомерияси (занжирнинг тармоқланмаганлиги ёки тармоқланганлиги) занжирдаги қўш боғ ҳолатига, атомлар ёки атом группаларининг фазода қандай жойлашганлигига (стереоизомерияга) боғлиқдир.

Тўйинмаган углеводородларнинг стереоизомерияси икки хил: цис- ҳамда транс-изомерия бўлади (бу ҳақда кейинроқ мукаммал тўхталиб ўтилади). Олефинларнинг цис-изомерларида атомлар ёки атом группалари молекуладаги қўш боғнинг бир томонида, транс-изомерларида эса икки томонида жойлашган бўлади:



цис-изомер



транс-изомер

Кўпгина олефинларда цис-транс изомерлар мавжудлигининг сабаби шуки, икки углерод атоми орасидаги (С—С) δ-боғ ўз ўқи атрофида эркин ҳолда айлана олмайди, чунки бундай айланишга π-боғ (С=С) доимо қаршилик кўрсатади. Олефинларнинг бир хил стереоизомери юқори температурада иккинчи хил изомерга айланиши мумкин. Температура юқори бўлганда молекуладаги қўш боғнинг (π-боғ) энергияси заифлашади. Углеводород молекуласида углерод атомларининг сони ортиши билан изомерлар сони ҳам орта боради.

Олефинлар рационал номенклатурага мувофиқ аталганда уларга мос келадиган тўйинган углеводородлар номидаги **«ан»** қўшимча **«илен»** қўшимчага алмаштирилади. М а с а л а н:

CH_4	метан	CH_2	метилен*
C_2H_6	этан	C_2H_4	этилен
C_3H_8	пропан	C_3H_6	пропилен
C_4H_{10}	бутан	C_4H_8	бутилен
C_5H_{12}	пентан	C_5H_{10}	амилен**

Баъзан олефинларни рационал номенклатурага мувофиқ аташда, улар этилендаги битта ёки бир неча водород атомларининг бошқа атом ёки радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикма деб қаралади. Масалан, бутиленни $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ этилэтилен, амиленни $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2$ пропилэтилен деб аташ мумкин.

Олефинлар женева (систематик) номенклатурасига мувофиқ тўйинган углеводородлар сингари аталади, фақат **«ан»** қўшимча ўрнига **«ен»** ишлатилади. Занжирдаги қўш боғ ўрнини кўрсатиш учун углерод атомлари рақамлар билан номерланади. Номерлаш занжирнинг қўш боғ яқин турган учидан бошланади. Занжир тармоқланган бўлса, у ҳолда углерод атомларининг энг узун занжири номерланади. Бунда номерлаш занжирнинг тармоқланган учига яқин қисмидан ёки қўш боғга қайси бир ўринбосар яқин турган бўлса, шу учидан бошланади.

Қуйида баъзи олефинларнинг женева ҳамда рационал номенклатурасига мувофиқ аталиши кўрсатилган:

---

* Метанга тўйинмаган углеводород метилен (CH_2), мос келиши керак эди, аммо бундай углеводород оддий шароитда мавжуд эмас, унинг икки молекуласи тезда бирикиб этилен ҳосил қилади.

** Пентандан пентилен деб аталадиган бирикма ҳосил бўлиши керак эди, аммо бундай бирикма амилен деб аталган. Бу эса юқоридаги қоидадан мустасно эканлигини кўрсатади.

$CH_2=CH_2$ — этен, этилен

$CH_2=CH-CH_3$ — пропен, метилэтилен, пропилен

C_4H_8:
- $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ — 1-бутен, этилэтилен, бутилен
- $CH_3-CH=CH-CH_3$ — 2-бутен, симметрик диметилэтилен псевдобутилен
- $CH_2=C(CH_3)-CH_3$ — 2-метилпропен, носимметрик диметилэтилен, изобутилен.

C_5H_{10}:
- $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ — 1-пентен, пропилэтилен, амилен
- $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ — 2-пентен, симметрик метилэтилэтилен
- $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_3$ — 3-метил-1-бутен, изопропилэтилен
- $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_3$ — 2-метил-2-бутен, триметилэтилен

$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ — 3-гексен, симметрик диэтилэтилен

$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH_2$ — 1-гептен, амилэтилен, гептилен

$CH_3^{1}-CH^{2}=C^{3}(CH-CH_3)-CH_2^{4}-CH_2^{5}-CH_2^{6}-CH^{7}(CH_2-CH_3)-CH_2^{8}$ — 7-этил-3-учламчи бутил-2-октен

Олефинларнинг номини ёзишда қўшбоғ ёнидаги углероднинг номерини кўрсатувчи рақамни «ен» қўшимчадан кейин ёки олдин, ёхуд занжирдаги углеродларнинг умумий сонини ифодаловчи сўздан олдин қўйиш мумкин.

Тўйинмаган углеводородлар тўйинмаган радикаллар ҳосил қилади. Улар, кўпинча, тарихий ном билан аталади. Масалан, этилендан ҳосил бўладиган радикал $CH_2=CH-$ винил; пропилендан ҳосил бўладиган радикал $CH_2=CH-CH_2-$ аллил дейилади.

Тўйинмаган радикаллар женева номенклатурасига мувофиқ ҳам аталади. Бунинг учун тегишли олефин номига «ил» қўшимча қўшилади. Зарур бўлса радикалдаги қўшбоғ ёнида жойлашган углерод атоми рақам билан кўрсатилади. Рақам қўшимча «ил»дан олдин ёки кейин қўйилиши мумкин.

Масалан:

- $CH_2=CH-$ — винил, ёки этенил,
- $CH_2=CH-CH_2-$ — аллил, ёки пропен-2-ил-1,
- $CH_3-CH=CH-$ — пропенил, ёки пропен-1-ил-1,
- $CH_3-C(=CH_2)-$ — изопропенил, ёки пропен-1-ил-2,
- $CH_3-CH=CH-CH_2-$ — кротил, ёки бутен-2-ил-1

Олиниш усуллари. Олефинлар табиий ва йўловчи газ, нефть ҳамда нефтни қайта ишлаш вақтида чиқадиган газ таркибида бўлади. Айниқса Канада нефти таркибида олефинларнинг миқдори кўп.

Олефинлар қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Олефинларнинг қуйи молекуляр гомологлари нефтни крекинглаш процессида ҳосил бўлади. Шунингдек улар ёғоч ва тошкўмир қуруқ ҳайдалганда чиқадиган газларни босим остида ҳайдаш усули билан олинади. Аммо, бундай усуллар билан олефинлар олиш техника эҳтиёжларини қондира олмайди. Шу сабабли олефинлар техникада тўйинган углеводородларни юқори температурада (300—600°) катализатор иштирокида дегидрогенлаб олинади.

Масалан:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[300^\circ]{Cr_2O_3} \begin{cases} \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \\ \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \end{cases}$$

2. Саноатда олефинлар тўйинган спиртлардан сув ажратиб олиш (дегидратлаш) усули билан ҳам синтез қилинади. Масалан, этилен этил спиртни алюминий оксид катализаторлигида ва сульфат кислота иштирокида 160—180° температурада дегидратлаш йўли билан олинади.

Лаборатория шароитида ҳам олефинлар шу усул билан синтез қилинади.

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$$

Спиртлардан сувнинг ажралиши спиртларнинг табиатига боғлиқ бўлиб, учламчи спиртлар осонлик билан дегидратланади. Спиртлардан сувнинг ажралиши, кўпинча, Зайцев қоидасига бўйсунади. Бу қоидага кўра, сув гидроксил группа ҳамда водороддан ҳосил бўлади, водород атоми эса кам гидрогенланган углероддан ажралади:

$$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CHOH}-\overset{2}{CH}(CH_3)-\overset{1}{CH_3} \rightarrow CH_3-CH=\underset{\text{2-метил-2-бутен}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3} + H_2O$$

Кислота иштирокида спиртлардан сувнинг ажралишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Кислота протони спирт билан оксоний бирикма беради, у эса дарҳол сув ажратиб чиқариб карбоний ионига айланади. Карбоний иони беқарор бўлганлигидан тезда протонини йўқотади, натижада олефин ҳосил бўлади:

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-OH \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{+}{O}H \rightleftarrows CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C^+}} + H_2O$$

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}(H)-\overset{CH_3}{\overset{|}{C^+}} \rightarrow H^+ + CH_3-\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

3. Олефинлар тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан галогенларни ёки водород галогенидларни чиқариб юбориш йўли билан ҳосил қилинади.

а) Моногалогенли ҳосилаларга ўювчи ишқор кукуни таъсир эттирилганда олефин олинади:

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H \quad\quad Cl \end{matrix} + KOH \rightarrow CH_2 = CH_2 + KCl + H_2O$$

Бу реакцияда ўювчи ишқорнинг спиртдаги эритмасини ишлатиш ҳам мумкин, аммо бунда олефин билан бир қаторда оддий эфир ҳам ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OH + KOH = C_2H_5OK + H_2O$$
$$C_2H_5Cl + KOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + KCl$$

Шу сабабли ўювчи ишқор кукунини ишлатиш қулайдир.

б) Вицинал (ёнма-ён углерод атомларига бириккан) дигалогенли бирикмаларга рух кукуни таъсир эттирилганда соф ҳолдаги олефинлар олинади:

$$CH_2Br—CH_2Br + Zn \rightarrow CH_2 = CH_2 + ZnBr_2$$
$$R—CH_2—CHBr—CH_2Br + Zn \rightarrow R—CH_2—CH = CH_2 + ZnBr_2$$

4. Ацетилен қатори углеводородларини катализатор иштирокида гидрогенлаб олефинлар олинади. Масалан, ацетилен палладий катализаторлигида 180—200° температурада гидрогенланганда этилен ҳосил бўлади:

$$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$$

Германияда этилен саноат миқёсида ана шу усулда олинади.

5. Олефинлар олиш усулларининг лабораторияда кенг қўлланиладигани сирка кислота эфирларини пиролиз қилишдир (400—500°):

$$C_nH_{2n+1}—OOC—CH_3 \rightarrow C_nH_{2n} + CH_3COOH$$

Физикавий хоссалари. Олефинларнинг дастлабки уч вакили (C_4 гача) газ, C_5 дан C_{17} гача суюқлик, C_{18} дан юқориси эса қаттиқ ҳолатда бўлади. Уларнинг солиштирма оғирлиги, қайнаш температураси тегишли тўйинган углеводородларнинг солиштирма оғирлигидан юқоридир. Олефинларнинг тармоқланмаган занжирли бирикмалари тармоқланганига нисбатан юқори температурада қайнайди. Уларнинг изомерларидан цис-изомерлари транс-изомерларига қараганда юқори температурада қайнайди. Олефинлар сувда кам эрийди, баъзи оғир металлар тузларининг эритмалари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Баъзи олефинларнинг физикавий хоссалари 16-жадвалда берилган.

Химиявий хоссалари. Олефинлар молекуласида қўш боғ борлиги учун улар тўйинган углеводородларга нисбатан химиявий реакцияга осон киришади. Маълумки, қўш боғ билан бириккан углерод атомлари σ-боғ (C— C) ҳамда π-боғ орқали (C = C) бириккан. σ-боғ π-боғга нисбатан мустаҳкам. Шу сабабли π-боғ осон узилади ва тезликда бошқа атом ҳамда атом группаларини бириктиради, натижада углеродлар тўйиниб π боғ σ боғга айланади.

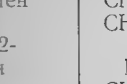
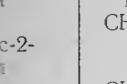
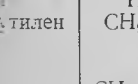
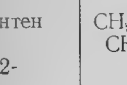
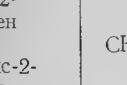
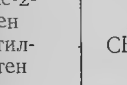
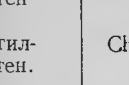
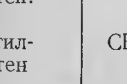
Демак, бирикиш реакцияси олефинларга хос реакция ҳисобланади. Ундан ташқари, олефинлар алмашиниш ва бошқа реакцияларга ҳам киришиши мумкин.

I. *Бирикиш реакциялари.* 1. Водородни бириктириш — гидрогенланиш реакцияси олефинлардан тўйинган углеводородлар олишга имкон беради.

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

16-жадвал

Баъзи олефинларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш тем-си, °С	Қайнаш тем-си, °С	Синдириш курсаткичи	Солиштирма оғирлиги, d_4^{20}
Этилен	$CH_2=CH_2$	—169,2	—103,8	0,570*	1,363**
Пропилен	$CH_3—CH=CH_2$	—185,2	— 47,7	0,610*	1,3623*
1-Бутен	$CH_2=CH—C_2H_5$	—185,3	— 6,3	0,630***	1,3777***
Цис-2-бутен		—138,9	+3,5	0,644***	1,3932****
Транс-2-бутен		—105,9	+0,9	0,660***	1,3842****
Изобутилен		—140,8	—6,9	0,631***	1,3796****
1-Пентен	$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_3$	—165,2	+30,1	0,641	1,3715
Цис-2-пентен		—151,4	+37,0	0,656	1,3822
Транс-2-пентен		—140,2	+36,4	0,649	1,3793
2-метил-1-бутен		—137,6	+31,2	0,650	1,3777
3-метил-1-бутен.		—168,5	+20,1	0,633	1,3640
2-метил-2-бутен		—133,6	+38,6	0,662	1,3869
1-Гексен	$CH_2=CH—(CH_2)_3—CH_3$	—139,8	+63,5	0,673	1,3877
1-Гептен	$CH_2=CH—(CH_2)_4—CH_3$	—119	+93,6	0,697	1,3998
1-Октен	$CH_2=CH—(CH_2)_5—CH_3$	—101,7	+121,3	0,716	1,4090
1-Децен	$CH_2=CH—(CH_2)_7—CH_3$	— 66,3	+170,6	0,740	1,4215

* Қайнаш температурасида
** 100°С да
*** 10°С да
**** —25° да.

Гидрогенланиш реакцияси катализаторлар иштирокида боради. Катализатор сифатида платина ва палладий ишлатилганда реакция хона температурасида боради, майдаланган никель ишлатилганда эса қиздириш лозим бўлади.

2. Галогенларни бириктириш. Олефинлар галогенларни осон бириктиради. Реакциянинг тезлиги галогеннинг турига ва олефиннинг тузилишига боғлиқ:

$$CH_2=CH_2+Br_2\rightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

Фтор олефинлар билан жуда тез, баъзан алангаланиб бирикади. Иод бошқа галогенларга нисбатан оҳисталик билан бирикади. Галогенларнинг олефинларга бирикиш хусусиятини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$F>Cl>Br>I$$

Қўш боғ билан боғланган углерод атомларида ўринбосарлар сони ортиб борган сари уларга галогеннинг бирикиши осонлаша боради. Чунки

бунда қўш боғ кўпроқ қутбланган бўлади. Тўйинмаган углеводородларга галоген радикал ёки ионли механизмга биноан бирикади.

$$Br_2 \xrightarrow{H_{yp}} 2Br$$

$$CH_3—CH=CH_2 + Br \rightarrow CH_3—\dot{C}H—CH_2Br$$

$$CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + Br_2 \rightarrow CH_3CHBr—CH_2Br + Br$$

$$CH_2=CH_2 + Br-Br \longrightarrow \underset{\underset{Br\overset{\frown}{-}Br}{\downarrow}}{CH_2=CH_2} \longrightarrow$$

π комплекс

$$\longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2Br}-\overset{+}{C}H_2 + \bar{B}r \longrightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

3. Галогенид кислоталарни бириктириши. Олефинлар галогенид кислоталарни бириктириб олади, бунда тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари пайдо бўлади. Олефинларга иодид кислота осон, хлорид кислота эса қийинроқ бирикади:

$$CH_2=CH_2 + HI \rightarrow CH_3—CH_2I$$

Олефинларга фторид кислота бириктирилганда ҳосил бўлган бирикма дарҳол полимерланиб қолади. Симметрик бўлмаган олефинларга галогенводороднинг бирикиши В. В. Марковников қоидасига бўйсунади. Бу қоидага кўра, галогенид кислота (умуман водородли моддалар) тўйинмаган бирикмалар билан реакцияга киришганда водород энг кўп гидрогепланган (кўп водород атомлари билан боғланган) углерод атомига бирикади. Масалан, пропиленга иодид кислота таъсир эттирилганда кислотадаги водород пропиленнинг четки углерод атомига, иод эса ўртадаги атомига бирикади:

$$CH_2=CH—CH_3 + HI \rightarrow CH_3—\underset{I}{CH}—CH_3$$

Галогенидларнинг олефинларга бундай бирикишига сабаб шуки, қўш боғли углеродга бириккан радикаллар электрон булутларни ўзидан қўш боғ томонга итаради. Натижада электронлар қўш боғдан углерод атоми томон (эгри стрелка) силжийди ва бу атом манфий зарядланади. Сўнгра манфий зарядланган углерод мусбат зарядланган водородни бириктиради:

$$CH_3 \rightarrow \overset{+\delta}{C}H=\overset{-\delta}{C}H_2 + \overset{+\delta}{H}\overset{-\delta}{Cl} \rightarrow CH_3—\underset{Cl}{CH}—CH_3$$

Демак, олефинларга галогенводородларнинг бирикиши ионли механизм билан содир бўлади. Агар галогенводородлар радикал механизм бўйича бирикса, у ҳолда бирикиш Марковников қоидасига бўйсунмайди. Бундай ҳол олефинларга пероксидлар иштирокида галогенводородлар таъсир эттирилганда кузатилади (пероксид эффекти). Бу ҳодисани Х а р а ш ўрганган. Масалан, пропиленга водород пероксид иштирокида водород бромид бириктирилганда юқорида айтилган радикал механизмли реакцияни кўрамиз:

$$H_2O_2 + HBr \rightarrow Br^{\cdot} + [H_3O_2]^{\cdot}$$

$$CH_3—CH=CH_2 + Br^{\cdot} \rightarrow CH_3—\dot{C}H—CH_2Br$$

$$CH_3—\dot{C}H—CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2Br + Br^{\cdot}$$

4. Сувни бириктириб олиши. Олефинларга турли хил катализаторлар (сульфат кислота, фосфат кислота, рух хлорид ва ҳоказо) иштирокида сув бириктирилганда спирт ҳосил бўлади. Сувнинг бирикиши Марковников қоидасига бўйсунади:

$$CH_2=CH_2+HOH\rightarrow CH_3—CH_2OH$$
$$(CH_3)_2C=CH_2+HOH\rightarrow(CH_3)_2C(OH)—CH_3$$

Бу реакция спиртлардан олефинлар олиш реакциясининг тескариси бўлиб, қайта ҳосил бўлган спиртда гидроксил ҳолатини олдиндан айтишга имкон беради.

Олефинларга сув сульфат кислота иштирокида бириктирилганда, аввало алкилсульфат кислота ҳосил бўлади. Масалан:

$$CH_2=CH_2+HOSO_3H\rightarrow CH_3—CH_2—OSO_3H$$
этилсульфат кислота

Ҳосил бўлган алкилсульфат кислота гидролизга учратилганда спирт олинади. Бу усул билан бирламчи спиртлардан иккиламчи ёки учламчи спиртлар олиш мумкин. Масалан, бирламчи пропил спиртдан сув чиқариб юборилганда пропилен $CH_3—CH=CH_2$ олинади; унга қайтадан сув бириктирилганда эса иккиламчи (—изопропил) спирт ҳосил бўлади.

II. Оксидланиш реакциялари. Олефинлар тўйинган углеводородларга нисбатан осон оксидланади. Улар турли хил оксидловчилар ҳатто ҳаво кислороди таъсирида ҳам оксидлана беради. Алкенларнинг оксидланиши асосан тўйинмаган боғ (қўш боғ) ҳисобига содир бўлиб, реакциянинг йўналиши реакция шароитига ва қандай оксидловчилар олинганлигига боғлиқ.

Олефинларнинг осон оксидланиши техника эҳтиёжлари учун ишлатиладиган муҳим органик бирикмалар синтез қилишга имконият туғдиради.

1. Олефинларга калий перманганатнинг сувдаги ёки ишқордаги эритмаси ҳатто совуқда таъсир эттирилганда ҳам уларнинг қўш боғи узилади ва озод бўлган иккита валентликка иккита гидроксил группа бирикиши натижасида икки атомли спиртлар (гликоллар) ҳосил бўлади.

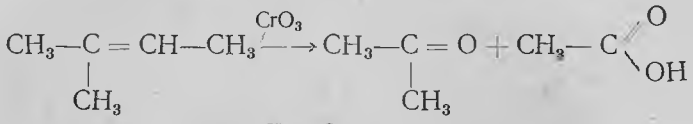
$$CH_2\overset{|}{=}CH_2+O+H_2O\rightarrow\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}—\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}$$

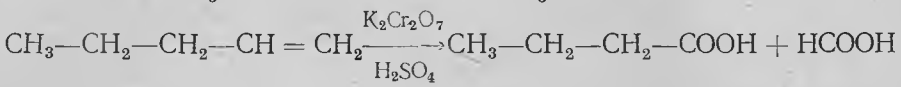
Бу реакцияни Е. Е. Вагнер ўргангани учун Вагнер реакцияси дейилади.

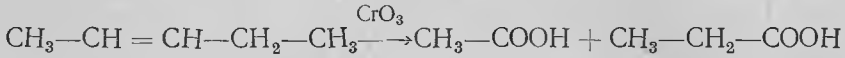
Реакцияда олефин оксидланиши натижасида калий перманганат аввал рангсизланади ($Mn^{VII}\rightarrow Mn^{IV}$ га айланади), сўнгра эритма қўнғир рангга айланиб қолади, яъни MnO_2 ҳосил бўлади. Шу сабабли ушбу реакциядан тўйинмаган углеводородларни сифат анализ қилишда фойдаланилади. Реакция кислотали муҳитда қиздириш билан олиб борилганда олефинларнинг углерод занжири қўш боғли жойидан батамом узилади ва кислородли органик бирикмалар (кислота, кетон кабилар) ҳосил бўлади.

2. Олефинлар шиддатли оксидланганда, яъни уларга кучли оксидловчилар (калий бихромат, хромат кислота, нитрат кислота кабилар)

таъсир эттирилганда уларнинг қўш боғи дарҳол узилади ва кетон ҳамда кислоталар ҳосил бўлади. Масалан:

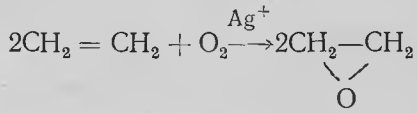




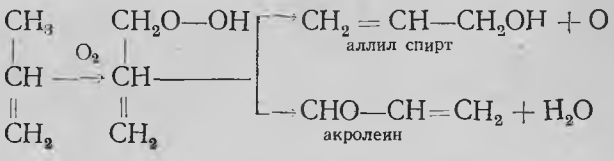


Бундай реакциялардан олефинларнинг тузилишини аниқлашда фойдаланилади.

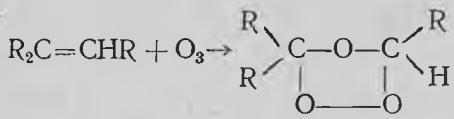
3. Олефинлар кумуш тузи катализаторлигида ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб органик оксидлар ҳосил қилади.



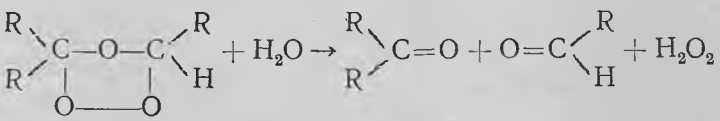
4. Олефинлар катализаторсиз ҳаво кислороди билан оксидланганда пероксид ва гидропероксидлар ҳосил қилади. Улар эса тезликда парчаланиб кислородли бирикмаларга айланади.



5. Олефинлар озон таъсирида озонидлар ҳосил қилади:

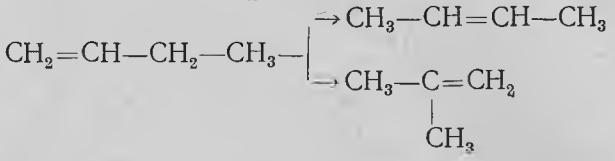


Озонидлар кучли портловчи хоссага эга. Уларга сув таъсир эттирилганда водород пероксид ажратиб чиқариб альдегид ва кетонларга айланади:



III. *Изомерланиш реакциялари.* Олефинлар турли хил катализаторлар (кислоталар, рух тузлари ва ҳоказо) иштирокида қиздирилганда уларнинг молекуласидаги қўш боғ бир углерод атомидан бошқа углерод атомига ўтиб қолади, яъни кўчади. Баъзан фақатгина қўш боғ эмас, балки радикаллар ҳам кўчиши мумкин. Бундай кўчиш ҳодисалари, яъни бир шаклдан иккинчи шаклга ўтиб қолиш изомерланиш реакцияси дейилади. Масалан, изопропилэтилен $(CH_3)_2CH—CH=CH_2$ 530° температурагача қиздирилган алюминий оксиддан ўтказилганда, унинг тах-

минан 80 проценти триметилэтиленга $(CH_3)_2C=CH-CH_3$ айланади. яъни изомерланади. Этилен қуйидагича изомерланиши мумкин:

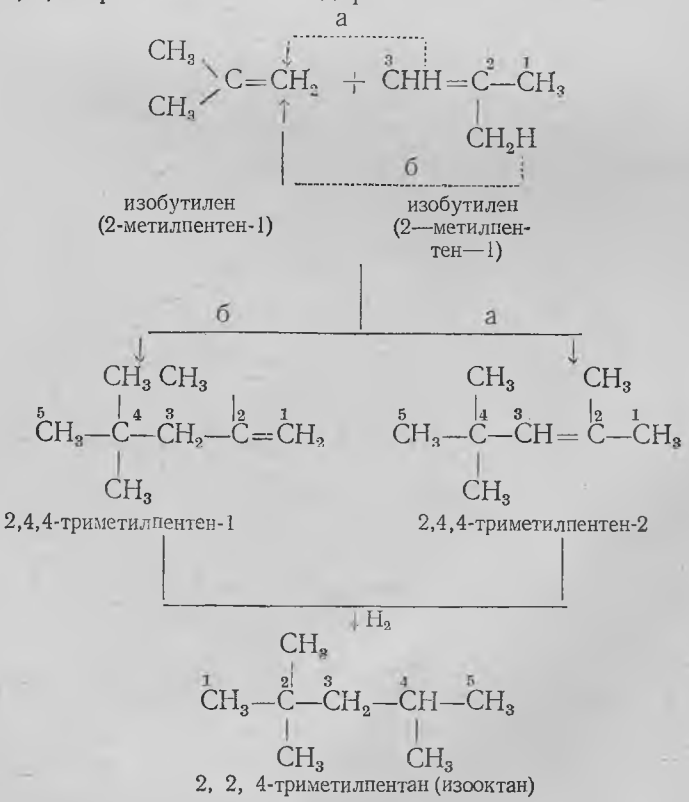


IV. *Полимерланиш реакциялари.* Олефинларнинг молекулалари ўзаро бирикиб юқори молекуляр модда — полимер ҳосил қилиши мумкин.

Олефинлар иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азо ва диазобирикмалар ёки катализаторлар таъсирида полимерланади.

Полимерланиш процесси реакция тезлигига қараб з а н ж и р с и м о н ҳамда б о с қ и ч л и бўлади. Босқичли полимерланиш реакциясида реакцияга киришувчи моддалар ўзаро секин-аста бирикади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетрамер каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Икки молекула бирикиб битта молекула ҳосил қилса — димер (лотинча дикки, мер — ўлчам), учта молекула бирикса — тример (уч ўлчам) ва ҳоказо дейилади. А. М. Бутлеров изобутиленга сульфат кислота таъсир эттириб ҳосил қилган диизобутилен (C_8H_{16}), триизобутилен ($C_{12}H_{24}$)лар босқичли полимерланишга мисол бўла олади.

Диизобутилен (қайнаш температураси 101—102°) икки хил изомерлар аралашмаси бўлиб, уларнинг бири 2, 4, 4-триметилпентен-1, иккинчиси эса 2, 4, 4-триметилпентен-2 дир.



Диизобутилен гидрогенланганда ичдан ёнар двигателлар учун муҳим изооктан ҳосил бўлади. Полимерланиш реакцияларидан фойдаланиб техника учун муҳим кўпгина органик моддалар синтез қилиш мумкин.

Босқичли полимерланиш реакциясидан фойдаланиб олинадиган бирикмаларнинг молекуляр оғирлиги унча юқори бўлмайди. Ҳозирги вақтда полимерлар саноатда ва халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. Аммо олефинларни босқичли (миграцион) полимерланиш реакцияга учратиб полимерлар олиш саноат эҳтиёжларини қондира олмайди, чунки олефинлар ва уларнинг ҳосилаларида босқичли полимерланиш реакцияси учун зарур бўлган осон қўзғалувчан водород атомлари деярли йўқ ёки камдир. Шунинг учун саноат аҳамиятига эга бўлган юқори молекуляр бирикмаларнинг деярли ҳаммаси занжирсимон полимерланиш реакцияси орқали олинади.

Полимерланиш реакциясига фақатгина бир турдаги моддалар киришибгина қолмасдан, балки икки ва ундан ортиқ тур мономерлар ҳам киришиши мумкин. Бундай полимерланиш реакцияси *сополимерланиш*, ҳосил бўлган полимер эса сополимер деб аталади.

Ҳарқандай занжирсимон полимерланиш процесси уч элементар реакциядан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан иборат. Актив марказнинг қандай пайдо бўлишига қараб, реакциялар *радикалли* ва *ионли* полимерланиш реакцияларига бўлинади.

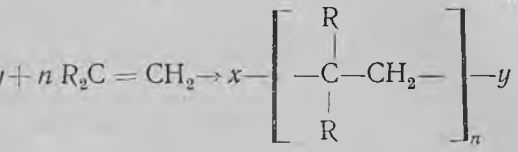
Иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азо-, диазобирикмалар таъсирида бошланган реакциялар *радикалли полимерланиш* реакциялари жумласига киради.

Катализатор — тузлар, ишқорий металлар ва уларнинг органик бирикмалари, масалан $AlCl_3$; BF_3; $SnCl_4$; Na; K; Li; $Al(C_2H_5)_3$ ва бошқалар иштирокида бошланган реакциялар эса *ионли полимерланиш* реакциялари жумласига киради. Ионли полимерланиш реакциялари, кўпинча, *каталитик* полимерланиш ҳам дейилади. Ионли полимерланиш реакциялари жуда тез борганлиги сабабли бундай реакциялар паст температурада ўтказилади. Полимерланиш реакциясининг тезлиги температурага, босимга, инициатор (ташаббускор) нинг миқдорига (радикалли полимерланишда) ва катализаторнинг химиявий табиатига (ионли полимерланишда) боғлиқ бўлади. Ҳосил бўлган полимернинг молекуляр оғирлиги радикал полимерланишда ҳам, ионли полимерланиш реакцияларида ҳам занжирнинг ўсиш ҳамда узилиш тезлигига боғлиқ. Занжирнинг ўсиш тезлиги қанчалик кўп бўлиб, узилиш тезлиги эса кам бўлса, у ҳолда макромолекула шунчалик узун бўлади ва олинган полимернинг молекуляр оғирлиги шунчалик юқори бўлади. Занжир, асосан радикал ёки ионнинг тўйиниши натижасида узилади.

Полимерланиш реакциясини тўхтатиб қўювчи моддалар ҳам бор. Бундай моддалар *ингибиторлар* дейилади. Ингибиторлар сифатида турли хил органик бирикмалар, масалан кўп атомли феноллар, ароматик аминлар, нитробирикмалар хамда анорганик моддалар, масалан олтингугурт, иод, мис, темир, хром ва кальций тузлари ишлатилади.

V. *Теломерланиш реакциялари.* Олефинлар юқорида кўрсатилган реакциялардан ташқари теломерланиш реакцияларига ҳам киришади. Олефинларнинг тўйинган бирикмалар, жумладан галогенли ҳосилалар — телогенлар иштирокида радикалли полимерланиши теломерла-

ниш реакцияси дейилади. Телогенлар сифатида, кўпинча, углеродтетрахлорид ёки хлороформ ишлатилади. Телогенлар олефинлар билан реакцияга киришганда улар ҳосил бўлган полимер макрорадикалининг икки учига бирикади. Агар телогенларни *xy* билан ифодаласак, у ҳолда теломерланиш реакциясини қуйидагича ёзиш мумкин:



(n — полимерланиш даражаси)

Олефинлар теломерланиш реакциясига киришганда полимерланиш реакциясига киришгандагига нисбатан қуйи молекуляр бирикма ҳосил бўлади. Теломерланиш реакцияси техникада катта аҳамиятга эга бўлиб, синтез қилиниши қийин бўлган бифункциональ баъзи органик бирикмалар шу реакция ёрдамида олинади. Мисол тариқасида гликоллар, дикарбон кислоталар, аминокислоталар ва оксикислоталарнинг олинишини айтиш мумкин. Масалан, энант (полиамид смола) олишда ишлатиладиган ω — аминоэнант кислота СССРда дунёда биринчи бўлиб этиленни углерод (IV)-хлорид иштирокида теломерланиш реакциясига учратиш йўли билан синтез қилинди. Одатда, бу реакция 90—100° температура ва 100—150 *атм* босим остида бензоил пероксид иштирокида олиб борилади.

$$CCl_4 + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow Cl{-}(-CH_2{-}CH_2-)_nCCl_3$$

Ҳосил бўлган тетрахлоралкандан ректификацион колонкада 1, 1, 1, 7-тетрахлоргептан (n- 3) ажратиб олинади, сўнгра ундан кислота ҳосил қилинади:

$$Cl{-}CH_2{-}(CH_2)_5{-}CCl_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{2H_2O} Cl{-}CH_2(CH_2)_5{-}COOH \rightarrow$$

1,1,1,7-тетрахлоргептан ω- хлорэнант кислота

$$\xrightarrow{NH_3} NH_2{-}CH_2{-}(CH_2)_5{-}COOH$$

ω-аминоэнант кислота

Айрим вакиллари. Этилен C_2H_4 олефинлар олишнинг юқорида танишиб ўтилган усулларининг бири билан олинади. Улардан ташқари, турли хил органик бирикмалар қуруқ ҳайдалганда ҳам этилен ҳосил бўлади. Табиий газларда, ёритувчи газда оз миқдорда этилен учрайди.

Этилен рангсиз газ, таъми бир оз ширин, ҳиди билинар-билинмас; ёнганда сал тутайди, ҳаво билан аралашганда портловчи аралашма ҳосил бўлади.

Этилен қиздирилганда 350° гача ўзгармайди, ундан юқори температурада парчаланиб, метан ҳамда ацетилен ҳосил қилади:

$$3C_2H_4 \rightarrow 2CH_4 + 2C_2H_2$$

Температура ҳаддан ташқари юқори бўлса, этилен ацетилен ҳамда водородга ажралади, баъзан ҳатто кўмирга айланиб қолиши ҳам мумкин:

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

Этилен фосфат ёки сульфат кислота иштирокида юқори температурада қиздирилганда мураккаб углеводородлар ҳосил қилиб полимер-

ланади. Электр учқуни таъсирида этилен полимерланиб, н-бутилен ва н-гексилен ҳосил қилади:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3{-}(CH_2)_3{-}CH{=}CH_2$$

Реакция шароитини ва катализатор турини ўзгартириб этилендан юқори молекуляр бирикма — полиэтилен олинади. Полиэтилен баъзан политен ҳам дейилади:

$$n CH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n-$$

Ҳозирги вақтда этилен бир неча усулларда полимерланади. Турли усулларда синтез қилинган полиэтилен макромолекулалари бир-биридан химиявий тузилиши, катта-кичиклиги ва ўзаро жойлашиш тартиби жиҳатидан фарқланади, шу сабабли уларнинг физик-механик хоссалари ҳам турлича бўлади. Этилен саноатда уч хил усул билан полиэтиленга айлантирилади:

1. Этиленни юқори босим остида (1000—2000 *атм*) ва кислород катализаторлигида полимерлаш. Бундан олинган полиэтиленнинг ўртача молекуляр оғирлиги 100000 атрофида бўлади.

2. Этиленни углеводородларда эритиб, ўртача босим (40—50 *атм*) остида ва турли металл оксидлари катализаторлигида полимерлаш. Бунда ўртача молекуляр оғирлиги 200000—300000 бўлган полиэтилен олинади.

3. Этиленни атмосфера босими ёки паст босим (2—3 *атм*) остида ва металл-органик комплекс катализаторлар иштирокида полимерлаш. Бунда ҳосил бўлган полиэтиленнинг ўртача молекуляр оғирлиги 700000 атрофида бўлади.

Полиэтилен қаттиқ, электр токини ўтказмайди, сув шиммайди, солиштирма оғирлиги 1 дан кам. Шу сабабли полиэтилен радио ва электротехника саноатида, қишлоқ хўжалигида, уй-рўзғор буюмлари тайёрлашда кенг кўламда ишлатилади. Кейинги йилларда полиэтилендан синтетик тола олиш усуллари ишлаб чиқилди. 282- бетдаги схемада этиленнинг саноатда ишлатилиши кўрсатилган.

Пропилен C_3H_6 лабораторияда пропилспирт ёки изопропил спиртни дегидратлаш усули билан олинади:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2OH- \\ \\ CH_3CH(OH)CH_3- \end{matrix}\right| \xrightarrow[Al_2O_3]{300-400^\circ} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$$

Пропилхлорид ишқорлар таъсирида дегидрохлорланса ҳам пропилен ҳосил бўлади:

$$CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[KOH]{60-80^\circ} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$$

Пропилен синтез қилишнинг энг асосий усули нефтни юқори температурада ва катализаторлар иштирокида крекинглашдир. Крекинг натижасида пропилен ва тўйинган углеводородлар аралашмалари ҳо-

сил бўлади. Аралашмадан пропилен билан пропан ажратиб олинади ва қўшимча равишда дегидридлаш реакциясига учратилади:

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[Cr_2O_3]{700-900^\circ} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$$

Тоза пропилен газ бўлиб, —47,7° да қайнайди, —185,2° да суюқланади.

Пропилен ҳам этилен каби турли хил химиявий бирикмалар синтез қилишда хом ашё бўлиб хизмат қилади. Шу сабабли у саноатда кенг қўлланилади. 283- бетдаги схемада пропиленнинг саноатда ишлатилиши кўрсатилган.

Пропиленнинг кўп миқдори полипропилен олиш учун сарф бўлади:

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left(\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}\right)_n$$

Полипропилен кўпгина хоссалари жиҳатидан полиэтилендан афзалроқ бўлиб, техниканинг турли талабларига жавоб бера олади. Пропилен полимерланиши этилендан фарқ қилиб, инициаторлар иштирокида қуйи молекуляр бирикмалар (олигомерлар) ҳосил қилади. Шу сабабли юқори молекуляр полипропилен олиш учун Циглер-Натто катализаторидан, яъни триэтилалюминий ва тетрахлортитандан иборат комплексдан фойдаланилади ва пропилен гептан, уайт-спирт кабиларда эритиб полимерланади. Натижада молекуляр оғирлиги 400000—500000 бўлган полипропилен олинади. Бундай полимердан синтетик тола олиш мумкин.

Полипропилен рангсиз ва қаттиқ бўлиб, механик хоссалари жиҳатидан полиэтилендан юқори туради.

Полипропиленни полиэтилен ишлатиладиган барча соҳаларда ишлатиш мумкин.

Бутиленлар C_4H_8 нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган газларнинг бутан-бутилен фракциясининг асосий қисмини ташкил қилади. Бу фракция 60 процентли сульфат кислота билан ишланганда деярли соф изобутилен $(CH_3)_2C=CH_2$ ажралиб чиқади. Нормал тузилишли бутенлар: $CH_3—CH_2—CH—CH_2$ (бутен-1) ва $CH_3—CH—CH—CH_3$ (бутен-2) лар бутан-бутилен аралашмасини 500—600° да хром ва алюминий оксидлари (Cr_2O_3; Al_2O_3) иштирокида дегидрогенланганда ҳосил бўлади. Дегидрогенлаш процессида нормал тузилишли бутенлар билан бир қаторда синтетик каучук олиш учун муҳим хом ашё — бутадиен ($CH_2=CH—CH=CH_2$) ҳам ҳосил бўлади.

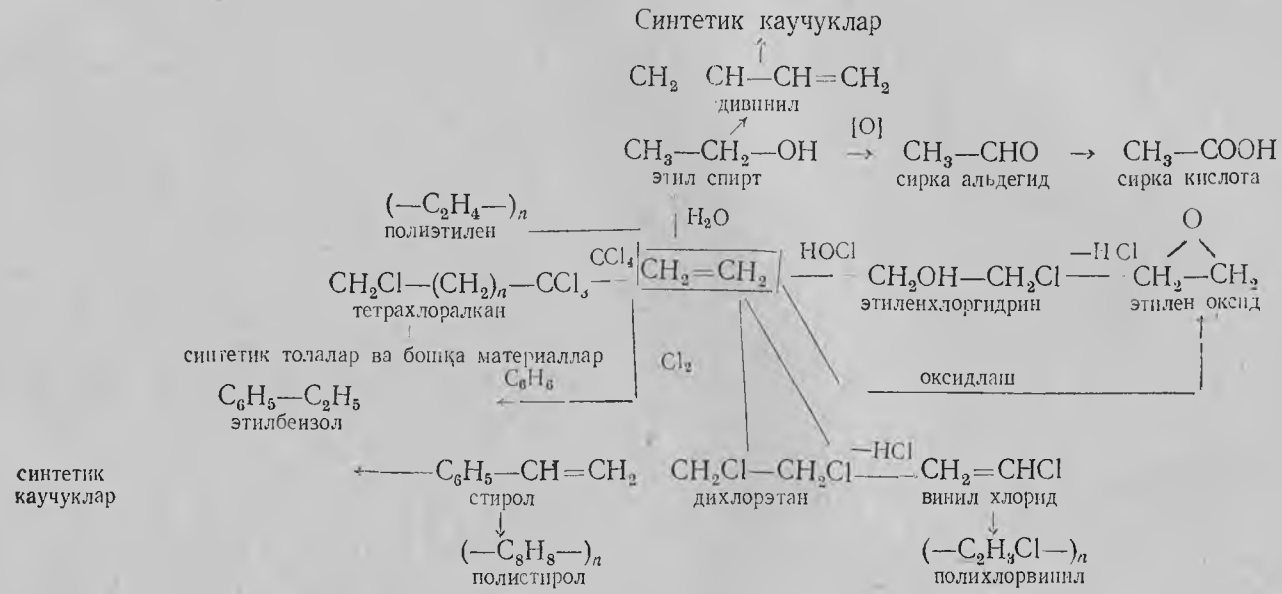
Изобутилен $(CH_3)_2C=CH_2$ амалда қуйидаги усуллар билан синтез қилинади:

1. Бутил спиртларни ёки изобутанни дегидратловчи моддалар иштирокида қиздириш:

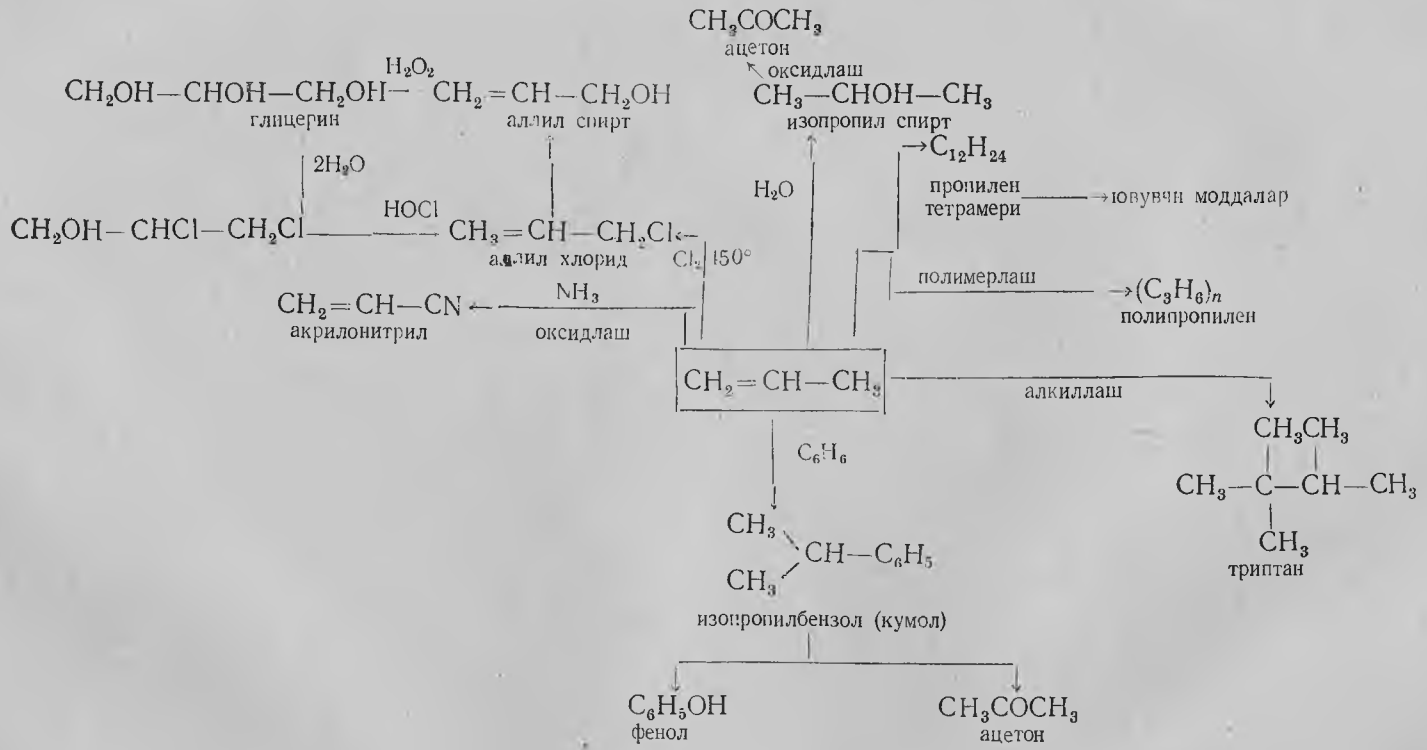
$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3—C—OH}} \xrightarrow[Al_2O_3]{250-300^\circ} \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3—C=CH_2}};\qquad \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2OH—CH—CH_3}} \xrightarrow[Al_2O_3]{400^\circ} \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3—C=CH_2}}$$

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3—CH—CH_3}} \xrightarrow[Al_2O_3+Cr_2O_3]{500-600^\circ} \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_3—C=CH_2}}$$

ЭТИЛЕННИНГ САНОАТДА ИШЛАТИЛИШИ



ПРОПИЛЕННИНГ САНОАТДА ИШЛАТИЛИШИ



2. Бутилен боксит, силикагель каби катализаторлар иштирокида юқори температурада қиздирилганда ҳам изобутилен ҳосил бўлади:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{300-500^\circ} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$$

Изобутилен газ, —6,9° да қайнайди, —140,3° да суюқланади. Изобутилен саноат учун муҳим хом ашё ҳисобланади. Масалан, изобутилен сульфат кислота иштирокида изооктанга айланади (277-бет). А. М. Бутлеров изобутилен BF_4 катализаторлигида ҳам изооктанга айланиши мумкинлигини биринчи бўлиб кўрсатди. Изобутиленнинг сульфат кислота катализаторлигида диизобутиленга, сўнгра бу модда гидрогенлангач, саноат учун муҳим бирикмага — изооктанга айланишини қуйидаги схема тарзида ифодалаш мумкин.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-OSO_2OH + CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OSO_2OH}{\overset{|}{C}}}-CH_3 \xrightarrow{t^\circ} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 + H_2SO_4$$

диизобутилен
(2,4,4-триметилпентен-2)

$$\downarrow H_2$$

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

изооктан
(2,2,4-триметилпентан)

Изобутилен полимерланиш реакциясига осон учрайди, натижада полиизобутилен ҳосил бўлади:

$$n\,CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\right]_n$$

Полиизобутилен изобутиленнинг жуда паст температурада (—80—100°С) полимерланишидан ҳосил бўлади. Полимерланиш реакциясининг тезлиги катта бўлганлиги сабабли реакция баъзан ингибиторлар иштирокида олиб борилади.

Полиизобутиленнинг ўртача молекуляр оғирлиги 400.000 атрофидадир.

Саноатда полиизобутилен изобутиленни эритмада, сульфат кислота ёки бор фторид иштирокида полимерлаб олинади. Полиизобутилен каучуксимон полимер бўлиб, у турли мамлакатларда оппонол, виста-

некс, полибутен деб ҳам юритилади. Полиизобутиленга атмосфера, кислород ва озон ҳамда минерал кислоталар ва ишқорларнинг эритмалари таъсир этмайди. Бу хоссалари жиҳатдан полиизобутилен бошқа полимерлардан афзал туради. Полиизобутилен чўзилувчан хоссага ҳам эгадир. Уни чўзганда ўзининг дастлабки узунлигига нисбатан 15 мартагача узаяди.

Полиизобутилен пардалари сув буғини, турли хил газларни, ҳавони ўтказмайди. Улар яхши диэлектрик бўлиб ҳисобланади, шу сабабли электротехникада ишлатилади.

Изобутилен бошқа тўйинмаган органик бирикмалар билан сополимерланиш реакциясига ҳам киришади. Масалан, изобутилен изопрен билан биргаликда сополимерланиб, бутил каучук ҳосил қилади. Бу каучук механик хоссалари, химиявий реагентлар таъсирига барқарорлиги жиҳатидан табиий каучукдан афзал бўлганлиги учун саноатнинг турли тармоқларида ишлатилмоқда.

Диен Углеводородлар (диолефинлар, яъни алкадеинлар) $C_n H_{2n-2}$

Молекуласида иккита қўш боғ бор тўйинмаган қатор углеводородлари диен углеводородлар (диолефинлар, яъни алкадиенлар) дейилади. Диен углеводородлар молекуласида водород атомларининг умумий сони тегишли тўйинган углеводородлардагидан 4 та кам бўлади. Шу сабабли диолефинларнинг таркиби умумий CnH_2n-2 формула билан ифодаланади.

Изомерияси ва номенклатураси. Диен углеводородлар молекуласидаги қўш боғларнинг жойлашган ўрнига қараб уч группага бўлинади:

1. Агар иккала қўшбоғ битта углерод атомига туташган, яъни молекулада $>C=C=C<$ группа бўлса, у ҳолда улар кумуляцияланган қўш боғли углеводородлар дейилади.

2. Агар иккала қўш боғ углерод атомларига битта оддий боғ орқали бириккан, яъни молекулада $>\overset{1}{C}=\overset{1}{C}-C=C<$ группа бўлса, у ҳолда улар конюгирланган қўш боғли углеводородлар дейилади.

3. Агар иккала қўш боғ углерод атомларига икки ва ундан ортиқ оддий боғлар орқали бириккан, яъни молекулада $>\overset{1}{C}=C-(CH_2)_n-$ $-\underset{1}{C}=C<$ группа бўлса, бундай диолефинлар ажратилган қўш боғли углеводородлар дейилади. Женева номенклатурасига мувофиқ олефинлар номида «ен» қўшимча айтилганлиги сабабли диолефинлар диенлар (ди грекча — икки демакдир) ҳам дейилади. Диенлар рационал ҳамда Женева номенклатурасига кўра номланади. Женева номенклатурасига мувофиқ қўш боғлар ўрни шу қўш боғлар туташган углерод атомларининг номерлари билан белгиланади ва тегишли тўйинган углеводород номига «диен» сўзи қўшиб айтилади.

Биринчи группа диен углеводородларга аллен ($CH_2=C=CH_2$) ва унинг ҳосилалари мисол бўлади. Аллен Женева номенклатурасига мувофиқ пропадиен дейилади. Алленнинг гомологи C_4C_6 икки хил изомер шаклда бўлиб, уларнинг биринчиси $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$ метиллаллен ёки бутадиен-1,2, иккинчи изомери $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$ эса дивинил, эритрен ёки бутадиен-1,3 дейилади. Бутадиен

-1,3 юқорида кўрсатилган иккинчи группа диен углеводородларга мисол бўлади. Учинчи группа диен углеводородларга мисол қилиб гексадиен-1,5 $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H=\overset{6}{C}H_2$, яъни диаллилни кўрсатиш мумкин. Диен углеводородларнинг олиниш усуллари ва химиявий хоссалари олефинларникига ўхшайди, аммо диолефинларда қўш боғлар ҳосил бўлиши, химиявий реакцияга киришиши бирин-кетин ёки бирданига содир бўлиши мумкин. Айниқса учинчи группа углеводородлар, яъни ажратилган қўш боғли углеводородлар хоссалари ва олиниш усуллари жиҳатидан олефинлардан деярли фарқланмайди. Биринчи ва иккинчи группа диен углеводородлар ўзига хос баъзи хоссалари жиҳатидан олефинлардан тубдан фарқланади. Шунинг учун уларни мукаммалроқ ўрганиб чиқамиз. 1,3-Диенлар саноатда синтетик каучук олиш учун бошланғич маҳсулот сифатида ишлатилади.

Кумуляцияланган қўш боғли углеводородлар. 1, 2-диенлар, яъни алленлар бошқа диен углеводородларга қараганда қийин синтез қилинади, шу сабабли улар кам ўрганилган.

Аллен, яъни пропадиен $CH_2=C=CH_2$ глицериннинг галогенли ҳосиласига-1, 2, 3-дибромпропанга ўювчи калий кукуни таъсир эттириб олинади. Бунда аввало дибромпропилен ҳосил бўлади, сўнгра унга рух кукуни таъсир эттириб аллен олинади.

$$\underset{\text{1, 2, 3-трибромпропан}}{CH_2Br-CHBr-CH_2Br} + KOH \rightarrow \underset{\text{2, 3-дибромпропилен-1}}{CH_2=CBr-CH_2Br} + KBr + H_2O$$

$$CH_2=CBr-CH_2Br + Zn \rightarrow CH_2=C=CH_2 + ZnBr_2$$

Аллен газ,— 136,1° да суюқликка айланади, —34,5° да қайнайди. Аллен химиявий хоссалари жиҳатидан олефинларга ўхшаш бўлиб, асосан бирикиш реакциясига осон киришади. Аммо алленда иккала қўш боғ бирданига ёки бирин-кетин узилиши мумкин. Масалан, алленга бром таъсир эттирилганда аввало дибромпропилен, сўнгра тетрабромпропан ҳосил бўлади:

$$CH_2=C=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2=CBr-CH_2Br \rightarrow CH_2Br-CBr_2-CH_2Br$$

Алленга икки молекула водород бромид бириктирилса 2,2-дибромпропан ҳосил бўлади:

$$CH_2=C=CH_2 + 2HBr \rightarrow CH_3-CBr_2-CH_3$$

2,2-дибромпропанга сув таъсир эттирилса ацетон олинади.

$$CH_3-CBr_2-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + 2HBr$$

Аллен ва унинг гомологлари кислотали муҳитда гидратланиб кетон ҳосил қилади:

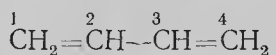
$$R-CH=C=CH_2 \xrightarrow{HOH} R-CH_2-CO-CH_3$$

Аллен босим остида 140° температурада қиздирилганда тўрт аъзоли цикл ҳосил қилиб полимерланади. Полимерланиш даражаси унчалик катта бўлмай, кўпинча, ди, три ва тетрамерлар олинади. Алленнинг полимерланишини С. В. Лебедев ўрганган ва унинг тузилиш формуласини тахминан қуйидагича ифодалаган:

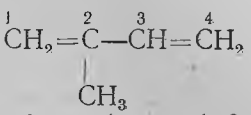
$$CH_2=C=CH_2 \rightarrow CH_2=C-CH_2 \quad \text{ва} \quad CH_2=C-CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \quad | \qquad\qquad\quad | \quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2-C=CH_2 \qquad\quad CH_2=C-CH_2$$

Конюгирланган қўш боғли углеводородлар, 1,3-диенлар.

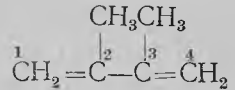
1,3-Диенлар орасида назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлгани ҳамда шу сабабли энг кўп ўрганилгани дивинил ва унинг баъзи гомологларидир:



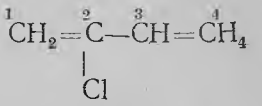
1,3-бутадиен (дивинил)



2-метилбутадиен-1, 3 (изопрен)



2, 3-диметилбутадиен-1,3 (диизопропенил)



2-хлор бутадиен-1,3 (хлоропрен)

Олиниш усуллари. 1,3-Бутадиен, яъни дивинил $CH_2=CH-CH=CH_2$. Дивинил саноатда синтетик каучук олиш учун муҳим хом ашё бўлганлиги сабабли, унинг турли хил олиниш усуллари ишлаб чиқилган. Нефть маҳсулотлари ва тошкўмир пиролиз қилинганда ҳам оз миқдорда дивинил ҳосил бўлади.

Саноат миқёсида дивинил олиш усулини С. В. Лебедев ишлаб чиққан бўлиб, бу усулга кўра этил спирт юқори температурада (400—500°) буғга айлантирилади ва қиздирилган катализатор устидан ўтказилади. Реакция натижасида дивинил, сув ва водород ҳосил бўлади:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O+H_2$$

Этил спиртдан С. В. Лебедев усулига кўра дивинил ҳосил қилиш реакцияси механизмини М. Я. Каган ва Ю. А. Горинлар қуйидагича тушунтирадилар:

$$2CH_3-CH_2OH \rightarrow \underset{\text{сирка альдегид}}{2CH_3-CHO} + 2H_2$$

$$CH_3-CHO + CH_3CHO \rightarrow \underset{\text{кротон альдегид}}{CH_3-CH=CH-CHO} + H_2O$$

$$CH_3-CH=CH-CHO + H_2 \rightarrow \underset{\text{кротил спирт}}{CH_3-CH=CH-CH_2OH}$$

$$CH_3-CH=CH-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O$$

Дивинилни ацетилендан ҳам олиш мумкин. Бунинг учун ацетиленга аввало симоб тузи катализаторлигида сув бириктирилади. Бу реакция *Кучеров реакцияси* дейилади:

$$\underset{\text{ацетилен}}{CH\equiv CH} + H_2O \rightarrow \underset{\text{сирка альдегид}}{CH_3-CH=O}$$

Ҳосил бўлган сирка альдегид ўювчи ишқор иштирокида альдол конденсатланиш реакциясига учратилади:

$$2CH_3-CH=O \rightarrow \underset{\text{альдол}}{CH_3-CH(OH)-CH_2-CH=O}$$

Альдол қайтарилганда икки атомли спирт-1,3-бутандиол ҳосил бўлади, сўнгра бу модда фосфат кислота катализаторлигида дегидрататланади ва дивинил олинади:

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO + H_2 \rightarrow CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH$$

$$\underset{\text{1, 3-бутандиол}}{CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{дивинил}}{CH_2=CH—CH=CH_2} + 2H_2O$$

Кейинроқ ацетилендан дивинил олишнинг бошқа усули ҳам топилди. Бу усулга биноан ацетилен формальдегид билан конденсатлаш реакциясига учратилади. Ҳосил бўлган бирикма (1,4-бутиндиол) аввал гидрогенланади ва сўнгра дегидрататланади.

$$CH\equiv CH + 2CH_2O \rightarrow \underset{\text{1, 4-бутиндиол}}{HO—CH_2—C\equiv C—CH_2—OH}$$

$$HO—CH_2—C\equiv C—CH_2—OH + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{1, 4-бутандиол}}{HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH}$$

$$HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + 2H_2O$$

Демак, ацетилендан дивинил синтез қилиш учун икки атомли спирт ҳосил қилиш шарт. Аммо, ацетилендан фойдаланмасдан икки атомли спирт ҳосил қилиб, сўнгра ундан дивинил олиш усули ҳам мавжуд. Бу усулни И. И. Остромисленский ишлаб чиққан бўлиб, сирка альдегид этил спирт билан глинозем катализаторлигида конденсатланади ва дегидрататланади:

$$CH_3—CHO + CH_3—CH_2OH \rightarrow \underset{\text{1, 3-бутандиол}}{CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH}$$

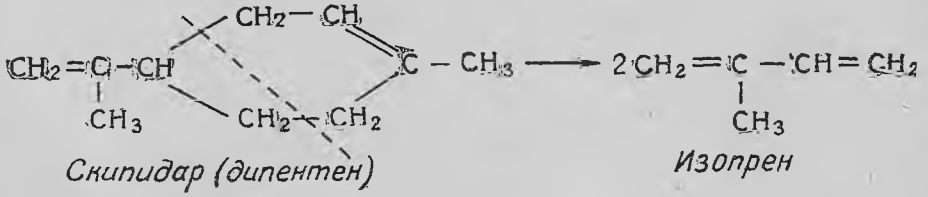
$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2OH \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + 2H_2O$$

Ҳозирги вақтда дивинил саноат миқёсида бутандиолдан ёки нефтни қайта ишлаш жараёнида ҳосил бўладиган бутан-бутилен аралашмасини каталитик дегидрогенлаш йўли билан олинади:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{-H_2} CH_2=CH—CH=CH_2$$

2-Метил-1,3-бутадиен, яъни изопрен $CH_2=C(CH_3)—CH=CH_2$ турли усуллар билан олиниши мумкин. У биринчи марта табиий каучукни қуруқ ҳайдаб олинган. Ҳозир изопрен қуйидаги усуллар билан олинади:

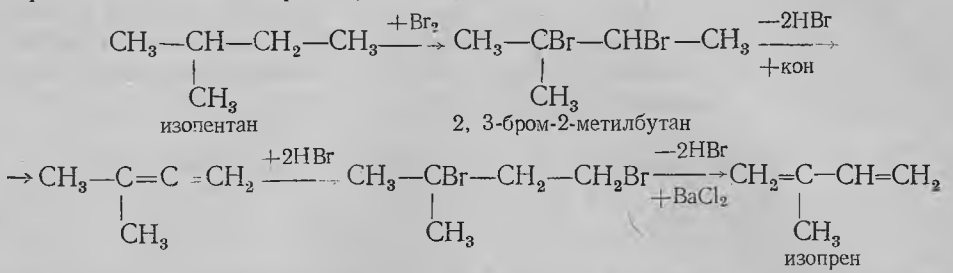
1. Лабораторияда изопрен скипидар (дипентен) буғини пиролиз қилиб олинади:



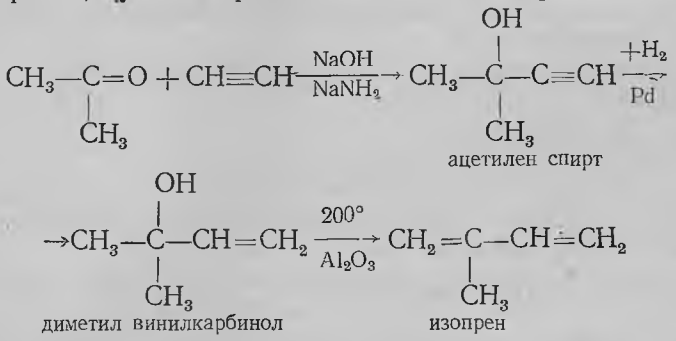
Скипидар (дипентен) *Изопрен*

2. Изопентан ёки изопентенга галоген (масалан, бром) таъсир эттириб, 2,3-дибром-2-метилбутан ҳосил қилинади. Ундан бромид кислота ажратиб олинади ва яна қайтадан бириктирилади. Ҳосил бўлган

дибром-2-метилбутандан барий хлорид воситасида яна бромид кислота ажратиб олинса изопрен ҳосил бўлади.

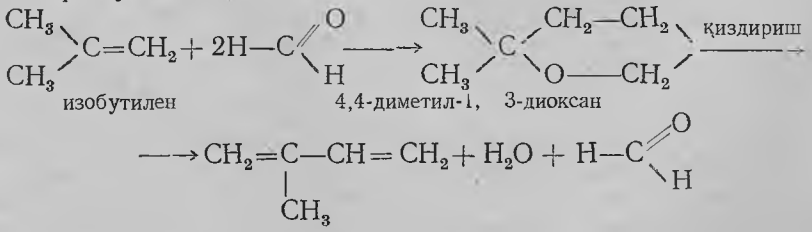


3. А. Е. Фаворский кашф этган усулга мувофиқ ацетон, ацетилен ва ўювчи натрий ёки натрий амид аралашмаси қиздирилиб карбинол (метил-бутинол) ҳосил қилинади. Сўнгра бу карбинолни дегидратлаш процессига учратиб, қуйидаги реакцияга биноан изопрен олинади:

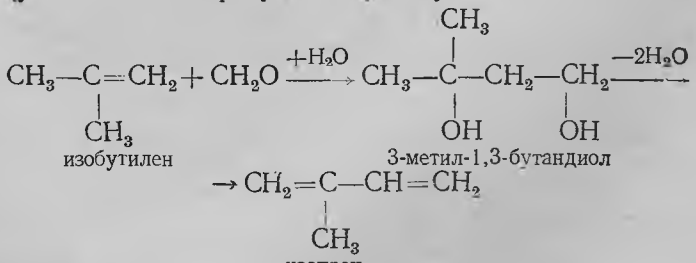


Саноатда изопрен, асосан, қуйидаги икки усул билан олинади.

1. Изобутилен билан формальдегид сульфат кислота катализаторлигида конденсатланади ва ҳосил бўлган маҳсулот дегидратланади. Дегидратланиш 200—220° да фосфат кислота ҳосилалари катализаторлигида содир бўлади:

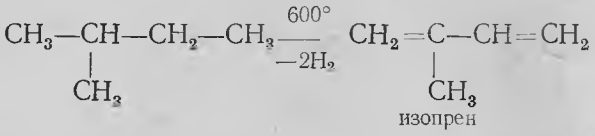


Реакцияда сув ва формальдегид ажралиб чиққанлиги сабабли конденсация қуйидагича содир бўлиши ҳам мумкин:



Юқорида кўрсатилган икки хил йўналишдаги реакция ҳам бирданига содир бўлади.

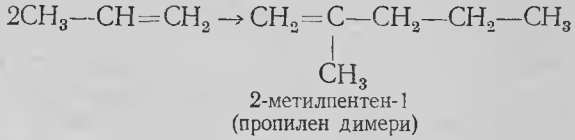
2. Изопентан (нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган пентан—амилен фракцияси тажрибадаги *н*-пентан изомерланганда олинадиган маҳсулот) юқори температурада хром оксид катализаторлигида дегидрогенланади, натижада изопрен ҳосил бўлади:



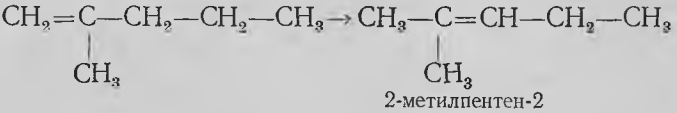
Дегидрогенлаш процесси бир ёки икки босқичда содир бўлиши мумкин.

Ҳозирги вақтда изопрен синтез қилишнинг учинчи хил усули ишлаб чиқилди. Бу усул уч босқичдан иборатдир.

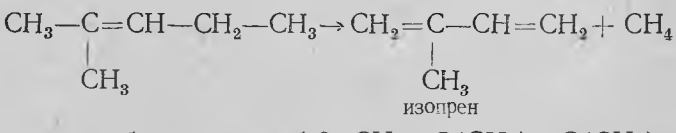
Биринчи босқичда пропиленнинг икки молекуласи трипропилалюминий катализаторлигида, 200° температура ва 200 *атм* босимда бирикиб димер ҳосил қилади:



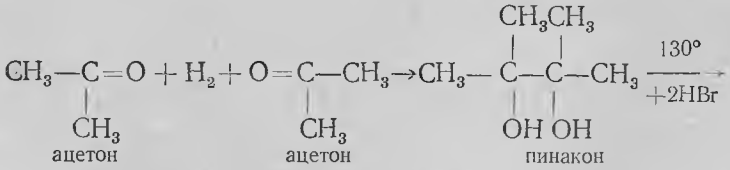
Иккинчи босқичда 2-метилпентен-1 кислота катализаторлигида 2-метилпентен-2 га айланади:

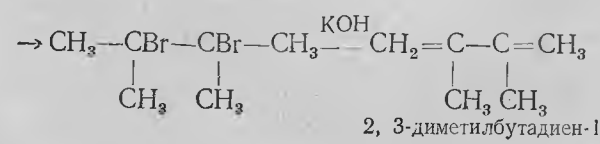


Учинчи босқичда 2-метилпентен-2 700° да водород бромид иштирокида пиролизга учратилади. Натижада метан ажралиб чиқиб, изопрен ҳосил бўлади:



2,3-Диметилбутадиен-1,3 $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ асосан ацетондан олинади. Бунинг учун ацетондан пинакон (икки атомли спирт) ҳосил қилинади ва унга бромид кислота таъсир эттирилади. Ҳосил бўлган дибром ҳосила дегидробромланганда 2,3-диметилбутадиен-1,3 олинади.

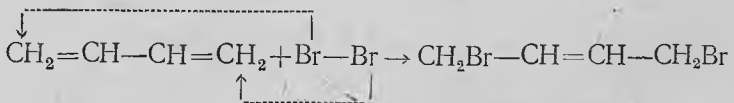




Физикавий хоссалари. Дивинил оддий шароитда газ, қайнаш температураси —45°, суюқланиш температураси —108,9°. Изопрен, диметилбутадиен, хлоропрен ва бошқа диен углеводородлар нормал шароитда суюқлик. Диен углеводородларда ҳам физик хоссалар тўйинган ва тўйинмаган углеводородларнинг гомологик қаторидаги каби маълум тартибда ўзгаради.

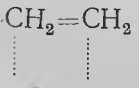
Изопрен суюқлик, қайнаш температураси 34,1°, суюқланиш температураси эса — 146,0°. Диметилбутадиен ҳам суюқлик, қайнаш температураси 68,8°, суюқланиш температураси — 76°.

Химиявий хоссалари. Конюгирланган қўш боғли углеводородлар бошқа диен углеводородларга (кумуляцияланган ва ажратилганга) қараганда реакцияга бирмунча осон киришади. Ундан ташқари, улар бирикиш реакциясига учратилганда ўзига хос хусусиятларини намоён қилади. Масалан, дивинилга бром таъсир эттирилса бром олефинлар ёки кумуляцияланган ва ажратилган қўш боғли диенлардагидан фарқли ўлароқ занжир учларидаги углеродларга бирикади (1,4 бирикиш). Натижада иккита қўш боғ ўрнига битта қўш боғ ҳосил бўлади:

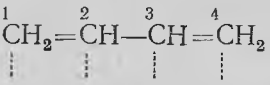


1, 3-бутадиен 1,4-дибром-2-бутен

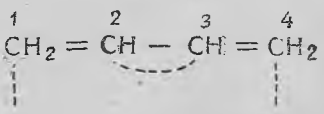
Конюгирланган қўш боғли углеводородларга бир валентли иккита атом ёки радикал, асосан, 1,4 ҳолатдаги углерод атомларига бирикишини Тиле тушунтирган ва шунинг учун *Тиле назарияси* дейилади. Бу назарияга кўра, қўш боғ воситасида боғланган ҳар қандай углерод атомларида бириктириб олиш қобилияти бўлиб, уларнинг химиявий реакцияга мойиллиги сақланиб қолади, яъни уларда парциал (қолдиқ) валентлик бўлади. Парциал валентлик пунктир чизиқ билан кўрсатилган.



Олефинларга бром молекуласи бириктирилганда углероддаги парциал валентликлар биттадан бром атомини тортади, натижада углероддаги қўш боғнинг биттаси узилиб, тўйинган бирикма ҳосил бўлади. Этиленнинг бром молекуласини бириктириб дибромэтан ҳосил қилиши бунга мисол бўла олади. Конюгирланган қўш боғли углеводородлардаги, масалан дивинил молекуласидаги углерод атомларининг ҳаммасида ҳам парциал валентлик бор.



Аммо, иккинчи ва учинчи углерод атомларининг парциал валентликлари ўзаро бир-бирини тўйинтириб қўяди, биринчи ва тўртинчи углерод атомлариники эса тўйинмаган ҳолда қолади. Уларга бром бириктирил-



ганда тўйинмай қолган парциал валентлар ўзига бромни тортади, яъни бром 1,4 ҳолатдаги углерод атомларига йўналади. Натижада 1 ва 2

ҳамда 3 ва 4-углеродлар орасидаги қўш боғ узилади, 2 ва 3-ҳолатдаги углеродларнинг бўш қолган валентликлари ўзаро бирикиб янги қўшбоғ ҳосил қилади. Бу қўшбоғ ёнидаги углерод атомларининг ҳар бирида парциал валентлик пайдо бўлади:

$$\overset{1}{CH_2Br}-\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_2Br}$$

1 ,4-дибромбутен-2

Шуни ҳам айтиш керакки, конюгирланган қўш боғли углеводородларда бошқа атомлар фақатгина 1,4-ҳолатдаги углерод атомларига эмас, балки бошқа ҳолатдаги углерод атомларига ҳам бирикади. Шунинг учун ҳам Тиле назариясини умумий назария деб бўлмайди.

1. Галогенларнинг бирикиши:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \xrightarrow{+Br_2} \begin{cases} \xrightarrow{1,4} CH_2Br-CH=CH-CH_2Br \\ \xrightarrow{1,2} CH_2Br-CHBr-CH=CH_2 \end{cases}$$

Баъзан бром жуда кўп миқдорда берилганда, дивинил молекуласидаги иккала қўш боғ ҳам бирданига узилиб тетрабромли бирикма ҳосил бўлади.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{+2Br_2} \overset{1}{CH_2Br}-\overset{2}{CHBr}-\overset{3}{CHBr}-\overset{4}{CH_2Br}$$

1,2,3,4-тетрабромбутан

2. Конюгирланган қўш боғли углеводородларга водород бириктирилганда ҳам у 1,4 углерод атомларигагина эмас, балки бошқа углерод атомларига бирикиши мумкин:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \xrightarrow{+H_2} \begin{cases} \xrightarrow{1,4} CH_3-CH=CH-CH_3 \\ \xrightarrow{1,2} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \end{cases}$$

дивинил

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \xrightarrow{+H_2} \begin{cases} \xrightarrow{1,4} CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 \\ \xrightarrow{1,2} CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2 \\ \xrightarrow{3,4} CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

изопрен

3. Водород галогенидларнинг бирикиши:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} \begin{cases} \xrightarrow{1,4} CH_3-CH=CH-CH_2Cl \\ \xrightarrow{1,2} CH_3-CHCl-CH=CH_2 \end{cases}$$

4. Гипогалогенид кислоталар ва уларнинг эфирлари, асосан, 1,2 ҳолатдаги углерод атомларига бирикади:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}+HOBr \rightarrow \overset{1}{CH_2Br}-\overset{2}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

Конюгирланган қўш боғли углеводородларга бошқа ўринбосарларнинг бирикиши ҳозирги вақтда электрон назария асосида тушунтирилади. Маълумки, конюгирланган қўш боғлар δ (С—С) ва π (С=С) боғлар билан боғланган бўлиб, улар атрофида δ ҳамда π электронлар айланиб юради. Аммо, π электрон булутлар қўш боғ атрофида кўпроқ ва оддий боғ атрофида камроқ тўпланади.

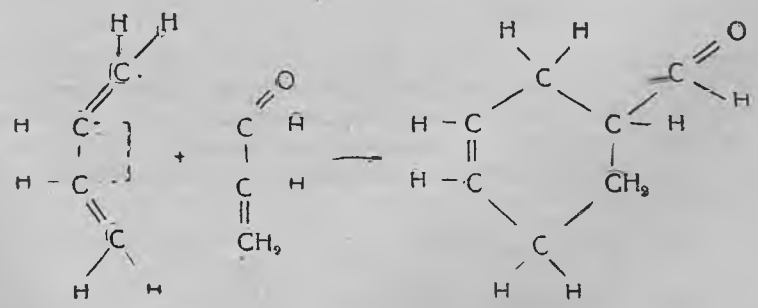
$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

Бу ҳол эса, бирикиш реакциялари, асосан, 1 ва 4-углерод атомларида содир бўлишини кўрсатади, чунки 1 ва 4- углеродлар реакцияга қобилиятли бўлиб қолади. Масалан, дивинилга водород хлориднинг бирикишини кўриб чиқамиз. Водород хлоридда водород атоми мусбат зарядланган бўлиб, хлор атоми манфий зарядланган, яъни қутбланган. Дивинил эса қутбланмаган, шу сабабли унга қутбланган водород хлорид бирикканда электрон булут зичлигини силжитади ва қутбланиб қолади:

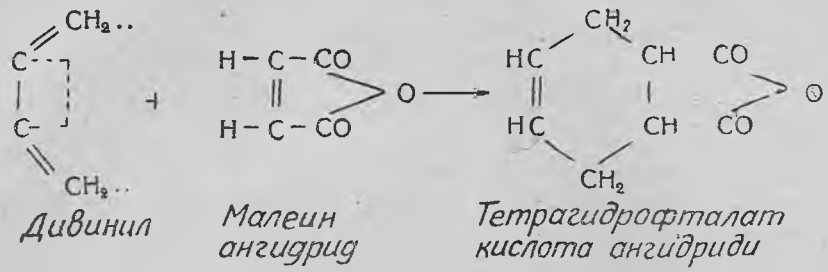
$$H^+ + CH_2=CH-CH=CH_2 + Cl^- \longrightarrow H + CH_2-CH=CH-CH_2^+ + Cl^- \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_2Cl$$

Конюгирланган қўш боғли углеводородларга бирор модданинг (ўринбосарнинг) бирикиши, уларнинг табиатига, реакциянинг шароитига боғлиқ. Шунинг учун ҳам бу модда 1,4 ёки 1,2 ҳолатдаги углеродларга бирикади.

5. Конюгирланган қўш боғли углеводородларнинг муҳим хоссаларидан бири уларнинг тўйинмаган бирикмалар билан осон конденсатланишидир. Конденсатланиш реакцияси натижасида циклик бирикма ҳосил бўлади. Бундай конденсатланиш *«диен синтез»* ёки *Дильс* ва *Альдер реакцияси* деб аталади:



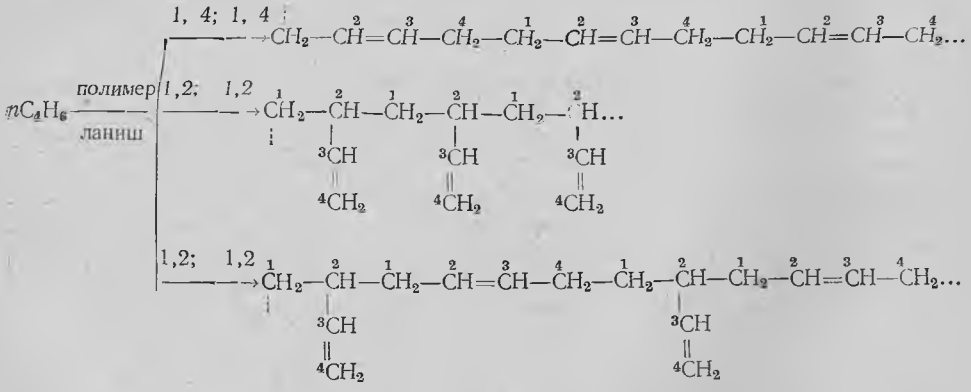
дивинил акролеин тетрагидробензоил альдегид



Дильс ва Альдер реакцияси ациклик бирикмадан циклик бирикмата ўтиш имконини беради. Бу реакциядан фойдаланиб кўпинча, диен углеводородлар сифат ва миқдорий жиҳатдан анализ қилинади.

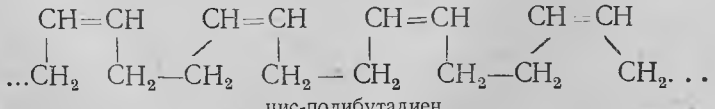
6. Конюгирланган қўш боғли углеводородларнинг муҳим хоссаларидан иккинчиси уларнинг полимерланиш реакциясига осон киришишидир. Диенлар полимерланганда ҳам циклик, ҳам ациклик маҳсулотлар ҳосил қилади. Айрим диенлар полимерланганда каучук хоссасига эга бўлган макромолекулага айланади.

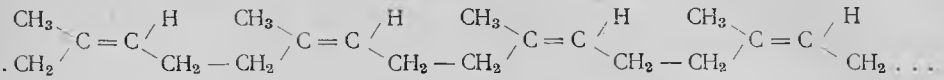
Диенларнинг полимерланиш тезлиги уларнинг тузилишига, реакция шароитига, катализатор ёки инициаторнинг табиатига ва ҳоказоларга боғлиқ. Диенлар полимерланганда ҳар бир молекуладаги иккала қўш боғ узилиб, янги қўш боғ ҳосил бўлади; баъзи ҳолларда битта қўш боғ узилиб иккинчиси эса сақланади. Узилган қўш боғлар эркин радикаллар ҳосил қилади, улар дарҳол макромолекула занжирига бирикади. Бунда радикаллар диенларнинг ўзаро 1,2 ёки 1,4-ҳолатдаги углерод атомларига ёхуд бир молекулада 1,2-иккинчисида эса 1,4-углерод атомларига бирикиши мумкин:



Диенларнинг полимерланиш реакциясидан фойдаланиб турли хил синтетик каучуклар олинади. 1,4-ҳолатга бирикиш *стереорегуляр бирикиш* дейилади, яъни ҳосил бўлган макрорадикалдаги ҳар бир диен молекуласининг қолдиғи цис конфигурация шаклида туташган бўлади.

Диенларнинг стереорегуляр бирикиши алюмин-органик катализаторлар иштирокида содир бўлади:





цис-полиизопрен

Диен углеводородлар бошқа мономерлар билан сополимерланиш реакциясига ҳам киришади. Уларнинг бундай хусусиятидан фойдаланиб, турли хоссаларга эга бўлган каучуклар синтез қилиш мумкин.

Ажратилган қўш боғли углеводородлар

Ажратилган қўш боғли углеводородлардан фақат диаллил устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Диаллил $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ суюқлик, қайнаш температураси 60°C, суюқланиш температураси —140°C. Диаллил аллил иодидга натрий таъсир эттириб олинади:

$$2CH_2=CH-CH_2I + 2Na \rightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + 2NaI$$

Диаллилнинг химиявий хоссалари этиленнинг хоссаларига ўхшайди, аммо реакцияга киришганда молекуласидаги иккала қўш боғ бирданига ёки бирин-кетин қатнашиши мумкин.

Каучук

Каучук халқ хўжалигининг турли-туман соҳаларида ишлатилади, у резинанинг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Каучукдан резина тайёрлаш учун унга маълум миқдорда олтингугурт қўшиб ишланади. Бундан ташқари тўлдиргичлар, стабилизаторлар, активаторлар, қотирувчилар, баъзан бўёқлар ҳам қўшилади.

Каучукка 32 процентга қадар олтингугурт қўшилганда қаттиқ модда ҳосил бўлади ва у эбонит деб аталади. Эбонит электротехникада изолятор сифатида ишлатилади.

Каучук бензинда, бензолда, углерод сульфидда яхши эрийди, паст температурада мўрт бўлиб қолади, қиздирилганда эса ёпишқоқ ҳолга келади. Унинг органик эритувчиларда эрувчанлиги чизиқсимон тузилган юқори молекуляр бирикма эканлигидан далолат беради.

Каучукка қотирувчи (олтингугурт) қўшилганда қаттиқ ҳолга ўтиши, яъни *вулканизацияланиши* чизиқсимон тузилишдаги полимернинг тўрсимон тузилишга айланганлигини кўрсатади. Тўрсимон тузилишли полимерлар эритувчиларда эримайди, қиздирилганда суюқланмайди.

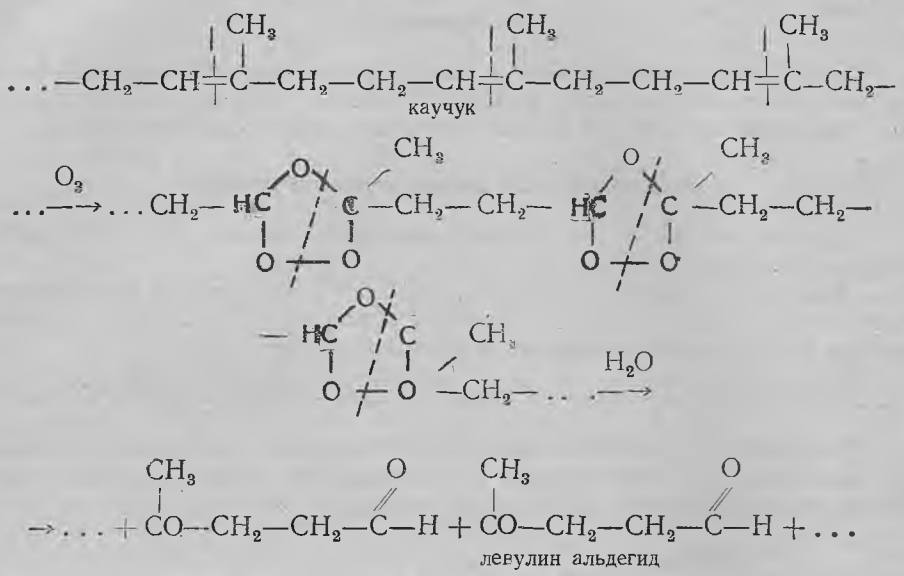
Каучук нимадан олинганлигига қараб табиий ва синтетик каучукларга бўлинади.

Табиий каучук

Табиий каучук тропик мамлакатларда ўсадиган баъзи дарахтларнинг сутсимон ширасидан олинади. Масалан, Жанубий Америкада ўсадиган гвея, гваюлла дарахтлари ва Ўрта Осиёда ўсадиган кўк сағиз, тог сағиз ўсимликлар ана шундай дарахтлар жумласига киради. Жанубий Америкалилар гвея дарахтининг ширасини «каочо» — дарахтнинг «кўз ёши» деганлар, шу сабабли каучук номи сақланиб қолган.

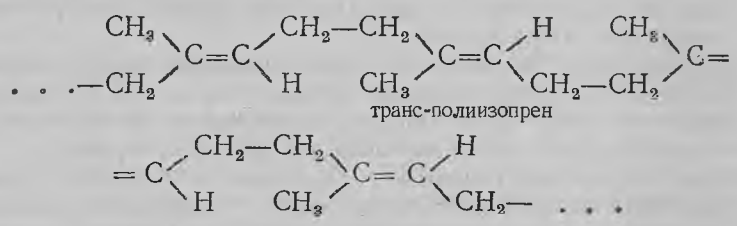
Табиий каучукнинг химиявий тузилишини асосан Гарриес ўрганган бўлиб, изопрен молекулаларидан ташкил топганлиги аниқланган. Бунинг учун каучук озонлаш реакциясига учратилган, сўнгра ҳосил бўлган

модда парчаланганда изопрен оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган левулин альдегид олинган.



Табиий каучукнинг молекуляр оғирлигини Штаудингер текширган ва 200,000 билан 400,000 орасида бўлишини аниқлаган.

Кейинги текширишларга кўра, табиий каучук изопреннинг (2-Метил бутадиен-1,3) икки хил фазовий изомер полимеридан ташкил топганлиги аниқланди. Фазовий изомернинг биринчиси цис-полиизопрен бўлса, иккинчиси транс-полиизопрендир.



Транс-полиизопрендан иборат табиий каучук г у т т а п е р ч а дейилади.

Гуттаперча соф ҳолда электр симларини қоплашда, елим тайёрлашда ва ҳоказоларда ишлатилади.

Ҳозирги вақтда табиий каучуклар ўрнида ишлатса бўладиган синтетик каучуклар ишлаб чиқилди. Масалан, гуттаперча ўрнида синтетик каучук — найрит НТ, цис-полиизопрен каучук ўрнида ишлатиладиган синтетик изопрен каучук ва ҳоказолар олинди. Аммо, шундай бўлса ҳам ҳанузгача табиий каучук техникада ўз қимматини йўқотгани йўқ.

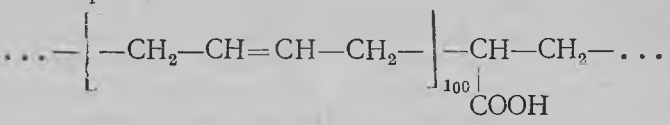
Синтетик каучуклар

Синтетик каучукларнинг химиявий таркиби, тузилиши, физик-химиявий хоссалари табиий каучукникидан тубдан фарқланиши мумкин. Шунинг учун ҳам баъзи синтетик каучукларнинг хоссалари табиий

каучукникидан афзалдир. Масалан, каучук синтез қилинганда уни совуққа чидамли, газ ўтказмайдиган, бензин ҳамда ёғ таъсирига чидамли қилиш мумкин.

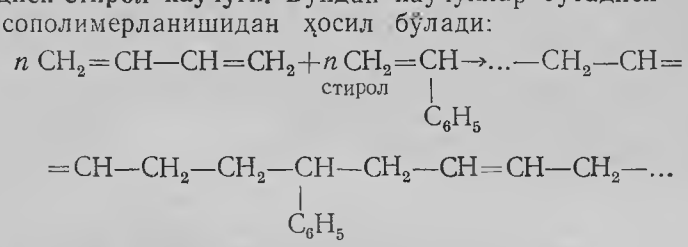
Қуйида баъзи синтетик каучуклар билан қисқача танишиб ўтилади.

Натрийбутадиен каучук. Биринчи марта академик С. В. Лебедев 1,3-бутадиенни полимерланиш реакциясига учратиб синтетик каучук ҳосил қилди ва у бутадиен синтетик каучуги деб аталди. Кейинги йилларда бутадиендан стереорегуляр тузилишга (294- бет) эга бўлган ва совуққа чидамли, чўзилувчан, мустаҳкам, кам емирилувчан хоссаларга эга каучуклар олинди. Бундай каучук автомашина покришкалари олишда ишлатилади. Ундан ташқари каучук таркибига карбоксил группалар киритилиб, унинг металлга ёпишқоқлик хусусиятлари бирмунча оширилди.



Бу каучук карбоксилат каучук дейилади.

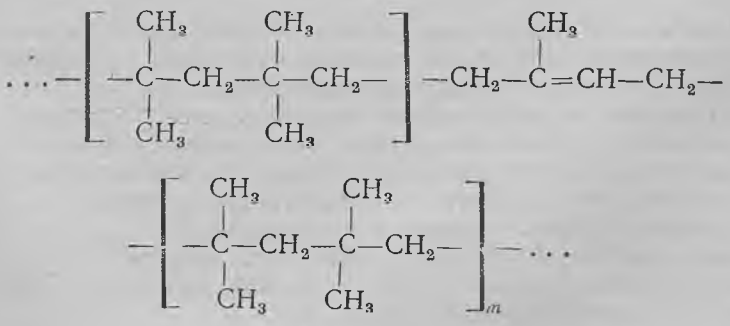
Бутадиен-стирол каучуги. Бундай каучуклар бутадиен билан стиролнинг сополимерланишидан ҳосил бўлади:



Каучукнинг хоссаси реакцияга киришувчи компонентларнинг нисбатига ва температурасига боғлиқ. Масалан, 10 қисм бутадиен, 90 қисм стирол билан реакцияга киритилса ва реакция 50° да олиб борилса вазни енгил каучук олинади. Реакция +5° да олиб борилганда эса емирилишга чидамли каучук ҳосил бўлади.

Изопрен каучук. Бу каучук изопренни махсус катализатор иштирокида полимерлаб олинади. Катализаторнинг хилига қараб полиизопреннинг тузилиши ҳам ўзгаради; цис ёки транс-изомер ҳолидаги полиизопрен ҳосил бўлади. СССРда СКИ-3 дейиладиган изопрен каучук чиқарилади. Бунда 98 процент цис-полиизопрен бўлади. Бу эса табиий каучукдан деярли фарқ қилмайди.

Бутилкаучуклар изобутилен билан изопреннинг сополимерланишидан ҳосил бўлади:



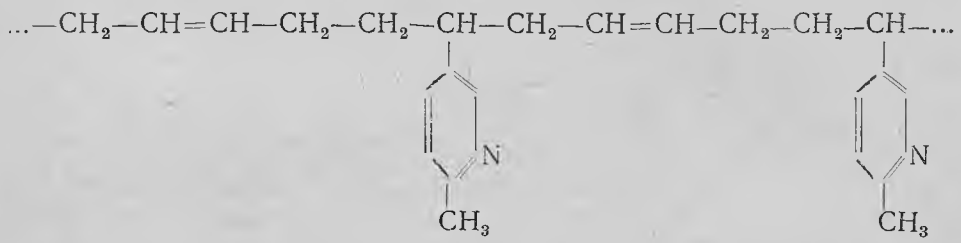
Бундай каучуклар иссиққа чидамли, газ ўтказмайди, оксидланмайди ва юқори диэлектрик хоссага эгадир. Аммо, металларга ёпишқоқлиги кам бўлганлигидан уларнинг ишлатилиш соҳаси чекланган. Саноатда бутилкаучукнинг модификацияланган хили, яъни хлорбутил, бромбутилкаучуклар ишлатилади. Улардан, кўпинча, камерасиз юрадиган автомашина покришкалари тайёрланади.

Хлоропрен каучук. Бу каучук 2-хлор-1,3-бутадиен (хлоропрен)—нинг полимерланиши натижасида ҳосил бўлади:

$$n H_2C=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \rightarrow \ldots -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\ldots$$

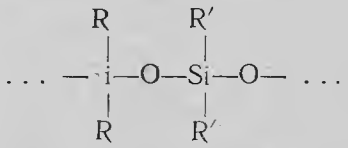
Хлоропрен паст температурада полимерланганда наирит дейиладиган каучук ҳосил бўлади. Хлоропрен стирол билан сополимерланганда — наирит С каучук олинади. Бундай каучуклар бензин ва ёғ таъсирига, оксидланишга, иссиққа чидамли бўлади. Шунинг учун улардан турли хил саноат буюмлари, транспортёрлар, елимлар тайёрланади.

Винилпиридин каучуклар. Бундай каучуклар турлича бўлиб, улардан кенг кўламда ишлатиладигани бутадиен билан 2-метил-5-винилпиридиндан ҳосил бўлган сополимер — СКМВП (метилвинилпиридин синтетик каучуги) дир.



СКМВП баъзи хоссалари жиҳатдан бошқа каучуклардан фарқланади. Шу сабабли у махсус жойларда ишлатилади.

Силикон (силоксан) каучуклар молекуласи тузилишини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Занжирдаги R ва R′ турли хил органик ва анорганик радикаллардир. Силикон каучукларнинг асосий хоссаларидан бири уларнинг бошқа каучукларга нисбатан иссиққа чидамлилигидир.

Каучуклардан турли уй-рўзғор буюмлари, кийим-кечаклар, айниқса оёқ кийимлар тайёрланади. Химия саноатида эса транспортер лентали, ҳар хил ҳажмдаги идишлар ясалади. Бу каучук турли агрессив моддалар таъсирига барқарор бўлгани туфайли, ундан ясалган асбобларнинг химия саноатида аҳамияти жуда катта.

Ҳозирги замон саноатининг ўсиши, халқ хўжалигининг ривожланиши ва турмушнинг фаровон бўлиши мамлакатда ишлаб чиқариладиган каучук миқдорига бевосита боғлиқдир.

Ацетилен қатори углеводородлари ёки алкинлар, C_nH_{2n-2}

Ацетилен қаторидаги углеводородлар молекуласида учламчи боғ бўлади. Уларда метан қаторининг айни углеводородларига нисбатан 4 та водород атоми, этилен қаторидагига нисбатан 2 та водород атоми кам. Ушбу қатор углеводородларнинг биринчи вакили ацетилен бўлиб, унинг тузилиши $HC\equiv CH$ дир. Ацетилендаги водород бошқа алкил радикаллар билан алмаштирилганда молекуласида учламчи боғ бор гомологик қатор ҳосил бўлади. Унинг биринчи гомологи $CH_3—C\equiv CH$; иккинчиси $CH\equiv C—CH_2—CH_3$ ва ҳоказо.

Изомерияси ва номенклатураси. Ацетилен қаторидаги углеводородлар занжирни тармоқланишига ҳамда учламчи боғнинг жойлашувига нисбатан изомерланади. Уларнинг изомерлари C_4H_6 дан бошланади, яъни:

$CH_3—CH_2—C\equiv CH$ этилацетилен $CH_3—C\equiv C—CH_3$ диметилацетилен

Ацетилен қаторидаги углеводородлар рационал номенклатурага мувофиқ аталганда, уларни ацетиленнинг бир ёки икки водород атоми бошқа радикалга алмашинган ҳосиласи деб қаралади ва радикал номига ацетилен сўзи қўшиб айтилади:

$HC\equiv CH$ ацетилен; $HC\equiv C—CH_3$ метилацетилен; $HC\equiv C—C_3H_7$ пропилацетилен; $C_2H_5—C\equiv C—C_3H_7$ этилпропилацетилен

Женева номенклатурага мувофиқ ацетилен қаторидаги углеводородларнинг номи уларга мос келадиган тўйинган углеводородлар номидан олинади, аммо **«ан»** қўшимча ўрнига **«ин»** ишлатилади. Учламчи боғ ўрни рақам билан кўрсатилади. Узун занжирни номерлашда, занжирнинг тармоқланган қисмини белгилашда ва бошқаларда олефинлардаги каби иш тутилади. Масалан:

$HC\equiv CH$ этин, ацетилен

$HC\equiv C—CH_3$ пропин, метилацетилен

$\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H_3$ 1-бутин, этилацетилен

$CH_3—C\equiv C—CH_3$ 2-бутин, диметилацетилен

$HC\equiv C—CH_2—CH_2—CH_3$ 1-пентин, пропилацетилен

$CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$ 2-пентин, метилэтилацетилен

$\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}—\overset{3}{C}H(CH_3)—\overset{4}{C}H_3$ 3-метил-1-бутин, изопропилацетилен

$\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}—\overset{3}{C}H(CH_3)—\overset{4}{C}H(CH_2—CH_3)—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_3$ 3-метил-4-этил-1-гексин

Бунда учламчи боғни ифодаловчи рақам сўз охирида ёки сўз бошида кўрсатилиши мумкин, яъни:

$\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{5}{C}H_3$ пропин-1 ёки 1-пропин

Олиниш усуллари. Ацетилен қаторидаги углеводородлар дигалогенли ҳосилалардан водород галогенидларни чиқариб юбориш ёки ацетиленни алкиллаш реакцияси натижасида олинади. Бу усуллар лаборатория шароитида қўлланилади.

1. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларига, яъни вицинал (галоген атомлари икки қўшни углерод атомларига бириккан) ва геминал (иккала галоген атомлари бир углерод атомига бириккан) галогенли ҳосилаларига ўювчи ишқорларнинг спиртдаги эритмаси ёки натрий амид таъсир эттирилганда ацетилен қаторидаги углеводородлар олинади:

$$CH_2Br—CH_2Br \xrightarrow{-HBr} CH_2=CHBr \rightarrow CH\equiv CH + HBr$$

$$CH_3—CH_2—CHBr_2 \rightarrow CH_3—C\equiv CH + 2HBr$$

$$CH_3—CH_2—CBr_2—CH_3 \rightarrow CH_3—C\equiv C—CH_3 + 2HBr$$

Вицинал дигалогенли ҳосилалар ўз навбатида олефинларга галогенлар таъсир эттириб, геминал дигалогенли ҳосилалар эса альдегид ва кетонларга фосфор галогенидларини бириктириб олинади.

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

$$CH_3—CH_2—CHO + PBr_5 \rightarrow CH_3—CH_2—CHBr_2 + POBr_3$$

$$CH_3—CH_2—CO—CH_3 + PBr_5 \rightarrow CH_3—CH_2—CBr_2—CH_3 + POBr_3$$

2. Ацетилен алкиллаш реакциясига учратилганда, аввало, ацетиленнинг металл-органик бирикмаси ҳосил бўлади, сўнгра унга галогеналкил таъсир эттирилади. Масалан:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[NH_3]{NaNH_2} HC\equiv CNa \xrightarrow{R—Br} HC\equiv C—R + NaBr$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{CH_3MgI} CH_4 + HC\equiv CMgI \xrightarrow[-MgI_2]{R—I} HC\equiv C—R \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-CH_4]{CH_3—MgI} IMg—C\equiv C—R \xrightarrow[-MgI_2]{R—I} R—C\equiv C—R$$

3. Ацетилен саноатда кальций карбидга сув таъсир эттириб ёки табиий газларни (масалан, метанни) пиролиз қилиб олинади:

$$\underset{\text{кальций карбид}}{\underset{Ca}{C\equiv C}} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{ацетилен}}{HC\equiv CH} + \underset{\text{кальций гидроксид}}{Ca(OH)_2}$$

Ҳозирги вақтда ацетилен метанни юқори температурада пиролиз қилиб олинади:

$$2CH_4 \rightarrow H—C\equiv C—H + 3H_2$$

Физикавий хоссалари. Ацетилен қаторидаги углеводородлардан молекуласида углерод атомлари иккитадан тўрттагача бўлганлари газ, C_5 дан C_{15} гача суюқлик, C_{16} дан юқориси эса қаттиқ моддалардир. Уларнинг қайнаш температураси, суюқланиш температураси ва зичлиги тўйинган ҳамда тўйинмаган углеводородларнинг гомологик қаторидаги каби ўзгаради. Аммо молекуладаги учламчи боғнинг ҳолати қайнаш температурасига кучли таъсир кўрсатади. Масалан, 1-бутин, 8,5° да қайнаса, 2-бутин 27° да қайнайди. Буларга тўғри келадиган бутан ва бутиленлар эса оддий шароитда газ ҳолатда бўлади.

16-жадвалда ацетилен қаторидаги баъзи углеводородларнинг физикавий хоссалари берилган.

16-жадвал

Ацетилен қаторидаги баъзи углеводородларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюкланиш темпер—си. °С	Қайнаш темпер—си. °С	Синдириш кўрсаткичи n_D^{20}	Солиштирма оғирлиги d_4^{20}
Ацетилен	$HC\equiv CH$	— 81,8	—83,6	—	0,565*
Метилацетилен (аллилен)	$HC\equiv C—CH_3$	—102,7	—23,3	1,3747*	0,670*
1-Бутин	$HC\equiv C—CH_2=CH_3$	—122,5	+ 8,5	1,3962**	0,678**
2-Бутин	$CH_3—C\equiv C—CH_3$	— 32,3	+27,0	1,3921	0,691
1-Пентин	$HC\equiv C—CH_2—CH_2—CH_3$	— 98,0	+39,7	1,3852	0,691
2-Пентин	$CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_3$	—101,0	+56,1	1,4039	0,710
3-Метил-1-бутин	$HC\equiv C—CH(CH_3)—CH_3$	—	+28	1,3723	0,665
1-Гексин	$HC\equiv C—(CH_2)_3—CH_3$	—132,0	+71,4	1,3984	0,716
1-Гептин	$HC\equiv C—(CH_2)_4—CH_3$	— 80,9	+99,8	1,4084	0,733
1-Октадецин	$HC\equiv C—(CH_2)_{15}—CH_3$	+ 28,0	180,0 (15 *мм*)	1,4544	0,870

* Қайнаш температурасида
** 0°С температурада.

Химиявий хоссалари. Маълумки, π боғланишлар ҳосил қилиш учун сарфланган энергия δ боғ ҳосил қилиш учун сарфланган энергиядан анчагина камдир. Шу сабабли (дарсликнинг кириш қисмига қаранг) ацетилен қаторидаги углеводородларда битта π боғ олефинлардагига нисбатан ҳам тўйинмагандир, чунки учламчи боғда битта δ боғланиш ва иккита π боғланиш бўлади. Олефинлар учун характерли бўлган бириктириб олиш реакциялари ацетилен қаторидаги углеводородлар учун ҳам хосдир. Бириктириб олиш реакциялари икки босқичда бориб, аввало этилен қаторидаги углеводородлар, сўнгра тўйинган углеводород ва уларнинг ҳосилалари олинади. Бундан ташқари, ацетилен углеводородлар алмашиниш, изомерланиш ва ҳоказо реакцияларга ҳам киришади.

I. **Бириктириб олиш реакциялари.** 1. Водород, галоген ва галогенводородларнинг бирикиши. Ацетилен қаторидаги углеводородларга шу моддалар бирикканда, аввало, учламчи боғ узилиб иккиламчи боғ, сўнгра иккиламчи боғ ҳам узилиб бирламчи боғ ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC\equiv CH} \xrightarrow[Pt,\ Ni]{+H_2} \underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow[Pt,\ Ni]{+H_2} \underset{\text{этан}}{CH_3—CH_3}$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{+HCl} \underset{\text{винилхлорид}}{CH_2=CH—Cl} \xrightarrow{+HCl} \underset{\text{1,1-дихлорэтан}}{CH_3—CHCl_2}$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{+Br_2} CHBr=CHBr \xrightarrow{+Br_2} CHBr_2—CHBr_2$$

Галогенводородларнинг бирикиши Марковников қоидасига бўйсунади.

2. Сувнинг бирикиши. Ацетилен қаторидаги углеводородларга сув осон бирикади. Бирикиш реакцияси катализаторлар иштирокида,

айниқса симоб оксиди ёки симоб тузлари иштирокида осон содир бўлади. Реакция натижасида ацетилендан — сирка альдегид, ацетилен гомологларидан — кетон ҳосил бўлади:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow \underset{\text{сирка альдегид}}{CH_3{-}CHO}$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \rightarrow \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}CO{-}CH_3}$$

Ацетиленга сувнинг бирикишини биринчи марта М. Г. Кучеров ўрганган, шунинг учун Кучеров реакцияси дейилади.

Кучеров реакцияси техникада ацетилендан сирка альдегид, сирка кислота, этил спирт ва бошқаларни олишда асосий усул ҳисобланади.

3. Спиртларнинг бирикиши. Ацетилен қаторидаги углеводородлар кислота ёки ишқорлар катализаторлигида спиртларни бириктириб, винил эфирлар ҳамда ацеталлар ҳосил қилади:

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC{\equiv}CH} + \underset{\text{спирт}}{R{-}OH} \rightarrow \underset{\text{винил эфир}}{CH_2{=}CH{-}OR}$$

$$CH_2{=}CH{-}OR + R{-}OH \rightarrow \underset{\text{ацеталь}}{CH_3{-}CH(OR)_2}$$

4. Цианид кислотанинг бирикиши. Ацетилен қаторидаги углеводородлар кислоталарни осон бириктириб олади. Масалан, ацетиленга мис тузлари катализаторлигида цианид кислота бирикканда саноат учун муҳим мономер-акрилонитрил олинади:

$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} \underset{\text{акрилонитрил}}{H_2C{=}CH{-}CN}$$

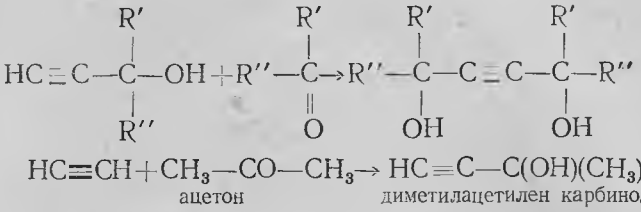
5. Альдегид ва кетонларнинг бирикиши. Ацетилен қаторидаги углеводородлар баъзи аралаш катализаторлар иштирокида альдегид ва кетонларни осон бириктириб олади, натижада ацетилен каторининг спиртлари ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам бундай синтезлар кўпинча алкинол синтез дейилади. Масалан, ацетиленга катализатор иштирокида формальдегиднинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилганда ацетилен қаторининг спирти ҳосил бўлади. Бу усул билан саноатда пропаргил спирт ва бутиндиол олинади ҳамда *Реппе усули* деб аталади.

$$HC{\equiv}CH + O{=}CH_2 \rightarrow \underset{\text{пропаргил спирт}}{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH}$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH + O{=}CH_2 \rightarrow \underset{\text{бутин-2-диол-1, 4 ёки 1, 4-бутиндиол}}{HO{-}\overset{1}{C}H_2{-}\overset{2}{C}{\equiv}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}H_2{-}OH}$$

Формальдегиднинг ўрнига бошқа альдегидлар олинганда ҳам реакция содир бўлади. Кетонлар натрий амиди ёки ўювчи калий кукуни катализаторлигида ацетиленни бириктириб спиртлар ҳосил қилади. Ацетиленнинг кетонларга ўювчи калий иштирокида бирикишини А. Е. Фаворский топганлиги сабабли, бу реакция баъзан унинг номи билан юритилади.

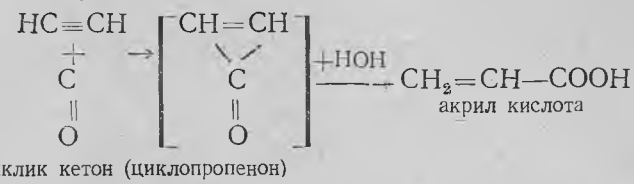
$$HC{\equiv}CH + R'{-}CO{-}R'' \rightarrow HC{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}OH$$



$$HC{\equiv}CH + CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightarrow HC{\equiv}C{-}C(OH)(CH_3)_2$$

ацетон — диметилацетилен карбинол

6. Углерод (II)-оксиднинг бирикиши. Ацетилен углеводородларга углерод (II)-оксид бириктирилганда тўйинмаган карбон кислота ҳосил бўлади.



Циклик кетон (циклопропенон)

акрил кислота

II. Алмашиниш реакциялари. Ацетилен углеводородлар бирикиш реакциялари жиҳатдан олефинлардан фарқ қилмайди. Аммо уларни олефинлардан кескин фарқлантирувчи реакциялари ҳам мавжуд. Учламчи боғ билан боғланган углерод атомларидаги водород атомларининг бошқа атом ва радикалларга (масалан металл, магний-органик бирикмаларга) ўрин алмашиниши ана шундай реакциялар жумласига киради.

1. Ацетилен углеводородларнинг водородлари металлар билан ўрин алмашиниб ацетиленидлар ҳосил қилади. Баъзан улар карбидлар ҳам дейилади:

$$HC{\equiv}CH + 2Na \rightarrow NaC{\equiv}CNa$$
$$HC{\equiv}CH + Ag_2O \rightarrow AgC{\equiv}CAg + AgOH$$

Оғир металлардан ҳосил бўлган ацетиленидлар портловчи хоссага эгадир. Мис ацетиленид Cu—C C—Cu ва Ag—C C—Ag кумуш ацетиленид бунга мисол бўла олади.

Ацетилен гомологларида актив (қўзғалувчан) водород атомлари бўлмаса, у ҳолда, улар ацетиленидлар ҳосил қила олмайди. Масалан, 2-бутин $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ металлар билан реакцияга кириша олмайди.

2. Ацетилен углеводородларда қўзғалувчан водород атомлари бўлса, у ҳолда улар Гриньяр реактиви билан бирикиб Ж. И. Иоцич комплексини ҳосил қилади:

$$R{-}C{\equiv}CH + CH_3{-}MgI \rightarrow CH_4 + R{-}C{\equiv}C{-}MgI$$

Ҳосил бўлган магний-органик бирикмалар турли хил химиявий реакцияларга осон киришади. Шу сабабли, улардан лабораторияларда учламчи боғли органик бирикмалар синтез қилишда фойдаланилади.

3. Ацетилен углеводородларнинг қўзғалувчан водород атомлари галогенлар билан ўрин алмашинади. Бунинг учун уларга гипогалогенидлар таъсир эттирилади:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaClO} HC{\equiv}CCl \xrightarrow{NaClO} ClC{\equiv}CCl$$

Ацетиленнинг галогенли ҳосилалари ўз-ўзидан алангаланиб кетувчи бирикмалардир.

III. Изомерланиш реакциялари. Ацетилен углеводородлар изомерланиш реакцияларига учрайди, бунда молекуладаги учламчи боғ силжийди ёки иккита иккиламчи боғга (диен углеводородларга) айланиб қолади: масалан:

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \rightarrow CH_3—C\equiv C—CH_3$$

$$(CH_3)_2CH—C\equiv CH \rightarrow (CH_3)_2C=C=CH_2$$

Изомерланиш процессини А. Е. Фаворский кашф этган бўлиб, бу процесс асосан, углеводородлар катализатор иштирокида қиздирилганда содир бўлади.

Реакция ўювчи натрийнинг спиртдаги эритмаси иштирокида олиб борилганда молекуладаги учламчи боғ занжирнинг учидан ўртасига ўтади.

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \xrightarrow{NaOH} CH_3—C\equiv C—CH_3$$

Катализатор сифатида натрий метали ишлатилганда учламчи боғ занжирнинг ўртасидан учига ўтади ва ацетиленид ҳосил бўлади:

$$CH_3—C\equiv C—CH_3 + Na \rightarrow CH_3—CH_2—C\equiv C—Na + H$$

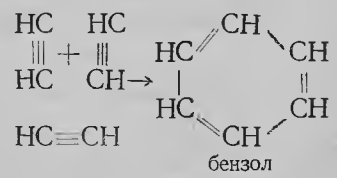
Ацетилен углеводородлар баъзи махсус катализаторлар иштирокида қиздирилганда, аввало кумуляцияланган боғли углеводородлар ҳосил қилиб, сўнгра улар конюгирланган қўш боғли углеводородларга айланади:

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \rightarrow CH_3—CH=C=CH_2 \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2$$

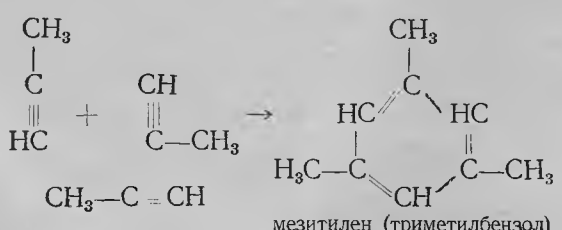
IV. Оксидланиши. Ацетилен углеводородлар этилен қатори углеводородлар каби осон оксидланади. Улар кучли оксидловчилар таъсирида оксидланганида занжир учламчи боғ бор жойдан узилади ва кислородли органик бирикмалар ҳосил бўлади.

V. Полимерланиши. Ацетилен углеводородлар полимерланиш реакцияларига учрайди ва турли хил бирикмалар ҳосил қилади:

а) Н. Д. Зелинский ва Б. А. Казанскийларнинг кўрсатишича, ацетилен ҳамда унинг гомологлари (масалан, метил ацетилен) активланган кўмир катализаторлигида қиздирилганда ароматик углеводородларга айланади:



бензол



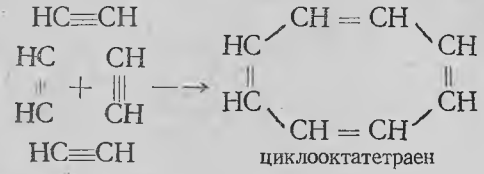
мезитилен (триметилбензол)

б) Ацетилен кумуш тузи катализаторлигида полимерланганда синтетик каучук учун муҳим хом ашё — винилацетилен ҳосил бўлади. Реакция шароитига қараб дивинилацетилен ҳам ҳосил бўлиши мумкин:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HC{\equiv}HC} HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HC{\equiv}CH} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

винилацетилен дивинилацетилен

в) Реакция никель комплекслари иштирокида олиб борилганда циклооктатетраен ва бошқа бирикмалар ҳосил бўлади:



циклооктатетраен

Айрим вакиллари. Ацетилен углеводородлар орасида ацетилен энг муҳим аҳамиятга эга.

Ацетилен рангсиз газ, қайнаш температураси — 83,6°, суюқланиш температураси — 81,8°. Соф ҳолдаги ацетилен ҳидсиз, техник усулда олинадиган ацетилен қўланса ҳидли бўлади. Ацетилен тутаб ёнади. Ёнганда жуда юқори температура (3000° гача) беради. Шунинг учун ацетилен техникада автоген пайвандлаш ва металл қирқиш ишларида кенг ишлатилади.

Ацетилен ҳаво билан бирикиб, портловчи аралашма ҳосил қилади.

Кейинги йилларда ацетилен пластмассалар, синтетик каучук, турли хил эритувчилар ва ҳоказолар тайёрлашда кенг кўламда ишлатила бошлади. 306- бетдаги схемада ацетиленнинг саноатда ишлатилиши кўрсатилган.

Винилацетилен. Ацетиленнинг полимерланишидан, яъни димерланишидан ҳосил бўлади. Бундан ташқари, метан пиролизга учратилганда ацетилен билан бир қаторда оз миқдорда винилацетилен ҳам олинади. Винилацетилен газ, қайнаш температураси +5°, бирикиш реакцияларига осон киришади. Масалан, винилацетиленга галоген 1,4 ва 3,4 ҳолатдаги углерод атомларига бирикиши мумкин. Винилацетиленга водород хлорид бириктирилганда саноат учун муҳим мономер — хлоропрен ҳосил бўлади. Хлоропрендан синтетик каучук, яъни хлоропрен каучук (найрит) (298-бетга қаранг) олинади.

$$\overset{4}{H}C{\equiv}\overset{3}{C}{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2 \xrightarrow{HCl} \begin{cases} \xrightarrow[\text{бирикиш}]{1,4} CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2Cl \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow CH_2Cl_2 \\ \xrightarrow[\text{бирикиш}]{3,4} CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2 \end{cases}$$

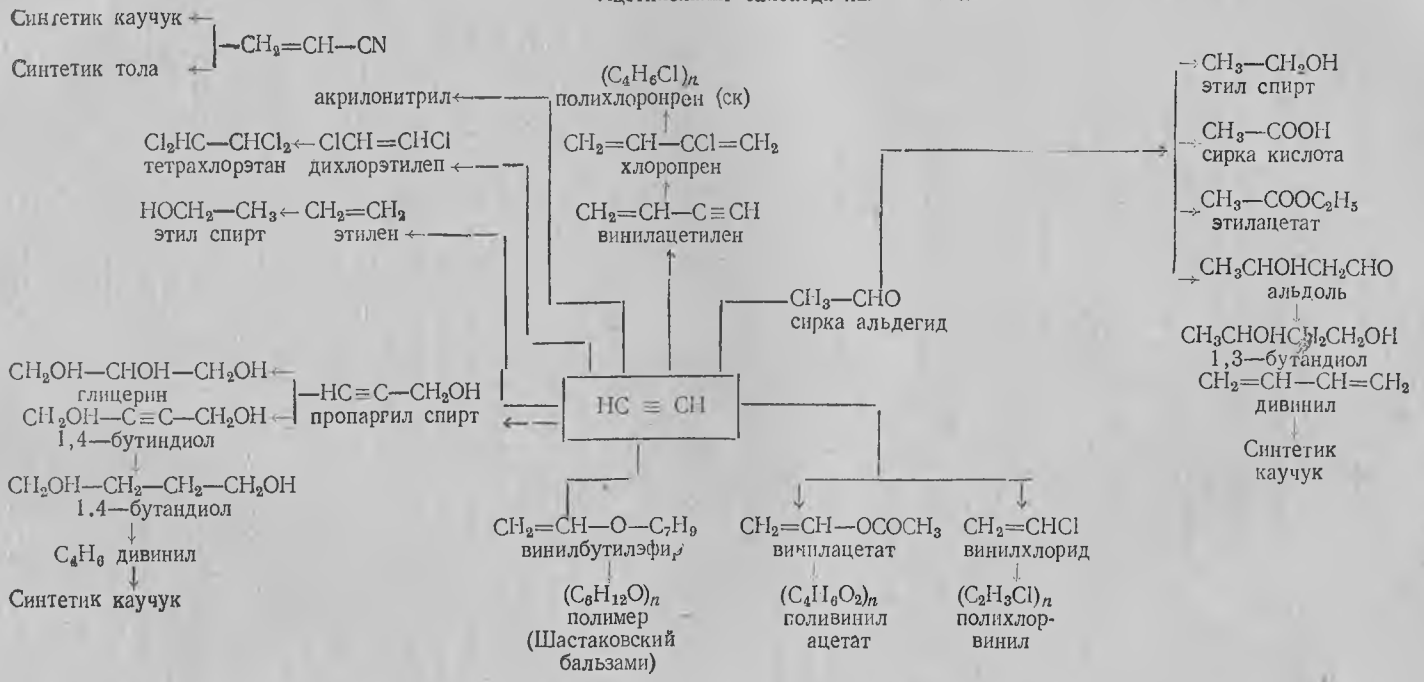
хлоропрен

Винилацетилен Дильс — Альдер реакциясига киришмайди, аммо кетонлар (масалан ацетон) билан бирикиб учламчи боғли учламчи спирт ҳосил қилади. Реакция ўювчи ишқор катализаторлигида содир бўлади. Бу спирт техникада елим сифатида ишлатилади ва *И. Н. Назаров елими* дейилади:

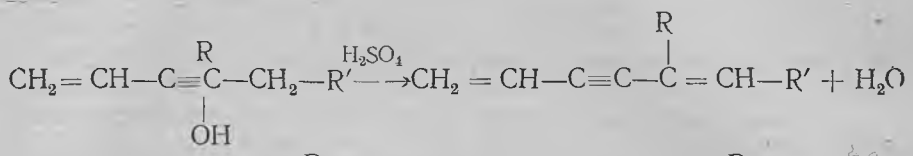
$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}H + O{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2$$

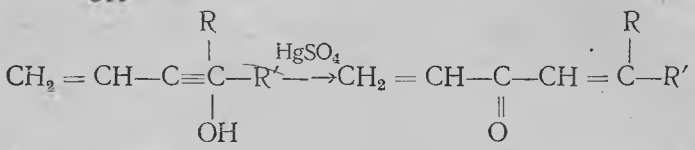
Диметилвинилацетиленилкарбинол

Ацетиленнинг саноатда ишлатилиши



Винилацетиленнинг кетонлар билан ҳосил қилган спиртлари турли хил химиявий реакцияларга киришиши мумкин. Масалан, улар сульфат кислота эритмасидан дивинилацетилен ҳосил қилса, симоб тузлари таъсирида дивинилкетонга айланади:





Ҳосил бўлган дивинилкетонлар турли хил органик бирикмалар синтез қилишда оралиқ модда бўлиб хизмат қилади. Масалан, улардан стероидлар ва алкалоидлар каби табиий бирикмаларга яқин моддалар синтез қилинади.

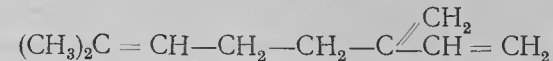
Таркибида бир қанча қўш боғ бор углеводородлар, яъни полиенлар ҳақида тушунча.

Полиенлар ўсимлик ва ҳайвонлар организмида кўп учрайдиган бирикмалар бўлиб, уларни синтез усули билан ҳам олиш мумкин.

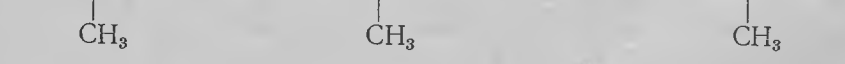
Полиенлар ҳам олефинлар ва диолефинлар каби рационал ҳамда Женева номенклатураларига кўра аталади. Аммо улар, кўпинча, тарихий (травиаль) ном билан аталади.

Қуйида полиенларнинг баъзи вакилларини қисқача кўриб ўтамиз.

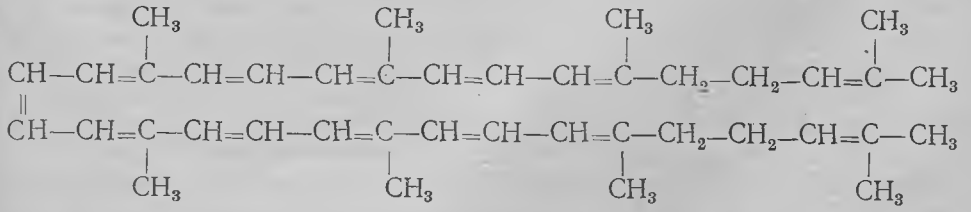
Мирцен $C_{10}H_{16}$ ўсимлик мойлари таркибида учрайди. Унинг ҳиди скипидар ҳидига ўхшайди. Мирцен суюқлик, қайнаш температураси 171—172°, унинг молекуласида учта қўш боғ бўлиб, тузилиш формуласи қуйидагича:



Сквален $C_{30}H_{50}$ балиқ мойи таркибида учрайди. Уни структура формуласига кўра изопреннинг дигидрогексамери деб қараш мумкин:



Ликопин $C_{40}H_{56}$ каротинларнинг изомери бўлиб, сариқ-қизил рангли, яъни помидор рангини эслатади (каротинлар ҳақида терпенлар бобига қаранг). Ликопиннинг молекуласи саккизта изопрен қолдиғидан ташкил топган деб фараз қилинади:



Ликопин ҳайвонлар организмида сув билан бирикиб витамин А га айланади:

$$C_{40}H_{56} + 2H_2O \rightarrow 2C_{20}H_{29}OH$$

Шунинг учун ҳам каротинлар провитаминлар деб аталади.

Витаминлар химиявий реакциялардаги катализаторлар каби тирик организм фаолиятини тартибга солиб турувчи бирикмалардир. Киши организмида витаминлар етишмай қолса, дарҳол касаллик пайдо бўлади. Масалан цинга, рахит каби касалликлар витамин етишмаслигидан келиб чиқади.

Витаминларни, асосан, ўсимликлар тайёрлаб беради, ҳайвонлар эса уларни истеъмол қилади.

13- БОБ.

ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Тўйинмаган углеводородлар галогенли ҳосилаларининг номенклатура ва изомерияси тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалариникидан деярли фарқланмайди. Олефинларнинг биринчи вакили — этилендан қуйидагича галогенли ҳосила олиш мумкин:

$CH_2 = CHCl$ — винил хлорид (хлорэтен)

$CH_2 = CHBr$ — винил бромид (бромэтен)

Этиленнинг галогенли ҳосилаларини бир валентли тўйинмаган радикал-винил ($CH_2=CH-$) билан галоген бирикишидан ҳосил бўлган бирикмалар дейиш мумкин. Тўйинмаган углеводородларнинг иккинчи вакили — пропилен ($CH_3-CH=CH_2$) галогенли ҳосиласининг уч хил изомерлари бўлиши мумкин:

$CH_3-CH=CHCl$ — пропилен хлорид (1 - хлорпропен-1)

$CH_3-CCl=CH_2$ — изопропенил хлорид -(2хлорпропен-1)

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

Бундай галогенли ҳосилалар олефинларнинг моногалогенли ҳосилалари дейилади. Улар молекуласида галоген ва қўш боғнинг жойлашишига қараб уч синфга бўлинади.

1. Галоген қўш боғ ёнидаги углерод атомига бириккан ҳосилалар. Масалан: $CH_3-CH=CHCl$

2. Галоген оддий боғ ёнидаги углерод атомига бириккан ҳосилалар. Масалан: $CH_2=CH-CH_2Cl$

3. Галоген ва қўш боғ исталган масофада жойлашган углерод атомларига бириккан ҳосилалар. Бундай галогенли ҳосилалар тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан химиявий жиҳатдан деярли фарқланмайди.

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари, асосан, қуйидаги усуллар билан олинади.

1. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларидан водород галогенидни чиқариб юбориш. Бунда галоген атомларининг ҳам-

маси битта углерод атомига ёки ёнма-ён жойлашган углерод атомларига бирикканлигининг аҳамияти йўқ. М а с а л а н:

$$CH_3—CCl_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CCl = CH_2 + HCl$$
$$CH_3—CH_2—CHCl_2 \rightarrow CH_3—CH = CHCl + HCl$$
$$CH_3—CHCl—CH_2Cl \rightarrow CH_3—CH = CHCl\ (CH_3—CCl = CH_2)$$
$$CH_2Cl—CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

2. Ацетилен қаторидаги углеводородларга бир молекула галогенид кислоталар бириктириш:

$$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$
$$CH_3—C{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_3—CCl = CH_2$$
$$(CH_3—CH = CHCl)$$

Биринчи синф тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари химиявий хоссалари жиҳатдан тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан фарқланади, яъни улардаги галоген атоми бошқа группа, масалан, гидроксил билан ўрин алмашмайди. Бу эса, биринчи синф тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларида галоген мустаҳкам боғланганлигини, яъни қўзғалувчан эмаслигини кўрсатади. Бунга сабаб шуки, уларнинг молекуласидаги электронлар зичлиги қўш боғдан электронофил галоген (хлор) атоми томон силжийди:

$$CH_2 = \overset{\frown}{CH} - Cl$$
$$+\delta \qquad -\delta$$

Натижада диполь момент вужудга келади ва қўш боғли углеродлар мусбат ҳамда манфий қутбланиб қолади. Қўш боғли углеродларнинг қутбланиши уларнинг осон полимерланишига сабабчи бўлади. Шунинг учун улар осон полимерланиб, юқори молекуляр бирикма ҳосил қилади.

Иккинчи синф галогенли ҳосилалар, аксинча, галоген алкилларга ўхшаш, алмашиниш реакцияларига осон киришади. М а с а л а н:

$$CH_2 = CH—CH_2I + NH_3 \rightarrow CH_2 = CH—CH_2—NH_2 + HI$$
$$CH_2 = CH—CH_2I + Na—OC_2H_5 \rightarrow CH_2 = CH—CH_2—O—C_2H_5 + NaI$$

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари олефинларга хос бўлган бирикиш, оксидланиш реакцияларига ҳам киришади.

Тўйинмаган галогенли бирикмалар катализаторлар иштирокида водород бириктириб, тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига айланади:

$$CH_2 = CHCl + H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—Cl$$
$$CH_2 = CH—CH_2Cl + H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2Cl$$

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига галоген бирикканда тўйинган углеводородларнинг полигалогенли (тригалогенли) ҳосилалари олинади:

$$CH_2 = CHCl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl—CHCl_2$$
$$CH_2 = CH—CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl—CHCl—CH_2Cl$$

Тўйинмаган галогенли бирикмалар галогенводородларни ҳам бириктиради. Биринчи синф галогенли ҳосилаларга (винил типидаги) водород

хлорид Марковников қоидасига мувофиқ бирикиб, қуйидагича дигалогенли ҳосила беради.

$$CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3—CHCl_2$$

Иккинчи синф галогенли ҳосилаларга (аллил типидаги) галогеноводородлар инициатор иштирокида бирикканда бошқа-бошқа углерод атомига бириккан дигалогенли ҳосила олинади:

$$CH_2 = CH—CH_2Cl + HCl \rightarrow CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$$

Бирикиш реакцияси радикалларга парчаланувчи инициаторлар иштирокисиз олиб борилганда реакция Марковников қоидасига кўра боради.

Тўйинмаган галогенли ҳосилалар оксидланиши ҳам мумкин. Биринчи синф галогенли ҳосилалар қийин, иккинчи синф галогенли ҳосилалар эса осон оксидланади.

Аллил типидаги галогенли ҳосилалар калий перманганат иштирокида оксидланганида икки атомли спиртлар ҳосил бўлади:

$$CH_2 = CH—CH_2Cl + O + H_2O \rightarrow CH_2OH—CHOH—CH_2Cl$$

Аллил бромиднинг гомологлари оксидланганда бошқа турга айланади, яъни изомерланади. Бундай изомерланиш *аллил қайта группаланиши* дейилади:

$$\underset{\text{кротил бромид}}{CH_3—CH = CH—CH_2Br} \rightleftarrows \underset{\text{3-бромпропен-1}}{CH_3—CHBr—CH = CH_2}$$

Айрим вакиллари. Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан муҳим техник аҳамиятга эга бўлганлари винилхлорид, аллил хлорид, хлоропрен ва бошқалардир.

Винил хлорид — рангсиз газ,— 13° да суюқликка айланади. У кўпроқ ҳидланса ухлатади.

Лабораторияда винил хлорид этиленни кислород катализаторлигида хлорлаб олинади:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[O_2]{300^\circ} CH_2 = CHCl + HCl$$

Саноатда винилхлорид, асосан, ацетилендан олинади. Бунинг учун ацетиленга симоб тузлари катализаторлигида водород хлорид таъсир эттирилади:

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow{65—100^\circ} CH_2 = CH—Cl$$

Ундан ташқари, винилхлорид саноатда дихлорэтандан водород хлоридни чиқариб юбориш йўли билан ҳам олинади:

$$CH_2Cl—CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} CH_2 = CH—Cl + NaCl + H_2O$$

Винилхлорид ёруғлик, иссиқлик таъсирида ҳамда катализатор ва инициаторлар иштирокида полимерланади, натижада юқори молекуляр бирикма — поливинилхлорид ҳосил бўлади:

$$n\,CH_2 = CHCl \rightarrow \ldots —CH_2—\underset{\displaystyle Cl}{CH}—(CH_2—\underset{\displaystyle Cl}{CH}—)_n—CH_2—\underset{\displaystyle Cl}{CH}— \ldots$$

Поливинилхлорид турли хил пластмасса буюмлар тайёрлашда, жумладан электр асбоблари ясашда, электр симлари ва кабелларнинг устини қоплашда ишлатилади. Поливинилхлориддан турли лаклар ва

химиявий толалар ҳам олинади. Қурилишда ишлатиладиган линолеум ҳам поливинилхлорид асосида олинади. Булардан ташқари, винил хлориднинг кўпчилик сополимерлари ҳам саноат аҳамиятига эга.

А л л и л х л о р и д — рангсиз суюқлик, 45° да қайнайди, қўланса ҳидли, кўздан ёш оқизади.

Лабораторияда аллил хлорид аллил спиртга фосфор (V)-хлорид таъсир эттириб олинади:

$$CH_2=CH—CH_2OH + PCl_5 \rightarrow CH_2=CH—CH_2Cl + HCl + POCl_3$$

Аллил хлорид саноат миқёсида пропиленни 400—450° да хлорлаш усули билан олинади:

$$CH_2=CH—CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CH—CH_2Cl + HCl$$

Реакция юқори температурада ўтказилганда хлор қўш боғга бирикмасдан, балки водород атомини сиқиб чиқаради, яъни водородга алмашинади. Аллил хлориддан аллил спирт ва синтетик глицерин олинади.

Х л о р о п р е н (2-хлорбутадиен-1,3) 59° да қайнайдиган суюқлик. Хлоропрен саноатда ацетилендан олинади. Бунинг учун аввало винилацетилен (305- бет) олиниб, сўнгра унга водород хлорид бириктирилади:

$$HC\equiv CH + H—C\equiv CH \rightarrow \underset{\text{винилацетилен}}{CH_2=CH—C\equiv CH}$$

$$CH_2=CH—C\equiv CH + HCl \rightarrow \underset{\text{хлоропрен}}{CH_2=CH—CCl=CH_2}$$

Хлоропрен саноатда синтетик каучук — наирит (298- бет) олишда ишлатилади.

Тўйинмаган углеводородларнинг полигалогенли ҳосилалари, кўпинча, ацетилендан олинади. Ацетилен хлорланганда икки хил модда (I, II) ҳосил бўлиши мумкин:

$$HC\equiv CH \xrightarrow{Cl_2} CHCl=CHCl \qquad I$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{2Cl_2} CHCl_2—CHCl_2 \qquad II$$

I модда симметрик дихлорэтилен, II модда эса ацетилен тетрахлорид ёки симметрик тетрахлорэтан дейилади. Аммо ацетилен хлорланганда, кўпинча аввал тетрахлорэтан ҳосил бўлиб, сўнгра унга рух кукуни таъсир эттирилганда симметрик дихлорэтиленга айланади:

$$CHCl_2—CHCl_2 + Zn \rightarrow CHCl=CHCl + ZnCl_2$$

Бу моддалар яхши эритувчи бўлишига қарамай, эритувчилар сифатида ишлатилмайди, чунки заҳарлидир.

Симметрик тетрахлорэтандан водород хлорид чиқариб юборилганда трихлорэтилен ҳосил бўлади:

$$CHCl_2—CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{трихлорэтилен}}{CHCl=CCl_2}$$

Трихлорэтилен суюқлик, деярли заҳарсиз, ёнмайди. Саноатда эритувчи сифатида ишлатилади. Унинг қўш боғи полимерланиш реакциясига жуда ҳам қийинчилик билан киришади. Баъзан трихлорэтилен турли синтезларда хом ашё сифатида хам ишлатилади.

Трихлорэтилендан ташқари, саноатда эритувчи сифатида ишлатиладиган тетрахлорэтилен (перхлорэтилен) ҳам мавжуд. У углеводород-

ларнинг полихлорли бирикмаларидан, масалан углерод (IV)-хлориддан, осонроғи гексахлорэтандан олинади. Бунинг учун гексахлорэтан алюминий хлорид ($AlCl_3$) катализаторлигида қиздирилади:

$$\underset{\text{гексахлорэтан}}{CCl_3—CCl_3} \longrightarrow \underset{\text{тетрахлорэтилен}}{CCl_2=CCl_2} + Cl_2$$

Тетрахлорэтилен ҳам деярли заҳарсиз эритувчидир. Бу модда ҳам трихлорэтиленга ўхшаш полимерланиш реакциясига қийин киришади (юқори босим, температура ва муҳим катализатор воситасида), баъзан эса киришмаслиги ҳам мумкин.

Тўйинмаган углеводородларнинг полигалогенли ҳосилаларидан полимерланиш реакциясига осон киришадиганлари ва саноатда муҳим роль ўйнайдиганлари винилиден хлорид ҳамда тетрафторэтилендир.

Винилиден хлорид ёки бошқача айтганда симметрик бўлмаган дихлорэтилен 30,7° да қайнайдиган суюқлик. Саноатда винилиден хлорид олиш учун винилхлорид темир (III)-хлорид катализаторлигида хлорланиб, сўнгра ҳосил бўлган трихлорэтан дегидрохлорланади:

$$\underset{\text{винилхлорид}}{CH_2=CHCl} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{трихлорэтан}}{CH_2Cl—CHCl_2} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{винилиден хлорид}}{CH_2=CCl_2}$$

Тетрахлорэтан 200—300° атрофида рух ёки темир иштирокида қиздирилганда ҳам винилиден хлорид олинади:

$$CHCl_2—CHCl_2 \xrightarrow{-Cl_2} CH_2=CCl_2$$

Аммо бу иккала усулда винилиден хлорид билан бир қаторда дихлорэтилен ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун саноатда поливинилиден хлорид олишда винилиден хлорид аввал бегона аралашмалардан тозаланади. Винилиден хлорид ультрабинафша нурлар, ёруғлик, пероксид бирикмалар ва ҳоказолар таъсирида осон полимерланади ва юқори молекуляр бирикма — поливинилиден хлорид ҳосил қилади:

$$n\,CH=CCl_2 \rightarrow (—CH_2—CCl_2—)n$$

Поливинилиден хлорид ҳам поливинилхлорид каби саноатда кўп ишлатиладиган полимер бўлиб, ундан турли хил пластмассалар олинади. Винилиден хлориднинг винил хлорид билан бирга сополимерланиб ҳосил қилган полимери саран деб аталади ва электротехникада изолятор сифатида ишлатилади.

Тетрафторэтилен —76,3° да қайнайдиган ва —142,5° да суюқланадиган рангсиз газ.

Тетрафторэтилен саноатда, асосан, дифторхлорметанни юқори температурада (650—800°) катализаторлар иштирокида (SbF_5+SbCl_5) пиролиз қилиб олинади.

$$\underset{\text{дифторхлорметан}}{2CHF_2Cl} \longrightarrow 2HCl + \underset{\text{тетрафторэтилен}}{CF_2=CF_2}$$

Тетрафторэтилен юқори босим остида эркин радикал ҳосил қилувчи пероксидлар иштирокида полимерланади ва тефлон дейиладиган полимер ҳосил қилади. Тефлоннинг молекуляр оғирлиги 500.000—200.000 атрофида бўлиб, у химиявий реагентлар таъсирига барқарор, совуқ ва иссиққа чидамли, электр токини ўтказмайди. Шунинг учун ҳам тефлондан хилма-хил буюмлар, қопламалар, химиявий асбоблар, изоляторлар ва ҳоказолар тайёрланади.

14- Б О Б

ТЎЙИНМАГАН СПИРТЛАР

Тўйинмаган углеводородлардаги водород атомнинг гидроксил группага алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар тўйинмаган спиртлар дейилади.

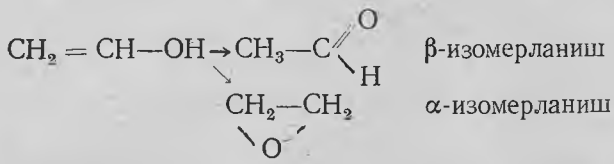
Тўйинмаган спиртлар этилен, ацетилен ва бошқа қатор углеводородларидан ҳосил бўлиши мумкин. Этилен қатори тўйинмаган спиртлар, асосан, қуйидаги уч группага бўлинади ва умумий $C_nH_{2n}—^1OH$ формула билан ифодаланади.

1. Гидроксил группа қўш боғ ёнидаги углерод атомига бириккан, масалан винил спирт ($CH_2=CH—OH$)

2. Гидроксил группа қўш боғ ёнидаги углерод атомига ёндашган углеродга бириккан, масалан аллил спирт ($CH_2=CH—CH_2—OH$)

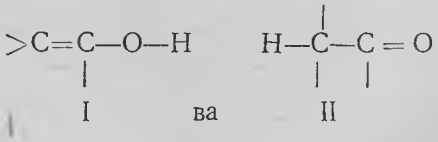
3. Гидроксил группа қўш боғдан анчагина узоқ жойлашган углерод атомига бириккан бўлади, масалан $CH_2=CH—(CH_2)n—CH_2—OH$

Биринчи группага оид тўйинмаган спиртлар яъни винил спирти қаторидагилар жуда беқарор бўлиб, эркин ҳолда учрамайди. Улар дарҳол изомерланиб қолади. Изомерланиш α ва β йўналишда содир бўлиб, асосан β-изомерланиш кўпроқ учрайди:



Биринчи группа спиртлар, яъни бир вақтнинг ўзида ҳам гидроксил группали, ҳам қўш боғли углерод атомига эга бўлган бирикмалар э н о л л а р ёки е н о л л а р дейилади. Энюллар беқарор бўлиб, дарҳол альдегид ёки кетонларга айланиб қолади, бу ҳодисани 1887 йилда Эльтеков кашф этганлиги туфайли унинг номи билан *Эльтеков қоидаси* дейилади.

Энолларнинг дарҳол карбонил группали бирикмаларга айланиб қолиш сабабини винил спиртнинг сирка альдегидга айланиш мисолида кўрайлик. Уларнинг формулаларидан кўриниб турибдики, винил спирт $CH_2=CH—OH$ ва сирка альдегид $CH_3—CHO$ молекулаларидаги атомларнинг ўзаро боғланиши ва группаланиши жиҳатдан бир-биридан фарқ қилади:



Бундай изомерланишда I молекуладаги O—H боғ ва C=C даги битта π боғ узилади, натижада II да янги C—H ва C=O боғлар ҳосил бўлади. Бу бирикмалардаги боғларнинг узилиши ва ҳосил бўлиш энергияларини ҳисоблаганда I даги баъзи боғларнинг узилиши учун $104,7+61,2=165,9$ *ккал/моль* энергия сарф бўлиб, II да янги боғлар ҳосил бўлишида $98,7+89,1=187,8$ *ккал/моль* энергия ажралади. Шундай қилиб, винил спирт (енол шаклдан) сирка альдегидга (кето шаклга) айланишида ташқаридан энергия талаб қилмай, балки ўзидаги ортиқча энергияни

(21,9 *ккал/моль*) сарфлашга интилади. Шунинг учун енол шакл беқарор бўлиб, у кето шаклга ўтиб қолади.

Винил спиртнинг оддий ва мураккаб эфирлари барқарор бирикмалар бўлиб, саноатда кенг кўламда ишлатилади. Улар озиқ-овқат саноатида, медицинада, пластмассалар тайёрлашда ва синтетик толалар олишда муҳим хом ашё бўлиб хизмат қилади.

Винил спиртнинг ҳосилаларини олишда Кучеров реакциясидан фойдаланилади:

$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow [CH_2{=}CH{-}OH] \rightarrow CH_3{-}C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Кучеров реакциясида сувнинг ўрнига спирт ишлатилса, винил спиртининг оддий эфири ҳосил бўлади:

$$CH{\equiv}CH + HO{-}R \rightarrow \underset{\text{винил эфир}}{CH_2 = CH{-}O{-}R}$$

Бунда катализатор сифатида концентрланган ишқор эритмаси ишлатилади. Бу реакцияни Фаворский ўрганган.

Винил спиртнинг мураккаб эфирларини, масалан винилацетатни Шостаковский текширган:

$$HC{\equiv}CH + \underset{\text{сирка кислота}}{HOOC{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{винилацетат}}{CH_2 = CH{-}O{-}CO{-}CH_3}$$

Саноатда винилацетат ана шундай усул билан 100—200° температурада ва катализатор (Hg_2SO_4; $ZnSO_4$; $CaSO_4$; $Zn(CH_3COO)_2$ ва бошқалар) иштирокида олинади.

Винил спиртнинг оддий ва мураккаб эфирлари осон полимерланиб, юқори молекуляр бирикмаларга айланади ва уларни техникада винилитлар дейилади. Винилитлар техниканинг турли соҳаларида ишлатилади.

Винилацетат полимерланганда поливинилацетат ҳосил бўлади:

$$n\,CH_2 = \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

винилацетат — поливинилацетат

Винилацетат 73° да қайнайдиган суюқлик. Поливинилацетат қаттиқ модда, яъни полимердир. Поливинилацетат гидролизланганда поливинилспирт ҳосил бўлади.

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH_2}}- \right]_n \xrightarrow{HOH} \left[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}- \right]_n + CH_3COOH$$

Гидролизни ишқорий муҳитда ёки кислоталар таъсирида олиб бориш мумкин.

Поливинил спирт оддий шароитда қаттиқ шишасимон полимер бўлиб, 80—90° атрофида юмшайди. У сувда эрийди, уни махсус усуллар билан сувда эримайдиган ҳолга келтириш ҳам мумкин.

Аллил спирт, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$ этилен қатори тўйинмаган спиртлар иккинчи группасининг биринчи вакилидир.

Аллил спирт табиатда соф ҳолда ва эфирлар билан бириккан ҳолда учрайди. Пиёз, саримсоқ ва бошқалар таркибида аллил спирт борлиги аниқланган. Шунинг учун уларнинг таркибидан аллил спирт аж-

ратиб олиш мумкин. Аллил спирт турли хил синтетик усуллар билан ҳам олинади. Лабораторияда аллил спирт икки хил бирикмалардан, яъни молекуласида қўш боғ ва галоген бўладиган бирикмалардан ёки галогенли ва гидроксил группали бирикмалардан олинади:

1) $CH_2=CH-CH_2X \xrightarrow[-HCl]{-OH} CH_2=CH-CH_2-OH$

2) $CH_2X-CH_2-CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-OH$

Саноатда аллил спирт пропилендан (283-бет) олинади:

$$\underset{\text{пропилен}}{CH_3-CH=CH_2} + Cl_2 \xrightarrow{400^\circ} \underset{\text{аллил хлорид}}{CH_2=CH-CH_2Cl} \xrightarrow{OH} \underset{\text{аллил спирт}}{CH_2=CH-CH_2-OH}$$

Аллил спиртининг химиявий хоссалари икки хил бирикмаларнинг этилен қатори углеводородларининг ва бир атомли спиртларнинг хоссаларига ўхшайди. Масалан, аллил спирт оксидланганда акрил кислотага $CH_2=CH-COOH$ айланади. Қайтарилганда бирламчи пропил спирт ҳосил бўлади; галогенлар бириктирилганда қўш боғ узилиб, дигалогенпропил спирт олинади $CH_2Br-CH_2Br-CH_2-OH$ ва ҳоказо. Аллил спирт саноатда глицерин олиш учун оралиқ маҳсулотдир. Аллил спиртининг эфирлари полимерланади.

Тўйинмаган спиртларнинг иккинчи группасига кирувчи спиртлар табиатда учрайди. Масалан гулдан олинадиган мой таркибида гераниол $C_{10}H_{17}OH$ деб аталувчи спирт учрайди. У жуда хушбўй моддадир:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

гераниол

Эфир мойларидан олинадиган спиртлар, одатда, соф ҳолда ажратиб олинмайди, улар шу ҳолича атир-упачилик саноатида ишлатилади.

Тўйинмаган спиртларнинг учинчи группасига эфир мойларида учрайдиган спиртлар, масалан цитронеллол киради. Унинг склетини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$H_2C \diagdown C-CH_2-CH_2-CH_2-HC-CH_2-CH_2-OH$$
$$\qquad\quad \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{}} \qquad\qquad\qquad\quad \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{}}$$

Молекуласида битта учламчи ёки иккита қўш боғ бор тўйинмаган спиртлар ҳам мавжуд. Уларнинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин.

$$C_nH_{2n-3}-OH$$

Бундай спиртлардан фақатгина пропаргил спирт $HC\equiv C-CH_2OH$ устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Пропаргил спирт лабораторияда глицерин трибромиддан олинади:

$$\underset{\text{глицеринтрибромид}}{CH_2Br-CHBr-CH_2Br} \xrightarrow{-HBr} \underset{\text{бромаллилспирт}}{CH_2=CBr-CH_2Br} \xrightarrow{-HBr} \underset{\text{пропаргил спирт}}{CH\equiv C-CH_2OH}$$

Саноатда пропаргил спирт ацетиленга катализатор (масалан, мис ацетиленид) иштирокида формальдегид таъсир эттириб олинади.

$$HC\equiv CH + CH_2O \rightarrow HC\equiv C-CH_2OH$$

Пропаргил спирт 114° да қайнайдиган қўланса ҳидли, рангсиз суюқлик.

Пропаргил спирт химиявий хоссалари жиҳатидан ацетилен қаторидаги углеводородларга ва бирламчи спиртларга хос реакцияларга киришади. Масалан, пропаргил спирт кумуш оксид (Ag_2O) ва мис (I)-оксид (Cu_2O) ларнинг аммиакдаги эритмаси билан бирикиб ацетиленга хос бирикма, яъни портловчи ацетиленидлар ҳосил қилади:

$$HC\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{Ag_2O} AgC\equiv C-CH_2OH + H_2O$$

$$HC\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{Cu_2O} CuC\equiv C-CH_2OH + H_2O$$

Пропаргил спирт фосфор галогенидлари билан реакцияга киришганда гидроксил группа галогенга алмашинади:

$$3HC\equiv C-CH_2OH + PBr_3 \rightarrow 3HC\equiv C-CH_2Br + P(OH)_3$$

Пропаргил спирт бириктириб олиш реакцияларига ҳам киришади; оксидланганда эса пропиол кислота $HC\equiv C-COOH$ ҳосил бўлади. Пропаргил спирт органик кислота иштирокида бемалол ҳайдалади; ишқорий муҳитда ҳайдалганда портлаб кетади. Пропаргил спирт аллил спирт ва глицерин синтез қилишда ва дивинил олишда оралиқ маҳсулот бўлиб хизмат қилади.

15-БОБ

ТЎЙИНМАГАН АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

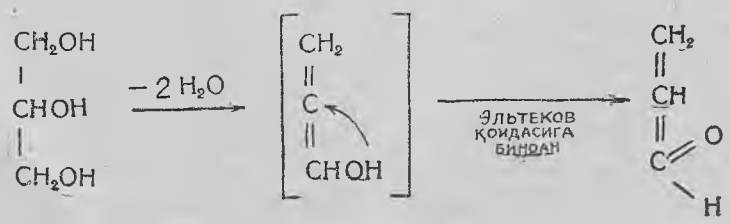
Тўйинмаган углеводородлардаги битта водород атоми альдегид группаси ($-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}H$) билан ўрин алмашинганда тўйинмаган альдегидлар ҳосил бўлади.

Тўйинмаган альдегидларнинг биринчи вакили акролеин $CH_2=CH-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}H$ бўлиб этиленнинг бир водород атоми $-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}H$ группа билан алмашинишидан ҳосил бўлади.

Акролеин 52,5° да қайнайдиган ўткир ҳидли рангсиз суюқлик. Унинг номи *acre*- ўткир ва *oleum*-мой деган сўзлардан келиб чиққан. Женева номенклатурасига мувофиқ у пропеналь деб аталади. Акролеин биринчи жаҳон урушида кўздан ёш оқизадиган заҳарловчи модда сифатида ишлатилган.

Акролеин бир неча усуллар билан синтез қилинади.

1. Глицерин қиздирилганда ёки глицерингa сувни тортиб олувчи бирикмалар (масалан $KHSO_4$) таъсир эттирилганда акролеин ҳосил бўлади:



2. Формальдегид билан ацетальдегидни 300° да альдол конденсатланиш реакциясига учратиб акролеин олинади:

$$H_2C=O + HCH_2CHO \rightarrow HOCH_2-CH_2-CHO \rightarrow H_2O + CH_2=CH-CHO$$

3. Пропиленни катализатор иштирокида оксидлаш. Техникада акролеин ана шу усул билан олинади:

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

Акролеин турли хил химиявий реакцияларга актив киришади. У этиленга ва карбонил группаларга хос ҳамма реакцияларга киришади. Аммо қўш боғ ва карбонил группалар ўзаро бир-бирига таъсир қилади, шунинг учун акролеин қуйидаги хоссалари жиҳатдан улардан фарқланади.

1. Акролеинга водород бромид бириктирилганда реакция Марковников қоидасига бўйсунмайди, яъни водород Тиле қоидасига мувофиқ бирикади:

$$CH_2=CH-\underset{H}{\underset{|}{C}}=O + HBr \longrightarrow CH_2-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-CHO$$

β- бромпропион альдегид

Акролеинда (кротон альдегидида, умуман шунга ўхшаш тўйинмаган альдегидларда) конюгирланган қўш боғ бор. Аммо кислород электро-

$$CH_2 \overset{+\delta}{\frown} CH \overset{}{\frown} CH \overset{-\delta}{\frown} O$$

филь атом бўлганлигидан электронлар оулути кислород атомига томон силжиган бўлади. Шу сабабли унга водород бромид бириктирилганда бирикиш занжирнинг иккала учида содир бўлади, яъни мусбат қутбланган водород манфий қутбланган кислородга, манфий қутбланган бром эса мусбат қутбланган углеродга бирикади. Бошқача қилиб айтганимизда Тиле қоидасининг тўғрилиги тасдиқланади:

$$CH_2=CH-CH=O + HBr \longrightarrow CH_2Br-CH=CH-OH \longrightarrow$$

Эльтеков қоидасига асосан

$$CH_2Br-CH_2-CHO$$

β=бромпропион альдегид

2. Акролеин икки молекула натрий бисульфитни бириктириб олади. Бунда бирикиш ҳам қўш боғ ҳисобига, ҳам карбонил группа ҳисобига содир бўлади (одатда этилен қўш боғи бисульфитни бириктирмайди). Бу эса қўш боғнинг альдегид группа таъсирида активлашганлигини кўрсатади:

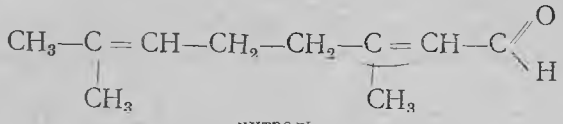
$$CH_2=CH-CH=O + 2NaHSO_3 \rightarrow \underset{SO_3Na}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-SO_3Na$$

3. Акролеин осон полимерланади. Кўпроқ вақт туриб қолганда қаттиқ моддага — д и с а к р и л г а айланиб қолади. Акролеиннинг тезда полимерланиб қолмаслиги учун унга, одатда, турли хил ингибиторлар (масалан гидрохинон) қўшиб полимерланишнинг олдини олинади.

Акролеин синтетик глицерин олишда оралиқ маҳсулот, мустаҳкам пластмассалар олишда эса хом ашё бўлиб ҳисобланади ва ҳоказо.

Кротон альдегид $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}HO$ (2-бутен-1-аль) 104—105° қайнайдиган, ўткир хидли суюқлик. У сирка альдегиддан кротон конденсатланиш реакцияси (94-бет) ёрдамида олинади. Кротон альдегиднинг цис ва транс изомери бор. Кротон альдегиддан мой альдегид, мой кислота ва малеин ангидридлар олинади.

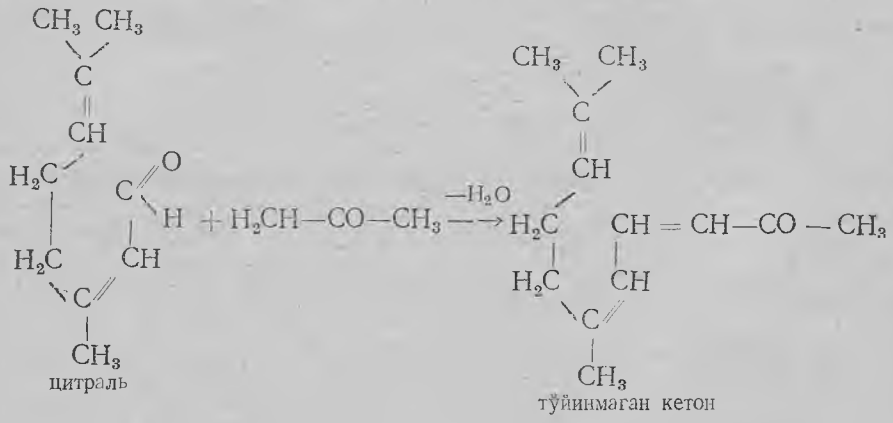
Цитраль $C_{10}H_{16}O$ лимон ҳидини эслатувчи хушбўй мойсимон суюқлик, қайнаш температураси 228°С. Цитраль эфир мойлари таркибида, масалан лимон мойида учрайди. Цитрални синтез йўли билан ираниолдан $C_{10}H_{17}OH$ олиш мумкин. Цитралнинг структура формуласи қуйидагича:



цитраль

Цитраль атир-упа ва озиқ-овқат саноатида ишлатилади. Медицинада цитраль гипертония касаллигини даволашда ҳам ишлатилади.

Цитраль ацетон билан қуйидагича конденсатланади.



цитраль тўйинмаган кетон

Бундай конденсатланиш реакциясининг назарий ва амалий аҳамияти каттадир. Конденсатланишни сульфат кислота иштирокида олиб борилганда тўйинмаган циклик кетонлар ҳосил бўлади.

Тўйинмаган циклик кетонлар хушбўй модда бўлиб, улардан сунъий атир-упалар тайёрланади. Ундан ташқари тўйинмаган циклик кетонлар витамин А га яқин бўлганлиги сабабли, улардан витамин А синфига оид моддаларни синтез қилиш мумкин.

Метилвинилкетон $CH_3-CO-CH=CH_2$ тўйинмаган кетонларнинг энг биринчи вакилидир. Метилвинилкетон, асосан, икки хил усул билан олинади.

1. Симоб тузлари катализаторлигида винилацетиленни гидрататлаш:

$$\underset{\text{винилацетилен}}{HC\equiv C-CH=CH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{метилвинилкетон}}{CH_3-CO-CH=CH_2}$$

2. Формальдегид билан ацетонларнинг конденсатланишидан ҳосил бўлган кетоноспиртни дегидратлаш:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3—CO—CH_3} + \underset{\text{формальдегид}}{CH_2O} \longrightarrow \underset{\text{кетоноспирт}}{CH_3—CO—CH_2—CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{метилвинилкетон}}{CH_3—CO—CH=CH_2}$$

Метилвинилкетон 81° да қайнайдиган ўткир ҳидли суюқлик. Унинг химиявий хоссалари тўйинмаган углеводород ва кетонларнинг хоссалари каби бўлади. Метилвинилкетон осон полимерланиб қаттиқ модда ҳосил қилади, шунинг учун у пластмасса олишда ишлатилади.

Тўйинмаган кетонларнинг юқори молекулали вакиллари мезитил оксид $(CH_3)_2C=CH—CO—CH_3$ ва форон $(CH_3)_2C=CH—CO—CH=C(CH_3)_2$ лардир. Улар ацетондан хлорид кислота катализаторлигида олинган бўлиб, мезитил оксид икки молекула ацетондан, форон эса уч молекула ацетондан сув чиқариб юборилганда ҳосил бўлади:

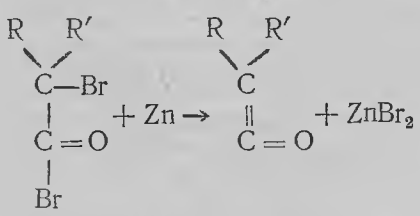
$$\underset{\text{ацетон}}{(CH_3)_2CO} + \underset{\text{ацетон}}{H_2CH—CO—CH_3} \rightarrow \underset{\text{мезитил оксид}}{(CH_3)_2C=CH—CO—CH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{ацетон}}{(CH_3)_2CO} + \underset{\text{ацетон}}{H_2CH—CO—CH_3} + \underset{\text{ацетон}}{OC(CH_3)_2} \rightarrow (CH_3)_2C=CH—CO—CH=C(CH_3)_2 + 2H_2O$$

Мезитил оксид 130° да қайнайдиган ялпиз ҳидли суюқлик. Форон 28° да суюқланувчи қаттиқ модда. Бу иккала тўйинмаган кетонларда карбонил группа қўш боғга яқин турганлиги сабабли акролеиндаги каби қўш боғли бирикиш реакциясига мойил қилиб қўяди. Масалан, у натрий бисульфитни бириктириб олади. Мезитил оксид ва форондаги қўш боғлар осонлик билан водородни бириктириб тўйинган кетонларга айланиб қолади. Мезитил оксиднинг гидрогенланган ҳосиласи — метилизобутилкетон $(CH_3)_2CH—CH_2—CO—CH_3$ техникада муҳим эритувчидир.

Кетенлар

Молекуласида $>C=C=O$ группа бўладиган бирикмалар кетенлар дейилади. Кетенлар синтез қилишнинг умумий усули галогенли кислота галогенангидридларидан галогенни чиқариб юборишдир:

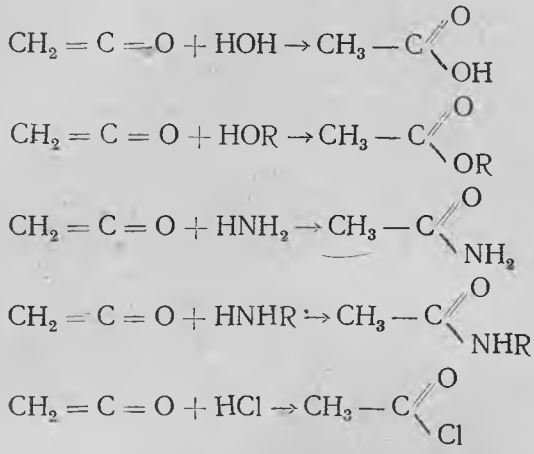


Кетенларнинг энг биринчи вакили $CH_2=C=O$ кетен бўлиб, саноатда муҳим аҳамиятга эга. Кетен саноатда ацетонни алюминий оксид катализаторлигида пиролиз қилиб олинади:

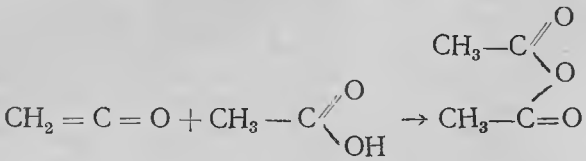
$$CH_3—CO—CH_3 \rightarrow \underset{\text{кетен}}{CH_2=C=O} + CH_4$$

Кетен ўткир ҳидли газ, —41° да қайнайди. Унинг гомологлари суюқ бўлиши ҳам мумкин. Кетенлар химиявий реакцияларга киришган-

да этилен боғининг активлиги карбонил группага қараганда устун туради. Кетенлар этилен қаторидаги углеводородлар каби бириктириб олиш реакцияларига ҳам киришади. Бу реакциянинг тезлиги жуда ҳам катта бўлиб, ионли реакция тезлигига тенг келиб қолади. Кетенга турли хил органик бирикмалар таъсир эттирилганда сирка кислота ҳосилалари олинади:

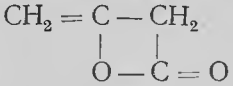


Кетен саноатда сирка кислота ангидридини синтез қилишда, ацетатцеллюлоза олишда, дори-дармонлар тайёрлашда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.



кетен сирка кислота сирка кислота ангидриди

Кетен осон полимерланади, аниқроғи аввал димерланади, сўнгра полимерланади. Унинг димери суюқлик бўлиб, 127,4° да қайнайди.



кетен димери

Кетен ҳатто 0° да ҳам полимерланади. Баъзан полимерланиш вақтида портлаш ҳодисаси ҳам рўй беради.

16-БОБ

ТЎЙИНМАГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Бир негизли тўйинмаган карбон кислоталар

Тўйинмаган углеводородларнинг битта водород атоми карбоксил (—COOH) *группага алмашинишидан олинган ҳосилалари бир негизли тўйинмаган карбон кислоталар дейилади.*

Туйинмаган карбон кислоталар молекуласида 1,2 ва учта қўш ёки учламчи боғларнинг борлигига қараб умумий молекуляр формулага эга бўлади. Масалан, этилен қаторининг углеводородларидан олинган кислоталарнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-1}COOH$, диэтилен ва ацетилен қаторларининг углеводородларидан ҳосил бўлган кислоталарнинг умумий формуласи эса C_nH_{2n-3} COOH ва ҳоказо.

Номенклатураси ва изомерияси. Этилен қатори углеводородларидан олинган бир негизли карбон кислоталар, кўпинча, эмпирик (тарихий) ном билан аталади. Тўйинмаган карбон кислоталарнинг энг биринчи вакили акрил кислота $\overset{\beta}{C}H_2 = \overset{\alpha}{C}H - COOH$ бўлиб, унинг ҳеч қандай изомери йўқ; иккинчи вакилининг молекуласида 4 та углерод атоми бўлиб, бу кислотанинг 3 хил изомери бор:

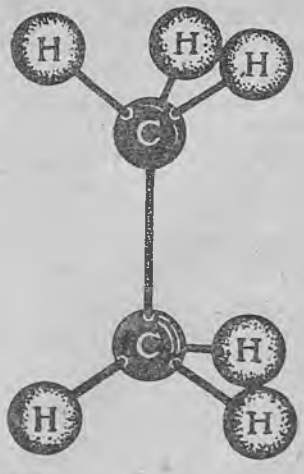
$$\overset{\gamma}{C}H_2 = \overset{\beta}{C}H - \overset{\alpha}{C}H_2 - COOH \qquad \overset{\beta}{C}H_2 = \overset{\alpha}{C}(CH_3) - COOH \qquad \overset{\gamma}{C}H_3 - \overset{\beta}{C}H = \overset{\alpha}{C}H - COOH$$

винилсирка кислота — метакрил кислота — кротон кислота

Тўйинмаган кислоталарда қўш боғнинг карбоксил группага нисбатан қайси ҳолатда жойлашганлиги грек альфавитлари билан белгиланади. Масалан акрил, метакрил, кротон кислоталар α, β- тўйинмаган кислоталар, винилсирка кислота эса β, γ- тўйинмаган кислота дейилади. Юқоридаги мисолда занжирнинг тармоқланганлигини ва қўш боғ ҳолатини ифодаловчи изомерларгина тасвирланган. Бу кислоталардаги атомлар ва атом группаларининг фазода қандай жойлашишини кўрсатувчи изомер кўринишлар эса тасвирланмаган. Ваҳоланки кротон кислота икки хил фазовий изомер кўринишда учрайди (бу ҳақда кейинроқ айтиб ўтилади).

Атомларнинг ва атом группаларининг фазода турлича жойлашиши билан боғлиқ бўлган изомерлар фазовий (стерео) изомер деб аталади. Фазовий изомериянинг бир неча турлари маълум бўлиб, бу бобда фақатгина геометрик ёки бошқача айтганда цис-транс изомерияни кротон кислота мисолида кўриб ўтамиз.

Кротон кислота $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}OOH$ биринчи марта кротон мойидан олинган бўлиб, унинг суюқланиш температураси +72°С эди. Кейинчалик синтетик усул билан олинган кротон кислота химиявий хоссалари жиҳатидан «табиий» кротон кислотадан фарқланмасдан, физик хоссалари жиҳатидангина (суюқланиш температураси +16°С) фарқланиши маълум бўлди. Шунинг учун бу кислота суюқ кротон кислота ёки изокротон кислота деб аталди. Аммо бу кислота ҳайдалган вақтда ва ёруғлик таъсирида оддий қаттиқ кротон кислотага айланиб қолади.



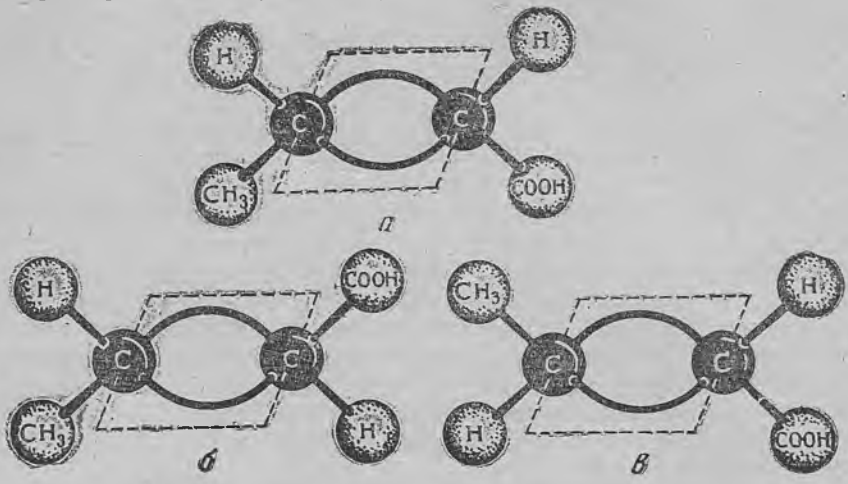
4- расм. Этан молекуласининг модели.

Бир хил тузилишга эга бўлган бу кислоталар орасидаги фарқнинг сабабини текшириш уларнинг атомлари ва атом группалари фазода турлича жойлашган бўлса керак, деган фикрга олиб келди ва у геометрик ёки цис-транс изомерия ёрдамида тушунтирилди.

Кротон кислотанинг цис-транс изомер кўринишларини тушунтириш учун аввало, тўйинган углеводород—этаннинг фазовий тузи-

лишини кўриб чиқамиз. Этандаги углерод атомларига бириккан водородлар бир текисликда ётмасдан, балки фазода маълум бурчак ҳосил қилиб жойлашади (4-расм).

Этан молекуласидаги углерод атомлари ўзаро ташкил қилган боғ атрофида ҳар қанча айланса ҳам водородларнинг маълум бурчак ҳосил қилиб углерод билан фазода бирикиши сақланиб қолади ва углерод боғланиш узилмайди. Кротон кислота молекуласидаги (CH_3—CH=CH—COOH) углерод атомлари этилен молекуласидаги углерод атомлари каби эркин айланма ҳаракат қила олмайди, акс ҳолда углерод атомлари орасидаги қўш боғ узилади.



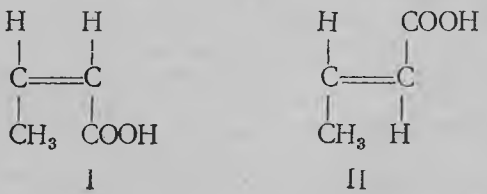
5-расм. Кротон кислота молекуласининг моделлари.

Энди кротон кислота молекуласи моделларини оламиз ва қўш боғ орқали текислик ўтказамиз (5-расм).

Сўнгра *5*-расм, *а*-даги водород ва карбоксил группалар ўрнини алмаштирайлик, у ҳолда мутлақо бошқача тузилишли фазовий модель ҳосил бўлади (5-расм, *б*). Бу иккала моделлар бир-биридан водород атомларининг жойлашиши билан фарқланади, яъни биринчисида иккала водород текисликнинг юқорисида, иккинчисида эса турли томонида жойлашгандир.

Кротон кислотанинг учинчи изомери ҳам бор деб фараз қилиш мумкин (5-расм, *в*). Аммо, 5-расм, *в* даги модель текислик атрофида 180° га айлантирилганда 5-расм, *б* даги моделга ўхшаб қолади. Демак, учинчи изомер бўлиши мумкин эмас. Фазовий моделларни текисликда, яъни қоғозда оддий химиявий символлар ёрдамида тасвирлаш учун п р о е к ц и о н ёки к о н ф и г у р а ц и о н формула деб аталувчи формулалардан фойдаланилади.

Геометрия дарслигидан маълумки, проекция шаклнинг турли нуқталаридан текисликка тик чизиқ туширилганда ҳосил бўлган тасвиридир. Шунинг учун ҳам кротон кислота формулалари қуйидагича бўлади:



Одатда, бу формулаларни бошқача шаклда ёзиш қабул қилинган:



цис-изомер (изокротон кислота) — транс-изомер (кротон кислота)

Бу формулалардан кўриниб турибдики, изокротон кислотада водород атомлари қўш боғ текислигининг бир томонида (цис-изомер), кротон кислотада турли томонида (транс-изомер) жойлашган.

Шундай қилиб, геометрик ёки цис-транс изомерия атомлар ва атом группаларининг қўшбоғ текислигига нисбатан турлича жойлашишига боғлиқ бўлган фазовий изомерия туридир.

Геометрик изомерлар тўйинмаган кислоталардагина бўлмасдан, балки молекуласида қўш боғ бор ва турли хил атомлар ҳамда атом группалари билан боғланган бирикмаларнинг ҳаммасида ҳам бўлиши мумкин.

Одатда, цис- ва транс-изомерлардан бири барқарор (стабил) иккинчиси беқарор (лабил) бўлиб, уларнинг беқарор изомери ташқи таъсирот (иссиқлик, қуёш нури, химиявий реагентлар) натижасида осонлик билан барқарор бўлиб қолади. Масалан, изокротон кислота қиздирилганда ва қуёш нури таъсирида барқарор изомерга — кротон кислотага айланиб қолади.

Табиий манбалари ва олиниш усуллари. Тўйинмаган кислоталар табиатда, асосан, мураккаб эфирлар кўринишида глицерин билан бирга ёғ ва мойлар таркибида учрайди. Шунинг учун ҳам уларни мураккаб эфирлардан гидролиз қилиб олиш мумкин.

Тўйинмаган кислоталарни синтез йўли билан ҳам олса бўлади. Бу усулларнинг кўпчилиги тўйинган кислоталарнинг олиниш усулларига ўхшайди. Тўйинмаган кислоталар асосан, икки хил усулда синтез қилинади:

1. Молекуласида қўш боғ бор бирикмаларга карбоксил группа киритиш усули. Масалан:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2=CH-CH_2Cl \xrightarrow{KCN}$$

$$\rightarrow KCl + CH_2=CH-CH_2-CN \xrightarrow{2H_2O} CH_2=CH-CH_2-COOH + NH_3$$

$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{Ag_2O} CH_2=CH-COOH$$

2. Карбоксил группали бирикмаларда (тўйинган кислоталарда) қўш боғ ҳосил қилиш усули. Масалан:

$$CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow{+Br_2} CH_2Br-CH_2-COOH \xrightarrow{-HBr} CH_2=CH-COOH$$

Физикавий хоссалари. Қуйи молекуляр тўйинмаган кислоталар ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, сувда яхши эрийди. Юқори молекуляр тўйинмаган кислоталар ҳидсиз қаттиқ моддалардир, улар сувда эримайди. Тўйинмаган кислоталарнинг зичлиги тўйинган кислоталарникига нисбатан юқори бўлади.

Химиявий хоссалари. Тўйинмаган кислоталар тўйинган кислоталарга хос химиявий реакцияларга киришади, яъни улар тузлар, ангидридлар, галогенангидридлар, амидлар, мураккаб эфирлар ва бошқаларни ҳосил қилади.

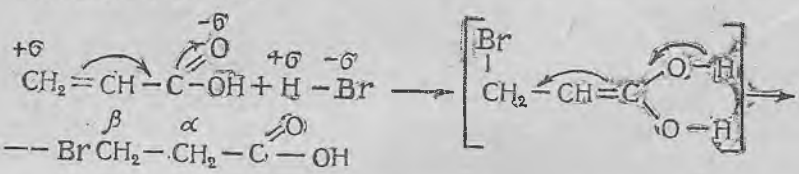
Тўйинмаган кислоталар, одатда, ўшанча сонли углерод атомларига эга бўлган тўйинган кислоталарга қараганда кучли бўлади, яъни улар кўпроқ диссоциланади. Масалан, акрил кислота $CH_2=CH-COOH$ пропион кислотага CH_3-CH_2-COOH нисбатан кучли диссоциланади. Тўйинмаган α, β-кислоталарда карбоксил группанинг қўш боғга таъсири кучли сезилади.

Тўйинмаган кислоталар бирикиш, полимерланиш каби реакцияларга киришади.

Тўйинмаган кислоталарга водород бирикканда улар тўйинган кислотага айланади. Масалан:

$$\underset{\text{акрил кислота}}{CH_2=CH-COOH} + 2H \rightarrow \underset{\text{пропион кислота}}{CH_3-CH_2-COOH}$$

α, β-Тўйинмаган кислоталар галогенводородни осон бириктиради. Бирикиш Марковников қоидасига мос келмайди, яъни кам водородли углеродга водород бирикади:



Тўйинмаган кислоталар кучли оксидловчилар таъсирида оксидланганда қўш боғи узилади, натижада иккита тўйинган кислота, яъни бир негизли ва икки негизли кислота ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH=CH-COOH \longrightarrow CH_3-COOH + HOOC-COOH$$

Кротон кислота *Сирка кислота* *Оксалат кислота*

α, β-Тўйинмаган кислоталар ва уларнинг эфирлари тегишли тўйинмаган углеводородларга қараганда осон полимерланади, чунки кислота ва эфирларда электрофил кислород атоми бўлганлиги сабабли улар қутбланган молекула ҳосил қилади.

Айрим вакиллари. Қуйида техника эҳтиёжлари учун ишлатиладиган бир негизли тўйинган кислоталар ва уларнинг эфирлари билан қисқача танишиб ўтамиз.

Акрил кислота $CH_2=CH-COOH$ +13° да суюқланадиган, 140° да қайнайдиган ўткир ҳидли, сувдан оғир суюқлик. Акрил кислотани турли усуллар билан олиш мумкин. Бу кислота саноатда, асосан қуйидаги усулда олинади:

1) $\underset{\text{этилен}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow{HOCl} \underset{\text{этиленхлоргидрин}}{CH_2Cl-CH_2OH} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{этилен оксид}}{CH_2-CH_2} \xrightarrow{HCN}$

ҳаво кислороди билан катализатор иштирокида оксидланганда

$\rightarrow \underset{\text{этиленцианогидрин}}{HO-CH_2-CH_2-CN} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{акрилонитрил}}{CH_2=CH-CN} \xrightarrow{+2H_2O} CH_2=CH-COOH + NH_3$

$\underset{\text{этиленцианогидрин}}{HO-CH_2-CH_2-CN} \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\text{β-оксипропион кислота}}{HOCH_2-CH_2-COOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{акрил кислота}}{CH_2=CH-COOH}$

2) $HC \equiv CH \xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{HCN} CH_2 = CH - CN \xrightarrow{2H_2O} NH_3 + CH_2 = CH - COOH$
ацетилен акрилонитрил акрил кислота

3) $HC \equiv CH + CO + H_2O \rightarrow CH_2 = CH - COOH$

Акрил кислота, унинг ҳосилалари (айниқса, акрилонитрил) ва эфирлари саноатда муҳим аҳамиятга эга бўлиб, улардан, асосан, органик шиша тайёрланади.

Саноатда акрил кислотанинг метил эфири $CH_2 = CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OCH_3$ кўп ишлатилади ва у қисқача метилакрилат дейилади.

Метилакрилат саноатда этиленциангидриндан (β-оксипропион кислота нитрили) ёки акрилонитрилдан олинади:

$$HOCH_2 - CH_2 - CN + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} NH_3 + CH_2 = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OCH_3$$
этиленциангидрин метилакрилат

$$CH_2 = CH - CN + H_2O + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OCH_3 + NH_3$$

Акрил кислота ва унинг ҳосилалари полимерланишдан ташқари, бошқа бирикмалар билан сополимерлаш реакцияларига ҳам киришади.

Метакрил кислота $CH_2=C(CH)_3-COOH$ +16° да суюқланадиган, 160° да қайнайдиган ўткир ҳидли суюқлик. Метакрилкислота ва унинг эфирлари акрил кислота сингари синтез қилинади. Метакрил кислота ва унинг эфирларини олиш учун, аввало, ацетонга цианид кислота таъсир эттирилади:

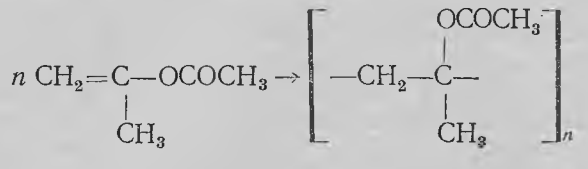
$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = O + HCN \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CN$$
ацетонциангидрин (α-оксиизомой кислота)

Сўнгра ҳосил бўлган ацетонциангидрин сульфат кислота катализаторлигида сув ёки спирт билан гидролизланади, бунда нима таъсир эттирилганига қараб кислота ёки эфир ҳосил бўлади:

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CN \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOH + (NH_4)_2SO_4 \\ \text{метакрил кислота} \\ \xrightarrow{HOCH_3} CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOCH_3 + (NH_4)_2SO_4 \\ \text{метилметакрилат} \end{cases}$$

Метакрил кислотанинг метил эфири қисқача метилметакрилат дейилади ва ундан, асосан, органик шиша олинади. Метилметакрилат ҳам бошқа акрилатлар каби сополимерланиш реакциясига яхши киришади.

Унинг полимерланиб макромолекула ҳосил қилишини қуйидагича схема тарзида ифодалаш мумкин:



Акрил кислота, метакрил кислота ва уларнинг эфирларидан ҳосил бўлган полимерлар қуруқ ҳайдалганда дастлабки маҳсулот пайдо бўлади, яъни «деполимерланади».

Олеин ва элаидин кислоталар $C_{17}H_{33}COOH$ олеин кислота тъамсиз, ҳидсиз мойсимон суюқлик. У совитилганда қотади; суюқланиш температураси 14°; ҳавоси сўриб олинган идишда (10 *мм* симоб устуни босимида) қиздирилганда +223° да қайнайди.

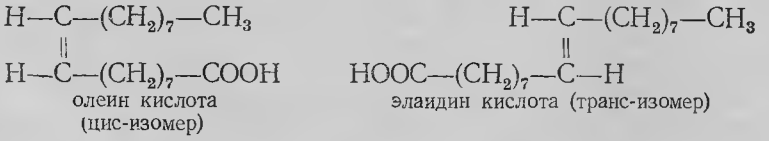
Олеин кислота глицериннинг мураккаб эфири ва барча табиий ёғлар таркибида учрайди. У кўп миқдорда зайтун мойида (76—86 процент), бодом мойида (77 процент) бўлади. Бу мойларнинг қолган қисмини стеарин ва пальмитин кислоталар ташкил қилади.

Олеин кислота табиий ёғларни гидролиз қилиш натижасида олинади. У кучли оксидловчилар иштирокида оксидланганда парчаланиб иккита кислота: пеларгон ва азелаин кислоталар ҳосил қилади. Молекуласида углерод атомлари сони тенг бўлган (C_9) иккита кислотанинг ҳосил бўлиши олеин кислотадаги қўш боғ 9- ва 10-углерод атомлари оралиғида жойлашганлигини кўрсатади:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH \xrightarrow{+40^\circ} CH_3-(CH_2)_7-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

пеларгон кислота; азелаин кислота

Олеин кислота узоқ сақланганда ёки унга баъзи химиявий реагентлар, масалан нитрит кислота таъсир эттирилганда суюқ, мойсимон ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтади. Олеин кислотанинг қаттиқ ҳолатга ўтгани э л а и д и н кислота дейилади. Элаидин кислота 51—52° да суюқланади ва 10 *мм* симоб устуни босимида +225° да қайнайди. Демак, элаидин кислота олеин кислотанинг изомери бўлиб, олеин кислота цис изомер, элаидин кислота эса транс изомердир.



олеин кислота (цис-изомер); элаидин кислота (транс-изомер)

Бу иккала кислота катализатор иштирокида гидрогенланганда тўйинган кислотага (стеарин кислотага) айланади:

$$C_{17}H_{33}COOH + 2H \rightarrow C_{17}H_{35}COOH$$

стеарин кислота

Мойлардан маргарин ишлаб чиқариш процесси совун ишлаб чиқариш, мойларни гидрогенлашга асосланган.

Кейинги йилларда синтез йўли билан ҳам олеин кислота олиш мумкинлиги аниқланди. Олеин кислота қуйидаги схемага асосан синтез қилинади:

$$CH_3(CH_2)_7C \equiv CH \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} CH_3(CH_2)_7C \equiv CNa \xrightarrow[NaI]{I(CH_2)_7Cl}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7Cl \xrightarrow[KOH]{NaCN} CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$$

Синтез натижасида олеин кислотанинг цис-транс изомерлари аралаш ҳолда ҳосил бўлиши мумкин.

Линоль кислота $C_{17}H_{31}COOH$ ва линолен кислота $C_{17}H_{29}COOH$ молекулаларида углерод атомларининг сони олеин кислотаникига тенг, аммо улар олеин кислотага нисбатан ҳам тўйинмаган, чунки линоль кислотада иккита, линолен кислотада эса учта қўш боғ бор.

Линоль кислотада иккита қўш боғ бўлганлиги сабабли у тўртта геометрик изомер кўринишда, линолен кислотада учта қўш боғ бўлганлигидан олтита геометрик изомер кўринишда бўлади. Қуйида фақатгина цис-изомер кўринишларигина ифодаланган:

$$\underset{\text{цис}}{CH_3(CH_2)_4CH} = CH - \underset{\text{линоль кислота}}{CH_2} - CH = \underset{\text{цис}}{CH(CH_2)_7COOH}$$

$$\underset{\text{цис}}{CH_3CH_2CH} = CHCH_2CH = \underset{\text{линолен кислота}}{CHCH_2CH} = \underset{\text{цис}}{CH(CH_2)_7COOH}$$

Бу иккала кислоталар цис-изомер кўринишда баъзи ўсимлик мойларида мураккаб эфир ҳолида учрайди. Масалан, зиғир мойи таркибида 50 процентгача шу кислоталар бўлади. Иккала кислотани ҳам синтез йўли билан ацетилендан олиш мумкин.

Линоль ва линолен кислоталарнинг химиявий хоссалари бошқа тўйинмаган кислоталарникидан деярли фарқланмайди. Улар бирикиш реакциясига, оксидланиш ва полимерланиш каби реакцияларга киришади. Таркибида линоль ва линолен кислоталар каби тўйинмаган кислоталар бўладиган мойларнинг қимматли техник хоссаси бор. Улар ҳаво кислороди таъсирида қотади, яъни тўрсимон ҳолатга ўтиб полимерга айланади. Зиғир мойини қўрғошин оксид билан аралаштириб алифмой олиш ҳам унинг таркибидаги линоль ва линолен кислоталарнинг полимерланиш хоссасига асосланган дир.

Тўйинмаган бир асосли карбон кислоталар орасида учламчи боғли кислоталар ҳам бор. Бундай кислоталарнинг энг биринчи вакили ацетилендаги битта водород карбоксил группа билан ўрин алмашинишидан ҳосил бўлган деб қаралади ва пропиол кислота $HC \equiv C-COOH$ деб аталади. Пропиол кислотанинг биринчи гомологи $CH_3-C \equiv C-COOH$ тетрол кислота дейилади. Бу кислоталарни қуйидагича олиш мумкин:

$$HC \equiv C - Na + CO_2 \rightarrow HC \equiv C - COONa$$

$$CH_3 - C \equiv C - MgI + CO_2 \rightarrow CH_3 - C \equiv C - COOMgI$$

$$CH_3 - CHBr - CHBr - COOH \rightarrow CH_3 - C \equiv C - COOH + 2HBr$$

Пропиол кислота 18° да суюқланадиган, 140° да парчаланиб қайнайдиган ўткир ҳидли суюқлик. Тетрол кислота 76,5° да суюқланадиган, 203° да қайнайдиган кристалл модда.

Молекуласида учламчи боғ бор кислоталар ҳам бошқа тўйинмаган кислоталар каби бириктириб олиш, оксидланиш, полимерланиш каби реакцияларга киришади.

Икки асосли тўйинмаган (дикарбон) кислоталар

Тўйинмаган углеводородларнинг иккита водород атоми иккита карбоксил группага алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалар икки асосли тўйинмаган (дикарбон) кислоталар дейилади ва қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

$$HOOC — R — COOH$$

дикарбон кислота

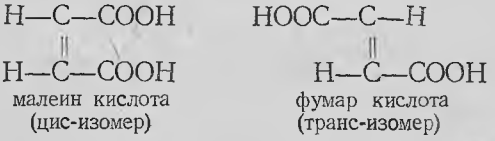
Дикарбон кислотадаги радикал (R) этилен ва ацетилен боғли углеводородлар қолдиғи бўлиши мумкин.

Этилен боғли радикаллардан ташкил топган дикарбон кислоталарнинг энг оддий вакили этилендикарбон кислотадир:

$$HOOC — CH = CH — COOH$$

этилендикарбон кислота

Этилендикарбон кислота икки геометрик (цис-транс) изомерлар кўринишида, яъни малеин (цис-изомер) ва фумар (транс-изомер) кислота ҳолида учрайди:

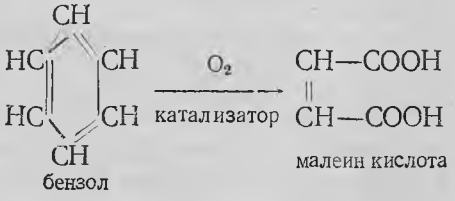


малеин кислота (цис-изомер) — фумар кислота (транс-изомер)

Фумар кислота ўсимликлар таркибида (масалан, қўзиқоринда) учрайдиган барқарор кристалл модда; 287—288° да (ёпиқ идишда) суюқланади, сувда ёмон эрийди.

Малеин кислота табиатда учрамайди, у синтез қилиб олинади. Масалан, циклик бирикмалар (хинон, бензол) катализаторлар иштирокида қиздирилганда малеин кислота пайдо бўлади:





Катализатор сифатида вольфрам оксидлари, молибден, ванадий кабилар ишлатилади.

Саноатда малеин кислота бензол ёки нафталинни катализатор ёрдамида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади. Малеин кислота беқарор бўлиб 150° да суюқланади, сувда яхши эрийди.

Олма кислота қиздирилганда ҳам этилендикарбон кислота олинади, бунда унинг иккала геометрик изомерлари аралашмаси ҳосил бўлади. Олма кислота оҳисталик билан қиздирилганда аралашмада фумар кислотанинг, тез қиздирилганда эса малеин кислотанинг миқдори кўп бўлади:

$$\underset{\text{олма кислота}}{HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{этилендикарбон кислота}}{HOOC-CH=CH-COOH}$$

Этилендикарбон кислотанинг иккала геометрик изомерлари бир-биридан физикавий ва баъзи химиявий хоссалари жиҳатидан тубдан фарқ қилади.

Бу кислоталар тўйинмаган углеводородларга хос бириктириб олиш, оксидланиш каби реакцияларга киришади ҳамда тўйинган дикарбон кислоталардаги карбоксил группаларга хос икки қатор тузлар (нордон ва ўрта тузлар), эфирлар, амидлар ва ҳоказолар ҳосил қилади. Масалан, этилендикарбон кислотага водород таъсир эттирилганда каҳрабо кислота, галоген таъсир эттирилганда каҳрабо кислотанинг дигалогенли ҳосиласи, галогенводород бириктирилганда эса каҳрабо кислотанинг моногалогенли ҳосиласи ва сув таъсир эттирилганда олма кислота ҳосил бўлади:

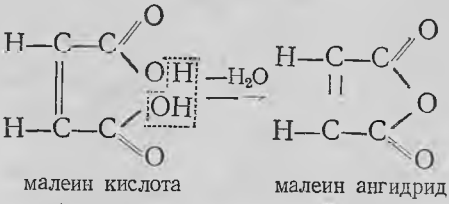
$$\underset{\text{этилендикарбон кислота}}{HOOC-CH=CH-COOH} + H_2 \rightarrow \underset{\text{каҳрабо кислота}}{HOOC-CH_2-CH_2-COOH}$$

$$HOOC-CH=CH-COOH + Br_2 \rightarrow \underset{\text{дибром каҳрабо кислота}}{HOOC-CHBr-CHBr-COOH}$$

$$HOOC-CH=CH-COOH + HBr \rightarrow \underset{\text{бром каҳрабо кислота}}{HOOC-CH_2-CHBr-COOH}$$

$$HOOC-CH=CH-COOH + H_2O \rightarrow \underset{\text{олма кислота}}{HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH}$$

Малеин кислота фумар кислотага қараганда кучли кислота бўлиб, унинг диссоциланиш константаси $K=117\cdot10^{-2}$, фумар кислотаники эса $K=9{,}3\cdot10^{-2}$ га тенг. Бу иккала кислота бир-биридан ангидрид ҳосил қилиш ёки қилмаслиги жиҳатдан фарқланади. Малеин кислотада карбоксил группалар қўш боғнинг бир томонида жойлашганлиги сабабли қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб чиқаради ва малеин ангидрид ҳосил қилади:



малеин кислота малеин ангидрид

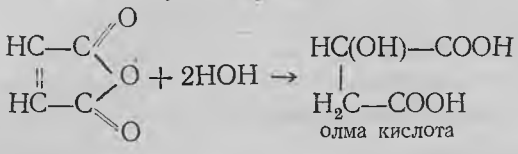
Фумар кислотада карбоксил группалар қўш боғнинг турли томонида жойлашган, шу сабабли сув ажралиб чиқмайди. Шунинг учун ҳам фумар кислота ангидрид ҳосил қилмайди.

Малеин кислота беқарор бўлганлигидан осонлик билан барқарор фумар кислотага айланади. Аммо фумар кислотани малеин кислотага айлантириш учун ташқаридан анчагина энергия талаб қилинади. Ма-

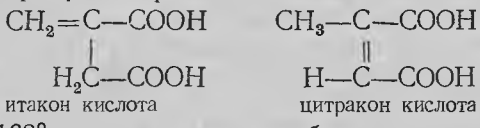
салан, ультра-бинафша нурлар фумар кислотани малеин кислотага айлантиради.

Малеин ангидрид 52,6° да суюқланадиган, 202° да қайнайдиган оқ кристалл модда бўлиб, сувда эриганда малеин кислота ҳосил қилади. Малеин ангидрид диен синтез ўтказишда ва бошқа химиявий реакцияларда муҳим хом ашёдир. Диен синтез ёрдамида (Дильс—Альдер реакцияси) турли хил атир-упалар, гормонлар, витаминлар олинади. Малеин ангидрид пластмасса саноатида ҳам кенг ишлатилади.

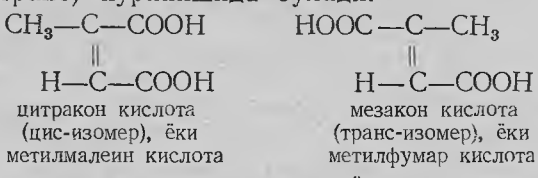
Малеин ангидрид гидрататланганда озиқ-овқат саноати учун муҳим бўлган олма кислота ҳосил қилади:



Этилен боғли дикарбон кислоталар жумласига итакон ва цитракон кислоталар ҳам киради.

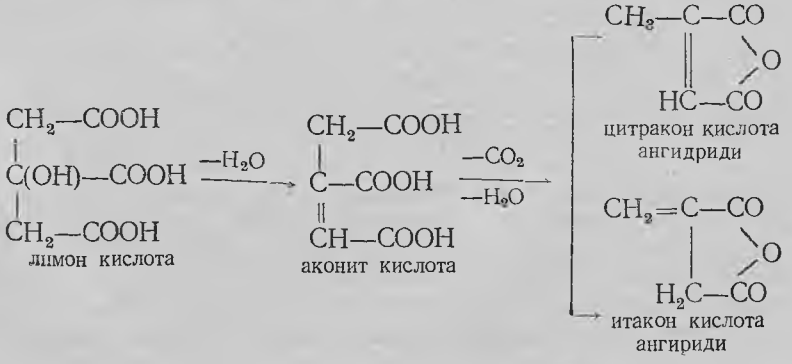


Итакон кислота 163° да суюқланувчи барқарор кристалл моддадир. Цитракон кислота эса 91° да суюқланувчи беқарор модда бўлиб, осонлик билан мезакон кислотага айланади. Мезакон кислотанинг суюқланиш температураси 240,5°. Юқорида танишиб ўтилган этилендикарбон (малеин ва фумар) кислота каби цитракон кислота ҳам икки геометрик (цис транс) кўринишида бўлади:



Мезакон кислота ангидрид ҳосил қилмайди, аммо цитракон ва итакон кислоталар ангидрид ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам бундай кислоталарни уларнинг ангидридлари орқали лимон кислотадан олиш мумкин.

Итакон ва цитракон кислота ангидридларини олиш учун оксикислота, масалан лимон кислота қиздирилади, бунда оралиқ маҳсулот сифатида аконит кислота ҳосил бўлади:



Ҳозирги вақтда итакон кислота саноат миқёсида шакар моддалардан махсус бактериялар ёрдамида микробиологик усул билан олина бошланди.

Цитракон кислота ангидриди суюқлик бўлиб 7° да қотади. Итакон кислота ангидриди 68° да суюқланувчи кристалл.

Аконит кислота уч асосли тўйинмаган кислоталарга мисол бўлади, у ўсимликлар таркибида, масалан қанд лавлагида, шакарқамишда учрайди. Аконит кислота бирикиш реакциясига учрайди, қолган хоссалари кўп атомли тўйинган кислота хоссаларини эслатади.

Диэтилен боғли дикарбон кислоталар ҳам бор. Бунга м у к о н кислота HOOC—CH=CH—CH=CH—COOH мисол бўла олади. Бундай кислоталарнинг хоссалари тўйинган дикарбон кислота билан диен углеводородлар хоссаларининг йиғиндисига тенг.

Ацетилен боғли радикалдан пайдо бўлган дикарбон кислоталарнинг энг оддий вакили а ц е т и л е н д и к а р б о н к и с л о т а HOOC—C≡C—COOH дир.

Ацетилендикарбон кислота 178—179° да суюқланувчи кристалл модда бўлиб, кучли кислотадир. У нормал ва нордон туз ҳосил қилади. Ацетилендикарбон кислота этилендикарбон кислотадан, аниқроғи, фумар кислотадан олинади. Бунинг учун фумар кислота, аввало галогенланади, сўнгра дегидрогалогенланади, яъни галогенводород чиқариб юборилади:

$$\underset{\text{фумар кислота}}{HOOC-CH=CH-COOH} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{каҳрабо кислотанинг дибромиди}}{HOOC-CHBr-CHBr-COOH} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-2HBr} \underset{\text{ацетилендикарбон кислота}}{HOOC-C\equiv C-COOH}$$

Ацетилендикарбон кислота ва ацетилен боғли бошқа дикарбон кислоталар ацетилен қаторидаги углеводородларнинг натрийли ҳосилаларига карбонат ангидрид таъсир эттириб олинади:

$$NaC\equiv C-Na + 2CO_2 \rightarrow NaOOC-C\equiv C-COONa$$

Ацетилендикарбон кислотанинг динитрили (углерод субнитрид) NC—C≡C—CN бор. Бу бирикма 20° да суюқланади, 76° да қайнайди. У қўланса ҳидли, кўздан ёш оқизади. Динитрил 125° да ўз-ўзидан алангаланади. Ацетилен боғли дикарбон кислоталарнинг химиявий хоссалари карбоксил группа ва ацетилен қаторидаги углеводородлар хоссаларининг йиғиндисидан ташкил топади.

17-БОБ.

ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛ БИРИКМАЛАР.

Галогенли карбон кислоталар

Галогенли карбон кислоталар қисқача галоген кислоталар дейилади. **Галоген кислоталар карбон кислота радикалидаги битта ёки бир нечта водород атомларининг галогенга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалардир.**

Галоген кислоталар билан карбон кислоталар бобида қисқача танишиб ўтилган эди. Бу бобда уларни мукаммалроқ ўрганиб чиқамиз.

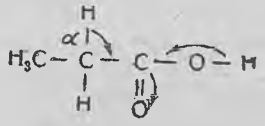
Галогенкислоталар уч хил, яъни: галогеннинг турига (F, Cl, Br, I), галоген атомининг карбоксил группага нисбатан жойлашишига (α, β, γ, ва ҳоказо) ва галоген атомларнинг сонига (моно-, ди-, три- ва ҳоказо) қараб классификацияланади.

Галогенкислоталардан хлоркислоталар муҳим аҳамиятга эгадир. Галогенкислоталар табиатда жуда оз, деярли учрамайди. Шунинг учун ҳам улар, асосан, синтез йўли билан олинади.

Олиниш усуллари. Галогенкислоталарнинг олиниш усуллари, асосан, икки группага бўлинади.

1. Карбоксил группали бирикмаларга, яъни карбон кислоталарга галоген киритиш усули.

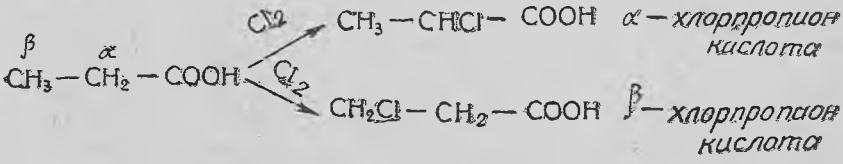
Маълумки, карбон кислоталарда электрон булутлар зичлиги карбоксил группадаги кислород атомига томон силжиган бўлади:



Бунинг натижасида O — H боғ билан бир қаторда карбоксил группага α-ҳолатда жойлашган C—H боғ ҳам заифлашади. Шундай қилиб, α-ҳолатдаги водород галогенга осон алмашинадиган бўлиб қолади. Шунинг учун ҳам карбон кислоталарга галогенлар, аниқроғи хлор ёки бром (иод эса водород иодид иштирокида) тўғридан-тўғри таъсир эттирилганда, асосан, α-галогенкислоталар ҳосил бўлади. Масалан:

$$CH_3-COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-COOH \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2-COOH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3-COOH$$

сирка кислота — монохлорсирка кислота — дихлорсирка кислота — трихлорсирка кислота



Галогенлар карбон кислоталарга қараганда уларнинг ангидрид ва галогенангидридларига осон бирикади. Бу усул билан Зелинский—Гелль—Фольгард галоген кислота ҳосил қилишган:

$$CH_3-CH_2-COOH + Br_2 + P \rightarrow CH_3-CH_2-COBr \xrightarrow[-HBr]{Br_2}$$

(Br_2, P — PBr_3)

пропион кислота — пропион кислота бромангидриди

$$\rightarrow CH_3-CHBr-COBr \xrightarrow{HOH} CH_3-CHBr-COOH + HBr$$

α-бромпропион кислота бромангидрид — α-бромпропион кислота

Бу реакция ёрдамида фақатгина α-галогенкислота олинади. Дастлабки кислотада карбонил группага нисбатан α-ҳолатда жойлашган водород бўлмаса (масалан, триметилсирка кислота $(CH_3)_3C—COOH$), у ҳолда галогенкислота мутлақо ҳосил бўлмайди.

β-Галогенкислоталар фақатгина иккита карбонил группали бирикмалардан (масалан β-дикетонлар ва β-кетокарбон кислоталардан) ҳосил бўлиши мумкин, чунки уларда карбонил группаларга нисбатан β-ҳолатда жойлашган водородлар ҳам қўзғалувчандир (321-бет, кето-енол таутомерияга қаралсин).

Галогенкислоталар молекуласида карбоксил группадан ташқари бошқа функционал группа ҳам бўладиган кислоталардан, масалан оксокислоталардан ҳам олиниши мумкин. Бу усул билан исталган (β, α, γ, δ ва бошқа) галогенкислоталар олиш мумкин. Масалан:

$$CH_3—CH(OH)—COOH \xrightarrow[SOCl_2]{Px_3 \text{ ёки}} CH_3—\underset{\underset{x}{|}}{CH}—COOH$$

α-оксипропион кислота (сут кислота) — галогенпропион кислота

$$HOCH_2—CH_2—COOH \xrightarrow{Px_3} x—CH_2—CH_2—COOH$$

β-пропион кислота — β-галоген пропион кислота

Ниҳоят, галоген кислоталар тўйинмаган кислоталарга галогенид кислота таъсир этдириб олинади. Бу усул билан дигалоген кислоталар ҳосил қилинади:

$$\underset{\text{кротон кислота}}{CH_3—CH=CH—COOH} + Hx \rightarrow CH_3—\underset{\underset{x}{|}}{CH}—CH_2COOH$$

β-галоген мой кислота

$$CH_3—\underset{\underset{x}{|}}{CH}—CH_2—COOH \xrightarrow{x_2} CH_3—\underset{\underset{x}{|}}{CH}—\underset{\underset{x}{|}}{CH}—COOH + Hx$$

α, β-дигалоген мой кислота

2. Галогенли органик бирикмаларга карбоксил киритиш усули. Бу усулнинг турли хил вариантлари бор. Масалан:

$$ClCH_2—CH_2OH \xrightarrow[(H_2O_2)]{\text{оксидлаш}} Cl—CH_2—COOH$$

этиленхлоргидрин — монохлорсирка кислота

$$Cl_3C—CHO \xrightarrow[(HNO_3)]{\text{оксидлаш}} Cl_3C—COOH$$

хлораль — трихлорсирка кислота

Галогенкислоталар шу усул билан олинганда, асосан, поли галогенли карбон кислота ҳосилалари пайдо бўлади.

Физикавий хоссалари. Галогенкислоталарнинг кўпчилиги қаттиқ кристалл, физиологик актив моддалардир. Улар терига тегса куйдиради, кўзнинг шиллиқ пардасини яллиғлантиради.

Химиявий хоссалари. Галогенкислоталар таркибида иккита функционал группа (галоген ва карбоксил) бўлганлигидан, уларнинг хи-

миявий хоссалари ҳам карбоксил группанинг, ҳам галоген атомларининг хоссаларига боғлиқ. Галогенкислоталар карбон кислоталарга хос ҳамма реакцияларга киришади, яъни улар туз, мураккаб эфир, галоген ангидрид, ангидрид, амид ва бошқаларни ҳосил қилади.

Галогенкислоталарнинг таркибидаги галогенлар, айниқса α-галогенлар уларнинг кислоталилик хоссасини, бошқача қилиб айтганимизда диссоциланиш даражасини оширади. Буни қуйидаги кислоталарнинг диссоциланиш константаси (К) ўзгаришидан яққол кўриш мумкин:

		$K \cdot 10^{-4}$
Сирка кислота	CH_3COOH	0,176
Монохлорсирка кислота	$ClCH_2COOH$	14
Дихлорсирка кислота	$Cl_2CHCOOH$	332
Трихлорсирка кислота	$Cl_3C—COOH$	2000

Галогенкислоталар кучи галогенларнинг турига ҳам боғлиқ. Фторли карбон кислоталар энг кучли бўлиб, иодли кислоталар эса энг кучсизидир:

		$K \cdot 10^{-4}$
Монофторсирка кислота	FCH_2COOH	21,0
Монохлорсирка кислота	$ClCH_2COOH$	14,0
Монобромсирка кислота	$BrCH_2COOH$	13,8
Моноиодсирка кислота	ICH_2COOH	7,5

Галогенкислотадаги галогеннинг карбоксил группадан узоқлашиши кислота кучини камайтиради:

	$K \cdot 10^{-4}$		$K \cdot 10^{-4}$
$CH_3—CH_2—\overset{\alpha}{C}H(Cl)—COOH$	14,0	$\overset{\alpha}{C}H_2(Cl)—COOH$	14,0
$CH_3—\overset{\beta}{C}H(Cl)—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$	0,89	$\overset{\beta}{C}H_2(Cl)—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$	0,85
$CH_2(Cl)—CH_2—CH_2—COOH$	0,26	$\overset{\gamma}{C}H_2(Cl)—\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$	0,26
$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	0,155	$\overset{\delta}{C}H_2(Cl)—\overset{\gamma}{C}H_2—\overset{\beta}{C}H_2—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$	0,2

Галогенкислоталар кучлилиги жиҳатидан минерал кислоталарга яқин келиб қолади.

Энди карбон кислоталар билан галогенкарбон кислоталарнинг иссиққа чидамлилигини таққослаб кўрамиз. Масалан, сирка кислота юқори температурада қиздирилгандагина парчаланади ва метан ҳосил қилади:

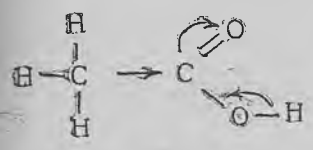
$$CH_3COOH \xrightarrow{500—600^\circ} CH_4 + CO_2$$

Галогенкислота (трихлорсирка кислота) эса пастроқ температурада ҳам осон парчаланади:

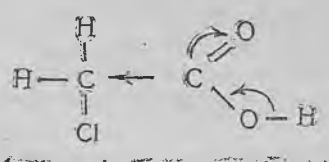
$$Cl_3C—COOH \xrightarrow{60^\circ} CHCl_3 + CO_2$$

Трихлорсирка кислотанинг 60° да бирламчи аминлар иштирокида парчаланишини дастлаб В. М. Радионов топди. Трихлорсирка кислотанинг осон парчаланиши унинг минерал кислоталар каби диссоциланишидан далолат беради.

Галогенкислоталарнинг, айниқса α-галогенкислоталарнинг карбон кислоталарга қараганда кучли бўлишига сабаб, улардаги электрон булут зичлигининг электрофиль (электроноакцептор) атом ва группалар томон силжиганлигидир. Масалан, хлорсирка кислоталарда электронлар хлор атоми томон силжийди, натижада карбоксил группадаги водород билан кислород орасидаги боғ заифлашади. Бу эса галогенкислотанинг осон диссоциланишига олиб келади, яъни:



Сирка кислота



Монохлорсирка кислота

Галогенкислотадаги иккиламчи функционал группа — галоген атомлари ҳам ўз навбатида баъзи реакцияларга кириша олади, яъни улар тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидаги каби актив атомлардир. Аммо, галогенкислоталардаги карбоксил группа галоген атомларининг ҳаракатига (активлигига) таъсир кўрсатади.

α-Галогенкислоталардаги галоген кўпчилик группаларга осон алмашинади, чунки бу кислоталарда иккита электрофиль атом (галоген ва кислород) бўлиб, улар бир-бирини итаради:

$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-COOH + H_2O \rightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH + HCl$$

галогенкислота — оксикислота

$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-COOH + NH_3 \rightarrow R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + HCl$$

$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-COOH + KCN \rightarrow R-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-COOH + KCl$$

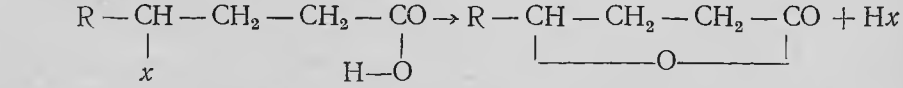
$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-COOH + Me \rightarrow R-\underset{\underset{Mex}{|}}{CH}-COOH$$

$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-COOH + AgNO_2 \rightarrow R-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-COOH + AgCl$$

β-Галогенкислоталардаги галоген бошқа атом ва группага деярли алмашинмайди. Уларга дегидрогалогенловчи реагентлар (масалан, ўювчи ишқорлар, аминлар) таъсир эттирилганда α, β-тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:

$$R-\underset{\underset{x}{|}}{CH}-CH_2-COOH \rightarrow R-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH + Hx$$

γ- Галогенкислоталар осон дегидрогалогенланади, аммо тўйинмаган карбон кислота эмас, балки циклик мураккаб эфирлар — лактонлар ҳосил бўлади:



Айрим вакиллари. Ҳозирги вақтда турли хил галогенкислоталар маълум бўлиб, улардан муҳимлари α-хлорсиркакислоталар ва баъзи иодкислоталардир.

Монохлорсирка кислота $ClCH_2$—COOH ҳавода секин-аста суюқланувчи кристалл, унинг суюқланиш температураси 61,5°, қайнаш температураси 189°.

Монохлорсирка кислота саноат учун муҳим бирикма бўлиб, химия саноатининг турли соҳаларида, жумладан карбоксиметилцеллюлоза олишда, хилма-хил гербицидлар синтез қилишда, турли бўёқлар ва дори-дармонлар тайёрлашда ишлатилади.

Монохлорсирка кислота қуйидаги усуллар билан олинади.

1) Концентрланган сирка кислотага (музсирка кислотага) фосфор хлоридлар катализаторлигида хлор таъсир эттириш:

$$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow ClCH_2 - COOH + HCl$$

2) Кетенга хлор бириктириб, ҳосил бўлган хлорсирка кислота хлорангидридини гидролизга учратиш:

$$CH_2 = C = O + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - COCl \xrightarrow{HOH} CH_2Cl - COOH + HCl$$

3) Трихлорэтиленни сульфат кислота иштирокида гидролиз қилиш:

$$CHCl = CCl_2 + 2H_2O \rightarrow CH_2Cl - COOH + 2HCl$$

Монохлорсирка кислота саноатда, асосан, учинчи усул билан олинади.

Дихлорсирка кислота $CHCl_2$—COOH 194 да° қайнайдиган рангсиз суюқлик.

Трихлорсирка кислота CCl_3—COOH 52° да суюқланадиган, 197° да қайнайдиган гигроскопик кристалл модда. Бу кислота саноатда трихлорсирка альдегид (хлораль) ни нитрат кислота таъсирида оксидлаш йўли билан олинади.

$$\underset{\text{хлораль}}{CCl_3 - CHO} \xrightarrow{O_2} CCl_3 - COOH$$

Трихлорсирка кислота ҳам бошқа хлорсирка кислоталар каби гербицидлар олишда, дори-дармонлар тайёрлашда ва ҳоказоларда ишлатилади.

β- Хлорпропион кислота $CH_2Cl - CH_2 - COOH$ 41° да суюқланувчи кристаллар, 204° температурада ҳайдалади ва қисман водород хлорид ажралиб чиқади, ўзи эса акрил кислотага айланади:

$$CH_2Cl - CH_2 - COOH \xrightarrow{204°} CH_2 = CH - COOH + HCl$$

β- хлорпропион кислота олиш учун акролеинга водород хлорид бириктирилади, сўнгра ҳосил бўлган бирикма нитрат кислота таъсирида оксидланади:

$$CH_2 = CH - CHO + HCl \rightarrow ClCH_2 - CH_2 - CHO \rightarrow ClCH_2 - CH_2 - COOH$$

Этилен теломерлаш (278-бет) реакциясига учратилганда ҳосил бўлган маҳсулотга сув таъсир эттирилганда хлорпропион кислота олинади:

$$Cl—CH_2—CH_2—CCl_3 + 2H_2O \rightarrow Cl—CH_2—CH_2—COOH + 2HCl$$

Аммо бу усул ёрдамида фақатгина битта галоидкислота ҳосил бўлмасдан, балки бошқалар ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

β- иодпропион кислота $CH_2I—CH_2—COOH$ 82° да суюқланувчи кристаллдир. Уни акрил кислотага водород иодид таъсир эттириб олиш мумкин:

$$CH_2=CH—COOH + HI \rightarrow I—CH_2—CH_2—COOH$$

β- иодпропион кислота, асосан глицерин кислотага фосфор ва иодни биргаликда таъсир эттириб олинади:

$$\underset{\text{глицерин кислота}}{HOCH_2—CHOH—COOH} \xrightarrow{PI_3} ICH_2—CH_2—COOH$$

Медицинада бу кислотанинг эфирлари дори-дармон тайёрлашда ишлатилади.

Оксикислоталар

Таркибига гидроксил (ОН) ва карбоксил (СООН) группалар кирадиган органик бирикмалар оксикислоталар дейилади.

Демак, оксикислоталар икки хил, яъни гидроксил ва карбоксил группага эга бўлган аралаш функцияли бирикмалардир.

Оксикислоталар молекуласи таркибидаги карбоксил группа сонига қараб бир асосли, икки асосли, уч асосли ва ҳоказо кислоталарга; гидроксил группаларининг умумий сонига кўра (бунда карбоксил группадаги гидроксил ҳам ҳисобланади) икки атомли, уч атомли ва ҳоказо кислоталарга бўлинади. Масалан, сут кислота $CH_3—CHOH—COOH$ бир асосли икки атомли кислота, олма кислота $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ икки асосли уч атомли кислота, вино кислота эса $HOOC—CHOH—CHOH—COOH$ икки асосли тўрт атомли кислотадир.

Бир асосли икки атомли оксикислоталар

Номенклатураси ва изомерлари. Оксикислоталарнинг кўпчилиги травиал ном билан аталади. Масалан, $CH_3—CHOH—COOH$ биринчи марта сутда топилганлиги учун сут кислота дейилган, $HOOC—CHOH—CH_2—COOH$ олмада топилганлиги учун олма кислота, $HOOC—CH_2—C(OH)(COOH)—CH_2—COOH$ лимонда топилганлиги учун лимон кислота деб аталган.

Оксикислоталар рационал номеклатурага мувофиқ ҳам аталади. Бунда бир асосли карбон кислота радикалидаги битта водород атоми гидроксил билан ўрин алмашган деб қаралади ва кислота номига о к с и сўзи қўшилади, гидроксил группа ўрни эса грек ҳарфи билан белгиланади. Масалан:

$CH_3—\overset{\alpha}{C}H(OH)_2—COOH$ α-оксипропион кислота

$\overset{\beta}{C}H_2OH—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$ β-оксипропион кислота

Оксикислоталарни Женева номенклатурасига мувофиқ аташда узун занжирдаги углерод атомлари сонини ифодаловчи углеводород номига

спиртли группа ҳолатини кўрсатувчи **«ол»** қўшимча қўшилади ва у тегишли рақам билан белгиланади, сўнгра кислота сўзи қўшиб айтилади. Масалан сут кислота $CH_3—CH(OH)—COOH$ пропанол-2 кислота дейилади.

Оксикислоталарнинг изомерияси қуйидагиларга боғлиқ:

1. Молекуладаги гидроксил группанинг карбоксил группадан яқин ёки узоқ, α, β, ν ҳолатда жойлашганлигига;

2. Кислота занжирини ташкил қилувчи углерод атомларининг тармоқланган ёки тармоқланмаганлигига боғлиқ. Масалан, молекуласида тўртта углерод атоми бўладиган оксикислотанинг беш хил изомери бор. Улардан учтаси гидроксил группанинг жойлашишига боғлиқ бўлиб, иккитаси занжирнинг тармоқланганлигини кўрсатади:

$CH_3—CH_2—CH(OH)—COOH$ α-оксимой кислота, бутанол-2-кислота.

$CH_3—CH(OH)—CH_2—COOH$ β-оксимой кислота, бутанол 3-кислота.

$CH_2(OH)—CH_2—CH_2—COOH$ γ-оксимой кислота, бутанол-4-кислота.

$CH_3—C(OH)(CH_3)—COOH$ 2-метилпропанол-2-кислота

$CH_2(OH)—CH(CH_3)—COOH$ 2-метилпропанол-3-кислота

3. Оксикислоталарда (молекуласида асимметрик углерод атомлар мавжуд бўлган ҳолда) фазовий изомерларнинг турларидан кўзгу изомер ҳам учрайди. Бу ҳақда сут кислота устида тўхталганимизда батафсил айтиб ўтилади.

Олиниш усуллари. Оксикислоталарнинг кўпчилиги табиатда масалан, ўсимликларда кўп учрайди. Шунинг учун ҳам баъзан саноатда улар (масалан, сут кислота) биосинтез усулида, яъни тирик организмлар иштирокида олинади.

Оксикислоталар турли хил синтетик йўллар билан ҳам олинади. Оксикислоталар спиртларга карбоксил группа ёки кислоталарга гидроксил группа киритилганда ҳосил бўлади.

Синтетик оксикислоталар олишнинг қуйидаги усуллари бор:

1. Молекуласида камида битта бирламчи спиртли группа бор гликоллардан ёки уларнинг ҳосилаларидан олиш усули:

$$HOCH_2—CH_2OH \xrightarrow{+2O} CH_2OH—COOH + H_2O$$

этиленгликол — гликол кислота

$$CH_2OH—CH_2Cl \xrightarrow[-KCl]{+KCN} CH_2OH—CH_2CN \xrightarrow{\text{гидролиз}} CH_2OH—CH_2—COOH$$

этиленхлоргидрин — цианғидрин — гидракрил кислота (β-оксипропион кислота)

Гликоллардан оксикислоталар олиш учун оксидлаш процессини оҳиста-лик билан олиб бориш зарур, акс ҳолда оксикислота ўрнига дикарбон кислота ҳосил бўлади; реакцияда доимо оралиқ маҳсулот (гликол альдегид) ҳосил бўлади.

2. Молекуласида карбоксил бор бирикмаларга гидроксил группа киритиш усули. Бунда:

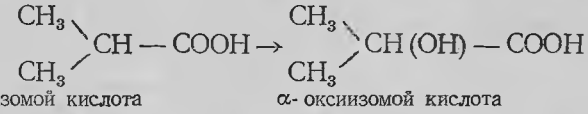
а) галогенкислотадаги галоген гидроксил билан алмаштирилади:

$$CH_2Cl-COOH+H_2O\rightarrow CH_2OH-COOH+HCl$$

б) альдегид ва кетон кислоталар қайтарилади:

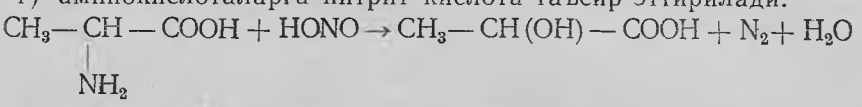
$$CH_3-CO-CH_2-COOH+2H\rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH$$

в) карбоксил группага α-ҳолатда бириккан учламчи углерод атоми бор кислоталар калий перманганат билан оксидланади:



изомой кислота α- оксиизомой кислота

г) аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилади:



Бу усул билан кўпинча α-оксикислоталар синтез қилинади.

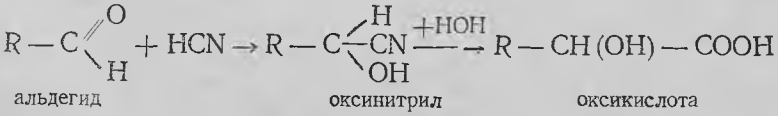
β-Оксикислоталар акрил кислоталарга сув бириктириб олинади.

д) тўйинмаган кислоталарга сув бириктирилади:

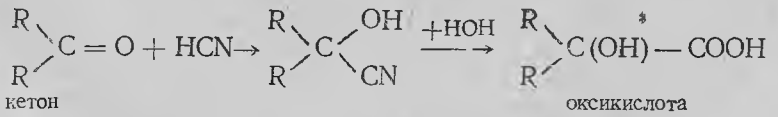
$$CH_2=CH-COOH+HOH\rightarrow CH_2OH-CH_2-COOH$$

Оксикислоталар спирт, кислота ва уларнинг ҳосилаларидангина эмас, балки бошқа бирикмалардан ҳам олинади. Қуйида уларнинг баъзилари билан танишиб ўтамиз:

3) Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган оксинитрилларни гидролизлаш:



альдегид оксинитрил оксикислота

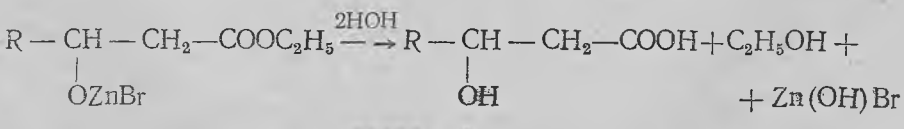


кетон оксикислота

Саноатда оксикислоталар ана шу усулда олинади.

4. Металл-органик бирикмалардан фойдаланиб оксикислоталар олиш. Оксикислоталар, жумладан β-оксикислоталар олиш учун С. Н. Реформатский кашф этган реакциядан фойдаланилади. Бунда оксобирикмаларга (альдегид ёки кетонларга) рух метали катализаторлигида галоидкислота эфирлари бириктирилади ва ҳосил бўлган рух-органик бирикма гидролизланади:

$$R-CHO+Zn+Br-CH_2-COOC_2H_5\rightarrow$$



Реформатский реакциясида ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулот (рух-органик бирикма) Гриньяр реактивини эслатади, аммо бу реакция магний иштирокида содир бўлмайди.

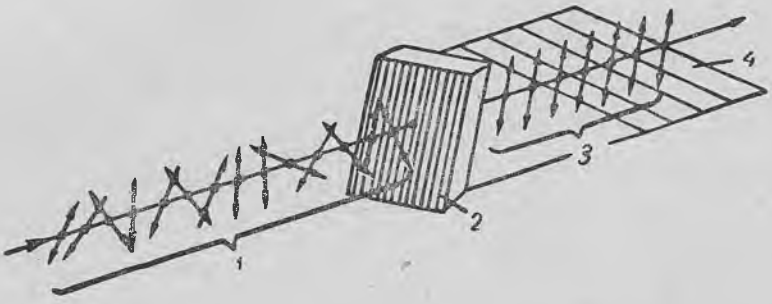
Физикавий хоссалари. Оксикислоталарнинг бошланғич вакиллари

суюқлик ёки қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Оксикислоталар карбон кислоталарга қараганда кучли кислоталик хоссага эга. Оксикислоталарнинг баъзи вакиллари оптик актив бўлади.

Оптик активлик

Физика курсидан маълумки, нур электромагнит тўлқинлардан иборат бўлиб, унинг заррачалари нур тарқалаётган йўналишга перпендикуляр равишда ҳаракат қилади.

Оддий ёруғлик нуридаги тебранишлар ҳамма вақт ёруғлик (нур) тарқалиш йўналишига перпендикуляр бўлгани ҳолда фазода турли



6- расм. Оддий қутбланган ёруғлик нуридаги оғиш схемаси:

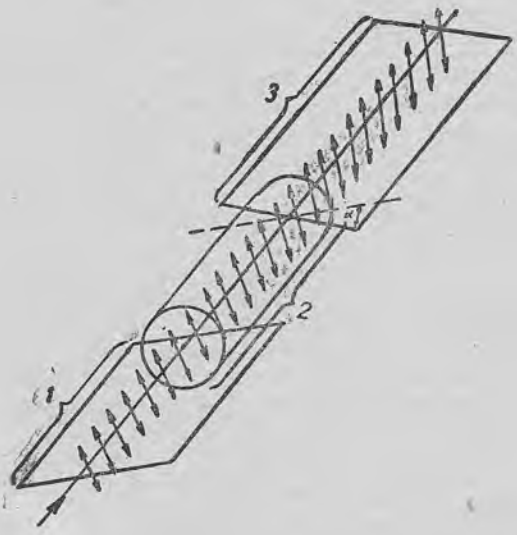
1 — оддий ёруғлик нури; *2* — николь призмаси; *3* — қутбланган ёруғлик нури; *4* — қутбланиш текислиги.

текисликларда ҳаракат қилади (6- расм).

Оддий нур исланд шпати кристалларидан ясалган махсус Николь призмасидан ўтказилса, нур призмадан ўтгач қутбланиб қолади, яъни у муайян бир текисликда тебранади.

Қутбланган нурнинг тебранма ҳаракат текислигига перпендикуляр бўлган текислик қутбланиш текислиги дейилади.

Баъзи органик моддалардан ёки уларнинг эритмаларидан қутбланган нур ўтказилса, у ҳолда бундай моддалардан ўтган нур текислиги дастлабки қутбланиш текислигидан муайян бурчакка (α-бурчакка) бурилган бўлади (7- расм).



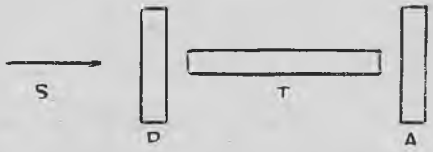
7-расм. Қутбланган нур текислигининг оптик актив модда таъсирида бурилиши:

1—қутбланиш текислиги; *2*—оптик актив модда қатлами; *3* — α—бурчакка бурилган қутбланган нур текислиги.

Баъзи моддаларнинг қутбланиш текислигини маълум бурчакка буриш хусусияти оптик активлик дейилади.

Айрим моддалар қутбланиш текислигини ўнгга, бошқалари эса — чапга буриши аниқланган. Баъзи ҳолларда қутбланиш текислигини ўнгга ва чапга бурадиган моддалар изомер ҳисобланади ва улар антиподлар дейилади. Айрим ҳолларда бундай изомерлар шакл жиҳатидан ўхшаш бўлса-да, уларнинг кўзгудаги тасвири бир-биридан фарқ қилади (оптик изомерияга қаранг).

Моддаларнинг оптик активлиги поляриметр* деб аталувчи асбобда аниқланади. Поляриметр асосан иккита Николь призмаларидан ташкил топган бўлиб, уларнинг ўртасига текшириладиган модда солинган най жойлаштирилган.



Биринчи призма Р—поляризатор, иккинчи призма А—анализатор, S—ёруғлик манъбаи, Т—текшириладиган модда солинган най. Николнинг иккинчи призмаси А бурилиши мумкин, шунинг учун ҳам бу призмага қараб оптик актив моддаларнинг қутбланиш текислигини қанчага бурганлиги аниқланади.

Қутбланиш текислигининг бурилиши (α) текширилаётган модданинг (эритма) қалинлигига, концентрациясига, температурага, унга тушаётган ёруғлик нурининг тўлқин узунлигига боғлиқ. Тажрибадан маълум бўлишича, поляриметрда ёруғлик манба сифатида (монохроматик) натрийли нурдан фойдаланиш қулайдир.

Кузатилаётган модда қутбланиш текислигининг бурилиши (α) қуйидаги формула билан аниқланади: $\alpha=[\alpha]\cdot c\cdot l$.

Демак, кузатилаётган бурилиш (α) шу модданинг солиштирма буришига [α], эритманинг концентрациясига (С), эритма қатламининг қалинлигига, найнинг узунлигига (l) тўғри пропорционалдир. Одатда, концентрация (С) *г/мл*, най узунлиги (l) дециметр бирлигида ўлчанади.

Модданинг концентрацияси 1 *г/мл* ва қалинлиги 1 *дм* га тенг бўлган эритмасининг буриш бурчаги солиштирма буриш бурчаги дейилади.

Химиявий хоссалари. Оксикислоталарнинг молекуласида ҳам гидроксил ҳам карбоксил группалар бўлганлигидан улар: а) спиртларга, б) кислоталарга ва в) оксикислоталарнинг ўзига хос барча реакцияларга киришади.

Оксикислоталардаги гидроксил ва карбоксил группалар турли хил реакцияларга бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда кириши мумкин.

а) оксикислоталардаги, масалан сут кислотадаги гидроксил группа спиртларга хос реакцияларга киришиб алкоголятлар, оддий эфирлар каби бирикмалар ҳосил қилади; ундан ташқари, бу гидроксил группани галогенларга алмаштириш мумкин:

$$CH_3-CHOH-COOH \longrightarrow \begin{cases} CH_3-CHONa-COOH \\ CH_3-CHOR-COOH \\ CH_3-CHCl-COOH \end{cases}$$

* Поляриметр тўғрисидаги батафсил тушунча физика курсида ўрганилади.

Оксикислоталардаги спирт гидроксил группаси ёки карбоксилнинг гидроксил группаси реакцияга киришиши учун маълум шароит талаб қилинади ва реакция натижаси таъсир қилувчи реагентларга боғлиқ бўлади. Масалан, оксикислоталарга галогеноводород таъсир эттирилганда фақатгина спиртли гидроксил галогенга алмашинади; фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилганда эса ҳар иккала (спиртли ва кислотали) гидроксил группа ҳам галогенга ўрин алмашинади.

б) Карбоксил группа кислоталарга хос реакцияларга киришиб тузлар, мураккаб эфирлар, амидлар ва бошқалар ҳосил қилади:

$$CH_3-CHOH-COOH \begin{cases} \rightarrow CH_3-CHOH-COONa \\ \rightarrow CH_3-CHOH-COOC_2H_5 \\ \rightarrow CH_3-CHOH-CONH_2 \end{cases}$$

в) Оксикислоталарга хос реакциялар. Оксикислоталар турли хил реакцияларга киришганида улардаги спирт гидроксил группаси билан карбоксил группа ўзаро таъсир қилади. Уларнинг ўзаро таъсири, айниқса α-ҳолатда жойлашган оксикислоталарда кучли сезилади. Шунинг учун ҳам оксикислоталар қуйидаги реакцияларга киришади.

1. α-оксикислоталар осон қайтарилиб карбон кислоталарни ҳосил қилади. Масалан, сут кислотага водород иодид таъсир эттирилганда пропион кислота олинади:

$$CH_3-CHOH-COOH + 2HI \rightarrow CH_3-CH_2-COOH + I_2 + H_2O$$

2. α-оксикислоталар суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида қиздирилганда парчаланиб чумоли кислота ва оксо бирикмалар (альдегид ёки кетон) ҳосил қилади:

$$\begin{matrix} R \\ \\ R \end{matrix}\!\!\rangle COH-COOH \rightarrow R-CO-R + HCOOH$$

$$R-CHOH-COOH \rightarrow R-CHO + HCOOH$$

3. Оксикислоталарда икки хил функционал группа бўлганлигидан бу группалар ўзаро таъсир этиб сув ажратиб чиқариши мумкин. Аммо α, β, γ оксикислоталар сув ажратиб чиқариши жиҳатидан бир-биридан фарқланади ва турли хил маҳсулотлар ҳосил қилади.

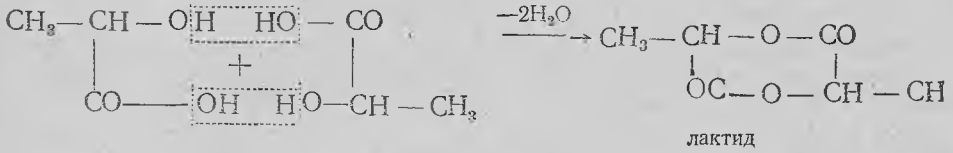
а) *n* та молекула α-оксикислота қиздирилганда поликонденсатланиш реакцияси кетиб натижада юқори молекуляр бирикма (полимер) ҳосил бўлади:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH + HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH + HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH +$$

$$+ HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CO-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-$$

$$-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH + 4H_2O$$

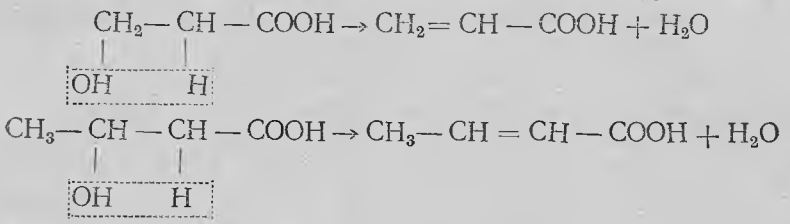
б) α-оксикислоталардан сув ажралиб чиқиши натижасида циклик бирикма ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Масалан, икки молекула α-оксикислота қиздирилганда икки молекула сув ажралиши натижасида лактид деб аталувчи олти аъзоли гетероциклик бирикма ҳосил бўлади:



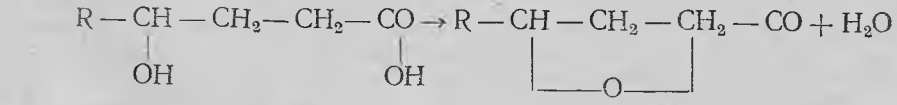
лактид

Лактидлар α-оксикислоталарнинг икки молекуласидаги гидроксил ва карбоксил группаларнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлган мураккаб эфирлардир. Улар гидролизланганда дастлабки α-оксикислоталар пайдо бўлади.

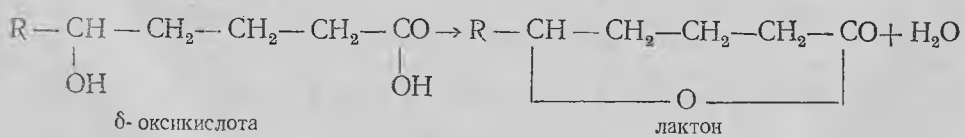
в) β-оксикислоталар ҳам қиздирилганда сув ажратиб чиқаради, аммо бунда α-оксикислоталардаги каби лактидлар эмас, балки тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади. Бу эса карбоксил группага ёндошган углероддаги водороднинг қўзғалувчан эканлигини кўрсатади:



г) γ ва δ-оксикислоталар қиздирилганда уларнинг битта молекуласидаги спиртли гидроксил ва карбоксил группалардан бир молекула сув ажралади. Натижада γ-оксикислоталардан беш аъзоли ҳалқа, δ-оксикислоталардан эса олти аъзоли циклик бирикмалар, яъни лактонлар ҳосил бўлади:



γ- оксикислота лактон

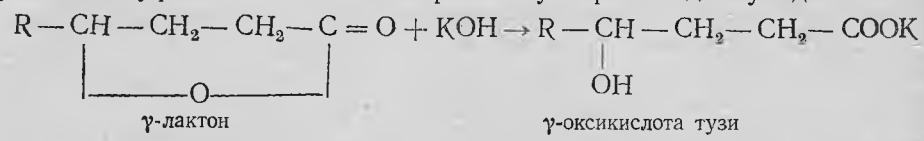


δ- оксикислота лактон

γ ва δ-оксикислоталарнинг лактонлар ҳосил қилишини А. М. Зайцев кашф этган ва ўрганган. Лактонлар, одатда, жуда осон ҳосил бўлади, чунки γ ва δ-оксикислоталарнинг карбоксил ва гидроксил группалари, Байернинг кучланиш назариясига мувофиқ яқинлашган бўлади. Сувнинг ажралиши натижасида кучланиши суст бўлган беш ва олти аъзоли ҳалқалар ҳосил бўлади.

Лактонлар бир молекула оксикислотадаги карбоксил ва гидроксил группалардан ташкил топган ички мураккаб эфирлардир. Лактонлар кислотали шароитда барқарор, ишқорий муҳитда эса беқарор бўлади.

Улар ишқорлар иштирокида осон гидролизланади, натижада ҳалқанинг узилиши туфайли оксикислоталарнинг тузлари пайдо бўлади:



γ-лактон γ-оксикислота тузи

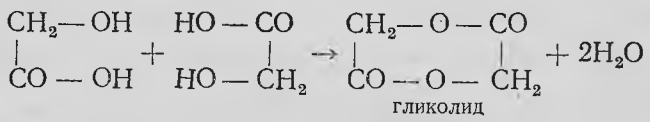
Айрим вакиллари. Бир асосли икки атомли оксикислоталар кўп бўлганлигидан уларнинг муҳим вакиллари устидагина тўхталиб ўтамиз.

Гликол ёки оксисирка кислота $HOCH_2—COOH$ оксикислоталарнинг энг оддий вакилидир. Бу кислота биринчи марта этиленгликолни оксидлаб олинган. Шу сабабли гликол кислота деб аталади. Гликол кислота табиатда яхши пишмаган меваларда (масалан, узумда) учрайди.

Гликол кислота, асосан, хлорсирка кислота ёки унинг тузини катализатор (мрамор) иштирокида гидролиз қилиб олинади;

$$ClCH_2—COOH + H_2O \rightarrow HOCH_2—COOH + HCl$$

Соф оксисирка кислота кристалл модда бўлиб, 79—80° да суюқланади. Сувда осон эрийди. У вакуумда ҳайдалганда сув ажратиб чиқаради ва гликолидга айланади:



гликолид

Оксипропион кислота. Бу кислота икки хил изомер шаклда бўлиб бири α-оксипропион кислота, иккинчиси β-оксипропион кислотадир.

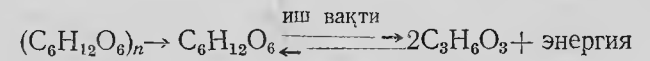


α- оксипропион кислота β- оксипропион кислота

Бу кислоталардан α-оксипропион кислота муҳим техник аҳамиятга эга.

α-оксипропион кислота биринчи марта ачиган сут таркибида топилганлигидан у сут кислота ёки ачиган сут кислота деб аталади. Сут кислота ачиган карамда, тузланган бодрингда ва ҳоказоларда ҳам учрайди. Кейинчалик сут кислотага ўхшаш модда мускул тўқимасида ҳам борлиги аниқланди ва у гўшт-сут кислота деб аталади. Сут кислота ва гўшт-сут кислоталарнинг таркиби ($C_3H_6O_3$) ҳамда тузилиши ($CH_3—CHOH—COOH$) бир хил эканлиги аниқланди.

Мускуллардаги сут кислота улардаги полисахарид — гликоген (ҳайвон крахмал) нинг парчаланиш маҳсулоти эканлиги маълум бўлди.



гликоген глюкоза дам олиш сут кислота

Ҳаракат вақтида мускулларда сут кислота миқдори ортади, дам олиш вақтида эса сут кислота қисман яна гликогенга айланади ва қисман оксидланиб CO_2 ва H_2O ҳосил қилади.

Ниҳоят, шакар моддаларга махсус микроблар таъсир эттириб α-оксипропион кислотанинг у ч и н ч и хили олинган. Бу кислота ҳам тузилиши ва таркиби жиҳатидан сут кислота ва гўшт-сут кислотадан фарқ қилмайди. Демак, уч хил усул билан олинган сут кислота тарки-

би ва тузилиши жиҳатдан бир-бирига ўхшаш бўлиб чиқди. Улар химиявий хоссалари жиҳатидан ҳам фарқланмайди. Уларнинг учаласи ҳам (α-оксикислоталарга хос) сульфат кислота эритмаси иштирокида сирка альдегид ва чумоли кислотага парчаланади:

$$CH_3— CHOH — COOH \rightarrow CH_3— CHO + HCOOH$$

Аммо, бу кислоталар физик хоссалари билан бир-биридан кескин фарқ қилади, яъни оптик активлиги турлича бўлади.

А ч и г а н с у т к и с л о т а оптик актив хоссага эга эмас, яъни оптик н о а к т и в.

Гўшт-сут кислота қутбланиш текислигини **«ўнг»**га буради; шакар моддаларнинг махсус микроблар таъсирида ачишидан ҳосил бўлган сут кислота эса қутбланиш текислигини **«чап»**га буради.

Сут кислоталарнинг учала тури оптик активлиги жиҳатдан бир-биридан фарқ қилишини кўзгу изомерияси, яъни оптик изомерия ёрдамида батафсил тушунтирилади.

Сут кислота турли хил усулда синтез қилинади. Бунда сут кислотанинг оптик ноактив тури (рацемати) ҳосил бўлади. Сут кислотанинг кўп миқдори шакар моддаларнинг, масалан глюкозанинг махсус бактериялар иштирокида ачишидан ҳосил қилинади:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{сут кислота}}{2CH_3— CHOH — COOH}$$

Сут кислотанинг шакар моддалардан ҳосил бўлиш жараёни бир неча босқичли бўлиб, бу биологик химия курсида ўрганилади. Сут кислотани сирка альдегидга цианид кислота таъсир эттириб ҳам ҳосил қилиш мумкин:

$$CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3— \overset{HOH}{CHOH} — CN \longrightarrow CH_3— CHOH — COOH$$

Сут кислота кучли гигроскопик модда, таркибида доимо сув бўлади. Унинг таркибидан сув чиқариб юборилганда 18° да суюқланадиган кристаллга айланади. Сут кислота саноатнинг турли соҳаларида кенг ишлатилади. Озиқ-овқат саноатида сут кислота баъзи маҳсулотларга нордон маза беришда, баъзан эса маҳсулотларни консервалашда ишлатилади. Қўнчиликда чамларга ишлов беришда ҳам сут кислотанинг роли катта. Сут кислота ва унинг тузларидан медицинада турли доридармон сифатида фойдаланилади. Тўқимачиликда ҳам сут кислота ишлатилади.

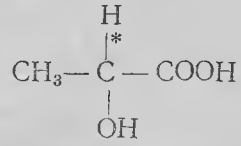
Кўзгу изомерия ёки оптик изомерия

Сут кислоталарнинг тузилиши, яъни ҳар хил усулда олинган уч хил кислота молекуласидаги атомларнинг бирикиш тартиби бир хил эканлиги уларнинг атомлари фазода турлича жойлашган деган фикрга олиб келди. Бу фикрни биринчи бўлиб А. М. Бутлеров илгари сурди ва бу билан «фазовий химия» (стереохимия) га асос солди.

Пастер оптик актив бирикмаларнинг «ўнг» ва «чап» изомерлари бўлиши асимметрия молекуласининг мавжудлигидандир деган фикрни илгари сурди ва буни Вант-Гофф ҳамда Лебель чуқур ўргандилар, натижада улар кўзгу, яъни оптик изомерия назариясини яратдилар. Улар оптик актив изомерлар шаклида мавжуд бўлган моддаларда турли

атомлар ёки атом группалари билан боғланган углерод атоми борлигини ва бу атомлар фазода (икки изомерида) турлича жойлашганлигини кўрсатдилар. **Тўртта турли хил атом ва атом группалари билан бириккан углерод атоми асимметрик атом деб аталади.**

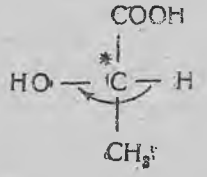
Сут кислота молекуласида карбоксил, метил, водород ва гидроксиллар билан бириккан битта асимметрик* углерод атоми бор.

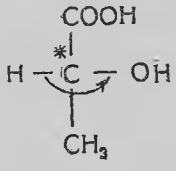


Фазода атом ва атом группаларининг асимметрик углерод атоми атрофида турлича жойлашганлиги сут кислота молекулаларининг тетраэдрик моделларида ва молекуляр моддаларда кўрсатилган. Изомерларнинг ҳар иккала модели бир-бирига жуда ўхшаш, аммо синчиклаб қаралганда улар бир-бирининг кўзгудаги тасвири эканлиги сезилади. Шунинг учун ҳам фазовий изомериянинг бу тури кўзгу изомерия ёки оптик изомерия дейилади. Ҳар иккала изомер оптик активликка эга бўлиб, улар ёруғлик нурининг қутбланиш текислигини маълум бурчакка—бири ўнгга, иккинчиси чапга буради.

Демак, сут кислотанинг икки тури, яъни гўшт-сут кислота ва шакар моддаларнинг махсус бактериялар таъсирида ачишидан ҳосил бўлган сут кислота бир-бирининг кўзгудаги аксидир.

Оптик изомерлар ҳам цис- ва транс- изомерлар каби проекцион ёки конфигурацион формула билан ифодаланади. Сут кислотанинг ўнгга ва чапга бурувчи икки изомери қуйидаги проекцион формула билан белгиланади:



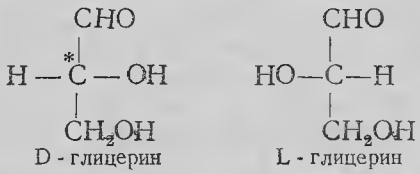


Бу формулалардан кўриниб турибдики, асимметрик углерод атомига бириккан ўрин олувчилар (масалан, водород ва гидроксил) турлича жойлашгандир. Бу эса сут кислота проекцион формулаларининг бир-биридан фарқ қилишини кўрсатади; ундан ташқари, водороддан бошлаб гидроксил группа томон карбоксил группа орқали стрелка ўтказилганда уларнинг бир-бирига қарама-қарши йўналишини кўрамиз.

Ҳозирги вақтда проекцион формулаларнинг қайси бири ўнгга бурувчи ва қайси бири чапга бурувчи изомер эканлигини аниқ айтиб берувчи назария йўқ, аммо баъзи таққослашлар натижасида уларни аниқлаб олиш имконияти бор.

Таққословчи модда сифатида глицерин альдегиднинг конфигурацион формуласи тавсия этилган. Глицерин альдегиддаги асимметрик углеродга бириккан водород ва гидроксилнинг I шаклда бирикиши D ҳарфи билан белгиланади ва ўнгга бурувчи изомер дейилади; II шаклдагиси эса L ҳарфи билан белгиланади ва чапга бурувчи изомер дейилади:

* Асимметрик атом формулада юлдузча билан ифодаланган.

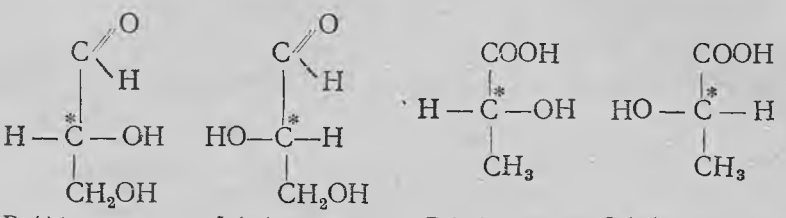


D - глицерин альдегид I

L - глицерин альдегид II

Бошқа моддалар глицерин альдегид билан таққосланганда D ёки L га ўхшаш қаторни ташкил этади. Бу қатор баъзан *стерик қатор* ҳам дейилади.

Шуни айтиш керакки, ҳамма вақт ҳам D-қатордаги моддалар ўнгга, L-қатордаги моддалар чапга буравермайди, чунки буриш фақат атомлар ва атом группаларининг умумий жойлашишига эмас, балки қайси группанинг асимметрик марказ билан боғланганлигига боғлиқ. Масалан, водород ва гидроксил группаларнинг асимметрик углерод атомига нисбатан қандай жойлашишига қараганда D-сут кислота D-глицерин альдегидга ўхшайди, аммо D-глицерин альдегид ўнгга (+),D-сут кислота эса чапга (—) буради. L-глицерин альдегид ва L-сут кислоталар ҳам H ва OH ларнинг бир хил жойлашганлигига қарамай, қутбланиш текислигини қарама-қарши томонга буради.



D (+) глицерин альдегид

L (—) глицерин альдегид

D (—) сут кислота

L (+) сут кислота (гўшт-сут кислота)

Демак, бирор оптик актив модданинг конфигурациясини белгилашда фақатгина D-ёки L-ҳарфидангина фойдаланилмасдан, балки унинг ўнгга ёки чапга буришини ифодаловчи (+) ёки (—) ишоралар ҳам ишлатилади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, кўзгу изомерлар ўзаро тенг, аммо бири ўнгга ва иккинчиси чапга бурганлигидан улар, кўпинча, оптик *антиподлар* дейилади.

Шундай қилиб, Вант-Гофф ва Лебелларнинг кўзгу изомерия назарияси ўнгга ва чапга бурувчи оптик актив моддаларни, масалан ўнгга ва чапга бурувчи сут кислотани изоҳлаб берди, аммо бу назария сут кислотанинг учинчи турини, яъни оптик ноактив сут кислотани изоҳлаб беришга ожизлик қилди. Пастер бошқа оксикислота-вино кислотани ўрганиш жараёнида оптик ноактив сут кислотанинг тузилишини аниқлади. Оптик ноактив сут кислота ўнг ва чапга бурувчи изомерлардан ташкил топган, уларнинг молекулалари жуфт-жуфт бўлиб бириккандир. Бундай бирикишда ўнгга ва чапга бурувчи изомерлар бир-бирини компенсациялайди (йўқотади), натижада модда (ачиган сут кислота) оптик ноактив бўлиб қолади.

Тенг миқдордаги ўнг ва чапга бурувчи антиподлардан ташкил топган оптик ноактив бирикмалар рацемик бирикмалар ёки қисқача

рацематлар деб аталади. Рацематларни ўнгга ва чапга бурувчи тенг миқдордаги антиподлардан синтез қилиш мумкин. Аксинча, рацематларни парчалаб оптик актив изомерлар ҳосил қилиш ҳам мумкин.

Икки асосли оксикислоталар

Икки асосли кислоталар табиатда кенг тарқалган бўлиб, улар биохимиявий процессларда муҳим роль ўйнайди.

Икки асосли уч атомли оксикислоталар

Табиатда икки асосли уч атомли оксикислоталар кенг тарқалган бўлиб, улардан иккитаси: олма ва тартрон кислоталар билан танишамиз.

Тартрон кислота икки асосли уч атомли оксикислоталарнинг энг оддий вакили бўлиб, у оксималон кислота деб ҳам аталади.

$$HOOC — CHOH — COOH$$

Тартрон кислота броммалон кислотага қуритилмаган кумуш оксид таъсир эттириб ёки мезоксал кислотани қайтариб олинади:

$$HOOC — CHBr — COOH \xrightarrow{Ag_2O} HOOC — CHOH — COOH$$

$$HOOC — CO — COOH \xrightarrow{2H} HOOC — CHOH — COOH$$

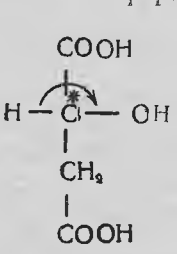
Тартрон кислота 187° да суюқланувчи кристалл моддадир. У суюқланганда таркибидан карбонат ангидридни чиқариб юбориб полимерга айланиб қолади.

Олма кислотани каҳрабо кислота ($HOOC—CH_2—CH_2—COOH$) даги метилен группанинг битта водороди гидроксил группага алмашинишидан ҳосил бўлган бирикма деб қаралади. Шу сабабли у монооксикаҳрабо кислота ҳам дейилади:

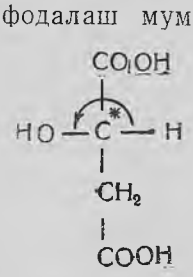
$$HOOC — CHOH — CH_2 — COOH$$

Олма кислота табиатда кенг тарқалган бўлиб, кўпгина мевалар таркибида, ўсимликларда, масалан ғўза япроғида соф ҳолда ёки туз ҳолида бўлади.

Олма кислота молекуласида битта асимметрик углерод атоми бор. Шунинг учун уч хил шаклда, яъни ўнгга бурувчи изомер, чапга бурувчи изомер ва рацемик шаклда бўлади. Унинг оптик актив антиподларини қуйидаги проекцион формула билан ифодалаш мумкин:



Ўнгга бурувчи изомер
D (+)



Чапга бурувчи изомер
L (—)

Табиатда олма кислота чапга бурувчи изомер ҳолида учрайди. Синтез йўли билан олинган олма кислота рацемат ҳолида бўлади.

Олма кислота қуйидаги усуллар билан синтез қилинади.

1. Малеин ва фумар кислоталарга сув таъсир эттирилганда олма кислота ҳосил бўлади:

$$HOOC-CH=CH-COOH \xrightarrow{+HOH} HOOC-CHOH-CH_2-COOH$$

2. Бромкаҳрабо кислота ўювчи ишқор эритмаси таъсирида гидролизланганда ёки унга кумуш оксид таъсир эттирилганда ҳам олма кислота олинади:

$$HOOC-CHBr-CH_2-COOH \xrightarrow{+NaOH} HOOC-CHOH-CH_2-COOH+NaBr$$

3. Вино кислота водород иодид иштирокида қайтарилганда ҳам олма кислота олинади.

$$HOOC-CHOH-CHOH-COOH \xrightarrow{H_2} HOOC-CH_2-CHOH-COOH+H_2O$$

Баъзи синтезлар ёрдамида оптик актив олма кислота ҳосил қилиш мумкин. Олма кислота химиявий хоссалари бўйича бошқа оксикислоталардан деярли фарқланмайди. Масалан, унинг хоссаси α ва β-оксикислоталарнинг хоссаларини эслатади, чунки унинг гидроксил группаси карбоксил группаларга нисбатан α ва β-ҳолатда жойлашгандир.

Олма кислота қайтарилганда каҳрабо кислотага айланади:

$$\underset{\text{олма кислота}}{HOOC-CHOH-CH_2-COOH} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{каҳрабо кислота}}{HOOC-CH_2-CH_2-COOH}+H_2O$$

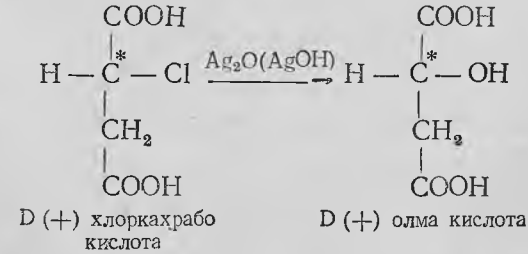
Олма кислота дегидратланганда (сув ажралиб чиққанда) этилендикарбон кислота (фумар ёки малеин кислота) ҳосил қилади:

$$HOOC-CH_2-CHOH-COOH \rightarrow HOOC-CH=CH-COOH+H_2O$$

Табиатда учрайдиган чапга бурувчи олма кислота 100° да суюқланади; синтез усули билан олинган рацемат олма кислота эса 130—131° да суюқланади.

Олма кислотанинг химиявий хоссалари ўрганилганда унинг конфигурацион формуласи ўзгаришини ўрганиш ҳам муҳим аҳамиятга эгадир.

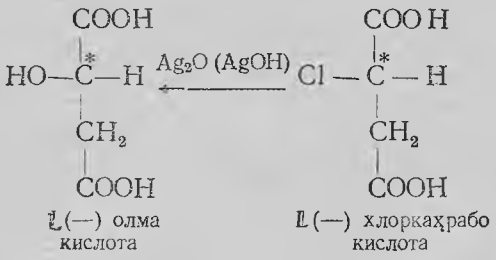
Олма кислотанинг галогенли бирикмаси, масалан хлоркаҳрабо кислота ўнгга бурувчи D(+) конфигурацион формулага эга. Борди-ю унга нам кумуш оксиди, яъни AgOH таъсир эттирсак, қайтадан олма кислота ҳосил бўлиб, унинг конфигурацион формуласи ўзгармайди, яъни D(+) ҳолида сақланиб қолади. Энди унга фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилса, конфигурацияси ўзгариб чапга бурувчи L (—) хлоркаҳрабо кислотага айланади. Чапга бурувчи хлоркаҳрабо кислотага ишқор таъсир эттирилганда эса ўнгга бурувчи D(+) олма кислота қайтадан пайдо бўлади ва ҳоказо.



D (+) хлоркаҳрабо кислота

D (+) олма кислота

$PCl_5 \uparrow\downarrow KOH$ $KOH \uparrow\downarrow PCl_5$



L(—) олма кислота

L(—) хлоркаҳрабо кислота

Схемадан кўриниб турибдики, бирикмаларга кучли реагентлар (КОН, PCl_5) таъсир эттирилганда уларнинг конфигурацион формуласи ўзгариб, кучсиз реагент (AgOH) (—) таъсир эттирилганда ўзгармай қолмоқда. Оптик актив бирикмаларнинг кучли ионланувчи реагентлар таъсирида D- ва L- антиподларга айланишини дастлаб Вальден ўргангани сабабли Вальден айланиши дейилади. Вальден айланишининг механизми тўла ўрганилмаган, аммо амалда унинг аҳамияти каттадир. Ундан фойдаланиб, табиатда учрамайдиган ёки қийин олинадиган турли хил стереоизомер моддалар синтез қилинади.

Икки асосли тўрт атомли оксикислоталар

Бундай оксикислоталарнинг муҳим вакили (HOOC—CHOH—CHOH—COOH) вино кислотадир.

Вино кислотани каҳрабо кислотадаги метилен группаларнинг биттадан водороди гидроксил группага алмашинишидан ҳосил бўлган бирикма деб қараш мумкин. Шунинг учун вино кислота диоксикаҳрабо кислота деб ҳам аталади.

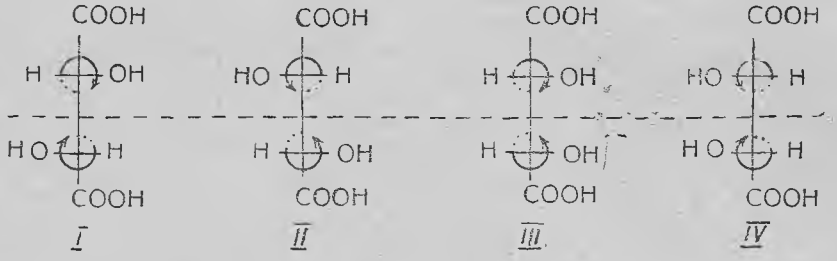
Диоксикаҳрабо кислота табиатда кўпгина меваларнинг таркибида, масалан узумда учрайди. Табиий вино кислота оптик актив бўлиб, қутбланиш текислигини ўнгга буради. Ўнгга бурувчи D-вино кислотага сув қўшиб аста-секин қиздирилганда- мезовино ёки антивино кислотага, сўнгра узум кислотага айланади. Мезовино ва узум кислоталар оптик ноактив бирикмалардир.

Оптик ноактив бирикмаларни, жумладан узум кислотани француз олими Л. Пастер ўрганди ва биринчи бўлиб оптик изомерлар аралашмасини оптик антиподларга ажратди. Пастер ажратган узум кислота латинча Acidum racemicum дейилади, racemus — узум демакдир. «Рацемик бирикма» номи ҳам ана шундан келиб чиққан. Рацематлар — юқорида айтганимиздек тенг миқдорда олинган, аммо қарама-қарши ишорали оптик антиподлар аралашмасидир. Шунга асосан Пастер узум кислотада илгари маълум бўлмаган чапга бурувчи L-вино кислота борлигини аниқлади.

Вино кислоталарнинг бир-биридан фарқи оптик изомерия билан тушунтирилади. Бунинг учун проекцион (конфигурацион) формулалардан фойдаланилади.

Диоксикаҳрабо ёки вино кислота формуласидан кўриниб турибдики, унинг молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бўлиб, ҳар бир асимметрик атомга иккитадан антипод ва битта рацемат тўғри келади. Оптик изомерларнинг сони $x=2^n$ формула билан аниқланади. Формулада n-молекуладаги асимметрик углерод атомлари сони. Ушбу-

формулага кўра, диоксикаҳрабо кислотанинг тўртта оптик актив изомери ва иккита рацемати бор. Диоксикаҳрабо кислотанинг оптик актив изомерларини проекцион формула билан ифодалашда Э. Фишер тавсия этган формуладан фойдаланилади; бу формулада горизонтал ва вертикал чизиқларнинг кесишиш нуқтаси асимметрик углерод атомни ифодалайди:



Маълумки, D-вино кислота ўнгга бурувчи, L-вино кислота эса чапга бурувчи изомер бўлиб, уларнинг молекулалари гўё бир-бирининг кўзгудаги акси кабидир. Бу оптик антиподларнинг баравар миқдордаги аралашмаси (D ва L вино кислоталар) оптик ноактив узум кислотани ҳосил қилади (I ва II проекцион формулалар) III ва VI формулалар ўзаро фарқ қилмайди, шунинг учун ҳам фақат уч формула (I, II ва III) устида тўхталиб ўтамиз. Учала формулада ҳам асимметрик углерод атомлари водород, карбоксил ва гидроксил билан бириккандир. Аммо уларнинг бирикиш тартибини шартли равишда водород атомидан карбоксил орқали гидроксилга томон соат стрелкаси йўналишида белгилаб, бундай, бирикишда қутбланиш текислигини ўнгга, аксинча, йўналишда эса чапга буради, деб фараз қилайлик. Ў ҳолда I формуланинг ҳам юқори, ҳам пастки асимметрик углеродларга бириккан водород, карбоксил ва гидроксиллари қутбланиш текислигини (шартга кўра) ўнгга буради. Демак, I формула ҳақиқатдан ҳам D-вино кислотанинг конфигурацион формуласи эканлигини исботлайди. II формуладаги водород, карбоксил ва гидроксилларнинг асимметрик углеродларга бирикиши I формуладаги каби, аммо йўналиши тескари. Шунинг учун ҳам II формула L-вино кислотанинг конфигурацион формуласидир.

Шундай қилиб, I ва II формулалар оптик антиподлар формуласи бўлиб, уларнинг тенг миқдордаги аралашмаси оптик ноактив узум кислотасидир.

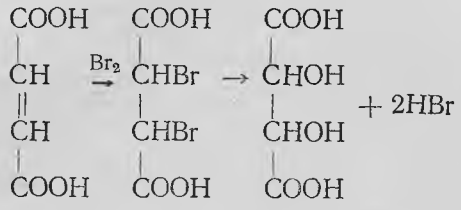
III формулада водород, карбоксил ва гидроксил молекуланинг юқориги асимметрик углеродига соат стрелкаси йўналишида, пастки асимметрик углеродга эса соат стрелкаси йўналишига тескари йўналишда бириккан. Шунинг учун молекуланинг юқориги ярми қутбланиш текислигини ўнгга, пастки ярми эса чапга буради. Натижада молекуладаги ўнгга ва чапга буришлар бир-бирини мувозанатлайди, яъни батамом йўқолиб кетади. Бундай модданинг иккита асимметрик углерод атоми бўлса-да, у оптик ноактив бўлиб қолади. Демак, III формула мезовино ёки антивино кислота формуласидир.

Шуни айтиш керакки, юқорида айтилган узум кислотани оптик ноактив бўлишига қарамай, оптик антиподларга ажратиш мумкин.

Аммо мезовино кислотани оптик антиподларга парчалаб бўлмайди, чунки унинг ҳар бир молекуласи баравар ва қарама-қарши активликка эга бўлган тенг қисмлардан ташкил топгандир. Мезовино кислота D- ва L-вино кислоталарга, яъни узум кислотага нисбатан диастериоизомер бирикмадир.

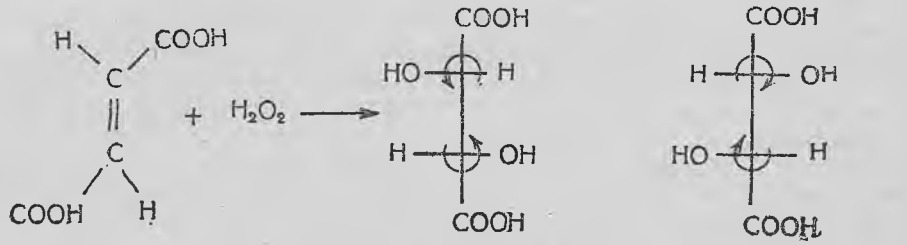
Вино кислоталар фақатгина табиий бирикмалардан эмас, балки синтез йўли билан ҳам олинади.

1. Этилендикарбон кислотадан олинган дибромкаҳрабо кислота гидролиз қилинганда узум кислота ва мезовино кислота аралашмалари ҳосил бўлади:



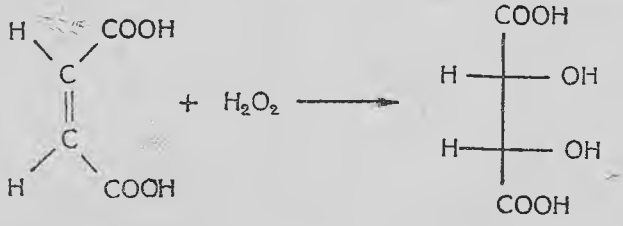
этилендикарбон кислота — дибромкаҳрабо кислота — вино кислоталар аралашмаси

2. Фумар кислотага водород пероксид таъсир эттирилганда узум кислота, малеин кислотага водород пероксид бирикканда эса мезовино кислота ҳосил бўлади:



L-вино кислота — D-вино кислота

узум кислота

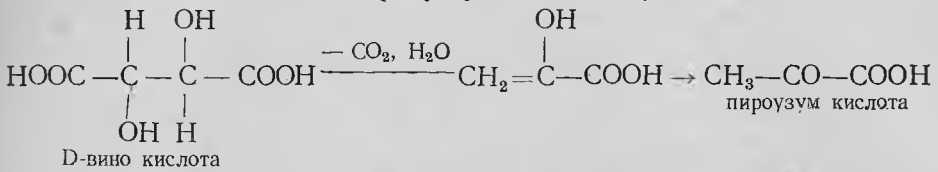


Малеин кислота — *Мезовино кислота*

D-вино кислота 170° да суюқланувчи кристалл, сувда ва спиртда яхши, эфирда ёмон эрийди.

D-вино кислота қиздирилганда бошқа α, β-диоксидикарбон кислоталар каби дегидратланиш (сувсизланиш) ва дикарбоксилланиш (кар-

бонат ангидридни ажратиб чиқариш) реакцияларига учрайди. Реакция натижасида, асосан, пироузум кислота ҳосил бўлади:



Пироузум кислота табиатда кенг тарқалган кислота бўлиб, турли хил мевалар бижғиганда, мускуллар таркибидаги углеводларнинг ўзгаришида ҳосил бўлади.

D-вино кислота узум шарбатини ачитиш усули билан вино тайёрлашда бочкада қоладиган чўкма — вино тошидан ажратиб олинганлиги сабабли у баъзан рус тилида «вино тоши» кислотаси ҳам дейилади. Бу эса, аслида D-вино кислотанинг калийли нордон тузидир. Одатда, вино кислоталарининг тузлари тартратлар дейилади. Вино кислота заҳарли эмас. Шунинг учун бу кислота ва унинг тузлари озиқ-овқат саноатида, медицинада, тўқимачилик саноатида, радиотехникада ишлатилади. Масалан, сегнет тузи Na—OOC—CHOH—CHOH—COOK · $4H_2O$ радиотехникада ишлатилиб, пьезокристалл дейилади; HOOC—CHOH—CHOH—COOK нордон туз эса аналитик химияда ишлатилади; KOOC—CHOH—CHOH—COO (SbO) медицинада қайт қилдирувчи восита сифатида ишлатилади ва ҳоказо.

L-вино кислота ҳоссалари жиҳатдан D-вино кислотадан фарқ қилмайди. У узум кислотадан ажратиб олинади.

Узум кислота рацемат бўлганлигидан, баъзан у *i* ёки *r* вино кислота ҳам дейилади. Узум кислота сув билан кристаллизацион бирикма ҳосил қилади. Унинг кристаллогидрати ($2C_4H_6O_6 \cdot H_2O$) 204° да суюқланади, сувда вино кислоталарга нисбатан ёмон эрийди. Унинг эритмасида рацематлар диссоциланган ҳолда бўлганлигидан молекуляр формуласи $C_4H_6O_6$ тарзида ёзилади.

Мезовино кислота винокислотанинг исталган изомерини ўювчи ишқор иштирокида қайнатилганда ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам бу кислота вино кислоталар орасида энг барқарордир. Мезовино кислота ҳам узум кислота каби сув билан кристаллогидрат ҳосил қилади ($C_4H_6O_6 \cdot H_2O$).

Соф мезовино кислота 140° да суюқланади.

Мезовино кислотанинг тузлари, асосан, калийли тузи сувда осон эрийди.

Рацематларни оптик антиподларга ажратиш усуллари. Ҳозирги вақтда турли-туман дори-дармонлар синтез йўли билан олинади. Аммо синтез қилиб олинган бирикмалар, кўпинча, рацематлар ҳолида бўлади. Рацематлар эса тўғридан-тўғри дори сифатида ишлатилмайди, чунки организм уларни ўзлаштира олмайди. Шу сабабли рацемат бирикмаларни оптик антиподларга ажратиш муҳим амалий аҳамиятга эгадир. Рацемик бирикмаларни оптик антиподларга ажратиш усуллари, асосан, уч хил бўлиб, бу усулларни биринчи марта Пастер узум кислотада ўрганган.

1. Механик усул билан ажратиш. Рацемик бирикмаларнинг тузлари маълум шароитда ўнгга ва чапга бурувчи изомер шаклида кристалланади. Бундай кристаллар энантиоморф ҳолатда бўлиб, уларни механик усул билан, яъни пинцет ёрдамида ажратиш

мумкин. Масалан, узум кислота натрий-аммонийли қўш тузи 28° дан паст температурада оптик антипод хоссага эга бўлган (ўнгга ва чапга бурувчи) тузларга кристалланади:

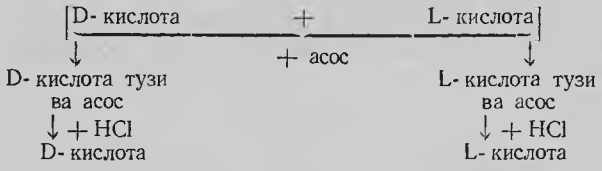
$$NaOOC — CHOH — CHOH — COONH_4 \cdot 4H_2O$$

2. Биологик усул билан ажратиш. Турли хил микроблар ўзининг ҳаёт фаолиятида қандайдир бир хил оптик антиподларни истеъмол қилишга ўрганган бўлади. Масалан, сиёҳ замбуруғи, асосан, ўнгга бурувчи вино кислотани истеъмол қилади. Шунинг учун ҳам узум кислотада бундай микроблар ўстирилганда маълум вақт ўтгач, узум кислотада фақатгина чапга бурувчи вино кислота қолади.

3. Химиявий усул билан ажратиш. Бу усул оптик актив кислоталарнинг оптик актив асослар билан ҳосил қилган тузларининг турлича эрувчан хоссага эга эканлигига асосланган дир. Масалан, узум кислотанинг алколоидлар группасига кирувчи цинхонин иштирокида парчаланишини кўрайлик.

Цинхонин кристалл модда бўлиб, қутбланиш текислигини ўнгга буради, кучли асос хоссага эга; кислоталар билан туз ҳосил қилади.

Узум кислота (D- ва L-винокислоталар) цинхонин билан икки хил туз ҳосил қилади. Бу тузларнинг эрувчанлиги бир-биридан фарқланиши туфайли улар кристаллга туширилади ва ажратиб олинади. Ҳосил бўлган тузлар оптик атипод бўлмайди, улар бир-бирига нисбатан диастереоизомер бирикмадир. Бу тузларга бирорта кучли кислота (масалан, хлорид кислота) таъсир эттирилганда улар оптик актив бўлиб қолади:



Асимметрик синтез. Молекуласида асимметрик углерод атоми бор ва оптик изомерлар ҳолида мавжуд бўла оладиган бирикмалар иштирокида химиявий синтез ўтказилганда одатда, оптик, ноактив рацематлар ҳосил бўлади. Бундан фойдаланган виталистлар оптик актив изомерларни сунъий усул билан синтез қилиш мумкин эмас, улар фақат тирик организмларда пайдо бўлади, деб даво қилдилар. Бунинг билан улар оптик актив бирикмаларни қандайдир «илоҳий куч» томонидан яратилган деб тушунтиришга урундилар. Бундай идеалистик даволар фанга зид бўлиб, унинг мутлақо нотўғри эканлиги материалистлар томонидан исботланди.

Ҳозирги вақтда синтез йўли билан рацематлар ҳосил бўлиши конкрет мисоллар билан тушунтирилди; ундан ташқари, баъзи синтезларда антиподлардан бирининг кўплиги, яъни оптик актив изомерларнинг пайдо бўлиши ҳам кўрсатилди. Бундай синтезлар асимметрик синтез дейилади.

Асимметрик синтез икки хил бўлиб, унинг бири абсолют, иккинчиси нисбий асимметрик синтездир.

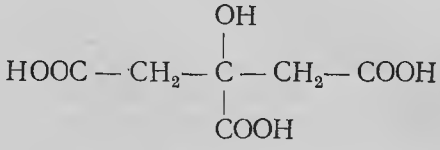
Абсолют асимметрик синтез, одатда, бирор оптик актив модда ёки қандайдир катализатор иштирокида ўтказилади.

Нисбий асимметрик синтез тирик организм томонидан ҳосил қилинган оптик актив бирикмалар иштирокида содир бўлади. Табиий бирикмалардан олинган ва молекуласида асимметрик углерод атоми бор моддалар бунга мисол бўла олади.

Абсолют асимметрик синтез махсус нурлар иштирокида ўтказилади. Бунда оптик ноактив бирикмалар оптик актив бўлиб қолади, яъни асимметрик углерод атоми ҳосил бўлади. Масалан, пироузум кислота (CH_3—CO—COOH) дан (CH_3—$\overset{*}{C}$H(OH)—COOH) сут кислота ҳосил бўлади.

Уч асосли тўрт атомли оксикислоталар

Уч асосли тўрт атомли оксикислоталардан фақат лимон кислота устида бир оз тўхталиб ўтамиз. Лимон кислота $C_6H_8O_7$ молекуляр формулага эга бўлиб, у окситрикарбаллил кислота ёки 2-оксипропан-1, 2, 3-трикарбон кислота ҳам дейилади. Унинг структура формуласи қуйидагича:

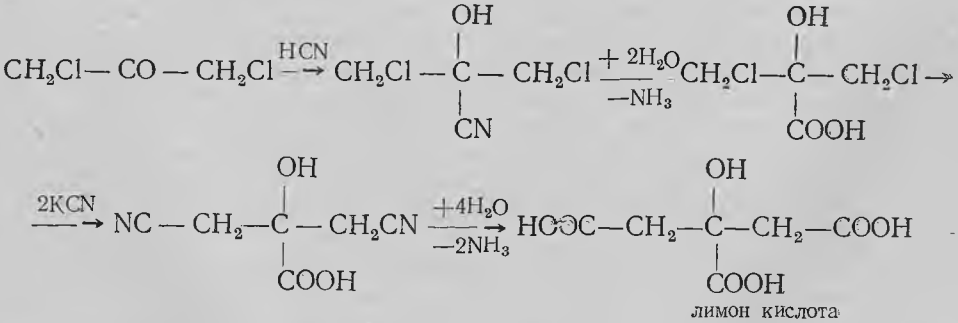


Лимон кислота ўсимликларда кўп учрайди. Масалан, у, лимон, лавлаги, малина, узум, олча каби меваларда, баъзи дарахт япроқларида, тамаки япроғи, ғўза япроғи кабиларда бўлади.

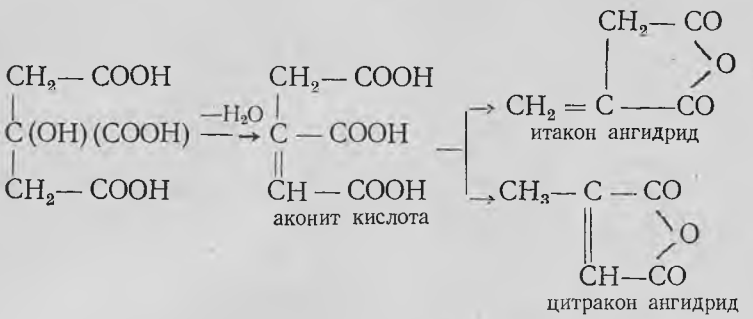
Лимон кислота кристалл модда. У бир молекула сув билан кристалланади. Унинг суюқланиш температураси 70—75°С. Соф лимон кислота 159° да суюқланади. Лимон кислота сувда, спиртда яхши эрийди, эфирда эса қийин эрийди.

Лимон кислота саноатда глюкозани ачитиш усули билан ёки тамаки япроқларидан олинади. Ҳозирги вақтда лимон кислотани ғўза япроғидан олиш усули ҳам ишлаб чиқилди.

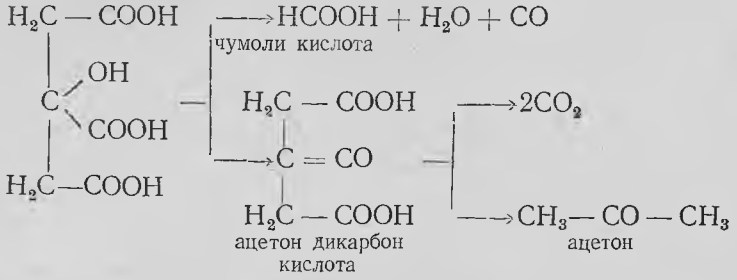
Синтез йўли билан ҳам лимон кислота олиш мумкин. Бунинг учун ацетоннинг дигалогенли ҳосиласидан, яъни дихлорацетондан фойдаланилади:



Лимон кислотанинг химиявий хоссалари турличадир. У қиздирилганда β-оксикислоталар каби сув ажратиб чиқаради ва аввал аконит кислотага айланади, сўнгра цитракон ва итакон ангидритларга ажралади:



Лимон кислотага сульфат кислота таъсир эттирилганда чумоли кислота ва ацетон дикарбон кислота ҳосил бўлади. Сульфат кислота кўпроқ таъсир эттирилганда дастлаб ҳосил бўлган (чумоли ва ацетондикарбон) кислоталар яна парчаланиб кетади:



Лимон кислота озиқ-овқат саноатида (лимонадлар, турли хил ширинликлар тайёрлашда), тўқимачилик саноатида, медицинада ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Бир асосли кўп атомли оксикислоталар

Бир асосли кўп атомли оксикислоталардан тармоқланмаган занжирлилари қизиқарлидир, чунки улар структура тузилиши жиҳатидан табиий спиртлар ва углеводородларга яқин келиб қолади. Бундай кислоталар кўп атомли спиртлар ва альдоза группасига кирувчи моносахаридларни оксидлаб олинади.

Бир асосли кўп атомли кислоталарни аташда кислота молекуласини ташкил қилувчи углерод атомларининг умумий сонига — ОН қўшимчаси ва кислота сўзи қўшилади. Масалан: тетрон, пентон, гексон кислоталар ва ҳоказо; умумий ҳолда улар альдон кислоталар дейилади. Кислоталар альдоза группасидаги қайси моносахариднинг оксидланишидан ҳосил бўлган бўлса, шу моносахариднинг номига ўхшатиб аталади. Масалан арабиноза $CH_2OH—(CHOH)_3—CHO$ оксидланганда арабон $CH_2OH—(CHOH)_3—COOH$ кислота ҳосил бўлади. Борди-ю $CH_2OH—(CHOH)_4—CHO$ формулага эга бўлган гексозалар яъни: глюкоза, маннноза ва галактозалар оксидланса, у ҳолда стереоизомер тузилишли гексон кислоталар (глюкон, маннон, галактон кислоталар) пайдо бўлади. Гексон кислоталарнинг формуласи $CH_2OH—(CHOH)_4—COOH$ дир.

Моносахаридлардан фақатгина муайян тўғри келувчи углерод атомли кислоталаргина олинмасдан балки, битта углерод атоми кўп кислота ҳам олинади. Бунинг учун моносахаридларга, аввало нитрил (CN) группа киритилади, сўнгра гидролизланади:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO+HCN\rightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-CHOH-CN$$
$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHOH-CN+2HOH\rightarrow CH_2OH-(CHOH)_5-COOH+NH_3$$

Бир асосли кўп атомли кислоталар, яъни альдон ва гексон кислоталар кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Уларнинг химиявий хоссалари умумий оксикислоталарнинг хоссаларини эслатади. Бу кислоталарда карбоксил группага нисбатан γ ва δ ҳолатда жойлашган гидроксил группа бўлганлигидан улар лактонларни эслатувчи оксикислоталар беради. Масалан, гексон кислота қуйидагича оксилактон ҳосил қилади:

$$CH_2OH-CHOH-\underset{\Big|}{CH}-CHOH-CHOH-\underset{\Big|}{CO}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big|\_\_\_\_\_O\_\_\_\_\_\Big|$$

Оксилактонлар осон қайтарилади. Улар қайтарилганда моносахаридлар пайдо бўлади. Масалан:

$$CH_2OH-CHOH-\underset{\Big|}{CH}-CHOH-\underset{\Big|}{CHOH}-CO\xrightarrow{H_2}CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$$
$$\qquad\qquad\quad \Big|\_\_\_\_\_O\_\_\_\_\_\Big|$$

Бунда кислоталар кучли қайтарувчилар (концентрланган иодид кислота) иштирокида қайтарилганда бир асосли карбон кислоталар, оксидланганда эса тўйинган икки асосли карбон кислоталарни ҳосил қилади.

Масалан, гексон кислоталар қайтарилганда капрон кислотага айланади:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-COOH\xrightarrow[-5H_2O]{5H_2}CH_3-(CH_2)_4-COOH$$

«ОН» кислоталар оксидланишидан ҳосил бўлган икки асосли тўйинган карбон кислоталар умумий ном билан шакар кислоталар дейилади. Масалан, арабон кислоталардан триоксиглутар кислота $HOOC-(CHOH)_3-COOH$; гексон кислоталардан тетраоксиадипин кислота $HOOC-(CHOH)_4-COOH$ олинади. Бу кислоталар стереоизомер тузилишига эгадир.

Аминокислоталар

Молекуласида амино ва корбоксил группа бўладиган органик моддалар *аминокислоталар* деб аталади.

Оддий ҳолатда аминокислоталарнинг формуласи қуйидагича:

$$H_2N-R-COOH$$

Аминокислоталар жуда муҳим аҳамиятга эга, чунки ҳаёт учун ниҳоятда зарур бўлган модда — оқсилнинг гигант молекулалари аминокислоталардан тузилган. Оқсиллар гидролизланганда аминокислоталар ажралади.

Аминокислоталарда битта амин ва битта карбоксил, битта амин ва иккита карбоксил (улар икки асосли аминокислоталар дейилади), битта карбоксил ва икки амин группалар (улар диаминокислоталар дейилади) бўлиши мумкин:

$$H_2N-R\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\qquad\qquad H_2N\begin{cases}\\\\H_2N\end{cases}R-COOH$$

Аминокислоталар, ўз навбатида аминогруппанинг карбоксил группага нисбатан қайси ҳолатда туришига қараб α-, β-ва γ-аминокислоталарга бўлинади.

Оддий аминокислоталар кундалик ҳаётда кўп ишлатиладиган эмпирик ном билан аталади. Масалан: $CH_2NH_2—COOH$ гликокол, CH_3CHNH_2COOH аланин, $C_2H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHNH_2—COOH$ изолейцин,

$CH_3—CHOH—CHNH_2—COOH$ треонин деб аталади. Шунингдек, кўпинча, аминокислоталар ўзи ҳосил бўлган кислоталар номига «амино» олди қўшимча қўшиб ҳам аталади. Масалан, гликокол аминосирка кислота, пропион кислотанинг ҳосиласи — аминокислота эса аминопропион кислота дейилади ва ҳоказо.

Аминокислоталар изомерияси, оксикислоталар изомерияси каби биринчидан, функционал группаларнинг бир-бирига нисбатан турган ҳолатига (α, β, γ-изомерлар), иккинчидан, углерод занжирининг озми-кўпми тармоқланганлигига боғлиқ. Шунинг учун сирка кислотага битта аминокислота: $H_2N—CH_2—COOH$, пропион кислотага иккита аминокислота тўғри келади:

$CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$
α-аминопропион кислота
(аланин)

$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—COOH$
β-аминопропион кислота
(β-аланин)

Олиниш усуллари. α-Аминокислоталар аминокислоталар ичида энг муҳими ҳисобланади. Шунинг учун уларни синтез қилиш усуллари кўп ва яхши ўрганилган. Бу усуллардан асосийлари қуйидаги уч усулдир.

1. Юқорида айтиб ўтилганидек, оқсиллар гидролизланганида аминокислоталар ҳосил бўлади. Одатда, бунда 20 тача ҳар хил аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. Кейин бу аралашмадан соф ҳолдаги айрим аминокислоталар маълум усуллар орқали олиниши мумкин. Талайгина аминокислоталар кўп миқдорда ана шу усулда олинади, чунки бу усул аминокислоталарни синтез йўли билан олишга қараганда арзон тушади.

2. Монохлорсирка кислота тузларига аммиак таъсир эттириш:

$$NH_2—H + Cl—CH_2—COONH_4 \xrightarrow{-HCl} H_2N—CH_2—COONH_4$$

3. Н. Д. Зелинский усули:

$$RCHO + KCN + NH_4Cl + H_2O \rightarrow R—CHNH_2—COONH_4 + KCl$$

β-Аминокислоталар асосан қуйидаги икки усулда синтезлаб олинади:

1. Тўйинмаган кислоталарга аммиак бириктириш. Бу реакция тўйинмаган кислоталарнинг бошқа реакциялари сингари Марковников қоидасига бўйсунмаган ҳолда содир бўлади:

$$CH_2=CH—COOH \xrightarrow{2H—NH_2} \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}—CH_2—COONH_4$$

2. В. М. Родионов усули бўйича малон кислотадан олиш:

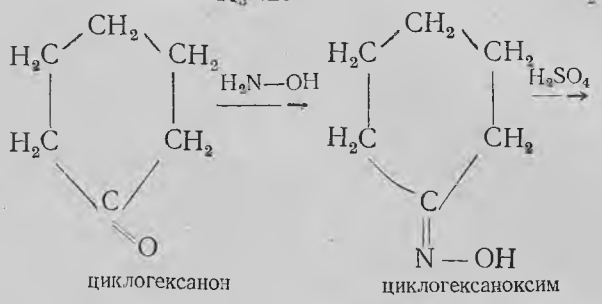
$$CH_3—CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{NH_3} CH_3—CHNH_2—CH_2COOH + H_2O + CO_2$$

Бу реакция β-оксикислоталарнинг ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди. Бу ерда ҳам оралиқ модда сифатида оксибирикмалар ҳосил бўлса керак, аммо айни реакциянинг механизми тўлиқ ўрганилган эмас.

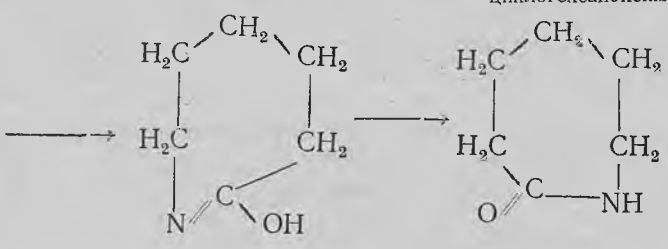
Функционал группалари бир-биридан анча узоқ жойланган аминокислоталар углерод радикалда галоген бўладиган кислоталарга аммиак таъсир эттириб (I), Бекман қайта группалаши (II) ёрдамида ва бошқа усуллар орқали олинади:

I $$CH_2(Br)—R—COOH + NH_3 \rightarrow CH_2(H_2\overset{+}{N}Br^-)—R—COOH \xrightarrow{-HBr} CH_2(NH_2)—R—COOH$$

II



циклогексанон — циклогексаноксим



капролактам

Капролактам гидролизланганда ω-(ёки ε-) аминокапрон кислота $H_2N—(CH_2)_5—COOH$ ҳосил бўлади. Бу кислотани поликонденсатлаб капрон пластмассаси ва капрон тола олинади:

$$\ldots\ HN—(CH_2)_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH—(CH_2)_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\ \ldots$$

Физикавий хоссалари. Аминокислоталар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Уларнинг сувдаги эритмалари нейтрал реакция беради*. Бу аминокислоталар ҳар бир молекуласида кислотали — карбоксил группа ва асосли аминогруппа борлиги билан изоҳланади. Бу группалар ўзаро таъсир этиб ички тузлар ҳосил қилади. Бунда карбоксил группадан ажралиб чиқадиган водород иони аминогруппага бирикади ва натижада биполяр ионлар ҳосил бўлади:

$$H_3\overset{+}{N}—CH_2—CO—\bar{O}$$

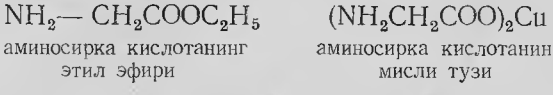
* Бу ҳодиса молекуласида битта карбоксил ва битта аминогруппа бўладиган аминокислоталар учун тааллуқли. Молекуласида 2 та карбоксил ва битта аминогруппа бўлган икки асосли кислоталар кислотали реакция, 2 аминогруппа ва битта карбоксил группаси бўлган диамино-кислоталар эса ишқорий реакция кўрсатади.

Аминокислоталар ички тузларининг ҳосил бўлганлигини эритмаларининг нейтрал реакциясидангина эмас, балки уларнинг органик эритувчиларда кам эрувчанлиги, спектрларида карбоксил ва аминогруппа учун хос бўлган чизиқларнинг йўқлиги ва бошқалардан билиш мумкин.

Аминокислоталарнинг биполяр ионлари кислотали муҳитда катион ҳолида, ишқорий муҳитда эса анион ҳолида бўлади, чунки кислотали муҳитда аминокислотанинг карбоксил группаси диссоциланмайди, ишқорий муҳитда эса амин группа диссоциланмайди.

Кўпчилик табиий аминокислоталар молекулаларида асимметрик углерод атоми бўлганидан улар оптик актив моддалар ҳисобланади. Аминокислоталарнинг L-қатори кўпроқ тарқалган. L-қатори кислоталар аччиқ ёки таъмсиз, D-қатори аминокислоталар эса одатда ширин моддалар бўлади.

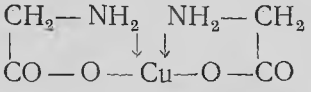
Химиявий хоссалари. 1. Тузлар ҳосил қилиши. Аминокислоталар молекулаларида ҳам карбоксил, ҳам аминогруппа бўлади. Шунинг учун улар бир вақтда ҳам асос, ҳам кислота хоссасини намоён қилади ва кислоталар таъсирида ҳам, ишқорлар таъсирида ҳам тузлар ҳосил қилади. Аминокислоталар, бошқа органик кислоталар сингари, спиртлар таъсирида эфирлар, металлар ва ишқорлар таъсирида эса тузлар ҳосил қилади.



$NH_2—CH_2COOC_2H_5$ — аминосирка кислотанинг этил эфири

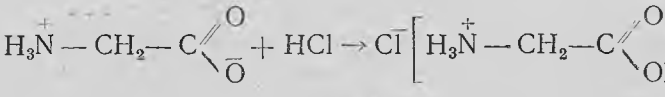
$(NH_2CH_2COO)_2Cu$ — аминосирка кислотанинг мисли тузи

Аминокислоталарнинг мисли тузи ўзига хос кўк рангли модда. Бу туз ички туздир, ундаги мис атоми кислород атомлари билангина эмас, балки аминогруппадаги азот атомлари билан ҳам координацион боғлар орқали боғлангандир. Бу хил тузлар *хелат бирикмалар* деб аталади.



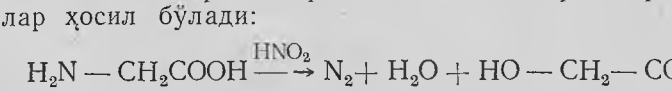
Моноаминокислоталарнинг кислотали хоссаси жуда кучсиз — улар лакмус рангини деярли ўзгартирмайди. Шундай қилиб, улардаги карбоксил группаларнинг кислота хоссаси заифлашган бўлади.

Аминокислоталар аминлар сингари, кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади:



Аммо бу хил тузлар беқарор бўлиб, осон парчаланиб кетади. Демак, аминокислоталардаги аминогруппанинг асос хоссаси ҳам анча кучсиз бўлади.

2. Аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилганда оксикислоталар ҳосил бўлади:



Бу реакция бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда спиртлар ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди. Аминокислоталар эфир-

ларига нитрит кислота таъсир эттирилганда эса анча барқарор диазобирикмалар ҳосил бўлади:

$$H_2N-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[-2H_2O]{HNO_2} \bar{N}\equiv\overset{+}{N}=CH-COOC_2H_5$$

Диазосирка эфир органик синтезда ишлатилади.

3. Аминокислоталардаги аминогруппа кислота ангидридлари ва хлорангидридлари таъсирида осон ацилланади ва натижада бир вақтнинг ўзида ҳам аминокислота, ҳам кислота амиди бўла оладиган модда олинади:

$$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\|\\COOH\end{array} + (CH_3CO)_2O \rightarrow \begin{array}{l}CH_2-NH-COCH_3\\|\\COOH\end{array} + CH_3COOH$$

Оқсил моддалар синтез қилишда бу реакциянинг муҳим аҳамияти бор.

4. Аминогруппа алкилланганда аминокислоталарнинг иккиламчи, учламчи ва ниҳоят тўртламчи аммоний асоси ҳосил бўлади. Бу асосларнинг ички тузи б е т а и н л а р деб аталади:

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\overset{-}{COO} \xrightarrow{-3CH_3I} \overset{+}{N}(CH_3)_3-CH_2-CO-\bar{O}$$

5. Аминокислоталар қиздирилганда аминогруппанинг карбоксил группага нисбатан қандай ҳолатда жойлашганлигига қараб ҳар хил моддалар ҳосил бўлади:

а) α-аминокислоталардан дикетопиперазинлар ҳосил бўлади:

$$\begin{array}{l}CH_3-CH-CO-OH\\|\\NH_2\end{array} + \begin{array}{l}H_2N\\|\\HO-CO-CH-CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3-CH-CO\\HN\quad\quad NH\\CO-CH-CH_3\end{array} + 2H_2O$$

б) β-аминокислоталардан аммиак ажралиб чиқиб, тўйинмаган кислотанинг аммонийли тузи ҳосил бўлади:

$$\begin{array}{l}CH_2-CH-COOH\\|\quad\quad|\\NH_2\quad H\end{array} \longrightarrow CH_2=CH-COONH_4$$

в) γ-, δ-аминокислоталар қиздирилганда ички амидларга — лактамларга айланади:

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CO\\|\quad\quad\quad\quad|\\NH_2\quad\quad\quad OH\end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l}CH_2-CH_2-CH_2-CO\\|\quad\quad\quad\quad\quad|\\\quad\quad NH\quad\quad\quad\quad\end{array}$$

Айрим вакиллари: А м и н о с и р к а к и с л о т а H_2NCH_2COOH г л и к о к о л ҳам деб аталади (грекча «гликос» — ширин, «колла» елим демакдир). У ипак оқсиллари гидролизланганда кўп миқдорда (36 процент) ҳосил бўлади, ҳайвон елимини суюлтирилган сульфат кислота иштирокида қиздириб гликокол олинади. Хлорсирка кислотага аммиак таъсир эттириб ҳам гликокол олиш мумкин. Агар ана шу синтез вақтида аммиак ўрнига амин ишлатилса, гликокол ҳосилалари олинади. Чунончи, хлорсирка кислотага метиламин таъсир эттирилса метилгликокол, бошқача айтганда с а р к о з и н ҳосил бўлади:

$$CH_3-NH-H + Cl-CH_2-COOH \rightarrow CH_3-NH-CH_2-COOH + HCl$$

Саркозин мускулларда бўладиган креотин деган модда гидролизланганда

ҳам ҳосил бўлади. Гликоколга тўғри келувчи бетаин $(CH_3)_3\overset{+}{N} - CH_2 - \overline{COO}$ кўпчилик ўсимликларда масалан, қанд лавлаги шарбатида учрайди (латинча beta — лавлаги демакдир).

α-Аминопропион кислота (аланин), L(+) — Аланин ипак фибриони гидролизланганда кўп миқдорда, бошқа оқсил моддалар гидролизланганида эса оз миқдорда ҳосил бўлади.

α-Аминоизокапрон кислота (лейцин) $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} CH - CH_2 -$

$- \overset{*}{C}H(NH_2) - COOH$ кўпчилик оқсил моддалар, чунончи, қон гемоглобини, казеин, тухум альбумини гидролизланганида кўп миқдорда ҳосил бўлади. Табиий лейцин товланувчи кристалл модда (грекча «лейкос» — оқ ялтироқ демакдир).

Аминокаҳрабо кислота (аспарагин кислота) $HOOC - CH_2 - CH(NH)_2 - COOH$.

Бу ҳам оқсиллар гидролизланганида ҳосил бўлади. Бу хил икки асосли кислоталар молекуласида иккита карбоксил группа борлиги сабабли уларда кислота хоссаси яққол намоён бўлади.

Глутамин кислота $HO - CO - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ ҳам шу хил кислота хоссасини тўлиқ намоён қилади. Молекуласи таркибида иккита аминогруппа ва битта карбоксил группа бўладиган аминокислоталар, чунончи лизин $NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ ва орнитин $NH_2 - (CH_2)_3 - \overset{*}{C}H(NH_2) - COOH$ асос хоссасига эга. Бу аминокислоталар ҳам оқсиллар гидролизланганида ҳосил бўлади.

Цистеин $HS - CH_2 - \overset{*}{C}H(NH_2) - COOH$. Оқсил моддалар гидролизланганида улар таркибидаги олтингугуртнинг кўпчилик қисми 2-цистеин ва α-цистеин ҳолида ажралиб чиқади. Цистеин ҳавода оксидланганида цистинга айланади:

$$\begin{matrix} HOOC - CH(NH_2)CH_2 - S \\ HOOC - CH(NH_2)CH_2 - S \end{matrix} \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC - CH(NH_2)CH_2 - S - S - CH_2 - CH(NH_2) - COOH.$$

Серин $HO - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$ цистеиннинг кислородли аналогидир. Серин серицин деб аталувчи ипак елими гидролизланганда ва оз миқдорда бошқа оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўлади.

Оқсиллар

Оқсил моддалар, яъни оқсиллар барча ўсимлик, ҳайвон ва микроорганизмлар ҳаёти учун жуда зарур моддалардир. Ҳаётнинг ўзи ҳам оқсил моддаларнинг мураккаб айланиш процессидир. Фридрих Энгельс ҳаёт тушунчасини қуйидагича ифодалаган эди: «Ҳаёт-оқсил моддаларнинг яшаш усулидир, бу яшаш усули эса ўз моҳияти билан мазкур моддаларнинг химиявий таркибий қисмларининг доимо ўз-ўзини янгилаб туришидан иборат». «Биз ҳаётни учратадиган ҳамма ерда,— деб ёзган эди Ф. Энгельс — ҳаёт бирон-бир оқсил модда билан боғлиқ эканлигини кўрамиз, шунингдек, парчаланиш процессида бўлмаган бирон-бир оқсил моддани учратадиган ҳамма ерда биз истисносиз равишда ҳаёт ҳодисасини кўрамиз»*. Тирик организм оқсилсиз яшай-

* Ф. Энгельс, Анти-Дюринг, Ўздавнашр, 1957, 103-бет.

олмайди ва оқсилни билиш ҳаётий жараёнлар моҳиятини билиш демакдир. Оқсилларни ўрганишнинг муҳим аҳамиятга эга эканлиги ана шундан келиб чиқади.

Оқсиллар гидролизланганда α-аминокислоталарга парчаланадиган юқори молекуляр табиий моддалардир.

Ҳайвон ва ўсимликлар организмида оқсиллар турли функцияларни бажаради. Целлюлоза ўсимлик ҳужайралари қобиғини ташкил қилгани каби, кўп ҳолларда оқсиллар ҳайвон ҳужайралари қобиғини ҳосил қилади ва модда алмашиш жараёнида ҳужайраларнинг ўсишида муҳим роль ўйнайди. Кўпчилик гормонлар, энзимлар, ферментлар, антибиотиклар ва токсинлар оқсил моддалардан таркиб топган.

Оқсиллар табиий шароитда органик ва анорганик моддалар билан жуда мураккаб аралашмалар ҳолида учрайди. Оқсил моддаларни ўрганиш ниҳоятда қийин ишдир. Умуман, органик химияда кўпинча яхши натижалар берувчи тозалаш усули оқсиллар химиясида жуда кўп ҳолларда мутлақо яроқсиз бўлиб қолади. Шунга қарамай, ҳозирги вақтда оқсилларни соф ҳолда ажратиб олиш усуллари топилди ва кўпчилик оқсиллар ажратиб олинди.

Оқсиллар таркибида беш хил элемент — углерод, водород, кислород, азот ва олтингургурт, баъзи энг муҳим оқсил моддалар таркибида эса фосфор ҳам бўлади.

Бу элементлар оқсиллар таркибида ўртача қуйидаги миқдорда бўлади:

C 50—52 процент; *H* 6,8—7,7 процент; *O* 19—24 процент;
N 15—18 процент; *S* 0,5—2,0 процент.

Шундай оқсиллар ҳам борки, уларнинг таркибида олтингургурт мутлақо бўлмаслиги ҳам мумкин. Масалан, балиқ сперматозоидларидаги оқсилларда олтингургурт бўлмайди. Бу хил оқсиллар протаминлар дейилади. Баъзи оқсилларда, масалан, қон оқсили — гемоглобинда темир ҳам (0,3—0,5 процент) учрайди. Ниҳоят, иод ёки бошқа галоидли оқсиллар ҳам мавжуд.

Оқсилларнинг молекуляр оғирлиги анча катта. Чунончи, одам қони зардоби альбуминининг молекуляр оғирлиги 61500 га, қон зардоби глобулининнинг молекуляр оғирлиги 153000 ва ҳоказо. Умуман, кейинги текширишлар оқсилларнинг молекуляр оғирлиги 5000 дан 15—20 млн. гача бўлиши мумкинлигини кўрсатди.

Хоссалари. Кўпчилик оқсиллар (жун, ипак) қаттиқ ёки кукун ҳолида бўлади. Баъзи оқсилларгина кристалл ҳолида ажратиб олинган. Оқсилларнинг кўпчилиги сувда, тузларнинг суюлтирилган эритмаларида ва кислоталарда эрийди. Деярли барча оқсиллар ишқорларда эрийди, органик эритувчиларда эса эримайди. Оқсиллар эритмалари коллоид эритмалардир ва улар диализ усулида тозаланади. Оқсиллар эритмаларига сув билан аралашадиган эритувчилар (спирт, ацетон), тузларнинг айниқса, оғир металлар (Cu, Pb, Hg, Fe) тузларининг эритмалари, кислоталар ва бошқалар қўшилса оқсил чўкмага тушади. Оқсиллар эритмаларига ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қўшиб оқсилларни тозалаш ва бир-биридан ажратиб олиш мумкин. Эритмаларидан чўктирилаётганда баъзи оқсилларнинг тузилиши ўзгаради ва эримайдиган ҳолатга ўтиб қолади, яъни денатурланади.

Оқсилларнинг таркиби ўзгарувчан бўлганлигидан муайян суюқланиш температураси йўқ ва уларни ҳайдаб бўлмайди. Шунинг учун ҳам оқсилларни соф ҳолда ажратиб олиш ва тозалаш қийин. Оқсиллар, аминокислоталар сингари, амфотер хусусиятга эга: баъзилари асос,

бошқалари эса кислота хоссаларни намоён қилади. Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси (РНі) уларни ташкил этган аминокислотанинг табиатига боғлиқ. Желатинада $РН_і$ 4,2, казеинда $РН_і$ 4—6, тухум альбуминида РНі 4,8, гемоглобинда $РН_і$ 6,8, буғдой глиадинида $РН_і$ 9,8, клупеинда РНі 12,5 га тенг. Оқсилларнинг кислота ёки асос хоссасига эга эканлиги уларни электрофорез усулида бир-биридан ажратишга имкон беради.

Ҳамма оқсиллар оптик актив моддалардир. Улардан кўпчилиги қутбланиш текислигини чапга буради, бироқ ўнгга бурадиган оқсиллар ҳам бор.

Рангли реакциялари. Оқсилларни қуйидаги рангли реакциялар ёрдамида билиб олиш мумкин.

1. Ксантопротеин реакция. Оқсиллар нитрат кислота таъсирида сарғаяди, кейин унга аммиак таъсир эттирилса сариқ ранг пуштига ўтади. Бунда оқсиллардаги ароматик аминокислоталарнинг ароматик группаси нитроланади.

2. Биурет реакция. Оқсилларга мис тузлари ва ишқорлар таъсир эттирилганда бинафша ранг пайдо бўлади. Бу хил реакция пептид боғли — NH—CO—ҳамма моддалар (биурет)да содир бўлади.

3. Миллон реакцияси. Оқсилларга симоб нитратнинг нитрит кислотадаги эритмаси таъсир эттирилса қизил ранг пайдо бўлади. Бу реакция оқсилларда фенол группа мавжудлигидан далолат беради.

4. Сульфгидрил реакция. Оқсилга плюмбит эритмаси қўшиб қиздирилса қора чўкма — қўрғошин сульфид ҳосил бўлади. Бу реакция оқсиллар таркибида сульфгидрил группалар (SH) борлигини кўрсатади.

Оқсилларнинг классификацияси

Оқсиллар оддий оқсиллар — протеинларга[1] ва мураккаб оқсиллар — протеидларга бўлинади. Протеинлар фақат аминокислоталар қолдиғидан иборат ва гидролизланганида фақат аминокислоталар ҳосил бўлади. Протеидлар оқсиллар билан оқсилсиз моддалардан тузилган бўлади ва улар гидролизланганида аминокислоталардан ташқари бошқа моддалар, масалан, фосфат кислота, глюкоза, гетероциклик бирикмалар ва бошқалар ҳосил бўлади.

Протеинлар ўз навбатида кичик группаларга бўлинади.

1. Альбуминлар сувда яхши эрийдиган оқсиллардир, қиздирилганда эримайдиган ва юмшамайдиган ҳолатга ўтиб қолади, эритмаларига тузларнинг тўйинган эритмалари қўшилса чўкмага тушади. Альбуминлар тухум оқида (тухум алъбумини), қон зардобида (зардоб альбумини), сутда (сут альбумини) бўлади. Альбуминларнинг молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмайди.

2. Глобулинлар сувда эримайди, тузларнинг суюлтирилган эритмаларида эрийди. Эритмасига тузларнинг концентрланган эритмалари таъсир эттирилганда глобулинлар чўкади, қиздирилганда буришиб қолади. Глобулинлар молекуласи альбуминлар молекуласига қараганда бирмунча йирик. Глобулинлар сутда, қон зардобида бўлади. Зардоб глобулинининг молекуляр оғирлиги тахминан 150000 ва ундан ошикроқ бўлади, зардоб альбумининики эса ундан икки марта кам — 70000.

[1] 1938 йилда голландиялик олим Мульдер ҳамма тирик организмларда учрайдиган мураккаб органик моддаларни (оқсилни) биринчи марта протеинлар деб атади. Бу термин грекча «протейос» деган сўздан олинган бўлиб, «биринчи» ёки «муҳим» деган маънога тўғри келади.

Глобулинлар тухумда, мускулларда ва ўсимликлар уруғида (каноп, нўхат уруғида) ҳам бўлади.

3. Проламинлар сувда эримайди, 60—80 процентли спиртда эрийди, таркибида пролин бўлади. Проламинлар ўсимлик оқсиллари (буғдой глиадини, арпа гордеини, маккажўхори зеини) таркибида учрайди.

4. Протаминлар кучли асослар ҳисобланади, таркибида олтингургурт бўлмайди, улар оддий аминокислоталардан тузилган, молекуляр оғирлиги кам. Балиқлар спермаси ва икрасида учрайди.

5. Гистоинлар унчалик кучли асослар эмас, мураккаб оқсиллар таркибида учрайди.

6. Склеропротаинлар сувда, тузлар, ишқорлар, кислоталар эритмаларида эримайди, гидролизга чидамли. Бу оқсиллар жумласига ҳайвонлар организмида муҳим роль ўйнайдиган бир қанча оқсиллар киради. Тери, соч, тирноқ, шох таркибига кирувчи кератин, ипак таркибига кирувчи фиброин ва бошқалар склеропротеинлар вакилидир. Склеропротеинлар молекуласида кўп олтингугурт бўлади.

Мураккаб оқсиллар — протеидлар таркибидаги оқсилсиз моддаларининг хилига қараб қуйидаги группачаларга бўлинади.

1. Хромопротеидлар — бу группа оқсиллари оқсил қисмдан ва бирор хил бўёқ моддасидан иборат. Хромопротеидлар группасининг вакили гемоглобин — организмда кислород ташувчи сифатида муҳим роль ўйнайди. У *глобин* оқсили ва бўёқ модда — *гемдан* иборат. Гем мураккаб тузилишга эга ва унинг таркибида азот ҳамда темир атомлари бўлади.

2. Нуклеопротеидлар гидролизланганда оддий оқсилга (айниқса, гистонларга ёки протаминларга) ва нуклеин кислоталарга парчаланади. Нуклеин кислоталар ўз навбатида гидролизланиб углевод, фосфат кислота ва гетероциклик асосга (пурин ҳамда пиримидинга) парчаланади. Нуклеопротеидлар ишқорларда эрийди, кислоталарда эримайди, протоплазма, ҳужайра ядролари, вируслар таркибида бўлади.

3. Фосфорпротеидлар гидролизланганда оддий оқсил билан фосфат кислотага ажралади (нуклеопротеидлардан фарқ қилиб, гидролизланганда пурин асослари ҳосил қилмайди), кучсиз кислота хоссасига эга, қиздирилганда эмас, кислота таъсир эттирилганда буришиб қолади. Бу оқсилларнинг вакили сут казеинидир.

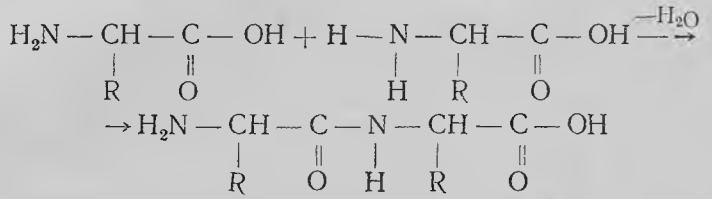
4. Глюкопротеидлар гидролизланганда оддий оқсилга ва углеводга парчаланади, сувда эримайди, суюлтирилган ишқор эритмаларида эрийди, нейтрал, қиздирилганда буришиб қолмайди. Глюкопротеидлар вакили сўлакда бўладиган муциндир.

Булардан ташқари, протеидларнинг бошқа группалари ҳам бор. Кейинги йилларда оқсилларнинг юқорида келтирилган классификацияси билан бир қаторда бошқача классификациядан ҳам фойдалана бошланди. Бу классификацияга кўра, оқсиллар молекулаларининг шаклига кўра икки катта группага: а) толали ёки фибрилляр оқсиллар ва б) глобуляр оқсилларга бўлинади.

Толали ёки фибрилляр оқсилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда бўлади. Жундаги кератин, мускуллардаги миозин ва бошқалар фибрилляр оқсиллардир.

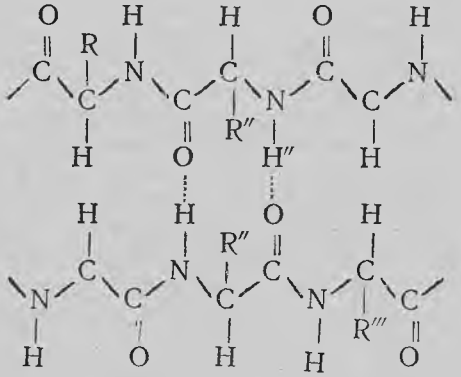
Глобуляр оқсилларнинг молекулалари шарсимон шаклда бўлади. Альбуминлар, глобулинлар, шунингдек, протеидлар глобуляр оқсиллардир. Глобуляр оқсиллар молекулалари фибрилляр оқсиллар молекулаларига қараганда анча мураккаб тузилган.

Оқсилларнинг тузилиши. Оқсиллар гидролизланганда α-аминокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. Гидролиз суюлтирилган кислоталар ёки ишқорлар иштирокида оддий босимда ёки босим остида қиздирилиб олиб борилади. Баъзи аминокислоталар бу вақтда ўзгариб кетади. Гидролизлаш жараёнида ферментлардан пепсин (ошқозон ферменти), трипсин (ошқозон ости безининг ферменти) ва пептидазалар (ичак ферменти) муҳим роль ўйнайди. Ферментлар специфик таъсир этади: ҳар бир фермент муайян аминокислота ҳосил қилган пептид боғни узади. Оқсиллар тахминан 20 хил α-аминокислоталар қолдиқларининг пептид боғлар — CO—NH— орқали боғланган макромолекуляр бирикмаси эканлиги ҳозирги вақтда аниқланган. Бир пептид боғ икки аминокислотанинг конденсатланиши натижасида ҳосил бўлади деб қараш мумкин:



Икки аминокислота конденсатланганида ҳосил бўлган бу бирикма дипептид дейилади. Жуда кўп пептид боғлар орқали боғланган аминокислоталар қолдиқлари полипептидлар дейилади.

Оқсилларнинг ҳаммаси полипептидлардир, аммо ҳар қандай полипептид ҳам оқсил бўлмайди. Оқсилларда аминокислота қолдиқлари ўзаро муайян ва айни оқсил учун хос бўлган кетма-кетликда бириккан бўлиши керак, шунингдек, полипептид занжири специфик фазовий конфигурацияда жойлашуви лозим. Кўпчилик оқсиллар молекулалари учун фақат специфик фазовий конфигурация характерли бўлиб қолмасдан, айрим молекулаларнинг молекулалараро таъсири (асосан водород боғлари) натижасида келиб чиқадиган ўзаро жойлашувлари ҳам характерлидир.



Оқсилларда бу хил молекулалараро боғларнинг мавжудлиги анча барқарор агрегатни ҳосил қилади. Водород боғ оддий химиявий боғга қараганда анча заиф. Лекин оқсил молекулаларида ўзаро водород боғлар орқали боғланган группалар (C—O ва NH группалар) жуда кўп бўлганидан водород боғларнинг умумий кучи катта сонни ташкил этади ёки бошқача қилиб айтганда, молекулалараро таъсир кучли бўлади. Оқсил молекулаларининг конфигурацияси молекулалараро боғларнинг максимал барқарор бўлишини таъминлайди.

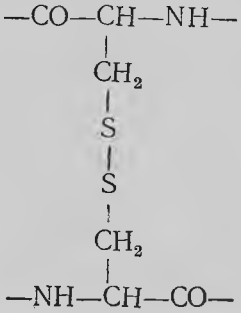
Ҳар хил аминокислоталардан 25 тачаси оқсиллар таркибида бўлади ва улардан 20 га яқини оқсил моддаларнинг доимий таркибий қисмини ташкил этади. Бундан, оқсилларнинг ғоят хилма-хил эканлиги бирмунча тушунарлидир; агар оқсил молекуласи таркибига 20 та аминокислотанинг ҳар биридан бир молекуладан кирса, бу аминокислоталар бир-бири билан турли тартибда бирикиб $2{,}4 \cdot 10^{18}$ дан кўп ҳар хил комбинация бериши мумкин. Агар оқсил молекуласи таркибига 20 та аминокислотанинг ҳар биридан бир нечтадан молекула кирса комбинациялар сони янада ошиб кетади.

Бундан маълумки, соф оқсилни ажратиб олишнинг ўзиёқ қийин вазифа бўлса, оқсиллар тузилишини аниқлаш бундан ҳам қийин. Шунга қарамай, баъзи оқсилларнинг тузилиши аниқланди. Оқсиллар тузилишининг умумий типи аниқланган экан, кўпчилик оқсил моддалар тузилишини топишга оид мураккаб иш бирмунча тезроқ боради. Оқсиллар тузилиши ва хоссаларини ватанимиз олимлари А. Я. Данилевский, акад. Н. Д. Зеленский, Н. И. Гаврилов, Д. Л. Талмуд ва чет эл олимлари Э. Фишер, М. Бергман, Фромажо, Сенжер ва бошқалар кўпроқ ўрганганлар.

Оқсиллар икки хил йўналишда: а) оқсилларнинг тўлиқ ва қисман гидролизланишини синчиклаб ўрганиш, б) гидролизнинг энг сўнгги маҳсулоти бўлган аминокислоталардан мураккаброқ моддалар синтез қилиш орқали ўрганилган.

Синтез қилиб олинган моддалар оқсилларнинг гидролизланиш жараёнида ҳосил бўлган оралиқ маҳсулотлар билан таққосланган. Оқсиллар эҳтиётлик билан гидролизланганда пептидлар ҳосил бўлиши ва гидролиз давомида аминогруппа ҳамда карбоксил группаларнинг ортиши оқсил тузилишининг полипептид назарияси яратилишига олиб келди. Бу назарияга кўра, оқсил молекуласи турли хил аминокислоталарнинг кўп қолдиқларидан тузилган полипептид занжирлардан иборатдир. Ҳозирги вақтда оқсил молекулалари бир ёки бир неча полипептид занжирлардан иборат бўлиши мумкинлиги аниқланган. Ҳар бир полипептид занжир *очиқ*, *тармоқланган* ва *циклик* бўлиши мумкин. Очиқ полипептид занжирнинг бир учида карбоксил группа, иккинчи учида эса аминогруппа бўлади. Бир полипептидли диаминокислотанинг икки аминогруппасига иккита полипептид занжир бирикканда *тармоқланган* аминокислотали занжир вужудга келади. Циклик полипептид занжирларда бундай аминокислоталар мавжуд бўлмайди.

Баъзи оқсилларда полипептид занжирлар дисульфид боғлар орқали ўзаро боғланган бўлади. Тузилиши биринчи бўлиб аниқланган оқсиллардан инсулин гормонининг полипептид занжирлари дисульфид кўприкчалар орқали бириккандир:



Инсулиннинг молекуляр оғирлиги кичикроқ (тахминан 6000) бўлганлиги, шунингдек, молекуласи икки дисульфид кўприкча орқали боғланган иккита полипептид занжирдан ташкил топганлиги учун, уни ўрганиш масаласи бирмунча енгиллашади. Инсулин оқсили 51 та бир хил ва ҳар хил α-аминокислоталар қолдиғидан ташкил топган.

α-амино-β-оксикислоталарнинг [HO—CH_2—CH(NH_2)—COOH] гидроксил группалари ҳам мураккаб эфир типидаги занжирлар ҳосил қилса керак, аммо бу нарса ҳозирга қадар тўлиқ аниқланган эмас. Баъзи оқсиллар молекуласида феноламинокислоталар, гетероциклик группали аминокислоталар мавжудлигини уларнинг характерли реакцияларидан билиш мумкин.

Хулоса қилиб шуни айтиш керакки, оқсиллар ҳалигача синтез қилингани йўқ, аммо оқсилларга яқин бўлган полипептидларнинг синтез қилинганлиги оқсилларни яқин вақтларда синтез қилиш мумкин, дейишга асос бўла олади.

Ишлатилиши. Озиқ-овқат маҳсулотларининг таркиби асосан, оқсиллардан иборат. Ўрта ёшли одам бир кунда 100 *г* оқсил истеъмол қилиши керак. Саноат маҳсулотларидан чарм, жун, ипак, дурадгорлик елими, желатина оқсил моддалардир.

Альдегидо- ва кетонокислоталар

Молекуласи таркибида альдегид ёки кетон группа ҳамда карбоксил группа бўладиган органик бирикмалар альдегидо-ва кетонокислоталар дейилади.

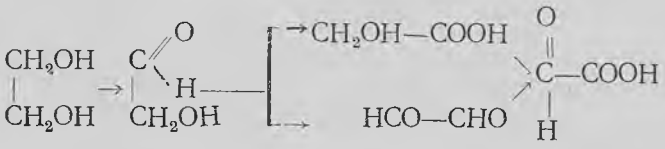
Альдегид ва карбоксил группаларнинг бир-бирига нисбатан турган ҳолатига қараб α-, β-, γ- ва ҳоказо альдегидо- ва кетонокислоталар бўлиши мумкин.

Баъзи кетонокислоталар табиий манбалардан олинишига қараб аталади. Масалан, узум кислотадан олинадиган кислота пироузум кислота $CH_3COCOOH$ деб аталади. Альдегидо- ва кетонокислоталарни тегишли мой кислоталарнинг ҳосилалари деб қараш ҳам мумкин. Масалан, CH_3—CO—CH_2—COOH ацетосирка кислота дейилади.

Систематик номенклатура бўйича аташда тегишли альдегид ва кетонларга «OH» қўшимча қўшилади. Масалан: 3—бутанон кислота.

Альдегидокислоталар гомологик қаторининг биринчи вакили глиоксил (ёки глиоксал) кислота H — CO — COOH дир. Уларнинг иккинчи вакили H—CO—CH_2—COOH формилсирка кислота ҳисобланади, аммо бу кислота соф ҳолда олинган эмас. Глиоксил кислота пишиб етилмаган ҳўл мевaларда учрайди. У қуйидаги усулларда синтез қилинади:

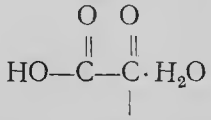
1. Этил спирт, гликол, гликол кислоталар нитрат кислота ёрдамида оксидланганда глиоксил кислота ҳосил бўлади:



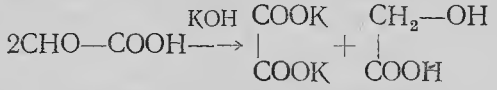
2. Дихлорсирка кислотани гидролизлаб ҳам глиоксил кислота олинади:

$$CHCl_2—COOH + H_2O \rightarrow CHO—COOH + 2HCl$$

Альдегид группага карбоксил группанинг таъсири натижасида глиоксил кислота кучли қутбланган бўлади. Шунинг учун бу кислота фақат гидрат ҳолида мавжуд:



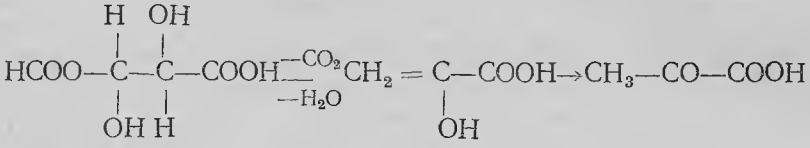
Глиоксил кислота ҳам альдегид, ҳам кислоталарга хос реакцияларга киришади: у қайтарилганда гликол кислота, оксидланганда оксалат кислота ҳосил бўлади. Глиоксил кислота Канницаро реакциясига киришади:



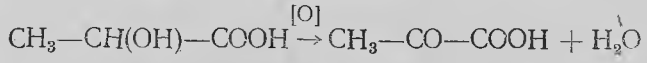
Глиоксил кислота α-альдегидокислоталарнинг бирдан-бир вакилидир.

Кетонокислоталарнинг гомологик қатори пироузум кислотадан бошланади. Пироузум кислота суюқлик. У спирт бижғиганида оралиқ модда сифатида ҳосил бўлади. Пироузум кислота қуйидаги усуллар орқали синтез қилинади:

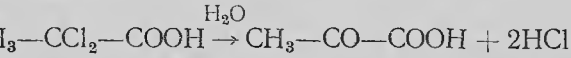
1. Узум кислотани пиролиз қилиш:



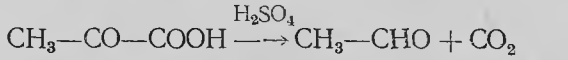
2. Сут кислотани оксидлаш:



3. αα-дихлорпропион кислотани гидролизлаш:

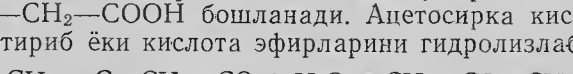


Пироузум кислота сирка кислотадан ҳам кучли, чунки ундаги карбонил группа карбоксил группа водородига таъсир этиб, бу водородни анча қўзғалувчан қилиб қўяди. Пироузум кислота сульфат кислота иштирокида қизидирилганда иккита карбонил группанинг ўзаро таъсири натижасида сирка альдегид ва CO_2 га парчаланади:



Ундаги карбонил группа кетонларга хос ҳамма реакцияларга осон киришади. Масалан, пироузум кислота оксим, гидразон ҳосил қилади, нитрил кислотани бириктириб олиб цианогидринга $CH_3—C(OH)(CN)—COOH$ айланади.

β-Кетонокислоталарнинг гомологик қатори ацетосирка кислотадан $CH_3—CO—CH_2—COOH$ бошланади. Ацетосирка кислота дикетенларга сув бириктириб ёки кислота эфирларини гидролизлаб олинади:



Ацетосирка кислота ва унинг металлар билан ҳосил қиладиган тузлари беқарорроқ. Бу кислота сал қиздирилганда, тузлари эса қиздирилмаганда ҳам ацетон ҳосил қилиб парчаланади:

$$CH_3—CO—CH_2—COOH \rightarrow CH_3—CO—CH_3 + CO_2$$

Ацетосирка кислотанинг этил эфири органик синтезда нйҳоятда катта роль ўйнайди. Бу эфирдан турли хил кетонлар ва кислоталар синтез қилишда фойдаланилади. Ацетосирка кислотанинг бу эфири, одатда, тўғридан-тўғри ацетосирка эфир дейилади.

Ацетосирка эфир 181° да қайнайдиган хушбўй суюқлик, сувда эримайди. Ацетосирка эфирни дикетендан олиш мумкин:

$$CH_2=C(—O—)—CH_2—CO + C_2H_5OH \rightarrow CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

У органик синтезда муҳим роль ўйнайдиган мураккаб эфир конденсатланиши деб аталувчи конденсатланиш реакцияси орқали ҳам олинади:

$$2CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Бу хил конденсатланиш механизми қуйидагича: этилацетат алкоголят таъсирида металл-органик комплекс ҳосил қилади:

$$CH_3—C(=O)—OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} \left[CH_2—C(=O)—OC_2H_5\right]^- Na^+ + C_2H_5OH$$

Бу комплекс яна бир молекула этилацетатни бириктириб олиб комплекс (I) ҳосил қилади:

$$Na^+\left[CH_2—C(=O)—OC_2H_5\right]^- + C(CH_3)(OC_2H_5)=O \rightarrow Na^+\left[CH_3—C(OC_2H_5)(O^-)—CH(H)—C(=O)—OC_2H_5\right]^- \quad (I)$$

Бу комплекс (I) даги икки CO группа орасидаги протонлашиб қолган водород билан полуацетал ҳолидаги эфир қолдиғи бирикиб спирт молекуласини ҳосил қилади ва ацетосирка эфирнинг натрийли ҳосиласи олинади:

$$Na^+\left[CH_3C(O^-)=CH—CO—OC_2H_5\right] + C_2H_5OH$$

Ацетосирка эфир кето-енол таутомерия мавжуд бўладиган бирикмаларга мисол бўла олади:

$$\underset{\text{кетон шакл}}{CH_3C(=O)CH_2COOC_2H_5} \rightleftharpoons \underset{\text{енол шакл}}{CH_3C(OH)=CHCOOC_2H_5}$$

Ацетосирка эфирнинг бу иккала шакли ҳам мавжуд, бу шаклларни эркин ҳолда — совуқда қотириб кетон шаклни, кварц идишларда ҳайдаб енол шаклини ажратиб олиш мумкин. Аммо бу иккала шакл беқарор — улар бир-бирига айланиб туради. Мувозанатдаги аралашмада 10 процент енол шакл ва 90 процент кетон шакл бўлади.

Бу шаклларнинг нисбати ҳар хил эритувчиларда ҳар хил бўлади: эритувчи қанчалик қутбланган бўлса кетон шакл шунча кўп бўлади.

эритувчи	мувозанатдаги аралашмада енол миқдори, процент ҳисобида
Сув	0,4
Метил спирт	6,9
Этил спирт	12,0
Диэтил эфир	27,1
Гексан	46,4

Енол шакл энергетик жиҳатдан кетон шаклга қараганда беқарор бўлиши керак эди. Буни винил спирт (енол шакл)нинг сирка альдегид (кетон шакл)га айланишида кўрган эдик. Аммо ацетосирка эфирда енол шакл ҳам барқарор. Бунинг сабаби шуки, ацетосирка эфирда иккита карбонил группа бўлиб, улар бир-бирига нисбатан β-ҳолатда жойлашган. Енол шаклда икки қўш боғ (C=C ва C=O) орасида конъюгирланган боғ бўлади. Енол шаклнинг беқарорлигига сабабчи бўлган ортиқча энергия (11,9 *ккал. моль*) ана шу конъюгирланган боғнинг ҳосил бўлишига сарф бўладида, натижада, енол шакл барқарор бўлиб қолади. Ацетосирка эфир химиявий реакцияларга кетон шаклда ҳам, енол шаклда ҳам киришади. Унинг кетон шаклдаги реакциялари қуйидагилардир:

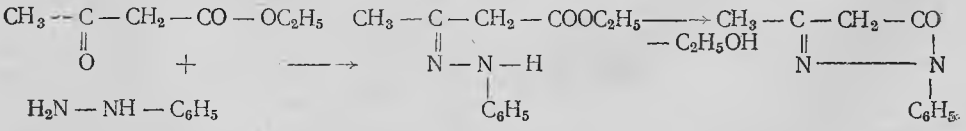
1. Эндигина ҳосил бўлаётган водород билан қайтарилса кетон группа спирт группага айланади:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—OC_2H_5 \xrightarrow{[H]} CH_3—CHOH—CH_2—COOC_2H_5$$

2. Нитрил кислотани бириктириб олиши:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—COOC_2H_5 \xrightarrow{HCN} CH_3—C(OH)(CN)—CH_2—COOC_2H_5$$

3. Фенилгидразон таъсири:



Ацетосирка эфирнинг енол шакли реакциялари:

1. Пиридин иштирокида ацетиллаш:

$$CH_3—C(OH)=CH—COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{пиридин}]{CH_3COCl} CH_3—C(OCOCH_3)=CH—COOC_2H_5$$

2. Фосфор (V)-хлорид таъсири:

$$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH—COOC_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} CH_3—CCl=CH—COOC_2H_5$$

3. Натрий этилацетатнинг ҳосил бўлиши:

$$2CH_3C(OH)=CHCOOC_2H_5+2Na\rightarrow H_2+2\,CH_3C(ONa)=CH—COOC_2H_5$$

Ацетосирка эфир β-кетонокислота эфири бўлганлигидан ишқорлар таъсирида С—С боғ бўйича узилиб парчаланади. Агар суюлтирилган ишқорлар таъсир эттирилса кетон, концентрланган ишқорлар таъсир эттирилганда эса кислота ҳосил қилиб парчаланади:

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 \begin{cases} \xrightarrow[\text{ишқор}]{\text{суюлтирилган}} CH_3—CO—CH_2—COOH \rightarrow CH_3COCH_3+CO_2 \\ \xrightarrow[\text{ишқор}]{\text{концентр}} 2CH_3COOH \end{cases}$$

Ацетосирка эфирдан органик синтезда фойдаланиш. Ацетосирка эфир ёрдамида турли кетонлар, кислоталар, дикетонлар ва икки асосли кислоталар синтез қилиш мумкин. Юқорида айтиб ўтганимиздек, ацетосирка эфирга натрий метали ёки натрий алкоголяти таъсир эттирилганда натрий этилацетат ҳосил бўлади:

$$CH_3—\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH—COOC_2H_5$$

Натрий этилацетат А. Н. Несмеяновнинг кўрсатишича, фақат енол шаклда мавжуд бўлади. Унга галоид алкил таъсир эттирилганда, металл кислород билан боғланган бўлишига қарамай, алкил кислородига эмас, балки углеродга келиб бирикади:

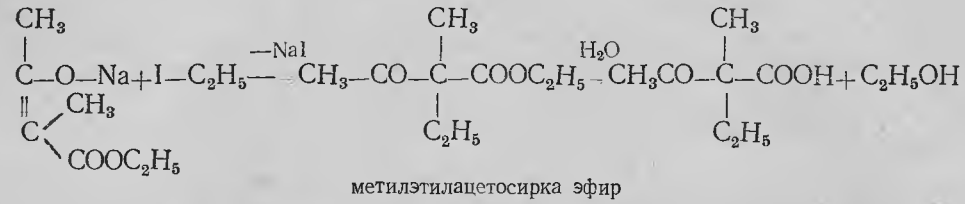
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C—O—Na \\ \| \\ CH—COOC_2H_5 \end{matrix} + I—CH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3—CO—CH—COOC_2H_5 \end{matrix} + NaI$$

Реакциянинг бундай йўналишда кетиши натрий этилацетатда реакцион марказнинг металлга бириккан кислород атомидан метин группанинг углеродига кўчиши билан тушунтирилади:

$$C_2H_5O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH=\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{Na}{|}}{C}}—CH_3$$

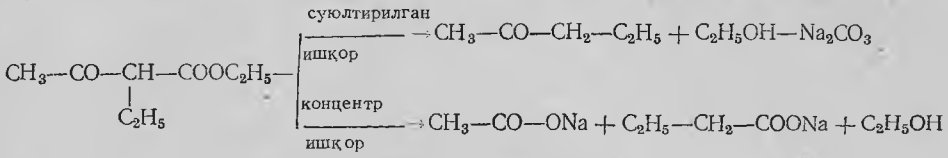
Юқоридаги ҳосил бўлган моноалкилли эфирдаги яна бир водород атомига аввал металл алмаштириб туриб, кейин металлни радикалга алмаштириш мумкин:

$$CH_3—CO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—COOC_2H_5+C_2H_5ONa\rightarrow CH_3—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{ONa}{|}}{C}}=C—COOC_2H_5+C_2H_5OH$$

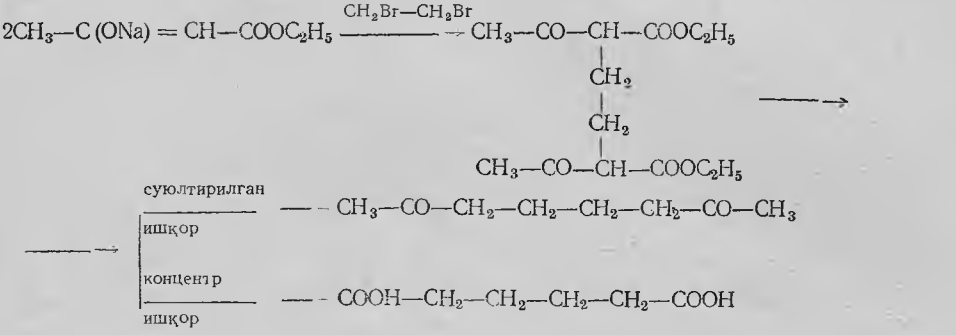


метилэтилацетосирка эфир

Ацетосирка эфирнинг бир ёки икки радикалли ҳосилалари ҳам ишқорлар таъсирида кетон ёки кислота ҳосил қилиб парчаланади:

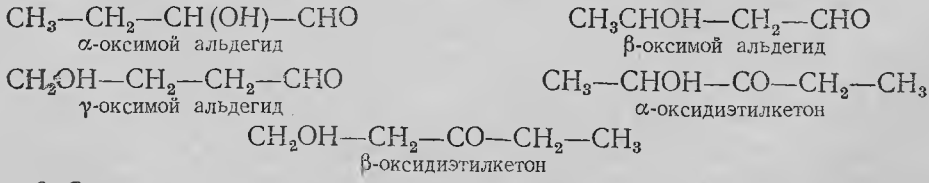


Дикетонлар ва икки асосли кислоталар қуйидагича ҳосил бўлади:

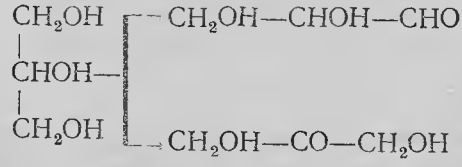


Оксиальдегидлар, оксикетонлар, углеводлар

Молекуласида ҳам гидроксил, ҳам карбонил группалар бўладиган бирикмалар оксиальдегидлар ва оксикетонлар деб аталади. Гидроксил ва карбонил группаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашган ҳолатига қараб α, β, γ ва ҳоказо оксиальдегид ҳамда оксикетонлар бўлади:



β- Оксиальдегидлар ва оксикетонлар молекуласида гидроксил ёки карбонил бўладиган тегишли бирикмалардан одатдаги усуллар орқали олиниши мумкин. Масалан, глицерин оксидланганда глицерин альдегид ва диоксиацетон ҳосил бўлади:

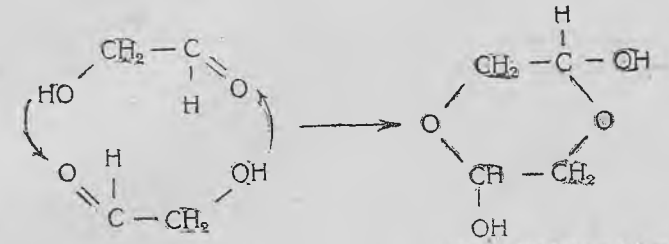


β- Оксиальдегидлар ва оксикетонлар альдол конденсатланиш реакцияси орқали олиниши мумкин. Масалан,

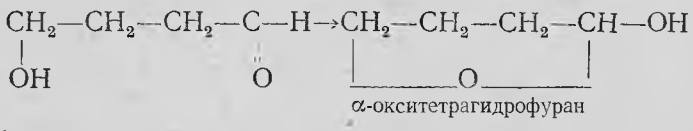
$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CHO$$

Оксиальдегид ва оксикетонлар ҳам спиртларга, ҳам альдегид ва кетонларга хос реакцияларга киришади. Бундан ташқари, улар функционал группаларининг бир-бирига нисбатан қай ҳолатда туришига қараб баъзи ўзига хос хусусиятларга ҳам эга. Чунончи:

1. α- ва β- оксиальдегидлар циклик полуацеталлар ҳосил қилиши мумкин:



2,5-диокси-1,4-диоксан



α-окситетрагидрофуран

2. β- Оксиальдегид ва β- оксикетонлар қиздирилганда сув ажратиб чиқариб тўйинмаган альдегидларга айланади:

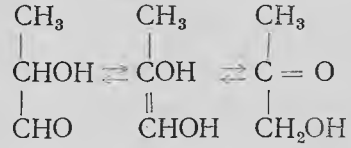
$$CH_3—CHOH—CH_2—CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3—CH=CH—CHO$$

3. α- Оксиальдегид ва α- оксикетонларнинг бир молекуласи билан 3 молекула фенилгидразин реакцияга киришганда, озазонлар ҳосил бўлади:

$$CH_2(OH)—CH(OH)—CHO + H_2N—NH—C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} CH_2(OH)—CH(OH)—CH=N—NH—C_6H_5 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{2NH_2—NH—C_6H_5} NH_3 + NH_2C_6H_5 + H_2O + CH_2(OH)—CH(NH—NH—C_6H_5)—CH=N—NH—C_6H_5$$

4. α-Оксикарбонилли бирикмаларга ишқор таъсир эттирилса альдегидлар кетонларга айланади ва, аксинча, кетонлар альдегидларга айланади (кетон ва альдегидларнинг енол шакли бир хил):



УГЛЕВОДЛАР

Углеводлар хоссалари жиҳатдан оксиальдегид ва оксикетонларга яқин бўлган табиий моддалардир. Углеводлар деб аташ шундан келиб чиққанки, бу хил бирикмаларнинг вакилларини углерод ва сувдан ташкил топган деб қараш, яъни умумий ҳолда углеводларни

$C_n(H_2O)_m$ формула орқали ифодалаш мумкин. Масалан, $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ ва ҳоказо. Аммо ҳозирги вақтда шундай табиий ва синтетик моддалар топилганки, уларнинг таркиби юқоридаги углеводлар учун умумий деб ҳисобланган формулага тўғри келмайди, бироқ улар шубҳасиз, углеводлардир.

Углеводлар ўсимликлар дунёсида жуда кенг тарқалган.

Ўсимликлар организмининг 80 проценти углеводлардан таркиб топган, ҳайвонларда улар 20 процент атрофида бўлади.

Углеводлар икки группага: 1) моносахаридлар (монозалар) ва 2) полисахаридларга (полиозаларга) бўлинади.

Гидролизланмайдиган ва оддий углеводларга ажралмайдиган углеводлар моносахаридлар ёки монозалар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $[C_n(H_2O)_m]$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомларининг сонига тенг.

Бирмунча оддий углеводлар ҳосил қилиш билан гидролизланадиган углеводлар полисахаридлар ёки полиозалар дейилади. Бу моддалардан кўпчилигининг таркиби умумий $C_mH_{2n}O_n$ формулага мос келади, яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомлари сонига тенг эмас. Полисахаридлар ўз навбатида, шакарсимон полисахаридлар (олигосахаридлар) ва шакарсимон бўлмаган полисахаридларга бўлинади. Моно- ва олигосахаридлар молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмаган, сувда эрийдиган моддалар. Улар гидролизланганда монозаларга парчаланади. Олигосахаридлар 2,3,4 ва ҳоказо моноза молекулаларидан ташкил топган бўлади.

Шакарсимон бўлмаган полисахаридларнинг молекуляр оғирлиги жуда катта бўлади. Улар эриганда коллоид эритмалар ҳосил қилади. Бу полисахаридлар (крахмал, целлюлоза) монозаларнинг жуда кўп молекулаларидан ташкил топган бўлади.

МОНОСАХАРИДЛАР (МОНОЗАЛАР)

Углеводларнинг энг оддий намояндаси монозалардир. Монозаларнинг энг аҳамиятлиси пентозалар $C_5H_{10}O_5$ ва гексозалар $C_6H_{12}O_6$ ҳисобланади.

Баъзи моносахаридлар оксиальдегидлар (альдозалар) дан, баъзилари оксикетонлар (кетозалар) дан иборат. Табиатда альдозалар муҳим роль ўйнайди. Улар орасида энг кўп тарқалган гексозалар глюкоза ва фруктозадир. Глюкоза — альдоза, фруктоза — кетоза ҳисобланади.

Моносахаридларнинг тузилиши. Моносахаридлар тузилишини глюкоза ва фруктоза мисолида кўриб чиқайлик. Бу икки гексозанинг таркиби бир хил $C_6H_{12}O_6$ формула билан ифодаланади.

Глюкоза ва фруктозанинг тузилиши қуйидаги реакциялар орқали аниқланган.

Глюкоза. 1) HI ёрдамида қайтарилганда 2-иодгексан ҳосил бўлади:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{HI} CH_3—CHI—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Реакциянинг бундай содир бўлиши глюкозанинг углерод скелетида ҳеч қандай тармоқланиш бўлмаслигини кўрсатади.

2) Оддий шароитда оксидланса глюкон кислота ҳосил бўлади.

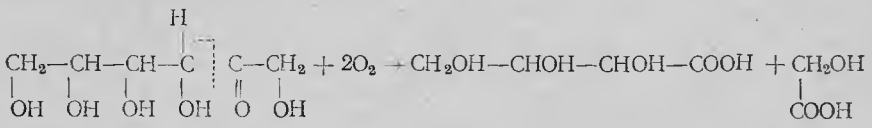
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[O]} CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH$$

Бу реакция эса глюкозада альдегид группа борлигидан дарак беради.

3) Глюкозани ациллаш ва алкиллаш орқали унда 5 та гидроксил группа борлиги аниқланган:

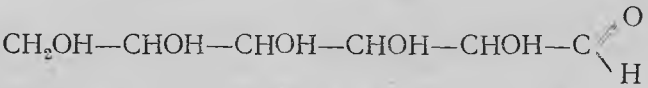
$$C_6H_{12}O_6 + 5(CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_7O(OCOCH_3)_5 + 5CH_3COOH$$

Фруктоза: 1) Фруктоза, худди глюкоза сингари, HI ёрдамида қайтарилганда 2-иодгексан ҳосил бўлади; ацетат ангидрид таъсир эттирилганда бир молекула фруктоза билан 5 молекула ацетат ангидрид реакцияга киришади, бу эса фруктоза 5 та гидроксил группаси бор тармоқланмаган углерод скелетидан иборат модда эканлигини билдиради. Аммо оксидланиш жараёнида занжир узилса фруктозадан триоксимой кислота ва гликол кислота ҳосил бўлади:

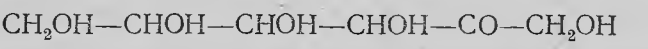


Бу эса фруктоза молекуласининг занжирида (занжир учидан ҳисобланганда 2-углерод атомида) кетон группа борлигини кўрсатади.

Юқоридаги реакциялар натижаларига асосан глюкоза ва фруктоза учун қуйидаги формулаларни ёзиш мумкин:

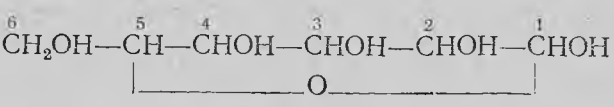


глюкоза



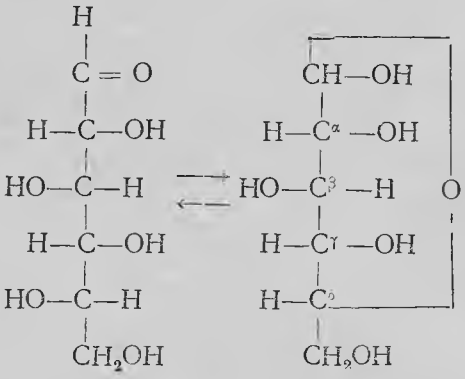
фруктоза

Ана шундай тузилишига кўра глюкоза ва фруктоза $NaHSO_3$ билан реакцияга киришиши керак эди, аммо бундай реакция содир бўлмайди. Гексозалар фуксинсульфит кислота эритмасига туширилганда ранг пайдо бўлмайди. Юқоридаги формулаларга кўра улардаги ҳамма гидроксил бир хил характерга эга бўлиши керак эди, аммо бир гидроксил қолган тўрт гидроксилдан ўзининг реакцияга осон киришиши билан ажралиб туради. Глюкоза CH_3I ва Ag_2O таъсир эттирилганда пентаметилглюкоза ҳосил бўлади, CH_3OH ва HCl таъсир эттирилганда эса битта гидроксилнинг ўзи реакцияга киришади. Глюкоза ва фруктоза алкилланганда уларнинг альдегид ва кетон хоссалари йўқолади. Ана шу айтилганларга асосан, глюкоза ва фруктоза полуацетал тузилишга эга, деган хулосага келиш мумкин:

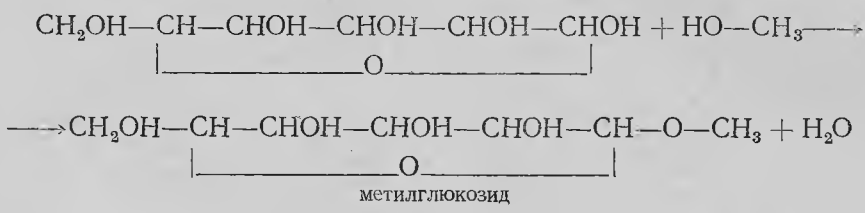


Бу циклик формула 5-углерод атомидаги гидроксил группа водороднинг 1-углерод атомидаги альдегид группа кислородига бирикишидан ҳосил бўлади. Бунда бешта углерод атоми ва битта кислород атомидан ташкил топган ҳалқа пайдо бўлади.

Эритмада альдегид шакл билан полуацетал шакл бир-бирига айланиб мувозанатда туради, яъни таутомер мувозанат мавжуд бўлади:



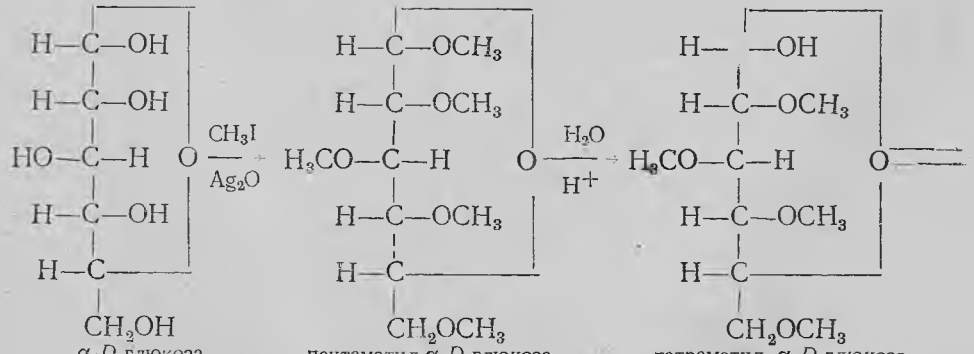
Юқоридаги реакция вақтида метилглюкозид ҳосил бўлишида метил группа 1-углерод атомидаги гидроксил группа водороди атоми ўрнига келиб ўтиради:



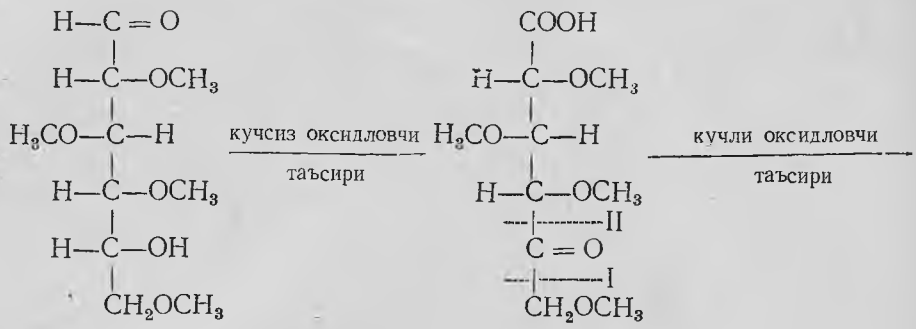
метилглюкозид

Метилглюкозид молекуласида 1-углерод атомида гидроксил группа йўқ, шунинг учун метилглюкозид альдегидларга хос бўлган реакцияларга киришмайди.

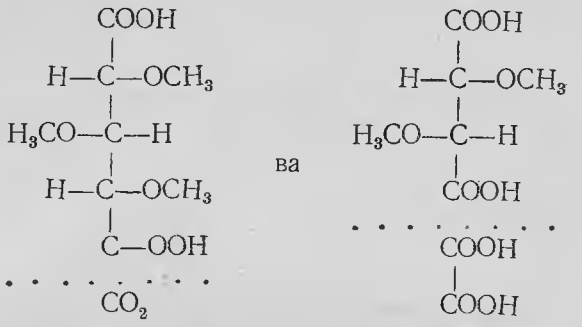
Глюкоза CH_3I ва Ag_2O ёрдамида метиллаганда ҳосил бўлган пентаметилглюкоза кислотали муҳитда қисман гидролизланса тетраметилглюкоза ҳосил бўлади. Бунда полуацетал гидроксилидан ҳосил бўлган эфир гидролизланади:



α-*D*-глюкоза пентаметил-α-*D*-глюкоза тетраметил α-*D*-глюкоза (циклик шакл)



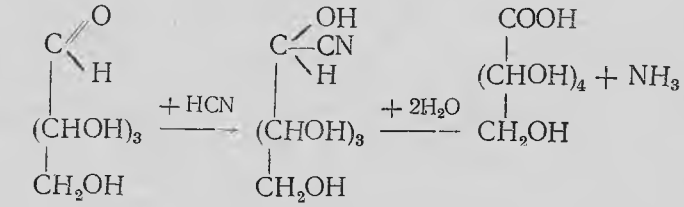
Тетраметил-Д-глюкоза
(очиқ занжирли шакл)



метоксиглутар кислота (I схема бўйича парчаланганда)

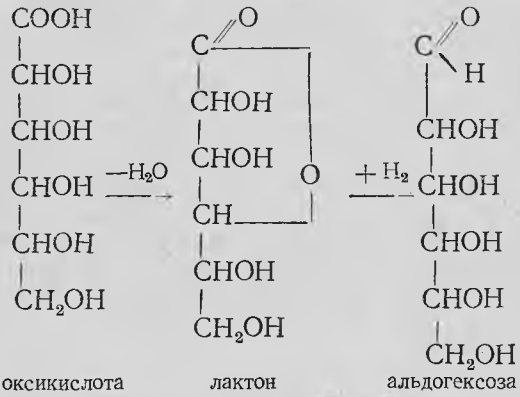
диметилоксикаҳрабо кислота (II схема бўйича парчаланганда)

Глюкоза ва фруктоза қаттиқ ҳолатида циклик тузилган бўлади. Молекуласида углерод атоми кам бўлган моносахаридлардан маълум химиявий усуллар ёрдамида углерод атоми кўп моносахаридлар ҳосил қилиш мумкин. Бунинг учун аввало цианид кислота таъсирида оксинитрил олинади ва уни гидролизга учратиб бир асосли оксикислотага айлантирилади:



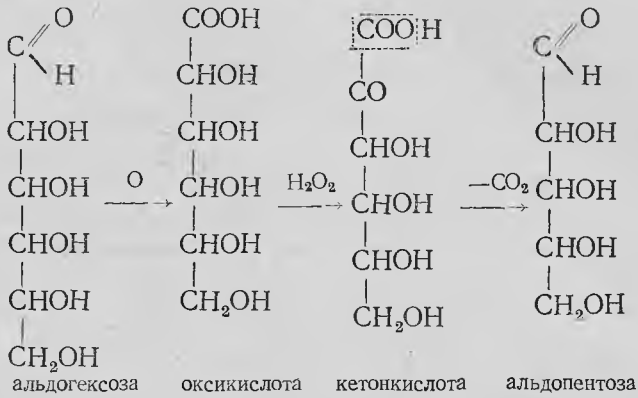
альдопентоза — альдопентоза оксинитрили — оксикислота

Ҳосил бўлган оксикислота маълум шароитда лактонга айлантирилади ва ниҳоят натрий амальгамаси билан қайтарилганда альдогексоза ҳосил бўлади:



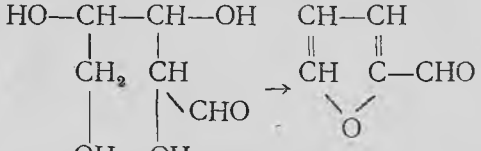
оксикислота лактон альдогексоза

Аксинча, молекуласида углерод атоми кўп бўлган моносахаридларни камроқ углерод атомли моносахаридларга айлантириш учун бошланғич модда оксидланиб кетонокислота ҳосил қилинади. Ундан, ўз навбатида, карбонат ангидрид чиқариб юборилса, углерод атоми биттага камайган моносахарид ҳосил бўлади:

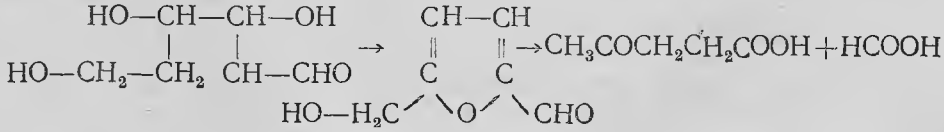


альдогексоза оксикислота кетонкислота альдопентоза

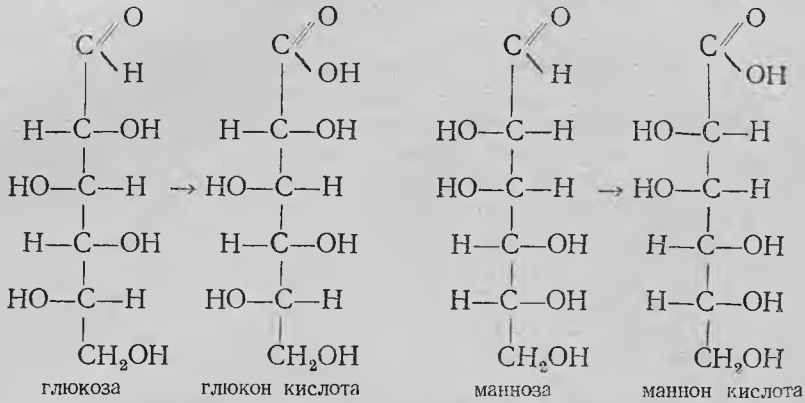
Пентоза ва гексозалар суюлтирилган минерал кислоталар таъсирида ҳар хил моддалар ҳосил қилади. Бу реакциядан пентоза ва гексозаларни аниқлашда фойдаланилади. Масалан, пентозалар суюлтирилган хлорид кислота таъсирида ўзидан сув молекулаларини ажратиб чиқариб гетероциклик альдегид — фурфуролга айланади. Агар бошланғич модда метилпентоза бўлса метилфурфурол олинади:



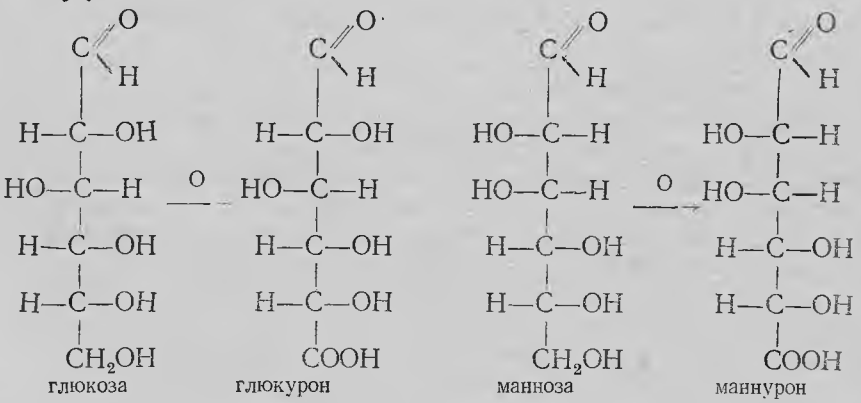
Гексозалар эса, аксинча, ҳосил бўлган оксиметилфурфуролнинг парчаланиши ҳисобига левулин кислота билан чумоли кислоталарга айланади.



Альдоза ва кетозалар оксидланиши жиҳатдан бир-биридан фарқланади. Альдозалар жуда осон оксидланади ва ҳосил бўлган кислоталардаги углерод атомининг сони бошланғич моддадаги углерод атомлари сонига тенг бўлади. Кетозалар оксидланганда эса молекула парчаланади, камида икки хил кислота ҳосил қилади ва шунинг учун ҳосил бўлган кислоталардаги углерод атомлари сони бошланғич моддадаги углерод атомлари сонидан кам бўлади. Альдозалар оксидланганда қайси группанинг оксидланишига қараб ҳар хил кислоталар ҳосил бўлиши мумкин. Агар оксидланиш процессида альдегид группаси оксидланса ҳосил бўлган кислоталарни аташ учун моносахаридлар номидаги о з а қўшимча о н қўшимчасига алмаштирилади ва кислота сўзи қўшиб айтилади.

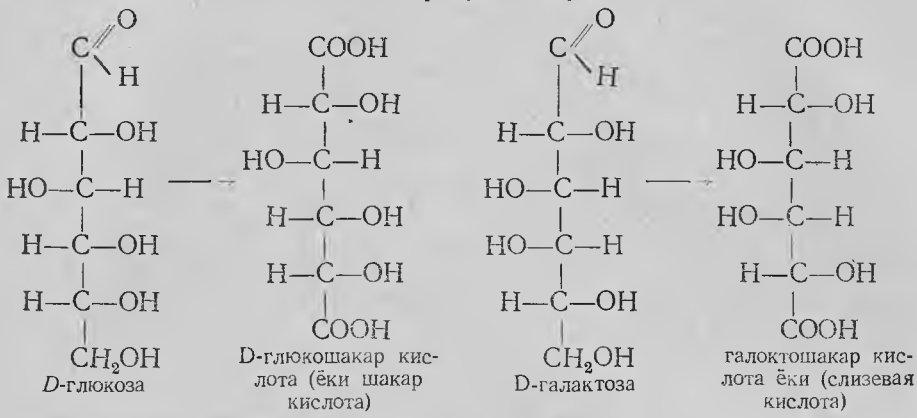


Агар альдозаларда бирламчи спирт группаси оксидланса ҳосил бўлган кислоталар умуман *урон кислоталар* дейилади ва уларни аташ учун моносахаридлардаги о з а ўрнига у р о н қўшимча қўшилиб кислота сўзи қўшиб ўқилади:

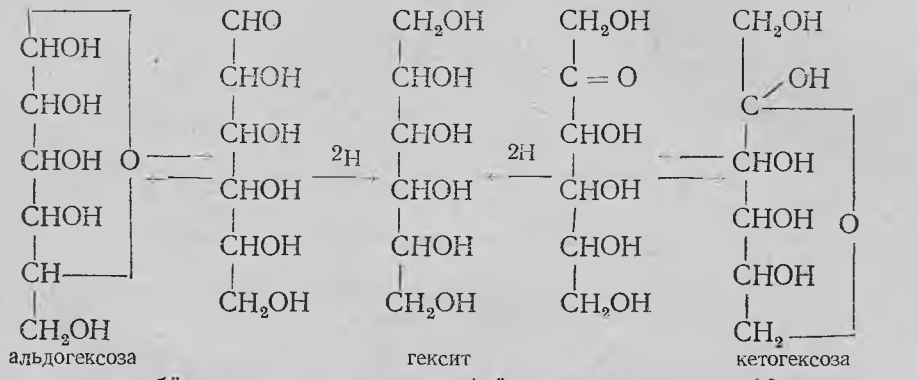


Моносахаридларни тўғридан-тўғри оксидлаб уран кислоталар олиш мумкин эмас. Уларни фақат альдегид группаси «ҳимоя» қилинган моносахаридларни (масалан, гликозидларни) оксидлаб олиш мумкин. Сўнгра эса гидролизга учратиб яна альдегид группа ҳосил қилинади. Углеводлар ацетон ва бензальдегид каби реагентлар билан қуруқ ҳолдаги водород хлорид иштирокида реакцияга киришиб, изопропилиден ёки бензилиден ҳосилаларга айланади. Агар моносахаридлар кучли оксидловчилар ёрдамида оксидланса альдегид группаси билан бир қаторда

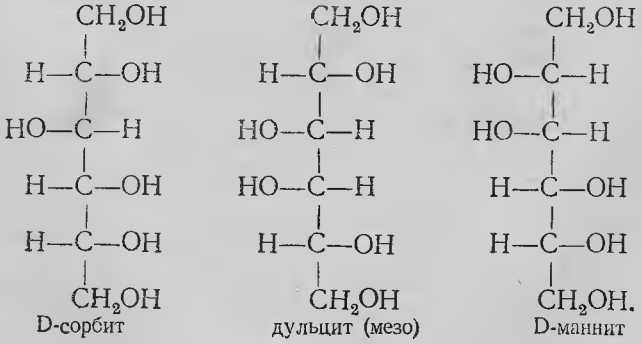
бирламчи спирт группаси ҳам оксидланиб шакар кислоталар деб аталувчи икки асосли оксикислоталар ҳосил бўлади:



Моносахаридлар натрий амальгамаси, алюминий амальгамаси ёки активланган каталитик водород таъсирида кўп атомли спиртларга айланади. Бунда пентозалар пентитларни, гексозалар гекситларни ҳосил қилади.

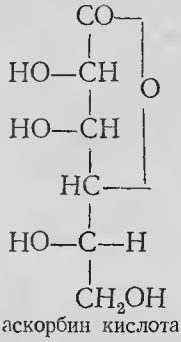


16 та мумкин бўлган альдогексозлар қайтарилганда атиги 10 та гексит (олти атомли спирт) ҳосил бўлади. Бундай сон жиҳатдан камайишнинг сабаби шуки, бунда молекула симметрик ҳолга келади ва натижада реакцияга қадар икки хил бўлган моносахаридлардан кўпинча, бир модда ҳосил бўлади. Глюкозага тўғри келган гексит — сорбит, галактозага тўғри келган гексит — дульцит, маннозага тўғри келган гексит — маннит деб аталади.



Аксинча, кетозлар қайтарилганда ҳар биридан икки хил модда ҳосил бўлади, чунки реакция натижасида янги асимметрик углерод атоми вужудга келади ва шунинг учун кетон группаси ўрнига ҳосил бўлган—CHOH группасида водород ҳамда гидроксил группа икки хил жойлашиши мумкин. Масалан, D-фруктоза қайтарилса бир хил миқдорда D-сорбит ва D-маннит ҳосил бўлади. Гекситлар Фелинг суюқлигига таъсир этмайди ва бу билан гексозалардан фарқланади (гексозалар Фелинг суюқлигини парчалаб мис (I)-оксиднинг қизил чўкмасини ҳосил қилади).

Табиатда гекситлардан D-маннит, D-сорбит учрайди, лекин уларни синтетик усул билан олиш кўп жиҳатдан мақсадга мувофиқдир. Д-сорбит аскорбин кислота (витамин С) олиш учун бошланғич модда ҳисобланади. Аскорбин кислота сабзавот ва меваларда (лимон, апельсин, помидор ва бошқаларда) бўлади.



аскорбин кислота

Инсон ёки ҳайвон организми аскорбин кислота синтез қила олмайди. Бу кислота организмга ҳар хил овқатлар билан бирга киради. Организмда витамин С етишмаса цинга (скорбут) касаллиги келиб чиқади.

Вояга етган киши учун аскорбин кислота бошқа витаминларга қараганда кўп миқдорда керак. Витаминлар тирик организм учун зарур бўлган ва ҳар хил тузилган органик моддалардир.

Витаминлар организмда содир бўладиган химиявий реакцияларда катализаторлик ролини ва фотохимиявий процессларда реагент ролини ўйнайди. Модда алмашинишда ҳам витаминларнинг аҳамияти бор. Витаминларнинг асосий манбаи ўсимликлар ҳисобланади. Витаминлар етишмаслиги сабабли рўй берадиган касалликлар авитаминоз касаллиги дейилади. Ҳозирги вақтга қадар маълум бўлган 30 га яқин витаминдан 16 таси химиявий жиҳатдан ўрганилган. 1861 йилда улуғ рус олими А. М. Бутлеров формальдегидни оҳакли сув ёки барийли сув таъсирида ўзаро конденсацияга учратиб, метиленитан деб аталувчи шакарсимон модда олган. Бу билан углеводлар синфига кирувчи моддаларни синтез қилиш мумкинлиги биринчи марта кўрсатилди. Кейинчалик Э. Фишер юқорида кўрсатилган усул билан олиб борилган реакция натижасида ҳосил бўлган қиёмсимон суюқликдан гексоза ажратиб олди ва унга акроза деб ном берди. Гексоза ҳосил бўлиш схемаси қуйидагича:

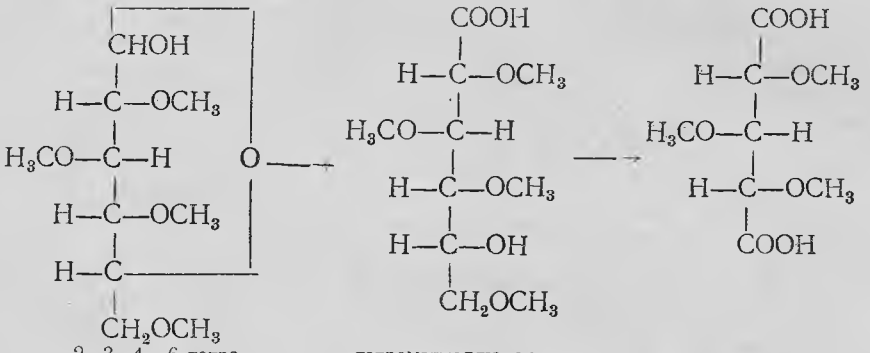
$$CH_2O + CH_2O \rightarrow CH_2OH—CHO$$
$$CH_2OH—CHO + CH_2O \rightarrow CH_2OH—CHOH—CHO$$
$$CH_2OH—CHOH—CHO + CH_2O \rightarrow CH_2OH—CHOH—CHOH—CHO$$

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHO + CH_2O \rightarrow CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$$

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO + CH_2O \rightarrow CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO$$

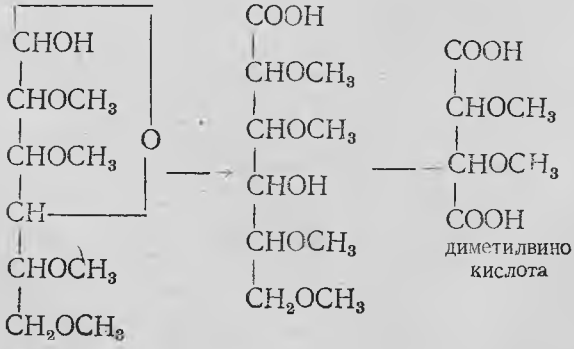
Ҳосил бўлган акрозанинг кетозалиги исботланган ва у қутбланган нурни бура олмайди.

Юқорида айтилганидек, глюкозид гидроксили қуруқ ҳолдаги водород хлорид иштирокида метил спирт билан реакцияга киришиб метил глюкозид ҳосил қилади. Қолган гидроксил группалар бу шароитда реакцияга киришмайди. Уларни метиллаш (метил группасини киритиш) учун кумуш оксид иштирокида метил иодид ёки ишқор иштирокида метилсульфат таъсир эттириш керак. Натижада гексозалардан пентаметилглюкоза олиш мумкин. Ҳосил бўлган оддий эфирлардан фақат монометил (яъни глюкозид гидроксилидаги метил) осонгина гидролизга учраб тетраметилглюкозага айланади. Моносахаридларнинг фураноза ёки пираноза характерда эканлигини билиш учун улар ҳар хил кучли оксидловчилар ёрдамида оксидланади ва ҳосил бўлган кислоталарга қараб олинган монасахариддаги циклнинг характери аниқланади. Буни масалан, тетраметил- D- глюкоза мисолида кўрайлик:



2, 3, 4, 6-тетраметилглюкоза — тетраметилглюкон кислота — триметоксиглутар кислота

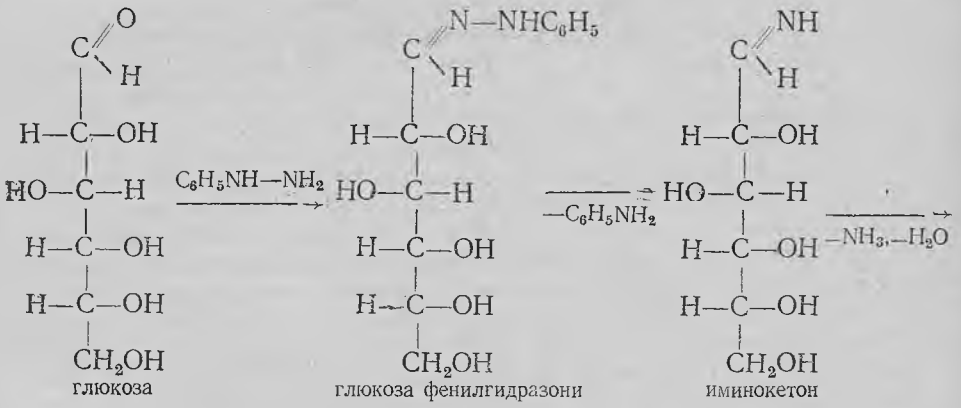
Агар фураноза ҳолда бўлганда эди диметилвинокислота ҳосил бўлур эди, яъни:

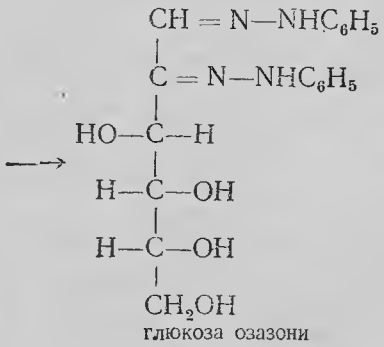


диметилвинокислота

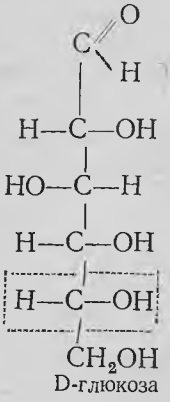
Айтилганлар, ўз навбатида, кислород атомининг қайси углерод атоми билан боғланганлигини аниқлашда ёрдам беради. Глюкозид гидроксилидаги водород ўрнига келган қолдиқ, одатда, *агликон* деб аталади.

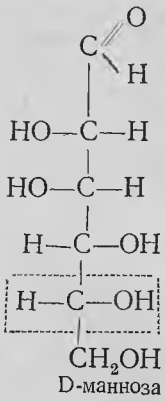
Моносахаридларда асимметрик углерод атомлари бор ва шунинг учун уларда оптик изомерия мавжуддир. Гексозалар молекуласида 4 та асимметрик углерод атоми борлиги учун Вант-Гофф ва Лебель формуласига кўра уларнинг $N=2_n=16$ стереоизомери бўлади. Бу стереоизомерлар Э. Фишер томонидан таклиф қилинган проекцион формулалар ёрдамида ифодаланади. Э. Фишер формуласининг афзаллиги шундаки, у жуда оддий ва тушунарлидир, лекин бу формула модданинг ҳақиқий тузилишини акс эттирмайди. Юқорида келтирилган формулаларнинг бутунлай ҳаммаси шу проекция ҳолида берилган эди. Изомерлар асимметрик углерод атомида жойлашган водород билан гидроксил группанинг ҳолати жиҳатидан бир-биридан фарқланади. Бунда уларнинг қандай жойлашганлигини аниқлаш жуда қийин масала ҳисобланади. Кўпинча, бунинг учун моносахаридлар билан ҳар хил реакциялар олиб борилади. Бунда асимметрик углерод атомларидаги группаларнинг жойлашиши олдиндан маълум бўлган моддалар олинади ёки икки ва ундан кўп моносахаридлардан бир хил ҳосилаларнинг ҳосил бўлиши реакцияга киришмаган асимметрик марказларнинг бир хил эканлигидан далолат беради. Глюкоза, манноза ва фруктозадан бир хил озазоннинг ҳосил бўлиши ушбу моносахаридларнинг 3,4 ва 5- углерод атомларидаги водород ҳамда гидроксил группанинг бир хилда жойлашганлигини кўрсатади. Буни глюкоза мисолида қуйидагича тушунтириш мумкин. Аввало фенилгидразин таъсирида глюкоза фенилгидразони ҳосил бўлади ва у ортиқча фенилгидразин билан яна реакцияга киришади. Бунда анилин молекуласи ажралиб чиқади ва иминокетон ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган иминокетон фенилгидразин билан бирикиб озазон деб аталувчи маҳсулотга айланади:



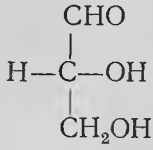


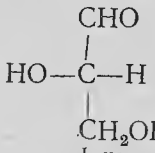
Э. Фишер моносахаридлардаги 5-углерод атомида водород ва гидроксил группанинг ўзаро жойлашишига қараб D ва L қаторга бўлишни таклиф қилди. Гидроксил группа глюкозадаги 5-углерод атомининг ўнг томонида ёзилган монасахаридларни D-қаторга киритиб, гидроксил чап тарафда турса L қаторга киритди:


D-глюкоза

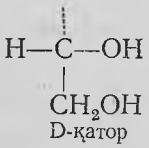

D-манноза

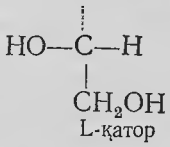
Кейинчалик бундай мақсадлар учун глицерин альдегидига қараб аниқлаш таклиф этилди:


D-қаторнинг асоси ва

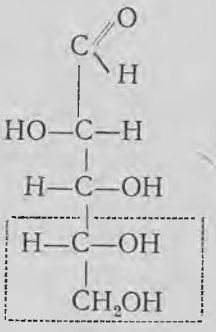

L-қаторнинг

асоси қилиб олинди ва қолган ҳамма моносахаридлар глицерин альдегидининг узайишидан келиб чиққан деб қаралади.

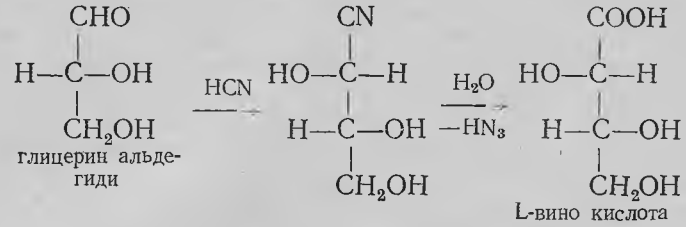

D-қатор


L-қатор

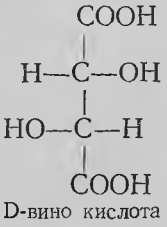
Масалан:


D-арабиноза

D-глицерин альдегидидан циангидрид усули билан ҳосил қилинган оксинитрил гидролизланса L вино кислота олинади:



Шунинг учун D-вино кислота қуйидагича конфигурацияга эга:



Юқорида кўрсатилган изомерлардан ва унга тўғри келган конфигурациялардан ташқари, моносахаридларнинг яна бошқа стереоизомерлари ҳам маълум. Бу изомерлар α- ёки β- изомерлар дейилади.

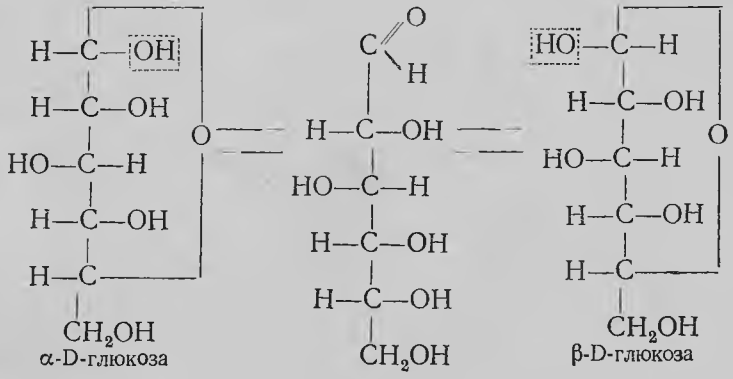
α- ва β- изомерларни фақат циклик формаларнинг ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин.

Бу формулаларнинг мавжудлиги 1846 йилда муторатация ҳодисаси туфайли аниқланган.

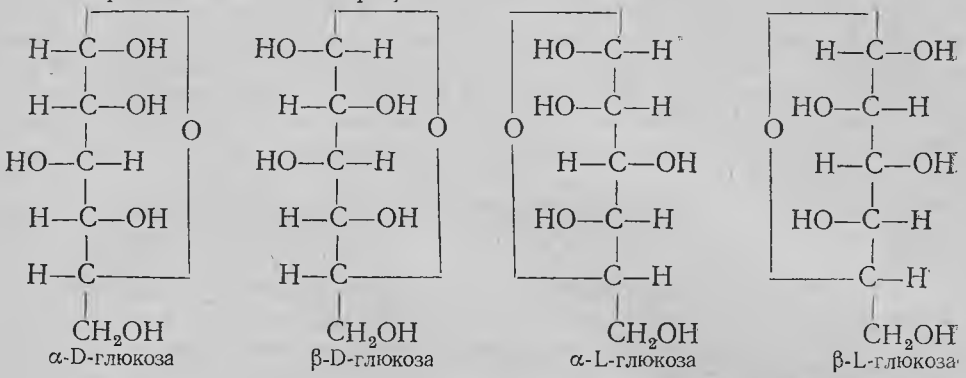
Вақт ўтиши билан моносахаридларнинг янги тайёрланган эритмаларининг қутбланган нурни буриш бурчаги ўзгара боради ва маълум қийматга етгандан кейингина ўзгармайди. Бундай ҳодиса *мутаротация* (баъзи вақтларда мультиротация) деб аталади. Масалан, D-глюкоза янги тайёрланган эритмасининг нисбий буриши тахминан +112° га тенг. Вақт ўтиши билан буриш бурчаги камая бориб, унинг қиймати +52,5° га етгандан кейин ўзгармайди.

Кристалл ҳолдаги глюкоза α- D- глюкозадир.

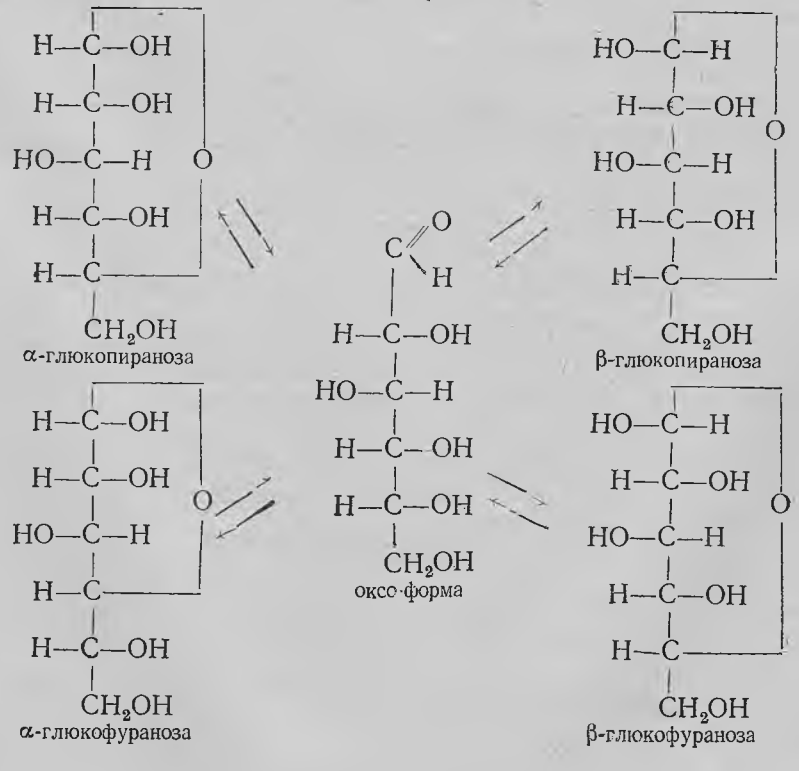
Глюкоза β- формасининг эритмаси янги тайёрланганда буриш бурчаги +18,7° га тенг бўлиб, унинг қиймати ҳам +52,5° га етгунча ўзгара беради. Шундай қилиб, нисбий буриш бурчаги +52,5° га тенг бўлган эритмада α ва β шакллар мувозанатда бўлади. Буни глюкоза мисолида қуйидагича ёзиш мумкин:



Ярим ацетал гидроксилнинг ҳолати циклик форма ҳосил қилиш учун қатнашаётган гидроксилнинг ҳолати билан бир хилда бўлса, бундай циклик форма α- форма (ёки изомер) дейилади. Аксинча, глюкозид гидроксилнинг ҳолати циклик форма ҳосил қилишда қатнашаётган гидроксил группа ҳолатига қарама-қарши бўлса, ундай форма β- форма дейилади. D- Қаторига кирган моносахаридларнинг α- формасини ифодалашда ярим ацетал гидроксил (глюкозид гидроксили) ўнг тарафга (юқоридаги формулага қаранг), L- қаторга кирганларнинг α-формасини ифодалашда чап тарафга ёзилади:



Булардан ташқари, мутаротацияда яна пираноза ёки фураноза ҳолдаги циклик кўринишларнинг мувозанати ҳам катта роль ўйнайди. Шундай қилиб мутаротацияда бўладиган ҳар хил формаларни глюкоза мисолида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Монасахаридлар табиатда эркин ҳолда ёки ҳар хил бирикмалар ҳолида жуда кенг тарқалган. Мумкин бўлган саккизта альдопентозалардан фақат 4 таси, 4 та кетопентозалардан фақат иккитаси табиатда учрайди. Шулардан арабиноза устида тўхтаб ўтамиз. Арабиноза оддий шароитда ширин таъмли рангсиз кристалл, сувда яхши, этил спиртда озроқ эрийди, эфирда мутлақо эримайди. Табиатда эркин ҳолда ёки глюкозидлар (глюкозидлар глюкозид типидаги монасахаридлар бирикмаларининг умумий номи) кўринишида учрайди.

Монасахаридлар ичида ўсимлик ва ҳайвон физиологияси учун энг муҳими глюкоза ҳисобланади. Глюкоза эркин ҳолда узумда бўлади. Бирикма ҳолида мальтоза, лактоза, сахароза ва целлобиоза каби дисахаридларда ҳамда крахмал ва целлюлоза каби полисахаридларда учрайди. Улардан глюкоза олиш учун бу моддалар кислота ёки ферментлар ёрдамида гидролизга учратилади. Организмда ҳам глюкоза катта роль ўйнайди. Қонда доим 0,1 процент глюкоза бўлади ва унинг камайиши оғир касалликларга олиб келади. Диабет касаллигида қон ва сийдикда глюкоза миқдори ошиб кетади хамда 12 процентга етиши мумкин. Глюкоза озиқ-овқат ва тўқимачилик саноатида ҳам ишлатилади.

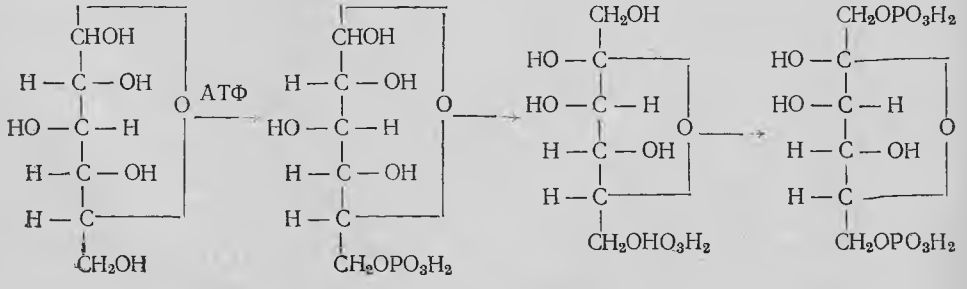
Глюкоза саноатда картошка ёки маккажўхори крахмалини минерал кислоталар таъсирида гидролизга учратиб олинади. Углеводларнинг ҳар хил микроорганизмлар таъсирида парчаланиши *бижғиш* дейилади. Бижғишнинг турлари жуда кўп. Уларга спиртли бижғиш ва бошқалар киради. Умуман бижғиш, парчаланиш процесслари катаболик процесслар дейилади.

Аксинча, кичик молекулали бирикмалардан катта молекулали мураккаб бирикмалар ҳосил бўлиш процесси анаболик процесслар дейилади. Глюкозани ҳар хил ферментлар ёрдамида бижғитиб ёғ кислота, сут кислота ва бошқа бирикмалар ҳам олиш мумкин. Қуйида глюкозанинг спиртли бижғиш процессини батафсилроқ кўриб ўтамиз. Бу бижғиш олимларга жуда қадимдан маълум. Бижғиш процесси давомида глюкоза этил спирт билан карбонат ангидридга ажралади.

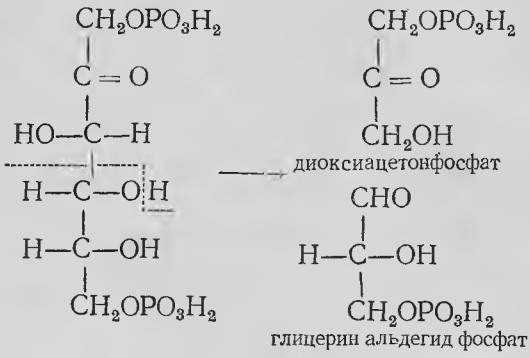
$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Амалда эса бижғиш процесси жуда мураккаб бўлиб, бир неча босқичдан иборат.

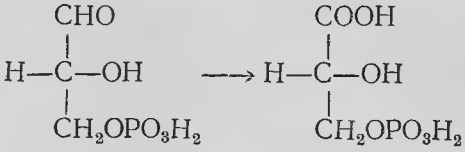
1) Аввало глюкоза аденазинтрифосфат (АТФ) ёки бошқа манбадан олинган ортофосфат кислота таъсирида глюкоза монофосфат ҳосил қилиб, охирида 1,6- фруктоза дифосфатга айланади:



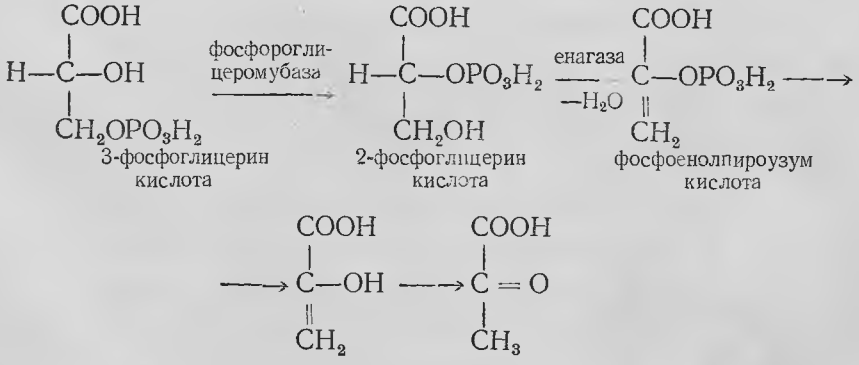
2) 1,6-Дифосфатфруктофураноза альдолаза ферменти таъсирида глицерин альдегид фосфати ва диоксиацетон фосфатга ажралади:



3) Глицерин альдегид фосфат оксидланиб 3-фосфоглицерин кислота ҳосил қилади:



4) 3-фосфоглицерин кислота ҳар хил ферментлар таъсирида бир неча ўзгаришлар натижасида пироузум кислота ҳосил қилади:



5) Ҳосил бўлган пироузум кислота карбоксилаза ферменти таъсирида карбонат ангидрид ажратиб чиқариб сирка альдегидга айланади:

$$CH_3COCOOH \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + CO_2$$

Сирка альдегид дигидрокетогидроза водороди билан қайтарилиб ёки глюкоза билан реакцияга киришиб этил спирт ҳосил қилади:

$$CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH \text{ ёки}$$
$$2CH_3CHO + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

Спиртли бижғиш процессида доимо 2—3 процент глицерин ҳосил бўлади. Шунингдек, сивуха мойи ҳам ҳосил бўлади. Бу мой пропил, бутил ҳамда амил спиртлар аралашмасидан иборатдир. Сивуха мойи оқсил моддалардан ҳосил бўлса керак. Спиртли бижғиш процессидан саноатда ҳозирда ҳам кенг миқёсда фойдаланилади. D-Фруктоза билан D-маннозани ҳам бижғитиш жуда осон. D-Галактозанинг бижғиши учун эса маълум шароит керак.

Фруктоза табиатда эркин ҳолда ва бирикма ҳолида кўп учрайди. D-Фруктоза эритмаси қутбланган нурни чапга буради, шунинг учун илгарилари у левулоза деб ҳам аталган. D-Фруктоза моносахаридлар ичида энг ширинидир. Эркин ҳолда пираноза кўринишда бўлади. Маннноза табиатда эркин ҳолда учрамайди. У маннонлар деб аталувчи полисахаридларнинг асоси ҳисобланади.

D-Галактоза табиатда эркин ҳолда жуда кам тарқалган. Лекин лактоза каби дисахаридда, рафиноза каби трисахаридда ва бошқа полисахаридлар таркибида бўлади.

Олигосахаридлар (шакарсимон полисахаридлар)

Олигосахаридлар жумласига молекуласи 2 тадан 6 тагача моносахаридлар қолдиғидан ташкил топган углеводлар киради. Уларнинг ҳосил бўлишида моносахаридлардаги ҳар хил гидроксил группалар қатнашиши мумкин. Гидролизланганида ҳосил бўладиган моносахаридлар сонига қараб олигосахаридлар дисахаридларга, трисахаридларга, тетрасахаридларга, пентасахаридларга ва гексасахаридларга бўлинади. Улар ичида энг аҳамиятлиси дисахаридлар, бошқача айтганда биозалардир.

Дисахаридлар (биозалар)

Дисахаридлар ўз навбатида гликозидлар бўлиб, ундаги агликон ролини иккинчи молекула моносахарид бажаради. Дисахаридларнинг умумий формуласи $C_{12}H_{22}O_{11}$. Шунинг учун улар гидролизланганда икки молекула моносахарид ҳосил бўлади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Бунда бир хил ёки икки хил моносахарид молекуласи ҳосил бўлиши мумкин. Дисахарид ҳосил бўлишида доимо битта моносахарид ўзининг ярим ацетал гидроксили билан қатнашиши шарт. Иккинчи молекула моносахаридга келганда эса у ҳам ярим ацетал гидроксили билан ёки қолган гидроксиллари билан қатнашади. Шунинг учун дисахаридлар структурасини аниқлашда тўртта нарсага эътибор бериш лозим:

1) Гидролиз натижасида қандай моносахаридлар ҳосил бўлишини.

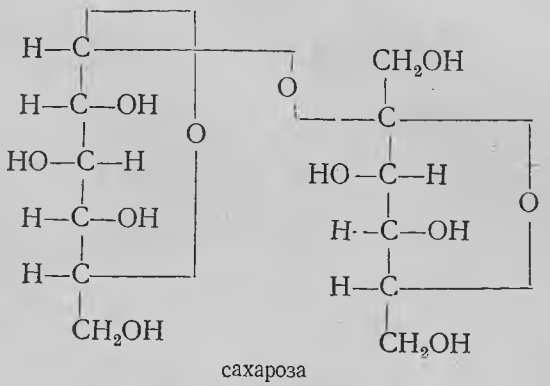
2) Моносахаридлар ўзаро қандай боғланганлигини билиш керак, чунки дисахаридлар ҳосил бўлишда икки моносахарид ўзаро ярим ацетал гидроксиллари билан ёки бир моносахариднинг глюкозид гидроксилисиз бирикади. Шунга қараб дисахаридлар қайтарувчанлик хоссага эга бўлиши (агарда иккала моносахариднинг глюкоза гидроксили реакцияга киришмаган бўлса) ёки бўлмаслиги мумкин.

3) Дисахаридлардаги цикл пираноза ёки фураноза характерида эканлигини аниқлаш. Бу анча мураккаб масаладир.

4) Гликозид боғнинг α- ёки β- конфигурацияга эга эканлигини аниқлаш.

Молекуласида эркин глюкозид гидроксили бўладиган дисахаридлар (мальтоза, лактоза ва целлобиоза) монасахаридларга хос ҳамма реакцияларга киришади, яъни мутаротацияга эга, оксидланса бион кислоталарни ҳосил қилади. Оксим, гидразон, озазон ва бошқа маҳсулотларни ҳосил қилади. Бундай дисахаридлар қайтарувчи дисахаридлар дейилади. Иккита глюкозид гидроксилидан бир молекула сув чиқиб кетиши натижасида ҳосил бўлган дисахаридлар (масалан, сахароза) қайтармайдиган дисахаридлар дейилади. Юқорида айтилганларни айрим мисолларда кўриб чиқайлик.

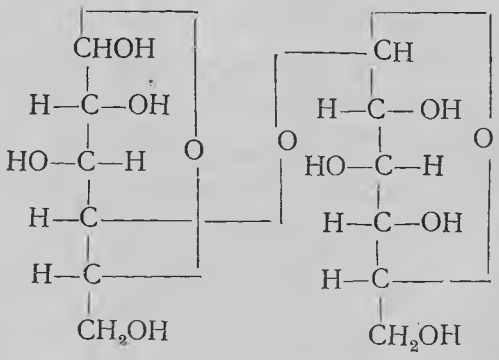
Сахароза (қамиш шакари). Бу дисахарид гидролизга учраса D-глюкоза ва D-фруктозани ҳосил қилади. У қайтарилмайдиган дисахарид бўлганлиги учун озазон ҳосил қилмайди. Сахароза эрамизга қадар маълум бўлган шакарлардан бири ҳисобланади. Тузилиши қуйидагича:



сахароза

Сахароза энг зарур озуқа модда ҳисобланади. Шафтоли, нок, ананаслар таркибида бўлади. Қанд лавлагида сахароза миқдори 29 процентгача етади, шакарқамишда эса 14—16 процент бўлади. Саноатда ана шулардан олинади.

Мальтоза (Солод шакари). Мальтоза гидролизланса икки молекула α- D- глюкоза ҳосил бўлади. Унинг тузилиши қуйидагича:



мальтоза

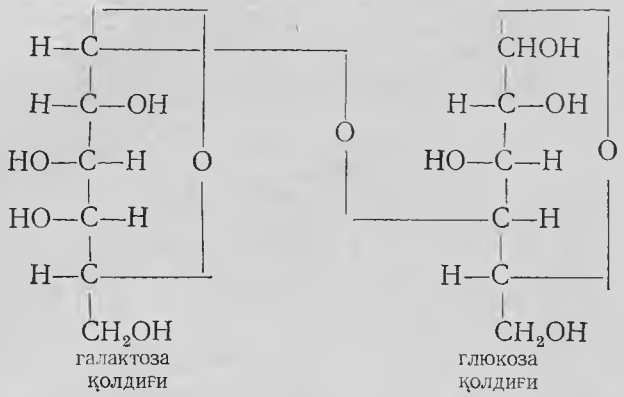
Мальтоза крахмални ферментлар ёрдамида чала гидролизлаш йўли билан олинади.

Целлобиоза. Бу модда гидролизланса 2 молекула β- D-глюкоза ҳосил бўлади. Целлобиозанинг ўзи целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. У мальтоза каби қайтарувчи дисахариддир, табиатда кўп тарқалган.

Лактоза (сут шакари). Лактоза 1633 йилдан бери маълум. Сутда 4—5 процент миқдорда бўлади. Лактоза мутаротация ҳодисасига эга ва сахарозага нисбатан бемазадир.

Лактоза гидролизга учратилса D-галактоза ва D-глюкозага айланади.

Сут шакари фармацевтика саноатида ишлатилади ва чақалоқларга берилади. Структураси қуйидагича:



Полисахаридлар (полиозалар)

Полисахаридлар юзлаб ва минглаб моносахарид қолдиқларидан ташкил топган бўлиб, табиатда жуда кенг тарқалгандир. Улар запас озуқа модда ёки организм учун қурилиш материал ролини бажаради.

Полисахаридлар физик-химиявий хусусиятлари билан бир-биридан ва моносахаридлардан фарқланади. Минерал кислоталар таъсирида полисахаридлар монозаларга парчаланади. Агар гидролизланганида фақат бир хил моносахаридлар ҳосил бўлса, бундай полисахаридлар гомополисахаридлар дейилади. Уларга крахмал, целлюлоза, гликоген ва бошқалар киради.

Агар гидролизланганида ҳар хил моносахаридлар ҳосил бўлса ундай полисахаридлар гетерополисахаридлар дейилади. Уларга гемецеллюлоза ва бошқалар киради.

$(C_5H_8O_4)n$ формулага жавоб берувчи полисахаридлар пентозанлар дейилади ва уларни гидролизга учратиб ҳар хил пентозалар олинади:

$$(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \rightarrow nC_5H_{10}O_5$$

Демак пентозанлар пентозаларнинг ангидридидир. Пентозанлардан кеилан ва арабан табиатда кенг тарқалган бўлиб, улардан ксилоза ва арабиноза олинади.

Крахмал — формуласи $(C_6H_{10}O_5)n$ бўлган полисахарид. Ўз навбатида у амилоза ва амилопектин полисахаридлари аралашмасидан иборат. Амилоза ва амилопектинлар эрувчанлиги ва бошқа хусусият-

лари жиҳатдан бир-биридан фарқланади. Крахмал фақат амилопектин ҳисобига клейстер деб аталувчи елим ҳосил қилади.

Амилоза ва амилопектин иод таъсирида ҳар хил ранг беради.

Крахмал кислоталар таъсирида гидролизга учратилса D-глюкоза ҳосил бўлади. Ҳар бир $C_6H_{10}O_5$ қолдиқда учтадан гидроксил группа бўлади. Крахмал гуручда (62—82 процент), жўхорида (65—72 процент), буғдойда (57—75 процент) ва картошкада (12—24 процент) кўп учрайди ва саноатда ана шулардан олинади.

Таркибида 10—20 процент сув бор крахмал тез қиздирилса кичикроқ молекулали $(C_6H_{10}O_5)m$ $(m<n)$ полисахаридлар — декстринлар ҳосил бўлади. Улар иод таъсирида ўзига хос рангли реакция беради. Крахмалнинг аста-секин гидролизланиш процессини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \underset{\text{декстринлар}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \rightarrow \underset{\text{мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Крахмал турли-туман мақсадларда ишлатилади. У овқат (нон, картошка) таркибида бўладиган асосий углеводдир. Тўқимачилик саноатида шлихталар, бўёқлар тайёрлашда, гугурт, қоғоз ва полиграфия саноатида ҳамда медицинада ишлатилади.

Гликоген (ҳайвон крахмали). Гликоген 1855 йилда кашф этилган бўлиб, тузилиши жиҳатдан крахмалга ўхшайди. Тирик организмда ўсимликлардаги крахмал каби функцияни бажаради. Гликоген жигарда 20 процентгача бўлади. Мускул ҳаракати пайтида гликоген сут кислотага парчаланади ва унинг организмдаги миқдори камаяди.

Иссиқ сувда гликоген яхши эрийди ва клейстер ҳосил қилмайди. Кислоталар таъсирида глюкозага айланади. Баъзи ферментлар таъсирида эса мальтозани ҳосил қилади.

Инулин $(C_6H_{10}O_5)n$. Инулин резерв озуқа модда сифатида баъзи ўсимликларда учрайди ва, одатда, ўсимликнинг илдиз қисмида кўп бўлади. Инулин ҳам сувда анча яхши эрийди ва коллоид эритма ҳосил қилади. Кислоталар ёки ферментлар таъсирида D-фруктозага айланади. Лекин инулин асосида фруктоза эфураноза ҳолда ётади. Инулин иод эритмаси билан ҳеч қандай ранг бермайди.

Яқинда инулиндан сахароза олиниб, шу билан инулинда D-глюкоза борлиги аниқланди.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)n$. Целлюлоза ҳам юқори молекуляр полисахарид бўлиб, ўсимликлар танаси целлюлозадан таркиб топган. Целлюлоза мураккаб биохимиявий ўзгаришлар натижасида ҳосил бўлади.

$$6_nCO_2 + 5_nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6_nO_2$$

Целлюлоза табиатда тоза ҳолда учрамайди. У пахта толасида энг кўп бўлади. Пахта толасининг 92—96 проценти целлюлозадан иборат, дарахт танасида целлюлоза миқдори 40—60 процентдан ошмайди. Целлюлоза билан бирга доимо лигнин, гемицеллюлоза, пентозанлар, пектин моддалар, смола ва ёғлар учрайди. Улардан целлюлозани ажратиб олиш учун ишқор билан қайта ишланади. Энг тоза целлюлоза пахтанинг яхши навларидан олинади. Бунинг учун пахта 1 процентли NaOH эритмаси билан бир неча бор ишланади, бунда препаратдаги целлюлоза миқдори 99,85 процентгача етади.

Тоза ҳолдаги целлюлоза мазасиз, ҳидсиз толасимон оқ модда. У органик эритувчиларда, ишқорнинг сувдаги эритмасида ва суюлтирилган минерал кислоталарда эримайди.

Целлюлоза Швейцер реактиви $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ да ва бошқа баъзи концентрланган кислоталарда эрийди. Целлюлоза олиниш усулига қараб сульфит целлюлоза билан сульфат целлюлозага бўлинади. Сульфат целлюлоза олиш учун ёғоч қириндилари ишқорнинг сувдаги 4—6 процентли эритмаси ёки ишқорнинг натрий сульфит Na_2S билан аралашмаси ёрдамида босим остида ва 170—175° да қиздирилади. Бунда целлюлозадаги ҳамма лигнин ёки бошқа бегона моддалар парчаланиб эритмага ўтади, целлюлоза ҳам бир оз парчаланади.

Агар ёғоч қириндилари сульфит кислота H_2SO_3 ва унинг тузлари билан босим остида 135—150° да қайта ишланса лигнин ва бошқа бегона моддалар эриб кетади. Натижада толасимон тоза целлюлоза ҳосил бўлади. У сульфит целлюлоза дейилади.

Сульфит целлюлоза тайёрлашда кетадиган процесслар жуда мураккабдир ва ҳозиргача тўла ўрганилмаган. Целлюлоза минерал кислоталар билан қўшиб қиздирилганда гидролизга учраб, D-глюкозани ҳосил қилади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Бунда оралиқ модда сифатида аввал целлобиоза ҳосил бўлади. Техникада ёғоч қипиқларидан этил спирт олиш ана шунга асосланган.

Целлюлозадаги ҳар бир $C_6H_{10}O_5$ қолдиқда учтадан гидроксил бўлганлиги сабабли ундан оддий ва мураккаб эфирлар олиш мумкин. Целлюлозанинг оддий эфирлари умуман қуйидагича олинади. Бунинг учун ишқорли целлюлозага диалкилсульфат ёки галоид алкил таъсир эттириш керак:

$$[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + 3n(CH_3)_2SO_4 \rightarrow [C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3nNa(CH_3)SO_4$$

ёки:

$$[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + 3nC_6H_5CH_2Cl \rightarrow [C_6H_7O_2(OCH_2C_6H_5)_3]_n + 3nNaCl$$

Целлюлозанинг оддий эфирларидан энг аҳамиятлилари карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, метилцеллюлоза, бензилцеллюлозадир. Улар қоғоз, тўқимачилик ва лок-бўёқ саноатида кенг қўламда ишлатилади.

Целлюлоза анорганик ва органик кислоталар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Шулардан баъзилари билан танишиб ўтамиз.

Целлюлоза нитрат кислота билан реакцияга киришиб, мураккаб эфир ҳосил қилади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O.$$

Бу эфир нотўғри ном билан нитроцеллюлоза деб аталади (нотўғрилиги шундаки, нитробирикма бўлиши учун нитрогруппа углерод билан тўғридан-тўғри бириккан бўлиши керак эди). Нитроцеллюлоза этил спиртда ва оддий эфирда эримайди, лекин ацетонда, сирка этил эфирда ва амилацетатда яхши эрийди. Нитроланиш даражасига қараб пироксилин ва коллоксилинга бўлинади. Целлюлозадаги ҳамма гидроксил группа нитрат кислота билан этерификацияланганда пироксилин ҳосил бўлади. Агар этерификация натижасида гидроксил группаларнинг 20—30 проценти эркин ҳолда қолса олинган маҳсулот коллоксилин дейилади. Пироксилин тутунсиз порох олишда ишлатилади. Коллоксилиндан эса эритмалар ҳолида киноплёнкалар ва лаклар тайёрлашда фойдаланилади.

Жуда кам нитрат группа киритилган нитроцеллюлоза камфора билан аралаштирилса ҳосил бўлган пластик масса целлулоид деб ата-

лади ва у илгарилари ҳар хил буюмлар тайёрлашда ишлатилар эди. Ҳозирда унинг ўрнида янги чиққан пластмассалар ишлатилмоқда.

Целлюлоза ҳар хил вискоза ва ацетат сунъий ипаклари олишда хом ашё ҳисобланади. Сунъий ипак олиш учун целлюлоза ёки унинг ҳосиласи эритмага ўтказилади ва бу эритма махсус мосламанинг фильераларидан — кичик тешиклардан босим остида ўтказилади ҳамда коагуляцияга учратилади.

Целлюлозадан тўрт хил ипак олиш мумкин:

1. Нитрат ипак. Уни олиш учун таркибида ўртача миқдорда азот бор нитроцеллюлоза спирт ва эфир аралашмасида эритилади (коллоксилин). Ҳосил бўлган эритма иссиқ фильерлардан босим остида ўтказилса спирт ва эфир учиб кетиб ипак тола ҳосил бўлади. Лекин бу ипак ҳали жуда тез ўз-ўзидан ёниб кетиш хусусиятига эга бўлганлиги учун ундан нитрогруппа чиқариб юборилиши керак.

2. Аммиакли ипак. Бундай ипак олиш учун целлюлоза мис (II)-оксиднинг аммиакдаги эритмасида $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ эритилади. Олинган эритма фильералар орқали ўтказилиб, сульфат кислотали ваннага туширилади. Бунда эритма нейтралланиб, целлюлоза ипак ҳолига келади.

3. Ацетат ипак. Уни олиш учун целлюлозага сирка ангидрид таъсир эттириб ацетилцеллюлозага (нитроцеллюлоза номи каби бу ном ҳам нотўғри) айлантирилади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

Ҳосил бўлган ацетилцеллюлоза ацетонда эритилади ва юқорида айтилган фильералардан ўтказилади, натижада ипак тола олинади. Ацетилцеллюлоза ёнмайдиган киноплёнкалар олишда ҳам ишлатилади.

4. Вискоза ипаги. Вискоза ипаги олиш учун аввал целлюлозадан ксантогенат ҳосил қилиш керак:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nCS_2 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2OS{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}SNa]_n$$

Целлюлоза ксантогенати сувда ёки суюлтирилган ишқорда яхши эрийди. Ҳосил бўлган эритма вискоза эритмаси дейилади. Вискоза эритмаси ҳам фильералардан ўтказилиб сульфат кислотали ваннага туширилса вискоза ипаги деб аталувчи ипак ҳосил бўлади. Агар вискоза эритмасидан плёнка (парда) ҳосил қилинса, бу плёнка целлофан деб аталади ва озиқ-овқат маҳсулотларини ўрашда ишлатилади. Сунъий ипакларнинг ҳаммаси ялтироқ ва яхши эгилувчан бўлади.

Албатта, сунъий ипаклар олишнинг бошқа усуллари ҳам кўп. Лекин бу ерда улар тўғрисида тўхталмадик, чунки бу усулларда хом ашё сифатида целлюлозадан бошқа моддалар ишлатилади.

18-Б О Б

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Юқори молекуляр бирикмалар химияси бир неча юз ва минглаб атомлардан тузилган макромолекулаларнинг химиявий хоссаларини, тузилишини, синтези ва анализини, уларда кузатиладиган қонуниятларни, макромолекулалар ҳақидаги энг муҳим тушунчаларни ва ҳоказоларни ўрганади.

Юқори молекуляр бирикмалар таркибидаги элементларнинг хусусиятга қараб, органик ва анорганик полимерларга бўлинади.

Органик юқори молекуляр бирикмалар тирик табиатнинг асосини ташкил қилади, чунончи, ўсимликлар организмининг асосий таркибий қисми бўлган целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин моддалар, оқсиллар, гормонлар, ферментлар ва шу кабилар юқори молекуляр бирикмалардир. Пахта ва каноп толаларининг қимматли хусусиятлари уларнинг полисахаридлардан — целлюлозадан ташкил топганлигида бўлса, сабзавот ва донларнинг озиқлик хусусияти уларнинг табиий полимер — крахмалдан ташкил топганлигидадир. Демак, ўсимликлар дунёси табиатда юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилувчи қудратли манбадир.

Шундай қилиб, ўсимлик ва ҳайвон организмларининг ҳаёти юқори молекуляр бирикмаларнинг ҳосил бўлиш, бир турдан иккинчи турга ўтиш ва парчаланиш процесслари билан узлуксиз боғлиқ.

Химия фанининг назарий ва амалий ютуқларини чуқур ўрганиш юқори молекуляр бирикмаларнинг муҳим хусусиятларини билиб олишга имкон берди. Масалан, моддаларнинг молекуляр оғирлиги ортиши билан молекулаларнинг ҳаракатчанлиги камайиб боради, бу эса жисмнинг физик-химиявий хоссаларига тубдан таъсир кўрсатиб, эриш, суюқланиш, буғланиш, кристалланиш ва деформацияланиш хоссаларини ўзгартириб юборади. Турли моддалар ўзаро химиявий реакцияларга киришиши учун фақатгина бир-бири билан контактланиб қолмай, балки ўзаро диффузияланиши ҳам шарт. Қуйи молекуляр бирикмаларда молекулаларнинг ҳаракатланиши ва ўзаро диффузияланиши осонлигидан улар химиявий реакцияларга тез ва осон киришади. Аксинча, юқори молекуляр бирикмаларда макромолекулаларнинг катталиги туфайли, улар ўзаро суст диффузияланади, химиявий реакцияларга жуда секин киришади, баъзан эса мутлақо киришмайди. Шундай макромолекулалардан ташкил топган жисмларгина Ер шарида бўладиган физикавий ва химиявий ўзгаришга узоқ вақт давомида барқарор бўла олиши мумкин.

Табиатда полимерларнинг ҳосил бўлиши ҳамда парчаланиши оддий температурада узлуксиз равишда махсус тартиб билан содир бўлиб туради. Бундай ўзгаришлар махсус регуляторлар, мураккаб органик катализаторлар, айниқса ферментлар, витаминлар иштирокида амалга ошади, аммо уларнинг таъсир этиш механизми ҳозирча етарли даражада ўрганилмаган.

Ҳозир юқори молекуляр моддалардан олинадиган синтетик полимерлар пластмасса, синтетик тола, каучук, лок-бўёқ саноатида кенг кўламда ишлатилмоқда. Бундай полимерларнинг турлари ва миқдори йилдан-йилга кўпайиб, уларнинг ишлатилиш соҳалари тобора кенгайиб бормоқда.

Синтетик полимерларнинг баъзилари химиявий жиҳатдан олтин ва платинадан ҳам барқарор бўлса, баъзилари мустаҳкамлиги ва қаттиқлиги жиҳатидан олмосга яқинлашади. Синтетик полимерлардан конструкцион материаллар, химиявий толалар, нозик пардалар, лок-бўёқлар, изоляция материаллари, ион алмаштирувчи сорбентлар, енгил, чиройли ва мустаҳкам қурилиш асбоблари, химиявий аппаратлар ва ҳоказолар тайёрланади.

Юқори молекуляр бирикманинг молекуласи юз, минг ва ундан ортиқ атомларнинг ўзаро ковалент боғлар воситасида бирикишидан ҳосил бўлган, бу молекула, одатда, макромолекула дейилади.

Кўпчилик табиий ва синтетик полимерларнинг макромолекулала-

ри кўп марта такрорланадиган бир хил элементар звенолардан ташкил топган бўлади:

$$\ldots -A-A-A-A-A-A-\ldots \text{ ёки } -(A)_n-$$

Бундай макромолекулали бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар ёки тўғридан-тўғри полимерлар деб, уларни синтез қилишда ишлатиладиган паст молекуляр бирикмалар эса м о н о м е р л а р деб аталади.

Барча юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирининг тузилишига қараб, икки синфга бўлинади:

1) карбозанжирли полимерлар.

2) гетерозанжирли полимерлар.

К а р б о з а н ж и р л и п о л и м е р л а р н и н г асосий занжири фақат углерод С атомидан иборат бўлади:

$$\ldots -C-C-C-C-C-C-\ldots$$

Углерод атомининг қолган боғлари водород, алкил, арил ва ҳоказо группалар билан боғланган бўлиши мумкин. Бундай полимерларга табиий каучук, анорганик полимерлардан эса графит, олмос ва бошқалар мисол бўла олади.

Синтетик карбозанжирли полимерлар жумласига винил ва дивинил мономерлардан ҳосил бўлган барча полимерлар киради.

2) Г е т е р о з а н ж и р л и п о л и м е р молекуласининг асосий занжирида углероддан ташқари кислород, азот, олтингугурт, фосфор, кремний ва бошқа элементларнинг атомлари ҳам бўлади. Гетерозанжирли табиий органик юқори молекуляр бирикмаларга мисол қилиб, оқсил, целлюлоза, лигнинларни, гетерозанжирли синтетик юқори молекуляр бирикмаларга эса оддий ва мураккаб полиэфирлар, полиамидлар ва полиуретанларни келтириш мумкин.

Синтетик полимерларнинг олиниши

Юқори молекуляр бирикмаларни бир неча хил усуллар билан ҳосил қилиш мумкин.

Полимерлар синтез қилишда мономерлар сифатида моноолефинлар, диенлар, ацетилен ва унинг ҳосилалари, баъзи циклик бирикмалар, полифункционал моддалар ва бошқалардан фойдаланилади. Юқори молекуляр моддалар, асосан п о л и м е р л а н и ш ва п о л и к о н д е н с а т л а н и ш р е а к ц и я л а р и орқали олинади. Агар бу иккала реакциянинг ҳар бирида полимер ҳосил қилиш учун бир хил мономер ишлатилса, у ҳолда реакция гомополимерланиш ёки гомополиконденсатланиш реакцияси дейилади. Ҳосил бўлган юқори молекуляр модда гомополимер дейилиб, унинг молекулалари бир хил тузилишдаги мономер звеноларидан ташкил топган бўлади. Бироқ бир хил мономердан ташкил топган полимернинг физик-механик хоссалари кўп томондан чекланган бўлиб, хилма-хил талабларга жавоб бера олмайди. Турли хоссаларга эга бўлган ва турли талабларга жавоб берадиган полимер ҳосил қилиш учун, одатда, с о п о л и м е р л а н и ш ва с о п о л и к о н д е н с а т л а н и ш р е а к ц и я л а р и д а н кенг фойдаланилади. Бундай реакцияларда икки ва ундан кўп хил мономер иштирок этади ҳамда ҳосил бўлган полимер молекулалари ҳар турли мономер звеноларидан ташкил топган бўлади.

Кейинги йилларда табиий ва синтетик полимерларни химиявий усулларда модификациялаш ёки полимер-аналогик ўзаришлар асосида янги хил полимерлар синтез қилишга алоҳида аҳамият берилмоқда.

Полимерланиш реакциялари

Бир қанча молекулаларнинг ўзаро ковалент боғ орқали бирикиб, юқори молекуляр модда ҳосил қилиш реакцияси полимерланиш деб аталади.

Полимерланиш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$n\mathrm{A} \rightarrow (\mathrm{A})_n$$

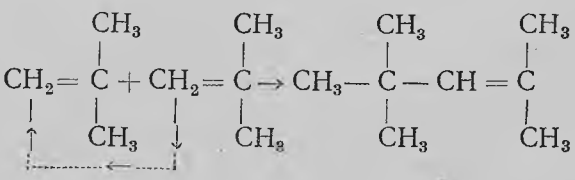
Молекуласида қўш боғ бўлган ёки циклик тузилишдаги кўпчилик моддалар полимерланиш реакциясига киришa олади. Мисол тариқасида битта қўш боғли олефинларнинг ва олефинлар ҳосилаларининг полимерланишини кўрсатиш мумкин:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH}x \rightarrow \ldots\mathrm{CH_2{-}CH}x\mathrm{-CH_2{-}CH}x\ldots$$

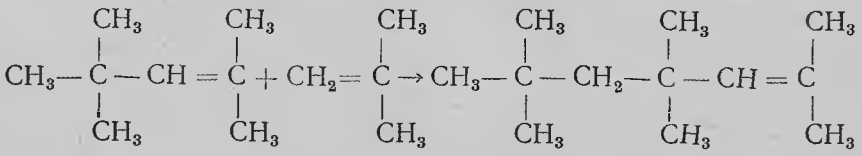
Полимерланиш натижасида тўйинмаган боғлар камайиб, тўйинган боғларга айланади. Масалан, битта қўш боғли мономерлар ўзаро полимерланганда тўйинган полимер модда ҳосил бўлади. Агар мономерда иккита қўш боғ бўлса, бунда ҳам қўш боғлар сони тобора камайиб боради. Масалан, бутадиендан полибутадиен ҳосил бўлишини кўрайлик:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \longrightarrow$$
$$\ldots\mathrm{-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2}\ldots$$

Полимерланиш процесси реакция тезлигига қараб занжирсимон ва босқичли бўлади. Босқичли полимерланиш реакциясида мономер молекулалари ўзаро секин-аста босқич билан бирикади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетрамер каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Бунда бошланғич мономер ва оралиқ моддаларнинг ўзаро реакцияга киришиш хусусияти деярли тенг бўлиб, яна янги бирикиш реакциясининг бориши учун талайгина активлаштириш энергияси талаб қилинади. Мономер молекулаларининг ўзаро ва оралиқ моддалар билан бирикиши бирор атомнинг тезда бошқа молекулага кўчиб ўтиши, яъни миграцион ҳаракати натижасида содир бўлади. Полимерланишнинг бу турига изобутиленни сульфат кислота таъсирида полимерлаш мисол бўла олади:



димер



тример

Ҳозирги вақтда саноат аҳамиятига эга бўлган полимерларнинг деярли ҳаммаси занжирсимон полимерланиш реакцияси орқали олинади. Бундай реакция ёрдамида олинган полимер молекулалари жуда ҳам узун, уларнинг молекуляр оғирлиги бир неча минг ва ҳатто миллионларга тенг бўлади. Шундай катта молекулалар жуда тез — секуднинг миллиондан бир улуши қадар вақт ичида ҳосил бўлади.

Ҳар қандай занжирсимон полимерланиш процесси уч элементар реакциядан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан иборат.

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши анчагина энергия талаб қилади ва секинлик билан боради. Ташқаридан бериладиган энергия ёрдамида активлаштирилган мономерлардан бир қисми ўсиш, яъни ўзаро бирикиш хусусиятига эга бўлади, бир қисми эса бошланғич ҳолатга қайтади:

$$A_1 \rightarrow A_1^*$$

Занжирсимон полимерланишнинг бошланиш даврида эркин радикаллар ёки мусбат ва манфий зарядланган заррачалар — ионлар актив марказ ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам актив марказ қандай пайдо бўлганлигига қараб, реакциялар радикалли ва ионли полимерланиш реакцияларига бўлинади. Иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азо ва диазобирикмалар таъсирида бошланган реакциялар эркин радикалли полимерланиш реакциялари жумласига киради. Катализаторлар — тузлар, ишқорий металлар ва уларнинг органик бирикмалари, жумладан:

$$AlCl_3;\ F_3;\ SnCl_4;\ Na;\ K;\ Li;\ Al(C_2H_5)_3;\ LiC_4H_9$$

иштирокида бошланган реакциялар ионли полимерланиш реакциялари жумласига киради. Бу турдаги реакциялар катализатор иштирокида борганлиги учун *каталитик полимерланиш* реакциялари ҳам дейилади.

2. Полимер занжирининг ўсиши жуда оз активлаштириш энергияси талаб қилади ва катта тезлик билан боради:

$$A_1^* + A_1 \rightarrow A_2^*$$
$$A_2^* + A_1 \rightarrow A_3^*$$
$$\text{— — — — —}$$
$$\text{— — — — —}$$
$$A_{n-1}^* + A_1 \rightarrow A_n^*$$

Бу ерда:

A_1 — мономер молекуласи;

A_1^* — мономернинг актив маркази;

A_2^* — ўсаётган радикаллар;

A_n^* — полимер молекуласи.

3. Полимер занжирининг узилиши катта активлаштириш энергияси талаб қилмайди ва анчагина тез содир бўлади.

Демак, занжирнинг ўсиш тезлиги узилиш тезлигидан қанчалик катта бўлса, ҳосил бўлган полимер молекуласи ҳам шунчалик узун бўлади, яъни полимер молекуласининг катта-кичиклиги иккала реакциянинг тезлик нисбатларига боғлиқ.

Радикалли полимерланиш

Радикалли полимерланишда актив марказ жуфтлашмаган бир ёки икки электрон, яъни эркин радикал таъсирида вужудга келади. Эркин радикалларда жуфтлашмаган электрон борлиги туфайли улар ҳар хил мономерлар билан реакцияга шиддатли киришади ва натижада ўсиш хусусиятига эга бўлган актив марказ вужудга келади:

$$\dot{R} + CH_2 = CHx \rightarrow R - CH_2 - \dot{C}Hx$$

Полимерланиш реакцияси қиздириш йўли билан олиб борилганда актив марказ, асосан, қуйидагича пайдо бўлади:

$$CH_2 = CHR \rightarrow \dot{C}H_2 - \dot{C}HR$$

Бунинг натижасида мономер молекуласи бирадикалга айланиб, занжирнинг ўсиш реакцияси бирадикалнинг иккала томони бўйлаб давом этади.

Нур энергияси таъсирида полимерланиш фотохимиявий полимерланиш дейилиб, бунда мономер молекулаларига нур квант энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади. Мономерга бир квант энергия ютилиши натижасида мономер молекуласи аввал актив ҳолатга ўтади:

$$CH_2 = CHR + h\nu \rightarrow CH_2 = \dot{C}HR$$

Бу ерда hν—нур квант энергияси бўлиб, у Планк доимийси (h) ни тўлқин тебраниш тезлиги (ν) га кўпайтмасига тенг. Бундай таъсир натижасида ҳам активлашган мономер бирадикал ҳолга ўтиб, сўнгра монорадикал ҳосил қилади:

$$CH_2 = CHR \rightarrow \dot{C}H_2 - \dot{C}HR$$

Таркибида галоген атоми бўлган мономерларда ушбу усул билан актив марказлар ҳосил қилиш мумкин. Масалан, иссиқлик таъсирида мутлақо полимерланмайдиган винилхлорид ультрабинафша нур таъсирида —35°С да ҳам поливинилхлорид ҳосил қилади.

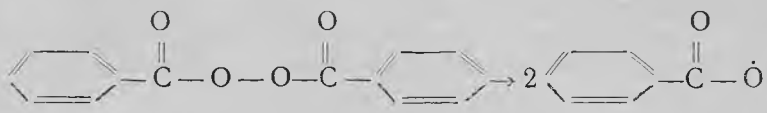
Мономер молекулаларини α, β, ν- нурлар, рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачалар ёрдамида ҳам радикалга айлантириш мумкин. Бундай процесс *радиацион полимерланиш* дейилади.

Радиацион полимерланиш процесси бошланиш даврида фотохимиявий полимерланиш қонунларига бўйсунади. Процесснинг охирларида эса бир қанча қўшимча реакциялар содир бўлиб, реакция механизми жуда мураккаблашиб кетади. Бунинг асосий сабаби катта энергияли нурларнинг системадаги атом, группа ва қўш боғларга мураккаб таъсир кўрсатишида ва улардаги электрон булутларни жиддий ўзгартириб юборишидадир.

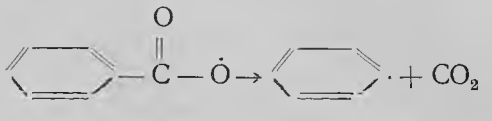
Радиацион полимерланиш процессининг асосий хусусиятларидан бири шуки, нур таъсирида полимер молекулалари ҳосил бўлиши билан бирга уларнинг бир қисми парчаланади ва натижада чизиқсимон полимер занжирлари ўрнига «тикилган» ва тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, иссиқлик таъсирида полимерланиш процессининг бошланиши жуда ҳам секин боради ва процессни тезлатиш учун юқори температура талаб қилинади. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар (реакцияни бошлаб берувчилар) иштирокида олиб борилади. Инициа-

торлар осон парчаланади ва эркин радикаллар ҳосил қилади. Уларнинг парчаланиши кам энергия талаб қилади. Инициаторлар заррачалари полимер молекулаларининг таркибида химиявий боғлар орқали уланиб қолади. Шундай инициаторларга мисол қилиб бензоил пероксид ва водород пероксид, азобис-изобутиродинитрил, анорганик бирикмалардан натрий, калий, аммоний персульфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш процессини бошлаб юбориш учун реакция муҳитига мономер оғирлигининг 0,1—1 проценти миқдорида инициатор киритиш кифоя. Масалан, бензоил пероксид 60°С ва ундан юқори температурада қиздирилганда эркин радикалли иккита бензоат группа ҳосил бўлади:

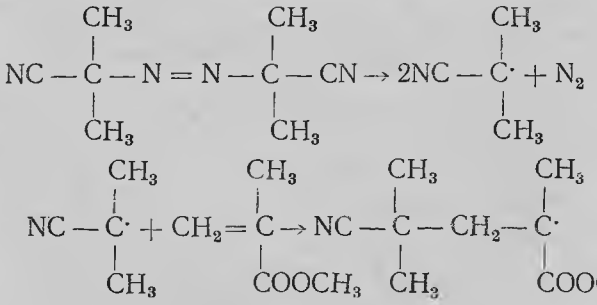


Бензоат радикаллари яна парчаланиб, эркин радикалли фенил группалар ҳосил қилади:



Бу иккала бензоат ва фенил радикаллар мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларини вужудга келтиради.

Азобис-изобутиродинитрил ҳам ўзидан бир молекула азот ажратиб, икки эркин радикал ҳосил қилади ва винил мономерларининг полимерланиш реакциясини бошлаб беради:



Радикалли занжирсимон полимерланишнинг муҳим хоссаларидан бири актив марказларнинг ёки ўсаётган полимер радикалларининг баъзи бирикмалар билан тўқнашганда ўсиш марказини узатиб юборишдан иборат. Агар полимер радикали тўйинган модда молекуласи (АВ) билан тўқнашса, уни парчалаб юбориши мумкин. Натижада ўсаётган полимер радикали тўйинган модданинг бир қисмини бириктириб олиб, пассив ҳолатга ўтади. Тўйинган модданинг қолган қисми радикал ҳолига ўтиб, мономерни яна ўсиш марказига айлантиради:

$$R-CH_2-\dot{C}Hx + AB \rightarrow R-CH_2-CHx-A + \dot{B}$$

$$\dot{B} + CH_2=CHx \rightarrow B-CH_2-\dot{C}Hx$$

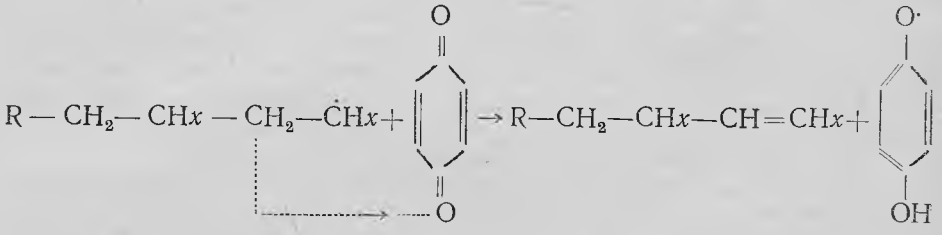
Мисол тариқасида, этиленнинг тетрахлорметан таъсирида полимерланишини кўрсатиш мумкин:

$$R-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2+CCl_4\rightarrow$$
$$\rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl+\dot{C}Cl_3$$
$$\dot{C}Cl_3+CH_2=CH_2\rightarrow CCl_3-CH_2-\dot{C}H_2$$

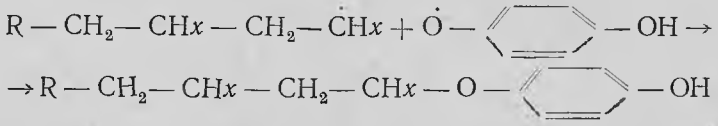
Демак, бундай процессда этилен ва тетрахлорметаннинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзгартириш билан полимернинг молекуляр оғирлигини ошириш ёки камайтириш мумкин. Бундай моддалар одатда, *регуляторлар* ҳам дейилади.

Баъзан тўйинган (AB) молекуладан ҳосил бўлган эркин радикал B инициатор ролини бажара олмайди, яъни қайтадан ўсиш марказини ҳосил қила олмайди. Бундай моддалар полимерланиш реакциясини секинлаштиради ва бутунлай тўхтатиши ҳам мумкин.

Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар *ингибиторлар* деб аталади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўла олади. У ўсиб бораётган полимер занжиридан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўш боғ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган семихинон группа яна бир макрорадикал ёки актив марказ билан бирикади, натижада актив марказ йўқолади, яъни занжир узилади:



Радикалли полимерланиш тезлиги температурага боғлиқ. Температура кўтарилиши билан актив марказлар кўпаяди ва полимернинг ўсиш тезлиги ортади. Аммо шу билан бирга занжирнинг узилиш тезлиги ҳам ортиб боради. Демак, полимерланиш процесси юқори температурада олиб борилганда актив марказлар кўпайиб, полимернинг молекуляр оғирлиги камаяди. Системада актив марказлар қанчалик кўп бўлса, макромолекулаларнинг узунлиги шунчалик кам ва, аксинча, актив марказлар қанчалик кам бўлса, макромолекулаларнинг сони шунчалик кам ва улар шунчалик узун бўлади. Ультрабинафша ва радиацион нурлар таъсирида борувчи реакцияларда полимерланиш тезлиги температурага унчалик боғлиқ бўлмасдан, асосан, нурларнинг интенсивлик даражасига боғлиқ бўлади.

Радикалли полимерланишда инициатор миқдорининг муҳим аҳамияти бор. Инициатор миқдори кўп бўлса унинг парчаланиши натижасида актив марказлар кўп ҳосил бўлади ва полимерланиш реакцияси тезлашади, полимернинг молекуляр оғирлиги эса камаяди. Полимер-

ланиш тезлиги инициатор концентрациясининг илдиз остидаги ифодасига тўғри пропорционалдир.

$$V = K\sqrt{i}$$

бу тенгликда:

V — полимерланиш тезлиги;

K — константа;

i — инициаторнинг концентрацияси.

Одатда, энг асосий ва кенг тарқалган кинетик текшириш усули сифатида реакция муҳитидаги модда солиштирма ҳажмининг ўзгаришини кузатиш ёки унинг қовушоқлигини вақтга нисбатан аниқлаш, эрувчанлигини текшириш кўпроқ қўлланилади.

Полимерланиш реакциясида мономер солиштирма ҳажмининг ўзгариб бориши полимерланиш процессининг тезлигини кузатишга имкон беради. Бунинг учун дилатометр деб аталадиган асбобдан фойдаланилади. Дилатометрда ингичка шиша найдаги реакцион модда сатҳининг ўзгариши аниқланади, чунки мономер полимерга айланганда ҳар доим унинг солиштирма ҳажми камаяди. Полимерланиш процессида мономерлардаги қўш боғларнинг узилиши ва молекула ўлчамларининг катталашиши натижасида унинг солиштирма оғирлиги ортади.

Чизиқсимон ва эрувчан полимерлар синтез қилишда уларнинг ўртача молекуляр оғирлигини ҳамда фракцион таркибини аниқлаш полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг механизмлари тўғрисида қўшимча маълумот олишга имкон беради.

Полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг кинетикасини ўрганиш процесснинг бошланғич босқичларидагина тўғри натижалар беради, чунки бу даврда қўшимча реакциялар ва занжирнинг узилиш реакциялари жуда секин боради.

Мономер моддаларнинг тузилиши ва уларнинг полимерланиш хусусиятлари

Мономерларнинг полимерланиш хусусияти, асосан, улардаги қўш боғларнинг жойлашишига ёки ҳолатига, мономерни ташкил этувчи атом, группаларга ва улар орасидаги боғларда электрон булутларнинг тақсимланишига боғлиқдир.

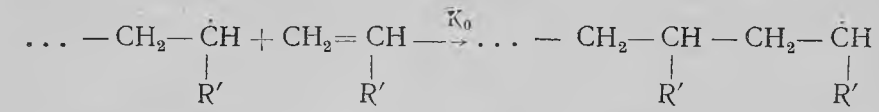
Мономерларнинг тузилиши ҳамда полимерланиш хусусиятини ўрганиш умумий назарий органик химиянинг энг муҳим масалалари қаторига киради ва шу нуқтаи назардан катта аҳамиятга эга. Тўйинмаган бирикмаларнинг полимерланиш хусусиятини дастлаб С. В. Лебедев текширган. Ҳозирги вақтда бу соҳада шунчалик кўп тажриба маълумотлари йиғилганки, уларни назарий жиҳатдан анализ қилиб, моддаларнинг полимерланиш ёки полимерланмаслик хусусиятларини олдиндан айтиб бериш мумкин.

Радикалли полимерланишни характерловчи уч элементар реакция, яъни *ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши* ва *узилиши* ҳар хил тезлик билан давом этади ва улар, одатда, қуйидагича ифодаланади:

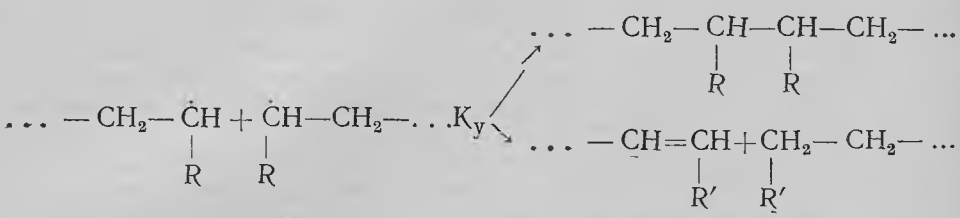
Ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши:

$$\dot{R} + CH_2 = \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} \rightarrow R - CH_2 - \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

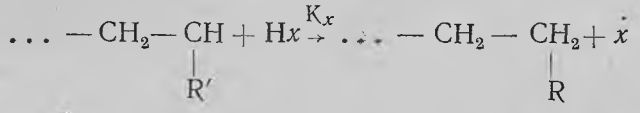
Занжирнинг ўсиши:



Занжирнинг узилиши:



Занжирнинг узатилиши:



Бу ердаги ўсиш, узилиш ва узатилиш константалари K_o, K_y, K_x лар полимерланиш реакциясининг кинетикасини аниқлаш орқали топилади. Бу константаларнинг катталигини аниқлаш учун системадаги мономернинг 5—6 процентигина полимерга айланиши кифоя.

Демак, қисқача қилиб айтганда, мономернинг полимерланиш хусусияти унинг стерик (геометрик) тузилишига, ундаги боғларнинг жойлашиши ва қутбланишига боғлиқ. Масалан, этилен ва унинг ҳосилаларида ўринбосар радикалларнинг катталашиши билан мономернинг полимерланиши учун қўшимча фазовий қийинчиликлар туғила беради. Чунки ўсишга мойил, ўлчамлари катта эркин радикаллар мономер молекулалари билан кам тўқнашади. Айни вақтда, мономердаги ўринбосар группаларнинг ҳажми шунчалик катта бўлиши мумкинки, унда занжирнинг ўсишига, яъни полимер модда ҳосил бўлишига ҳеч имконият қолмайди.

Сополимерланиш реакцияси. Икки ва ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда полимерланиш реакцияси *сополимерланиш реакцияси* деб, ҳосил бўлган полимер эса сополимер деб аталади.

Сополимерланиш реакциясида ҳар қайси мономер иккинчи компонент сифатида қатнашиб, ҳосил бўладиган полимерни ўзига хос янги хусусиятлар билан бойитади ва полимернинг физик-химиявий хоссаларини ўзгартади. Масалан, полимердаги молекулалараро таъсир кучларни камайтириш йўли билан унинг эрувчанлиги ва эластиклигини ошириш амалда кўп қўлланилади. Агар икки хил мономернинг биргаликда полимерланиш қонунларига назар солсак, ҳосил бўладиган макромолекулаларнинг таркибини аниқлаш қанчалик қийин эканлигини кўрамиз, чунки реакцияда қатнашаётган турли мономер молекулаларининг реакцияга киришиш хусусияти турлича бўлади. Шунинг учун ҳам сополимерланиш оддий полимерланишга ёки гомополимерланишга қараганда мураккаброқ қонуниятларга бўйсунади ва бошқача кинетик процесслар билан характерланади.

Кўпчилик мономерлар ўзаро сополимерланмай, балки алоҳида-алоҳида полимерланиши ва полимерлар аралашмасини ҳосил қилиши мумкин. Бундай полимерлар аралашмасини сополимердан фарқ қила

олиш муҳим аҳамиятга эга. Сополимер ҳосил бўлганлигини текшириш усулларидан бири, ҳосил бўлган моддани эритувчиларда текширишдан иборат. Агар сополимерланишда ҳосил бўлган модда тегишли полимерларга қараганда кўпчилик эритувчиларда эриса, бу сополимерланиш реакцияси борганлигидан дарак беради. Бундан ташқари, сополимерни эритмадан фракцион чўктириш усули энг муҳим аҳамиятга эга.

Ионли ёки каталитик полимерланиш

Каталитик полимерланиш катализаторларнинг занжир учида қандай ион ҳосил қилишига қараб *катионли* ва *анионли* полимерланишга бўлинади.

Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель-Крафтс катализатори иштирокида боради, бундай катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади. Катионли полимерланиш процессининг назарий қонунлари бирмунча яхши ўрганилган. Реакциянинг тезлиги полимерланиш муҳитининг диэлектрик доимийсига боғлиқ бўлади. Катионли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шуки, температура пасайиши билан реакциянинг тезлиги ортиб боради.

Минерал кислоталар ва уларнинг электрон — акцептор тузлари иштирокида содир бўлувчи катионли полимерланиш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$2CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + Hx \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2{-}\overset{+}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}\cdot\bar{x}$$

Бунда ҳосил бўлган катион мономер молекуласи билан бирикиб, занжирни узунлаштиради ва ўзининг мусбат зарядини кейинги бириккан мономер молекуласига узатади:

$$CH_3{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\overset{+}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}\cdot\bar{x} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2{-}\overset{+}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}\cdot\bar{x}$$

Бу реакцияда катализаторнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узилади:

$$CH_3{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\overset{+}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}\cdot x \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + Hx$$

Демак, ионли полимерланиш радикалли полимерланишдагидан фарқ қилиб, занжир бирор водород атомининг ажралиши натижасида узилади.

Катионли полимерланишни паст температурада амалга ошириш учун баъзан мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар — *сокатализаторлар* ишлатилади.

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металлар ва уларнинг амидлари, металл-органик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлари ва электронодонор хоссаларга эга бўлган

бошқа моддалар ишлатилади. Катализатор ва мономер молекулалари ўзаро реакцияга киришиб анион комплексини ҳосил қилади:

$$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} + MeR' \rightarrow R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overline{C}H}} + \overset{+}{Me}$$

Бу анион комплекси янги мономер молекулалари билан бирикиб, ўзининг манфий зарядини ана шу мономер молекуласига узатади:

$$R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overline{C}H}} + CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow R'-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overline{C}H}}$$

Бу реакцияда бирор водород атомининг макроионга бирикиши натижасида занжир узилади. Анионли полимерланишнинг ўзига хос хусусияти шундаки, у паст температурада ҳам катта тезлик билан боради. Температура пасайиши билан анионли полимерланиш реакциясининг тезлиги орта боради. Шунинг учун ҳам реакция баъзи вақтларда 50°С ва—190°С оралигида олиб борилади. Мисол тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида аммиакли муҳитда полимерланишини кўриб чиқамиз.

Катализатор:

$$NaNH_2 \rightarrow \overset{+}{Na} + \overline{N}H_2$$

Актив марказнинг пайдо бўлиши:

$$\overline{N}H_2 + CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow NH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overline{C}H}}$$

Занжирнинг ўсиши:

$$NH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overline{C}H}} + CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow NH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\overline{C}H}}$$

ва ҳоказо.

Мономер ва катализатор концентрацияларининг ортиши билан полимерланиш тезлиги ҳам ортади.

Циглер ва Натто томонидан комплекс катализаторларнинг кашф этилиши анионли полимерланиш соҳасида кейинги йилларда қўлга киритилган энг катта ютуқлардан бири бўлди. Кристалл тузилишидаги ва ўринбосарлари фазода тартибли жойлашган полипропилен ҳамда бошқа полиолефинлар худди шундай комплекс катализатор иштирокида олинган бўлиб, улар изотактик ёки синдиотактик полимерлар, катализаторлар эса стереоспецифик катализаторлар дейилади.

Поликонденсатланиш реакциялари

Сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва шунга ўхшаш қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан борадиган полимерланиш процесслари *поликонденсатланиш* дейилади.

Поликонденсатланиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган полимерларнинг элементар таркиби реакция учун олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Бундай реакцияга кириша оладиган мономерлар таркибида икки хил функционал группа ўзаро реакцияга киришиб,

молекула қолдиқларини бир-бирига «чоклайди» (боғлайди). Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалар бор моддалар кириша олади. Агар бир модданнинг икки хил функционал группаси ўзаро реакцияга киришиб полимер ҳосил қилса, бундай реакция гомополиконденсатланиш дейилади. Бу процессни қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$na - A - b \rightarrow a - (- A -)_n - b + (n - 1)\,ab$$

Бунда:

а — А — в мономер звеноси,

а — ва — *в* мономер звеносининг функционал группалари,

ав — ҳосил бўлган қуйи молекуляр модда. Бундай реакцияга аминокислоталар, аминоспиртлар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланиши мисол бўла олади. Масалан, аминокапрон кислотадан поликапролактам ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:

$$NH_2 - (- CH_2 -)_5 - COOH + NH_2 - (- CH_2 -)_5 - COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2 - (- CH_2 -)_5 - CONH - (- CH_2 -)_5 - COOH + H_2O;$$
$$NH_2 - (- CH_2 -)_5 - CONH - (- CH_2 -)_5 - COOH + NH_2 - (CH_2 -)_5 - COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2 - (- CH_2 -)_5 - CONH - (- CH_2 -)_5 - CONH - (- CH_2)_5 - COOH + H_2O$$

яъни умумий ҳолатда:

$$\rightarrow H - [- NH - (- CH_2 -)_5 - CO -]_n - OH + (n - 1)\,H_2O;$$

Ҳар қайси элементар реакция натижасида икки хил функционал группали ва барқарор оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддаларни реакция муҳитидан ажратиб олиш мумкин. Реакция мономер молекулаларининг ўзаро бирикиши ҳисобигагина эмас, балки тример, тетрамер ва полимер молекулаларнинг ўзаро бирикиши ҳисобига ҳам бориши мумкин.

Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган бифункционал группали икки модда қатнашса, бу реакция гетерополиконденденсатланиш дейилади:

$$na - A - a + nb - B - b \rightarrow - (- A - B -)_n - + 2nab$$

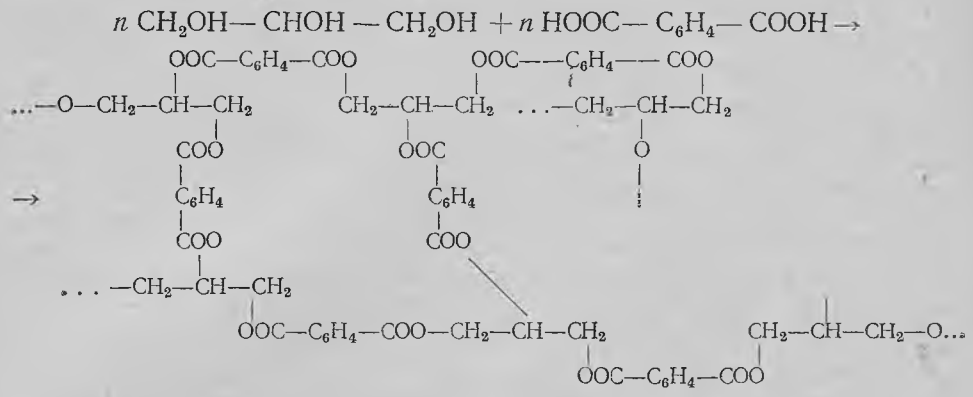
Гексаметилендиамин ва адипин кислотадан полигексаметиленадипинамид ҳосил бўлиши бундай реакцияга мисол бўла олади:

$$n\,HOOC - (- CH_2 -)_4 - COOH + n\,NH_2 - (- CH_2 -)_6 - NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HO - [- OC - (- CH_2 -)_4 - CONH - (- CH_2 -)_6 - NH -]_n - H + (2n - 1)H_2O$$

Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлади. Бундай процесс *чизиқсимон поликонденсатланиш* дейилади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группаларнинг бўлиши поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва тўрсимон ҳамда фазовий тузилишга эга бўлган макромолекулалар ҳосил қилади. Бу процесс *фазовий поликонденсатланиш* деб аталади. Бундай процессга мисол тариқасида глицерин ва фтал кислотанинг полимерланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда аввал глицерин бифункционал группали модда сифатида қатнашиб, чизиқсимон полимерглифтал смолалар ҳосил бўлади:

$$n\,CH_2OH - CHOH - CH_2OH + n\,HOOC - C_6H_4 - COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H - [- OCH_2 - CHOH - CH_2 - O - OC - C_6H_4 - CO -]_n - OH + (2n - 1)H_2O$$

Пировардида эса юқорироқ температурада глицериннинг учинчи функционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тузилишга эга бўлган полимер ҳосил қилади:



Ҳозир юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар, полиэфирлар, фенол-формальдегид, мочевина-формальдегид, меламин-формальдегид пластмассалар, кремний-органик полимерлар) синтез қилишда поликонденсатланиш реакцияларидан самарали фойдаланилмоқда.

Моддалар таркибидаги функционал группалар миқдорининг поликонденсатланиш реакциясига таъсирини қуйидагича изоҳлаш мумкин.

Агар функционалликни, яъни молекула таркибидаги функционал группалар сонини f, реакцияга киришувчи моддадаги функционал группаларнинг умумий сонини $N_0 f$, бошланғич модда молекулалари сонини N_0, реакцияга киришмаган молекулалар сонини N билан белгиласак, реакциянинг тугалланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади:

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f};$$

Ўртача поликонденсатланиш коэффициенти $\frac{N_0}{N}$ ни n билан белгиласак, тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{nf};$$

Бу тенгламада поликонденсатланиш коэффициенти n нинг қиймати жуда катта бўлса,

$$P = \frac{2}{f}$$

бўлади.

Демак, модданинг функционаллиги $f = 2$ бўлса, $P = 1$, яъни бу ҳолда фақат чизиқсимон макромолекула ҳосил бўлиши мумкин. Модданинг функционаллиги $f = 3$ ёки $f = 4$ бўлганда, тугалланиш даражасининг қиймати $\frac{2}{3}$ ёки $\frac{1}{3}$ бўлиб, уч ўлчамли макромолекула ҳосил бўлади.

Шуни ҳам айтиш керакки, реакцияга киришувчи моддалар қандай тузилганлигига қараб, циклик тузилишга эга бўлган қуйи молекуляр моддалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Демак, бу реакцияларда цикланиш ва чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлиш процесслари бир вақтнинг ўзида давом этади. Кўп функционалли моддаларда бу икки реакция-

нинг тезлиги, асосан, мономерларнинг тузилишига, уларнинг концентрациясига ҳамда температурага боғлиқ.

Цикланиш реакцияси, айниқса, аминокислоталар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланишида содир бўлади. Агар аминокислотанинг амино ва карбоксил группалари орасидаги метилен CH_2 группаларнинг сони бештадан кам бўлса, реакция натижасида фақат циклик тузилишга эга бўлган қуйи молекуляр моддалар ҳосил бўлади. Метилен группалар сони бешга тенг бўлганда, масалан *E* — аминокапрон кислота поликонденсатланганда етти бурчакли цикллар ва поликапролактам молекулалари ҳосил бўлиши кузатилган. Агар метилен группанинг сони олтита ёки ундан кўп бўлса, фақат юқори молекуляр моддалар ҳосил бўлади.

Чизиқсимон поликонденсатланишнинг энг муҳим хусусиятларидан бири реакциянинг мувозанат ҳолатига келишидир. Масалан найлон смоласининг олинишини кўриб чиқайлик: реакциянинг бошланиш пайтида адипин кислотадаги карбоксил группалар сони гексаметилендиаминдаги амин группалар сонига тенг бўлади, яъни поликонденсатланишнинг асосий шартларидан бири — эквимолекулярлик бажарилади. Реакция бошланганида, дастлаб, бир молекула адипин кислота бир молекула гексаметилендиамин билан бирикади ва натижада димер ҳамда сув ҳосил бўлади:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2 + H_2O$$

Ҳосил бўлган димерда ҳам икки функционал группа бўлиб, улар ўзаро реакцияга киришади ва димер тетрамерга айланади:

$$\underset{\text{димер}}{HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2} + \downarrow -H_2O$$
$$+ \underset{\text{димер}}{HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2}$$
$$\underset{\text{тетрамер}}{HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2}$$

Ҳосил бўлган тетрамерда ҳам иккита функционал группа бор. Иккита тетрамер реакцияга киришганда улардаги функционал группалар ўзаро бирикиб, октамер ҳосил бўлади. Октамер ҳам шу йўсинда ўсишни давом эттиради. Агар шу тариқа реакция кета берса, поликонденсатланиш охирида фақатгина битта гигант макромолекула пайдо бўлиб, унда ҳам атиги иккита функционал группа бўлар эди. Бироқ, поликонденсатланиш реакцияси натижасида бундай гигант молекула эмас, балки молекуляр оғирлиги 30 000—50 000 атрофида бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади. Гигант молекулалар ҳосил бўлмаслигига сабаб шуки, бундай реакцияда ўсиш реакцияси билан бир қаторда узилиш реакцияси ҳам содир бўлади. Ўсиш ва узилиш реакцияларининг тезликлари ўзаро тенглашгач, мувозанат қарор топади.

Узилиш реакциясида, кўпинча, сув ёки бошқа модда ажралиб чиқади. Поликонденсатланиш реакциясининг тезлиги температурага боғлиқ бўлиб, мувозанат ҳолатида полимернинг молекуляр оғирлиги деярли ўзгармайди:

$$n HOOC-(CH_2)_4-COOH + n H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HO-[-OC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-]_n-H + (2n-1)H_2O$$

Демак, поликонденсатланиш реакциясида ҳосил бўладиган полимернинг молекуляр оғирлиги унчалик катта бўлмаслигига сабаб, бу реакцияда мувозанат қарор топишидир.

Умуман, поликонденсатланиш кўп босқичли реакция бўлиб, ҳар қайси босқичда ҳосил бўлган моддани соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Ҳар қайси босқичдаги реакциянинг тезлиги мувозанат константасининг ўзгаришига боғлиқ. Температура кўтарилиши билан мувозанат константаси ўнг томонга, температура пасайганда эса чап томонга силжийди. Шунинг учун ҳам кўпчилик поликонденсатланиш реакциялари полимерланиш процессига қараганда юқорироқ температурада олиб борилади. Масалан, полиамидлар 260—275°С да, полиэфирлар эса 180—240°С да синтез қилинади.

Реакция муҳитидан сувни йўқотиш ва шу йўл билан полимернинг молекуляр оғирлигини орттириш усулидан амалда кўп фойдаланилади. Бунинг учун поликонденсатланиш реакциясининг сўнгги босқичи 1—5 *мм* симоб устунига тенг босимда олиб борилади, яъни ҳосил бўладиган сув буғи реакция муҳитидан йўқотиб турилади ва натижада мувозанат ўнгга силжийди.

Ҳар хил тузилишга эга бўлган полимерлар синтез қилиш ҳамда полимерларда янги хоссалар вужудга келтириш учун икки ва ундан ортиқ полифункционал бирикмаларни бирга поликонденсатлаш, бошқача айтганда, сополиконденсатлаш усулидан амалда кенг фойдаланилади. Шу усулда ҳосил қилинган макромолекула таркибида реакцияда қатнашган барча компонентларни учратиш мумкин. Бироқ, макромолекула занжирида бундай звеноларнинг такрорланиш тартиби тасодифий бўлиб, уларнинг макромолекуладаги миқдори, асосан, реакцияда қатнашган компонентларнинг моляр нисбатларига, уларнинг нисбий активлигига ва поликонденсатланиш процессининг шароитига боғлиқдир.

Айрим ҳолларда макрамолекуласида мономер звенолари маълум тартибда жойлашган сополимер ҳам ҳосил қилиш мумкин. Бунинг учун икки мономердан қуйи молекуляр сомополимер олиниб, сўнгра улар учинчи мономер иштирокида бир-бири билан бириктирилади. Бундай процесс, одатда, блок сополиконденсатланиш дейилади. Полиэфирларни диаминлар билан, полиамидларни дикарбон кислоталар билан реакцияга киритиш бунга мисол бўла олади. Масалан, дастлаб адипин кислота ва этиленгликолни поликонденсатлаб, полиэтиленадипинат, яъни полиэфир олинади. Агар бу реакцияда адипин кислотанинг моляр миқдори этиленгликолнинг моляр миқдорига қараганда бир оз ортиқроқ олинган бўлса, у ҳолда ҳосил бўлган полиэфир блокларининг иккала учида карбоксил группалар бўлади:

$$(m+1)\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + m\,HO-CH_2-CH_2-OH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2m\,H_2O + HO-[-CO-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2-O-]_m-$$
$$-OC(CH_2)_4-COOH$$

Олинган полиэфирга карбоксил группасининг миқдорига эквивалент миқдорда диамин қўшиб қайта қиздирилса, блок сополимер, яъни полиэфирамид ҳосил бўлади:

$$2HO[OC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2O]_m-OC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-$$
$$-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows HO-[OC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2O]_m-OC-(CH_2)_4-$$
$$-CONH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CO\rightarrow[O-CH_2-CH_2-COO-(CH_2)_4-$$
$$-CO]_m-OH + 2H_2O$$

Диаминлар ва дикарбон кислоталардан ҳосил қилинган қуйи молекуляр полиамидларга молекуляр оғирлиги кичик бўлган полиэфир блокларини бириктириш натижасида полиамидоэфирлар олинади. Поликонденсатланиш процессларини катализаторлар иштирокида тезлатиш мумкин. Катализаторлар сифатида органик кислоталардан чумоли кислота, сирка кислота ва бензой кислота, анорганик кислоталардан эса хлорид кислота ва сульфат кислоталар кўп ишлатилади.

Яқинда полиамидлар, полиэфирлар ва бошқа поликонденсацион полимерлар синтез қилишнинг янги ва муҳим усули — поликонденсатланиш процессини ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида олиб бориш усули топилди. Бу усулга биноан, полиамид ёки полиэфирлар синтез қилиш учун лозим бўлган кислоталар аввал дихлорангидридга айлантирилади. Ҳосил бўлган дихлорангидридлар диамин ва икки атомли спиртлар билан оддий температура ва босимда ҳам реакцияга шиддатли киришади. Бундай реакция вақтида ҳам поликонденсатланиш реакциясининг асосий шарти бўлган эквимолярлик муҳим роль ўйнайди, реакцияда ажралиб чиққан хлорид кислота эса макромолекулаларни қисман парчалаб юборади. Поликонденсатланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради:

$$n\ Cl-OC-(CH_2)_x-CO-Cl + n\ H_2N-(CH_2)_y-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow -[OC-(CH_2)_x-CONH-(CH_2)_y-NH-]_n + 2nHCl;$$

Ёки

$$n\ Cl-OC-(CH_2)_x-CO-Cl + n\ HO-(CH_2)_y-OH \rightleftarrows$$
$$\rightarrow -[OC-(CH_2)_x-CO-O-(CH_2)_y-O-]_n- + 2n\ HCl;$$

Бундай реакция ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида олиб борилса, юқоридаги камчиликлар бўлмайди. Бунинг учун икки негизли кислоталар дихлорангидриди сувга аралашмайдиган суюқликлар, яъни бензолтолуол ва шунга ўхшаш моддаларда эритилади. Иккинчи компонент — диамин ёки кўп атомли спиртлар эса сувда эритилади. Бу икки эритмани аста-секин бир-бирига қўшсак, ўзаро аралашмайдиган икки қатлам ҳосил бўлади. Бу икки қатлам чегарасида дихлорангидрид ва диамин молекулалари учрашиб, поликонденсатланиш реакцияси содир бўлади ва хлорид кислота ажралиб чиқади. Натижада ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида полиамид парда ҳосил бўлади ва реакция мувозанат ҳолатига келади. Агар икки суюқлик чегарасидаги полиамид парда реакция муҳитидан чиқариб олинаверса, унинг ўрнида янгидан-янги пардалар ҳосил бўлиб, реакциянинг мувозанати ўнгга силжийди. Демак, ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида ҳосил бўлган полимер парда тўхтовсиз равишда олиб турилса, реакция охиригача боради, яъни бирор компонент тамом бўлгунича давом этади. Мисол тариқасида гексаметилендиамин ва адипин кислотанинг дихлорангидридидан найлон смоласи олинишини кўриб чиқайлик:

$$n\ ClOC-(CH_2)_4-COCl + n\ H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows -[OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH]_n- + 2n HCl;$$

Ҳосил бўлаётган хлорид кислотани йўқотиш ва шу билан реакция мувозанатини ўнгга силжитиш учун диаминнинг сувдаги эритмасига ўюв-

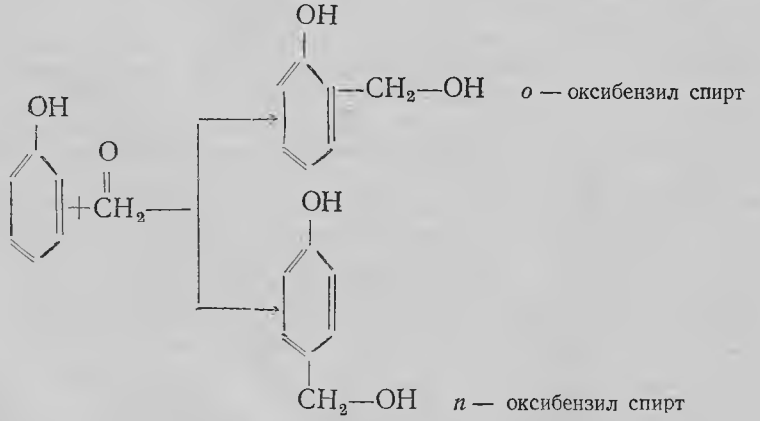
чи натрий, ёки ўювчи калий ҳам қўшилади. Бу реакциянинг афзаллиги шундаки, у, биринчидан, оддий температура ва босимда боради, иккинчидан, бундай реакция вақтида юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлади, учинчидан, компонентлар ўзаро қатъий эквимолекуляр миқдорда бўлиши шарт эмас, чунки поликонденсатланиш процесси суюқликлар чегарасидаги молекуляр сатҳдагина боради ва сатҳ эквимолекулярлик шартини сақлай олади.

Бу хил поликонденсатлаш йўли билан полиамидлар, полиэфирлар, полиамидэфирлар, полисульфоамидлар, полиуретанлар, полимочевиналар ва бошқа полимерлар синтез қилиш мумкин.

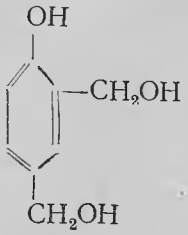
Фазовий поликонденсатланиш — таркибида уч ва ундан кўп функционал группа бўлган моддалар поликонденсатланганда фазовий полимерлар ҳосил бўлади ва бундай реакциялар фазовий поликонденсатланиш дейилади. Бу ҳолда чизиқсимон макромолекулаларни ўзаро кўндаланг звенолар билан бириктирувчи боғлар пайдо бўлади, яъни макромолекула уч ўлчам билан ифодаланади. Уч ўлчамли полимерларнинг чизиқсимон полимерлардан асосий фарқи шуки, улар юқори температурада юмшамайди ва суюқликларда эримайди. Шунинг учун ҳам бундай полимерларни текшириш қийин ва баъзан мутлақо текшириб бўлмайди. Фазовий полимерларнинг саноатда аҳамияти катта ва улар кўплаб ишлаб чиқарилади. Фазовий полимерлар жумласига кирувчи фенол-формальдегид, анилинформальдегид, меламин-формальдегид ва глифтал смолалари кўп вақтлардан бери хўжаликнинг деярли барча тармоқларида ишлатилиб келмоқда. Бундай полимерларни ҳосил қилувчи икки компонентдан бирида уч ёки тўртта функционал группа бўлади жумладан, фенол, анилин, глицерин — уч функционалли, мочевина эса тўрт функционалли моддадир.

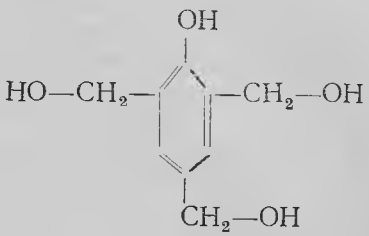
Фазовий поликонденсатланиш реакциясига мисол сифатида фенол билан альдегидлар орасидаги реакцияни кўриб чиқамиз.

Ўрин алмашиниш реакцияларида фенолнинг гидроксил группаси янги ўринбосар группаларни орто ва пара ҳолатларга ўтказиш хусусиятига эга. Эквимоляр миқдордаги фенол ва формальдегид кислотали муҳитда ўзаро реакцияга киришганда фенолнинг орто ва пара ҳолатларида реакция бориб, оксибензил спиртлар ҳосил бўлади:

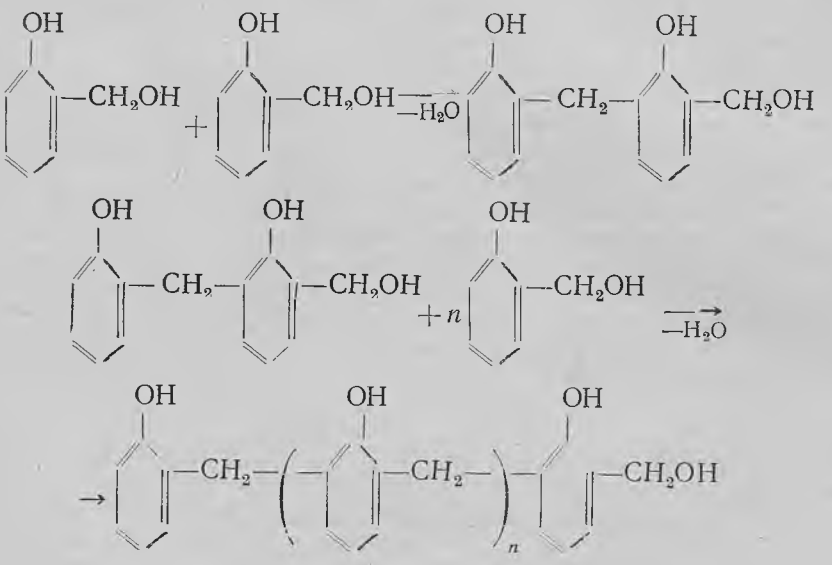


Ишқорий муҳитда эса оксинбензил спиртлар билан бир қаторда диоксибензил спиртлар ҳам ҳосил бўлади. Реакцияда формальдегид миқдорини ошириш йўли билан фенолнинг диметилол ва триметилол ҳосилаларини олиш осон:





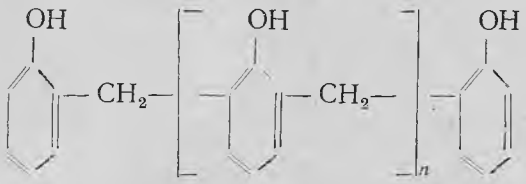
Ҳосил бўлган оксибензил спиртлар ҳамда диметилол ва триметилол ҳосилалар барқарор бўлиб, кислотали ва нейтрал муҳитларда ўзидан сув молекулаларини ажратиб чиқаради ва осонлик билан поликонденсатланиш реакциясига кириша олади:



Бундай реакциянинг ҳамма босқичида ҳам молекула учида гидроксил группа сақланади ва шунинг учун бу молекула яна қайта-қайта реакцияга киришиб натижада полимерга айланади. Реакция давомида температурани ўзгартириш билан поликонденсатланиш процессининг тезлигини ошириш ёки камайтириш мумкин. Фенолформальдегид полимерлар бошланғич моддаларнинг нисбий миқдорига қараб, *резол* ва *новолак* смолаларга бўлинади. Агар реакция учун формальдегид фенолга қараганда ортиқ олинган бўлса, молекуляр оғирлиги 700—1000 га яқин резол смола ҳосил бўлади. Резол смолалар қаттиқ ва шишага ўхшаш мўрт бўлиб, 60—90°С ларда оқувчан ҳолатга ўтади ҳамда спирт, ацетон ва бензолда эрийди. Бундай полимерлар, асосан, пресскукун, елим ва локлар тайёрлашда ишлатилади.

Резол смолаларнинг асосий хусусиятларидан энг муҳими шуки, улардан елим, лок ва буюмлар тайёрлаб, сўнгра улар яна юқори температурада қиздирилса таркибидаги метилол группалар поликонденсатланиш процессини бошлаб юборади ва полимер эримайдиган ҳамда бўкмайдиган уч ўлчамли, яъни фазовий полимерга айланади. Бундай фазовий полимер резит дейилади. У 250—280°С ларда ҳам мустаҳкамлигини йўқотмайди ва суюқланмайди.

Агар поликонденсатланиш реакциясида фенолнинг миқдори формальдегидга қараганда ортиқ бўлса новолак смолалар деб аталадиган қуйи молекуляр полимерлар ҳосил бўлади:



Новолак смолаларнинг резол смолалардан асосий фарқи шундаки, уларда барча метилол группалар реакцияга тўла киришади ва шунинг учун ҳам бундай смолалар қайта қиздирилганда уч ўлчамли ҳолатга ўтмайди. Аммо шуни ҳам айтиш керакки, новолак смолаларга формальдегид қўшиб қиздирилса, улар резол ва сўнгра резит смолаларга айланади.

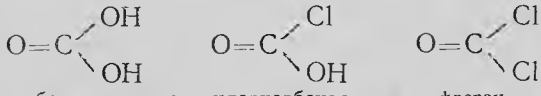
Амалда новолакни резол ва резит ҳолатига ўтказиш учун гексаметилентетраамин (уротропин) дан фойдаланилади. Фенолальдегид смолаларнинг таркибини ўзгартириш, яъни бундай смолалар синтез қилишда реакцион аралашмага фенол билан бирга маълум миқдорда унинг гомологларидан ҳам қўшиш натижасида хилма-хил хоссаларга эга бўлган полимерлар олинади. Жумладан, крезоллар, резорцин, пирогаллол, пирокатехин, гидрохинон, нафтоллар, альдегидлардан фурфурол ва бошқаларни поликонденсатлаб, айниқса, бошланғич модда сифатида икки хил фенол ва икки хил альдегид ишлатиб, саноатнинг барча талабларига жавоб бера олувчи полимерлар синтез қилиш мумкин.

19-БОБ

КАРБОНАТ КИСЛОТАНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Карбонат кислота ва унинг тузлари анорганик химия курсида ўрганилади. Органик химия курсида эса унинг эфирлари, хлорангидридлари, амидлари ва бошқаларини кўриб чиқамиз.

Карбонат кислотанинг хлорангидридлари. Карбонат кислота икки асосли бўлгани учун унинг икки хил — тўлиқ ва чала хлорангидридлари бўлиши мумкин:



карбонат кислота — хлоркарбонат кислота — фосген

Хлоркарбонат кислота соф ҳолда мавжуд эмас, чунки у ҳосил бўлаётган вақтидаёқ HCl ва CO_2 га парчаланиб кетади. Унинг тузлари ҳам беқарор, аммо эфирлари барқарордир. Хлоркарбонат кислота эфирлари фосгенга спирт таъсир эттириш ёки чумоли кислота эфирларини хлорлаш йўли билан олинади:

$$COCl_2 + HOCH_3 \rightarrow Cl - CO - OCH_3 + HCl$$

$$HCOOCH_3 + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl - COOCH_3$$

Хлоркарбонат кислота эфирлари фосген ҳидига ўхшаш ҳиди бор суюқ моддалардир. Уларнинг буғи кўздан ёш оқизади. Бу эфирлар молекуласидаги хлор атоми анча қўзғалувчан. Шундан фойдаланиб турли синтезлар олиб бориш мумкин. Масалан: 1. Сув таъсирида улар спирт, CO_2 ва HCl га ажралади:

$$Cl — CO — OCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + CO_2 + HCl$$

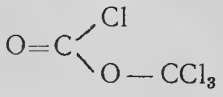
2. Алкоголятлар таъсир эттирилганда карбонат кислотанинг тўлиқ эфирлари ҳосил бўлади:

$$CH_3ONa + Cl — COOCH_3 \rightarrow CH_3O — CO — OCH_3 + NaCl$$

3. Аммиак таъсир эттирилганда эса карбамин кислота эфирлари— уретанлар ҳосил бўлади:

$$H_2N — H + Cl — COOCH_3 \rightarrow H_2N — COOCH_3$$

Хлоркарбонат кислотанинг метил ва этил эфирлари суюқ моддалар. Улар ёрдамида карбонат кислотанинг ҳосилаларини олиш ва ароматик бирикмаларга карбоксил группа киритиш мумкин. Хлоркарбонат кислотанинг метил эфири тўлиқ хлорланганда дифосген ҳосил бўлади:



Дифосген биринчи жаҳон урушида фосген билан бирга заҳарловчи модда сифатида ишлатилган. Дифосген 127° да қайнайдиган беқарор модда. Унинг ҳаводаги оз концентрацияси ёқимли ҳидга эга. Қиздирилганда унинг бир молекуласидан 2 молекула фосген ҳосил бўлади:

$$ClCOOCCl_3 \rightarrow 2COCl_2$$

Фосген (углерод хлороксид) $COCl_2$ карбонат кислотанинг тўлиқ хлорангидриди ҳисобланади. Фосгенни биринчи марта 1811 йилда Дэви углерод (II)-оксидга қуёш нури таъсирида хлор бириктириб ҳосил қилган. Фосген деган ном шундан келиб чиққан*.

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Саноатда фосген олиш учун активланган кўмир устидан ёруғликда юқори температурада углерод (II)-оксид ва хлор ўтказилади. 500° да мувозанатдаги аралашмада фосген миқдори 67 процентни ташкил қилади, 800° да эса фосген батамом парчаланиб кетади. Фосген оддий шароитда газ, босим остида ёки совитилганда 8,2° да қайнайдиган сарғиш суюқликка айланади. Фосген кам концентрацияда ёқимли ҳидга эга, молекуласида гидроксил бўлмайдиган органик эритувчиларда (толуолда) яхши эрийди. Фосген бўғувчи модда, у организмга таъсир этганда асосан ўпкани ишдан чиқаради. Шунинг учун фосген биринчи жаҳон урушида заҳарловчи модда сифатида ишлатилган эди.

Фосгеннинг химиявий хоссалари бошқа хлорангидридларнинг химиявий хоссаларига ўхшайди

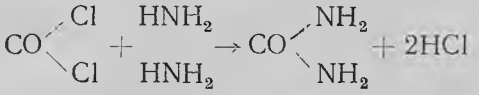
1. Фосген сув таъсирида секинлик билан CO_2 ва HCl га ажралади:

* Грекча «фос»— нур, «геннао»— яратувчи демакдир.

2. Спирт таъсир эттирилганда хлоркарбонат кислота эфирлари ва тўлиқ карбонат эфирлар ҳосил бўлади:

$$CH_3OH + Cl - CO - Cl \rightarrow CH_3OCOCCl + HCl$$
$$2CH_3OH + Cl - CO - Cl \rightarrow (CH_3O)_2CO + 2HCl$$

3. Аммиак таъсирида мочевина ҳосил қилади:

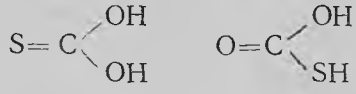


Фосген ҳозирги вақтда техникада полиуретан пластмассалар, каучуклар олишда ва баъзи бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилмоқда.

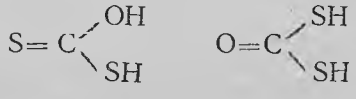
Карбонат кислотанинг олтингугуртли ҳосилалари

Карбонат ангидриднинг олтингугуртли аналоглари — углерод сульфид CS_2 ва карбонил сульфид COS лардир. Карбонат кислота молекуласидаги кислородларини бирин-кетин олтингугуртга алмаштирсак қуйидаги тиокарбонат кислоталар ҳосил бўлади:

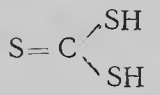
монотиокарбонат кислоталар



дитиокарбонат кислоталар



тритиокарбонат кислота



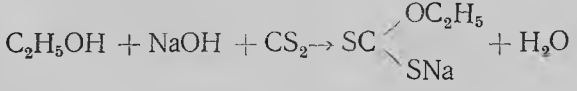
Бу кислоталарнинг ҳаммаси беқарор моддалар, аммо уларнинг хлорангидридлари, эфирлари, амидлари ва бошқа ҳосилалари барқарор бирикмалардир.

Углерод сульфид қиздирилган кўмир устидан олтингугурт буғини ўтказиб ҳосил қилинади. Бу қайтар реакциядир:

$$C + S_2 \rightleftarrows CS_2$$

Углерод сульфид саноатда ана шу усулда олинади. Тоза углерод сульфид рангсиз суюқлик, 46° да қайнайди.

Углерод сульфид буғи заҳарли ва анча паст температурада ҳам алангаланиб кетади. Шунинг учун у билан ишлаётганда ниҳоятда эҳтиёт бўлиш керак. Углерод сульфид мойларни, смола ва бошқа органик моддаларни жуда яхши эритгани учун эритувчи сифатида ишлатилади. Бундан ташқари, углерод сульфид каучукни вулканлашда ва ўсимликлар зараркунандаларига қарши курашда ишлатилади. Углерод сульфид табиий ипак — вискоза ишлаб чиқаришда энг кўп ишлатилади. Целлюлозадан вискоза ипак олиш углерод сульфиднинг спиртлар билан реакциясига асосланган. Углерод сульфид ишқор иштирокида спиртни бириктириб олиб, дитиокарбонат кислота (ксантогенат кислота)нинг тузига — ксантогенатларга айланади.



Ана шу реакция учун спирт ўрнига целлюлоза ишлатилса *целлюлоза ксантогенати* ҳосил бўлади, бу модда эса вискоза ипаги ишлаб чиқаришда бошланғич маҳсулот сифатида ишлатилади.

Ксантогенат кислотанинг ишқорий тузлари осон кристалланади ва сувда яхши эрийди. Унинг оғир металлар билан, масалан, бир валентли мис билан ҳосил қилган тузлари сариқ рангли ва эримайдиган бўлади. $C_nH_{2n}+(K_8)_1OCSSH$ тузилишли ксантогенат кислоталар соф ҳолда мавжуд, аммо улар беқарор бўлганидан нам таъсирида ўз-ўзидан парчаланиб, спирт ва углерод сульфидга ажралиб кетади. Ксантогенатлар кучли қайтарувчи моддалардир: водородини бериб «диксантогенлар» га айланади:

$$2ROCSSH \rightarrow ROCSS - SSCOR + H_2$$

Ксантогенат кислота тузларига галоид алкил таъсир эттирилганда ксантогенат кислотанинг эфирлари (дитиокарбонат кислотанинг тўла эфирлари) ҳосил бўлади. М а с а л а н:

$$C_2H_5O - CS - SK + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5O - CS - SC_2H_5 + KI$$

Бу эфирлар қиздирилса меркаптан, карбонил сульфид ва этилен углеводороди ҳосил бўлади, М а с а л а н:

$$C_5H_{11}O - CS - SC_2H_5 \rightarrow C_2H_5SH + COS + C_5H_{10}$$

Л. А. Чугаевнинг этилен углеводородлар синтез қилиш усули ана шу реакцияларга асосланган. Умуман, ксантогенатлар техникада флотацион воситалар, эмульгаторлар сифатида ва сунъий вискоза ипаги ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

К а р б о н и л с у л ь ф и д COS углерод (II)-оксид билан олтингугуртни юқори температурада бир-бирига бириктириб ва углерод сульфидни (400°да) қисман гидролизлаб олиниши мумкин. Булардан ташқари, препаратив мақсадларда родан тузларини сульфат кислота ёрдамида гидролизлаб ҳам карбонил сульфид олиш мумкин:

$$CO + S \rightarrow COS$$

$$2S = C = NH + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2S = C = O + (NH_4)_2SO_4$$

Карбонил сульфид — рангсиз газ, сув таъсирида аста-секин CO ваS га ажралади. COS асаб системасига таъсир этади. У ишқорлар таъсирида монотиокарбонат кислота тузига (KO—CO—SK), алкоголятлар таъсирида эса тиокарбонат кислота эфирининг нордон тузига айланади:

$$C_2H_5O - K + COS \rightarrow C_2H_5O - CO - SK$$

К а р б о н а т к и с л о т а а м и д л а р и. Карбонат кислотанинг икки хил амиди: карбамин кислота $CO\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ ва мочевина (карбамид) $CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ бўлиши мумкин. Аммо карбамин кислота эркин ҳолда мавжуд эмас, унинг кўпгина ҳосилалари (тузлари, эфирлари) барқарор ва анча яхши ўрганилган. Аммиакка CO_2 таъсир эттирилганда карбамин кислотанинг аммонийли тузи—аммоний карбамат ҳосил бўлади:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2 - COONH_4$$

Аммоний карбамат босим остида қиздирилганда сувини йўқотиб қисман мочевинага айланади:

$$H_2N - COONH_4 \rightleftarrows H_2N - CO - NH_2 + H_2O$$

Карбамин кислота хлорангидриди $H_2N—COCl$ қиздирилган аммоний хлоридга фосген таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

$$NH_4Cl + COCl_2 \rightarrow H_2N — COCl + 2HCl$$

Уретанлар карбамин кислотанинг мураккаб эфирларидир. Уретанлар қуйидаги усуллар орқали ҳосил қилинади.

1. Хлоркарбонат кислота эфирларига аммиак таъсир эттириш:

$$NH_3 + Cl — COOCH_3 \rightarrow NH_3 — COOCH_3 + HCl$$

2. Карбонат кислота эфирларига аммиак таъсир эттириш:

$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 \rightarrow NH_2 — CO — OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

3. Мочевинага спирт таъсир эттириш:

$$CO(NH_2)_2 + CH_3OH \rightarrow CH_3OCO — NH_2 + NH_3$$

Этил спирт, кўпинча, тўғридан-тўғри спирт деб аталгани каби карбамин кислотанинг этил эфири ҳам уретан дейилади.

Уретанлар рангсиз кристалл моддалардир. Улар оддий босимда парчаланмасдан ҳайдалади. Уретанларнинг хоссалари амидлар ва мураккаб эфирларнинг хоссаларига ўхшайди. Масалан, сувга солиб узоқ вақт қайнатилса гидролизланади. Улар медицинада ухлатувчи дори сифатида ишлатилади.

Мочевина карбонат кислотанинг тўлиқ амидидир $H_2N — \underset{\underset{O}{\|}}{C} — NH_2$.

Мочевина одам ва сутэмизувчи ҳайвонлар организмида оқсил моддаларнинг парчаланишидан ҳосил б лади. Бир суткада киши организмидан сийдик билан бирга 28—30 *г* мочевина чиқиб кетади.

Мочевина рангсиз, 133° да суюқланувчи кристалл, сувда ва спиртда эрийди. Мочевина муҳим аҳамиятга эга бўлган модда бўлгани учун уни синтез қилишнинг кўп усуллари ишлаб чиқилган. Ана шу усуллардан муҳимларини кўриб чиқамиз.

1. CO_2 ва NH_3 ни босим остида қиздириш:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

2. Фосгенга аммиак таъсир эттириш:

$$COCl_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + 2HCl$$

3. Цианамиддан олиш:

$$NH_2 — CN + H_2O \rightarrow NH_2 — CO — NH_2$$

4. Аммоний карбонатни қиздириш:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + 2H_2O$$

Мочевинани биринчи марта 1828 йилда Вёлер аммоний цианатдан синтез қилган:

$$[O — C \equiv N]NH_4 \rightarrow [O = C = N]NH_4 \rightarrow O = C = NH + NH_3 \rightarrow O = C(NH_2)_2$$

Мочевина нейтрал бирикма, аммо бир эквивалент кислота билан анча қийин эрувчи тузсимон бирикмалар, масалан: $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$; $2CO(NH_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$, металл тузлари билан эса комплекс бирикмалар, масалан: $CO(NH_2)_2 \cdot NaCl \cdot HCl$ ҳосил қилади. Мочевина бошқа амидлар сингари қуйидаги реакцияларга киришади:

1. Кислота ёки ишқор иштирокида сувда қайнатилса гидролизланади:

$$NH_2—CO—NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

2. Гипобромитнинг ишқордаги эритмаси таъсир эттирилганда азот ажралиб чиқади:

$$H_2N—CO—NH_2 + 2NaOBr \rightarrow 3NaBr + N_2 + 2H_2O + CO_2$$

3. Нитрит кислота таъсирида ҳам азот ажралиб чиқади:

$$H_2N—CO—NH_2 + 2HNO_2 \rightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

Эритмадаги мочевина миқдори ана шу реакцияларда ажралиб чиқадиган азот миқдорига қараб аниқланади.

4. Мочевина қиздирилганда парчаланади, бунда бир неча хил моддалар, асосан, б и у р е т ҳосил бўлади:

$$NH_2—CO—NH_2 + H—NH—CO—NH_2 \rightarrow NH_2—CO—NH—CO—NH_2 + NH_3$$

Биуретга мис тузларининг ишқордаги эритмаси таъсир эттирилганда гунафша ранг пайдо бўлади.

5. Мочевинага алкилловчи моддалар таъсир эттирилганда алкилмочевиналар ҳосил бўлади:

$$NH_2—CO—NH_2 + CH_3I \rightarrow NH_2—CO—NH—CH_3 + HI$$

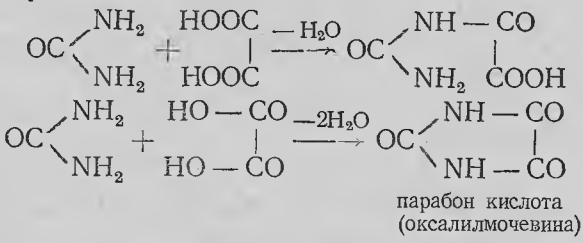
6. Мочевинани ациллаш мумкин, бунда ҳосил бўлган моддалар у р е и д л а р дейилади:

$$NH_2—CO—NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow NH_2—CO—NH—CO—CH_3 + CH_3COOH$$

Уреидлар масалан, бромизовалериан кислотанинг уреиди медицинада б р о м у р а л номи билан ухлатувчи дори сифатида ишлатилади.

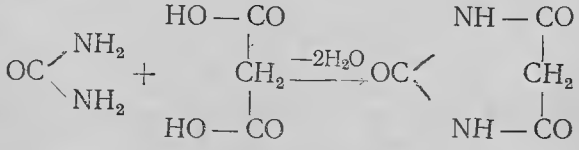
$$(CH_3)_2CH—CHBr—CO—NH—CO—NH_2$$

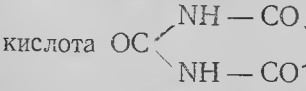
Мочевина икки негизли кислоталар таъсирида икки хил тузлар — нордон уреидлар ва циклик уреидлар ҳосил қилади. Масалан, оксалат кислота таъсир эттирилганда оксалур кислота ва оксалилмочевина ҳосил бўлиши мумкин:



паробон кислота (оксалилмочевина)

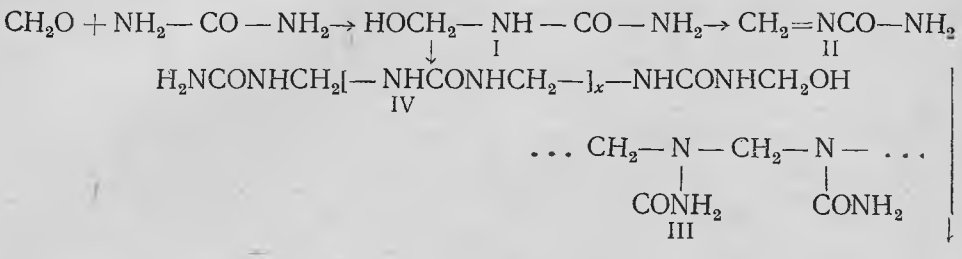
Барбитур кислота ҳосилалари — малонилмочевиналар медицинада муҳим аҳамиятга эга:



Диэтилбарбитур кислота  медицинада в е р о н а л, этилфенилбарбитур кислота л ю м и н а л дейилади.

Азотли кўпчилик табиий моддаларни (ксантин, гипоксантин, аденин, гуанин, алкалоидлардан теобромин, кофеин, сийдик кислота ва ҳоказоларни) диуреидлар деб қараш мумкин.

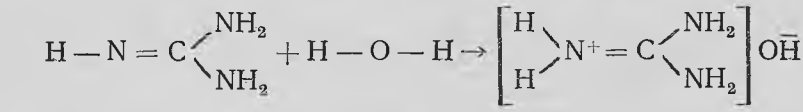
Мочевина техникада ўғит сифатида, пластмассалар синтез қилишда ишлатилади. Техникада олинадиган мочевина-формальдегид смолалар мочевина ва формальдегиддан асос ва кислота иштирокида синтез қилинади. Бунда аввал монометилол мочевина (I) ҳосил бўлади, кейин ундан бир молекула сув чиқиб кетиб метиленмочевинага (II) айланади. Метиленмочевина полимерланиб полимер (III) ёки монометилол мочевина поликонденсатланиб поликонденсат (IV) ҳосил қилади:



Гуанидинни $HN=C(NH_2)_2$ ҳам мочевинанинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Цианамидга аммоний хлорид қўшиб қиздирилганда ва ортокарбонат кислота эфирига аммиак таъсир эттирилганда гуанидин ҳосил бўлади

$$NH_2-C\equiv N+NH_4Cl\rightarrow (NH_2)_2C=NH\cdot HCl$$
$$C(OC_2H_5)_4+3NH_3\rightarrow (NH_2)_2C=NH+4C_2H_5OH$$

Гуанидин химиявий хоссаси жиҳатдан мочевинадан фарқ қилади, яъни мочевина нейтрал, гуанидин эса кучли асос ҳисобланади:



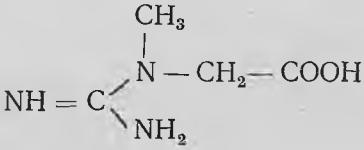
Гуанидин ишқорлар иштирокида қиздирилса мочевинага айланади:

$$(NH_2)_2C=NH+H_2O\rightarrow (NH_2)_2C=O+NH_3$$

Кучли асос бўлганлиги учун кислоталар таъсир эттирилганда барқарор тузлар ҳосил қилади:

$$(NH_2)_2C=NH\cdot HNO_3$$

Гуанидиннинг ҳосиласи креатин ҳайвонлар организмида муҳим биологик роль ўйнайди. Креатин мускул, қон, мия таркибида бўлади.



креатин

Т и о м о ч е в и н а. Тиофосгенга аммиак таъсир эттирилса ёки аммоний роданид қиздирилса тиомочевина ҳосил бўлади:

$$S = CCl_2 + 2NH_3 \rightarrow S = C(NH_2)_2 + 2HCl$$

$$NH_4SCN \rightleftarrows NH_3 + S = C = NH \rightleftarrows S = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Тиомочевина сувда осон эрийдиган кристалл модда. У, кўпинча, имид шаклида реакцияга киришади. М а с а л а н:

$$S = C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \rightleftarrows HS - C\begin{matrix}//NH\\NH_2\end{matrix} + CH_3I \rightarrow CH_3S - C\begin{matrix}//NH\\NH_2\end{matrix} \cdot HI$$

Тимочевина ҳам мочевина сингари пластмассалар, бўёқлар ва дори моддалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

С е м и к а р б а з и д $H_2N—CO—NH—NH_2$ карбонат кислота ва гидразин ҳосилалари ичида энг муҳими ҳисобланади. Семикарбазид гидразинга цианат кислота таъсир эттириб олинади:

$$H_2N — NH_2 + OC = NH \rightarrow NH_2 — NH — CO — NH_2$$

Бундан ташқари, гидразинга мочевина қўшиб қиздириш йўли билан ҳам семикарбазид олиш мумкин:

$$NH_2 — CO — NH_2 + NH_2 — NH_2 \rightarrow NH_2 — CO — NH — NH_2 + NH_3$$

Агар бу реакцияда мочевина ўрнига тиомочевина ишлатилса тиосемикарбазид $NH_2—CS—NH—NH_2$ ҳосил бўлади.

Семикарбазид 96° да суюқланувчи кристалл, сувда ва спиртда эрийди. У бир эквивалент кислота билан барқарор туз ҳосил қилади; масалан:

$$CH_5ON_3 \cdot HCl$$

Семикарбазид альдегид ва катонлар билан реакцияга киришиб семикарбазонлар ҳосил қилади. Умуман, семикарбазид карбонил группа учун одатдаги реактив ҳисобланади:

$$R — CH = O + NH_2 — NH — CO — NH_2 \rightarrow R — CH = N — NH — CO — NH_2 + H_2O$$

семикарбазид семикарбазон

20-Б О Б

ЦИАНАТ КИСЛОТА

Циан — $C \equiv N$ ва изоциан $C \leftrightarrows N—$ радикалларнинг гидроксил группа билан боғланган ҳосилалари қуйидагича тузилган бўлади:

$$HO — C \equiv N \qquad C \leftrightarrows N — OH \qquad H — N = C = O$$

I II III

1-модда цианат кислота, II — қалдироқ кислота, III- изоцианат кислота деб аталади. Бу формулалардан кўриниб турибдики, цианат ва изоцианат кислоталар бир-бирига таутомер шаклда бўлади. Бу икки

таутомер кислоталардан бирортаси ҳам оддий шароитда мавжуд эмас. Аммо уларнинг эфирлари маълум:

$$R-O-C\equiv N \qquad R-N=C=O$$

цианат кислота эфирлари — изоцианат кислота эфирлари

Бу эфирлардан биринчиси — цианат кислота эфирлари соф ҳолда мавжуд эмас — улар ҳосил бўлиш вақтидаёқ тример $(ROCN)_3$ га айланиб қолади.

Калий цианид KCN калий бихромат ёрдамида оксидланганда калий цианат KOCN ҳосил бўлади. Калий цианатдан турли цианатлар олиш мумкин. Аммоний цианат NH_4OCN дан, илгари кўриб ўтганимиздек, Вёлер мочевина синтез қилган эди.

Цианат кислота. Цианат кислота тузларига кислоталар таъсир эттириб соф цианат кислота ҳосил қилиб бўлмайди, чунки у ҳосил бўлиш вақтидаёқ сувни бириктириб олиб, аммиак ва карбонат ангидридга ажралиб кетади:

$$HOC\equiv N + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2$$

Цианур кислота (цианат кислотанинг тримолекуляр бирикмаси) $H_3O_3C_3N_3$ ни қиздириб, ҳосил бўлаётган цианат кислота буғини совитувчи ёрдамида суюқликка айлантириб туриш билан цианат кислотани ажратиб олиш мумкин.

Цианат кислота учувчан, рангсиз суюқлик, жуда беқарор —0° даёқ 1 соат давомида циамелид ва цианур кислотага айланиб қолади. Агар у совитгич ичидан олинса портлайди ва полимерланиб қолади.

Цианат кислотанинг эфирлари соф ҳолда мавжуд эмас. Бу эфирлар цианид хлоридга алкоголятлар таъсир эттирилганда ҳосил бўлади аммо шу заҳотиёқ полимерланиб тример $(ROCN)_3$ га айланиб кетади:

$$C_2H_5-O-Na + Cl-C\equiv N \rightarrow C_2H_5-O-C\equiv N + NaCl$$
$$C_2H_5-O-C\equiv N \rightarrow (C_2H_5-O-C\equiv N)_3$$

Изоцианат кислотанинг эфирлари цианат кислота тузларига галлоид алкиллар таъсир эттириб олинади:

$$Ag-O-C\equiv N + C_2H_5I \rightarrow O=C=N-C_2H_5 + AgI$$

Бу моддаларда углеводород радикали азот атомига бириккан. Буни эфирларга ишқор таъсир эттириб гидролизлаш натижасида бирламчи амин ва карбонат ангидрид ҳосил бўлишидан билиш мумкин:

$$C_2H_5-N=\boxed{C=O}\boxed{+H_2O} \rightarrow C_2H_5NH_2 + CO_2$$

Изоцианат кислотанинг ароматик радикали бор эфирлари ароматик аминларга фосген таъсир эттириб олинади:

$$COCl_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow 2HCl + O=C=N-C_6H_5$$

фенилизоцианат

Бу хил эфирлар, кўпинча, турли спиртларни идентификациялашда ишлатилади. Улар спиртлар билан реакцияга киришиб яхши кристалланадиган арилуретанларни ҳосил қилади. Арилуретанлар муайян суюқланиш температурасига эга бўлган кристаллардир.

$$R-OH + O=C=N-C_6H_5 \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown OR\end{matrix}$$

Изоцианат кислота эфирлари реакцияга яхши киришадиган, қўланса ҳидли суюқликлардир.

Қалдироқ кислота: $C \equiv N - OH$ ёки $\overset{-}{C} = \overset{+}{N} - OH$.

1800 йилда Говард симобли спиртга нитрат кислота таъсир эттириб жуда кучли портлаш хусусиятига эга бўлган қалдироқ кислота тузини — қалдироқ симобни ҳосил қилган эди. Ундан кейин (1823 — 1824 й) Либих ва Гей Люссак қалдироқ кислотанинг қўрғошинли тузини олди. Ниҳоят, 1894 йилдагина Неф қалдироқ кислотанинг ва бу кислота тузларининг тузилишини аниқлади.

Ушбу реакциялар қалдироқ кислотанинг юқорида келтирилган тузилиш формуласини исботлаб беради:

1. Қалдироқ кислота гидролизланганида чумоли кислота билан гидроксиламинга ажралади:

$$CNOH + 2H_2O \rightarrow HCOOH + NH_2OH$$

2. Қалдироқ кислота совуқда хлорид кислотани бириктириб олади ва бунда формилхлорид оксими ҳосил бўлади:

$$CNOH + HCl \rightarrow \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ Cl \diagup \end{matrix} C = N - OH$$

3. Нитрит кислота ҳам HCl каби бирикади:

$$CNOH + HONO \rightarrow \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O_2N \diagup \end{matrix} C = NOH$$

Қалдироқ кислотанинг тузилиши формамид оксимидан аммиак ажратиб олинганда қалдироқ кислота ҳосил бўлиши билан ҳам исботланади:

$$H_2NCH = NOH \rightarrow NH_3 + CNOH$$

Қалдироқ кислотанинг спирт ва нитрат кислотадан ҳосил бўлиш механизми қуйидагича:

$$CH_3—CH_2OH + HONO_2 \xrightarrow{[O]} CH_3CHO + HNO_2 + H_2O \rightarrow HON = CH — CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow HON = CH — COOH \xrightarrow{\text{нитролаш}} HON = \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}} — COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HON = \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} + CO_2 \rightarrow HO — N = C + HNO_2$$

Соф қалдироқ кислота паст температурада сувдаги эритмадагина мавжуд. Ўткир ҳидли, беқарор, тезда полимерланиб метафульминур кислотага айланади:

$$3CNOH \rightarrow \begin{matrix} & & & & NOH \\ & & & & \| \\ HC & — & C & — & C = NOH \\ \| & & & & | \\ N & ——— & O & & \end{matrix}$$

метафульминур кислота

Қалдироқ кислотанинг энг муҳим тузи қалдироқ симоб $Hg(ONC)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Бу туз техникада портлатувчи модда — детонатор

(ўзининг портлаши билан қийин портловчи моддаларни портлатиб берувчи) сифатида кўплаб ишлатилади.

Тиоцианат кислота. Тиоцианат кислота, цианат кислота сингари, икки таутомер шаклда бўлади:

$$\underset{\text{I}}{H-S-C\equiv N} \qquad \underset{\text{II}}{H-N=C=S}$$

роданид кислота изороданид кислота

Тиоцианат кислотанинг I шаклдагиси мавжуд (SCN группа родан группа деб аталади). Аммо иккала кислотанинг алкилли ҳосилалари — мураккаб эфирлари барқарор моддалар ҳисобланади.

Калий цианид (KCN) эритмасига олтингугурт қўшиб қиздирилса калий роданид (KSCN) ҳосил бўлади.

Роданид кислота H—S—C≡N цианат кислотага қараганда анча барқарор модда. Унинг сувдаги эритмасини олиш учун калий роданидга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттирилади. Сувсизини олиш учун эса калий роданидга калий бисульфат қўшиб водород муҳитида вакуумда ҳайдалади. Роданид кислота ўювчи, кам заҳарли, +5° да қотадиган модда. Суюқ кислота тезда полимерланиб қолади. Роданид кислота кучи жиҳатдан хлорид кислотага яқин туради. У эркин ҳолда пиёз сувида кўп миқдорда учрайди.

Роданид кислота эфирлари $C_nH_{2n+1}\cdot SCN$ роданид кислота тузларига галлоид алкиллар ёки бошқа алкилловчи моддалар таъсир эттириб олинади:

$$K-S-C\equiv N + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5-S-C\equiv N + KI$$
$$K-S-C\equiv N + C_2H_5OSO_2OK \rightarrow C_2H_5SCN + K_2SO_4$$

Бу эфирларнинг тузилиши қуйидаги реакциялар орқали исботланади:

1. Қайтарилганида меркаптанлар ва нитрил кислота олинади (нитрил кислота ҳам қайтарилиб метиламин ҳосил бўлади):

$$C_2H_5-SCN + 3H_2 \rightarrow C_2H_5SH + CH_3-NH_2$$

2. Оксидланганда сульфокислоталар ҳосил бўлади:

$$C_2H_5-S-CN \rightarrow C_2H_5-SO_3H$$

Бу эфирлар пиёз ҳидига эга бўлган суюқ моддалардир. Улар (айниқса аллил эфирлари) юқори температурада қайта группаланиб изороданид кислота эфирларига айланади:

$$CH_2=CH-CH_2-SCN \rightarrow SCN-CH_2-CH=CH_2$$

Изороданид кислота эфирлари (горчица мойи) $C_nH_{2n+1}N=C=S$.

Бу эфирлар, ҳозир юқорида айтганимиздек, роданид кислота эфирларини юқори температурада қиздириш орқали олинади:

$$R-S-C\equiv N \rightarrow R-N=C=S$$

Улар одатдаги бирламчи аминларга углерод сульфид (CS_2) таъсир эттириб ҳам олинади:

$$2R-NH_2 + CS_2 \rightarrow [R-NH-CS-S]^-[RNH_3]^+$$

Бу модадан олинадиган соф кислотага симоб оксиди ёки темир оксиди таъсир эттирилганда H_2S ажралиб чиқади ва горчица мойи ҳосил бўлади:

$$R-NH-CS-SH \rightarrow R-N=C=S + H_2S$$

Изороданид кислота эфирларини горчица мойлари деб аташ уларнинг ўткир ҳидли эканлигидан келиб чиққан. Бу эфирларда углеводород радикали азот билан боғланган. Буни исботлаш учун эфирларга сульфат кислота таъсир эттирилса, улар сув бириктириб олиб бирламчи амин ва карбонил сульфид (COS) га парчаланади:

$$R-N=C=S + H_2O \rightarrow R-NH_2 + COS$$

Горчица мойи баъзи ўсимликларнинг уруғи ва илдизида глюкозид ҳолида учрайди. Горчица мойлари изоцианат кислота эфирлари сингари бириктириб олиш реакцияларга мойил моддалардир. Масалан, уларга аммиак ёки аминлар таъсир эттирилса тиомочевина ҳосилалари пайдо бўлади:

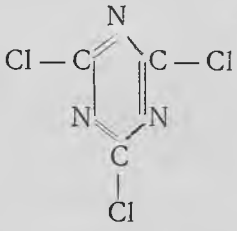
$$R-NSC + NH_3 \rightarrow S=C\begin{matrix}NH_2\\NHR\end{matrix}$$

Горчица мойлари жуда ўткир ҳидли суюқликлардир.

Цианат кислота полимерлари

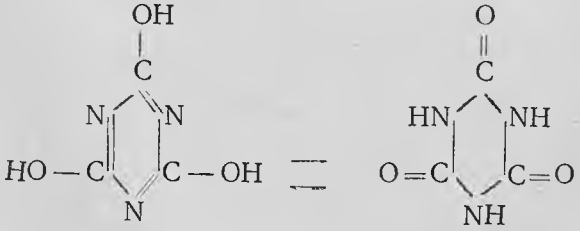
Цианур ва изоцианур кислоталар. Цианат кислота ва унинг галлоидли ҳосилалари тримолекуляр бирикмалар ҳосил қилади.

Циан хлорид ва циан бромид озгина кислота иштирокида полимерланиб циклик бирикмалар — цианур хлорид ва цианур бромид ҳосил қилади:



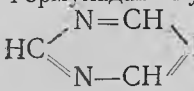
Цианур хлорид ва цианур бромид циан хлорид ва циан бромиддан кучсиз ҳиди, нафас олиш йўлларини яллиғлантирмаслиги, кўзни ачитмаслиги билан фарқ қилади. Цианур хлорид 154°да суюқланади, 195°да қайнайди. У сувда деярли эримайди, аммо иссиқ сувда секин-аста гидролизланиб цианур кислотага айланади.

Цианур хлорид (ёки бромид)дан гидролиз натижасида цианур кислота ҳосил бўлишига асосланиб цианур кислотанинг циклик тузилганлиги исботланади. У икки хил таутомер шаклда бўлади:



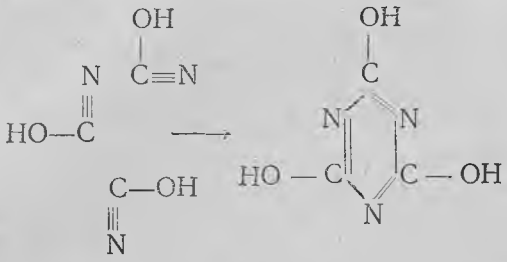
цианур кислота изоцианур кислота

Формуладан кўриниб турибдики, цианур кислотани симметрик триазин



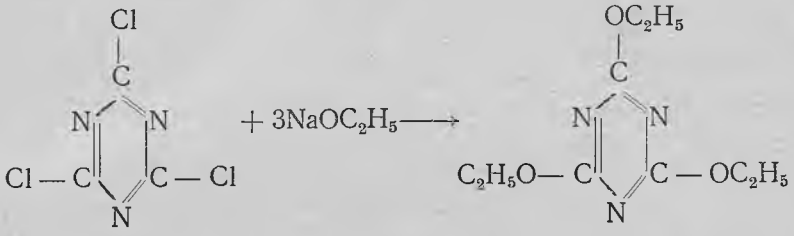
нинг ҳосиласи деб қараш мумкин.

Цианат кислота полимерланганда қуйидаги реакцияга кўра цианур кислотага айланади:



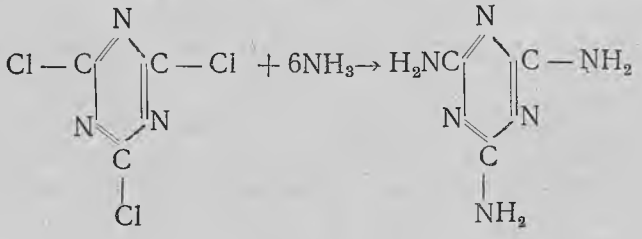
Цианур кислота кучли кислота хоссасига эга. Шуниси қизиққи, у концентрланган сульфат кислотада парчаланмасдан эрийди.

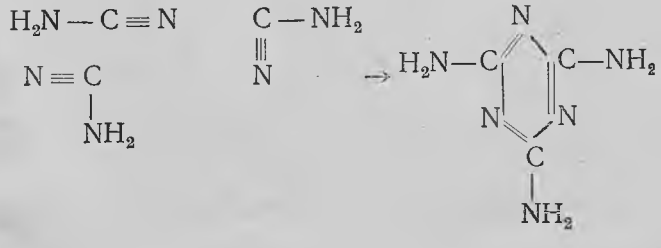
Цианур кислота эфирлари цианур хлоридга алкоголятлар таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



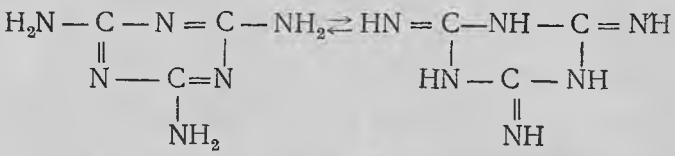
Цианур кислота эфирлари узоқ вақт қиздирилганда изомерланиб изоцианур кислота эфирларига айланади. Цианур кислота эфирлари ишқор таъсирида гидролизланиб спирт ва цианур кислота тузини ҳосил қилади.

Меламин (цианур кислота амиди) цианур хлоридга аммиак таъсир эттириб ёки цианамидни полимерлаб олинади:



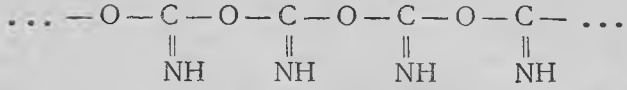


Меламин ҳам икки хил таутомер шаклда бўлади:



Меламин кучли асос хоссасига эга бўлган рангсиз кристалл модда. У ҳозирги вақтда саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда. Меламинни формальдегид билан поликонденсатлаб юқори молекуляр смолалар синтез қилинмоқда.

Циамелид, параформальдегид сингари, чизиқсимон тузилишли полимердир $(HOCN)_n$



Циамелид қиздирилганда осон деполимерланади. Сув қўшиб қайнатилса деполимерланиш натижасида ундан CO_2 ва NH_3 ажралиб чиқади. Циамелид юқоридагидек тузилишга эга бўлганлиги учун кислота хоссасини намоён қилмайди.

2-ҚИСМ

КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Маълумки, органик бирикмалар иккита катта группага: очиқ занжирли ва циклик бирикмаларга бўлинади. Циклик бирикмалар ҳам ўз навбатида карбоциклик ва гетероциклик бирикмаларга бўлинади.

Карбоциклик бирикмаларнинг цикли фақат углерод атомларидан ташкил топган, гетероциклик бирикмалар циклларида эса олтингугурт, азот, кислород ва бошқа элементларнинг атомлари — гетероатомлар ҳам бўлади. Карбоциклик бирикмалар ҳам ўз навбатида алициклик ва ароматик бирикмаларга бўлинади.

Молекуласида битта ёки ундан ортиқ бензол халқаси бўладиган моддалар ароматик бирикмалар, қолган ҳамма карбоциклик бирикмалар эса алициклик бирикмалар жумласига киради.

21-БОБ

АЛИЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Молекуласининг тузилиши ҳалқадан, ёки бошқача қилиб айтганда, циклдан иборат бўлган (бензол ва унинг ҳосилаларидан бошқа) углеводородлар *алициклик бирикмалар* деб аталади. Циклопарафинлар, циклоолефинлар, терпенлар ва уларнинг кўпдан-кўп ҳосилалари шу синф бирикмалари жумласидандир.

Алициклик бирикмаларнинг химиявий хоссалари алифатик углеводородларнинг химиявий хоссаларидан жуда кам фарқ қилади. Шунинг учун ҳам улар алициклик ёки алифатик циклик углеводородлар деб аталган.

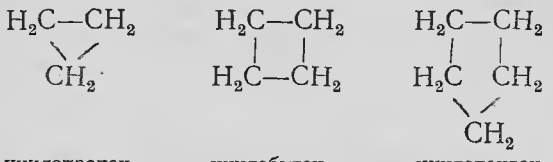
Алициклик бирикмаларнинг галогенли ҳосилалари, спиртлари, карбонил группали ҳосилалари, кислоталари, аминлари ва бошқа ҳосилалари бор. Алициклик бирикмаларнинг бу ҳосилаларини, худди очиқ занжирли углеводородларнинг шу хилдаги ҳосилалари каби, химиявий реакция натижасида бир-бирига айлантириш мумкин.

Алициклик бирикмаларнинг классификацияси ва номенклатураси

Алициклик бирикмалар молекуласи битта ҳалқадан иборат бўлса моноциклик, иккитадан иборат бўлса бициклик, учтадан — трициклик ва, шу тартибда, кўп ҳалқадан иборат бўлса полициклик бирикмалар деб аталади.

Моноциклик бирикмалар метилен группалардан иборат углеводородларнинг цикл ҳосил қилишидан вужудга келиб, уларнинг таркиби C_nH_{2n} га тўғри келади. Бу хил бирикмалар ҳалқа таркибидаги метилен группанинг сонига қараб бир вақтлар триметилен, тетраметилен, пентаметилен ва ҳоказо деб аталган эди.

Ҳозирги вақтда эса Женева номенклатураси бўйича аташ кўпроқ қабул қилинган. Бу номенклатурага кўра моноциклик бирикмаларни аташ учун тегишли парафин углеводородларнинг номи олдига «цикло» сўзи қўшиб айтилади. Масалан: циклопропан, циклобутан, циклопентан ва ҳоказо.



циклопропан (триметилен) — циклобутан (тетраметилен) — циклопентан (пентаметилен)

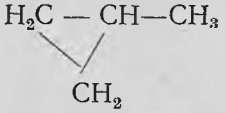
Шунинг учун циклик углеводородлар циклоалканлар, цикланлар ёки циклопарафинлар ҳам дейилади. Цикли фақат углерод атомидан иборат бўладиган циклогексан ва унинг гомологлари гексагидробензол ёки гидроароматик углеводородлар деб ҳам аталади, чунки улар ароматик углеводородларга осон айлана олади ва аксинча, ароматик углеводородлардан осон ҳосил бўлади.

Шуни ҳам айтиш керакки, кейинги вақтларда юқорида ёзилган формулалар қуйидагича ҳам ёзилмоқда:



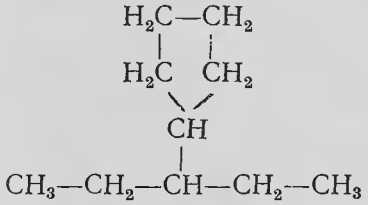
циклопропан — метилциклобутан — циклопентанол

Алициклик углеводородлар гомологларини аташда циклнинг номига шу циклга бириккан радикалнинг номи қўшиб ўқилади:



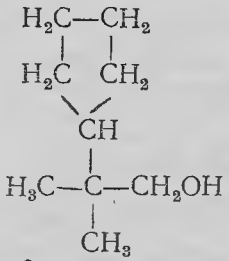
метилциклопропан (метилтриметилен)

Баъзан, алициклик углеводороднинг номи алифатик занжирнинг номи билан тамом бўлади:



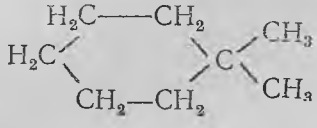
3- циклопентилпентан

Агар циклининг ён занжири узун ва шу билан бирга цикл ён занжирининг чеккаларида бошқа ўринбосар мавжуд бўлса, шу ҳоллардагина қуйидагидек аташ қабул қилинган:

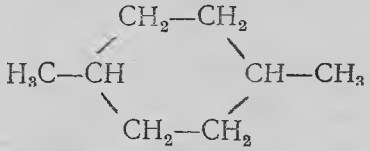


2- метил-2-циклопентилпропанол

Агар циклдаги биттадан ортиқ водород радикалга алмашинган бўлса, у ҳолда радикалларнинг турган жойи рақамлар билан кўрсатилади:

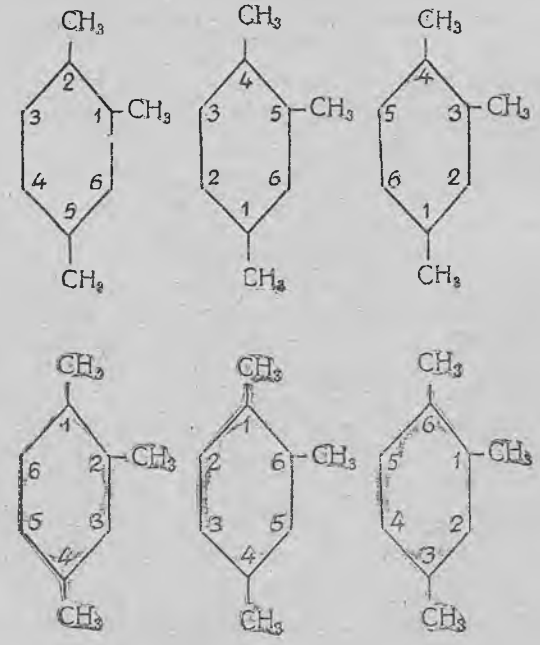


1,1-диметилциклогексан



1,4-диметилциклогексан

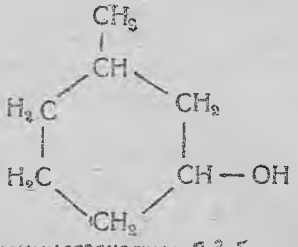
Агар циклда ён занжирлар кўп бўлса, у вақтда циклнинг углеродлари қуйидаги қоидага биноан рақамлар билан белгиланади: циклдаги бирор углеродни 1 деб қараб, қолган углеродлар 2, 3, 4 ва ҳоказо деб номерлаб чиқилади; бунда шу нарсага эътибор бериладики, ён занжирлар билан боғланган циклнинг углеродлари номерлари йиғиндиси энг кам бўлсин. Қуйида келтирилган формулалардан фақат биринчиси бу қоидага тўғри келади:



Демак, биринчи формуладаги номерлар сони йиғиндиси қолган бошқа формулалар номерлари сони йиғиндисидан кичик:

биринчи формулада $1+2+4=7$
иккинчи формулада $1+6+4=11$
учинчи формулада $6+1+3=10$
тўртинчи формулада $2+1+5=8$
бешинчи формулада $4+5+1=10$
олтинчи формулада $4+3+1=8$

Агар ҳалқада бир неча хил ўринбосарлар бўлса, у вақтда Женева номенклатурасига кўра, ҳалқа билан боғланган ўринбосарлар атомларининг қайси бири энг кичик атом оғирликка эга бўлса, ҳалқанинг шу атом билан боғланган углероди 1 деб қабул қилинади. Бу қоидага кўра:



1-метилциклогексанол-3 деб аталади

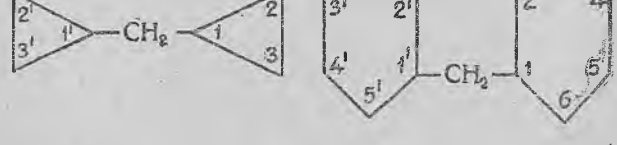
Аммо бу қоидага ҳамма вақт ҳам риоя қилинавермайди, баъзан асосий функцияга боғланган углерод 1 деб ҳисобланади. Масалан, юқоридаги модда 3-метилциклогексанол-1 ёки тўғридан-тўғри 3-метилциклогексанол деб ҳам аталаверади.

Қўш ҳалқали цикланлар номенклатураси. Қўш ҳалқали углеводородлар 5 хил: а) углерод атомларидан ташкил топган занжир орқали бириккан цикллар; б) икки циклга умумий бўлган оддий С—С боғ орқали бириккан цикллар; в) биргина умумий углерод атоми орқали бириккан цикллар (спиранлар); г) иккита умумий углерод атоми орқали бириккан цикллар; д) уч ва ундан ортиқ умумий углерод атомлари орқали бириккан цикллар бўлиши мумкин.

Қўш ҳалқали цикларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-2} га тўғри келади.

Бу хил цикланларни умумий номенклатура бўйича атаб бўлмайди, уларнинг ҳар қайси группаси ўзига хос система билан аталади.

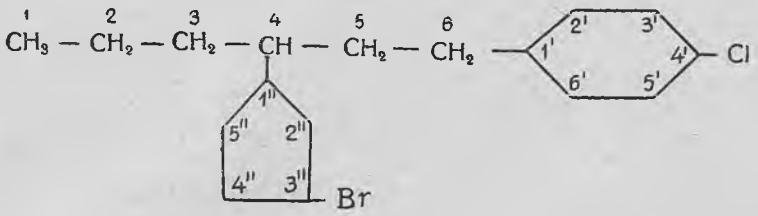
Углерод занжирлари орқали бириккан цикллар, масалан,



дициклопропилметан, циклогексилциклопентилметан деб аталади. Бу формулаларда битта ҳалқанинг углеродлари штрихли сонлар билан номерланган. Агар цикллар ҳар хил бўлса, кичик циклдаги углерод атомлари штрихли сонлар билан белгиланади.

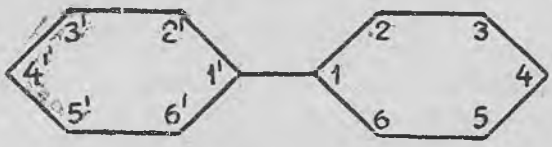
Алифатик занжир бирдан ортиқ углеродлардан иборат бўлса, шу занжирнинг қайси жойида цикллар турганлигини ва қайси ерида ўзининг радикаллари турганини кўрсатиш керак. Бу-

нинг учун грек ҳарфларидан фойдаланилади ёки занжир углеродлари номерлаб чиқилади, цикларнинг углерод атомлари эса бир штрихли ва икки штрихли сонлар билан номерланади: Масалан:



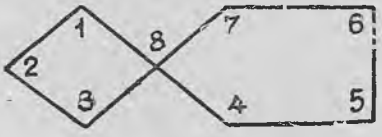
3-метил-4-(3′′-бромциклопентил)-6-(4′- хлорциклогексил)-гексанол-2 ёки α-(4-хлорциклогексил)—γ-(3′′-бромциклопентил)-β-метил-ε-оксигексан, ёки яна бошқача қилиб, α,β-диметил-γ-(3′-бромциклопентил)-ε-(4-хлорциклогексил)-пентанол деб аталади.

Цикллари битта бирламчи боғ билан боғланган бирикмалар қуйидагича аталади. Агар цикллари бир хил бўлса бициклогексил ёки дициклогексил ёхуд циклогексилциклогексан ҳам дейилади.



Агар цикллари ҳар хил бўлса, унда кичик цикланинг углерод атомлари штрихли рақам билан номерланади ёки масалан, циклобутилциклогептан деб аталади.

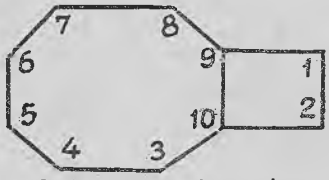
Спиранлар номенклатураси бутунлай бошқача. Бунда ҳар бир цикл алоҳида айтилиб, улар ўртасига «спиро» сўзи қўшилади:



Циклобутанспироциклопентан

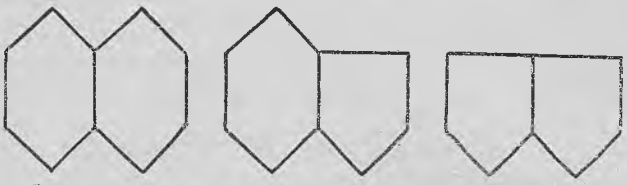
Бу хил бирикмаларни номерлаш кичик циклдан бошланиб, умумий углерод атомида тамом бўлади. Спиранларни бошқача айтиш ҳам мумкин. Бунда циклик системанинг (ён занжирдагидан бошқа) ҳамма углерод атомларини назарда тутган ҳолда, «спиро» сўзини олдинга қўйиб, ундан кейин квадрат қавс ичига икки цикланинг умумий атом билан боғланган атомлари сони қўйилади. Демак, бу қоидага биноан юқорида келтирилган модда спиро- (3,4)-октан деб ўқилади.

Бициклик бирикмалар ҳам спиранлар каби номланиб, фақат спиро сўзи бицикло деган сўз билан алмаштирилади ва икки цикл учун умумий бўлган С—С боғ орасида бошқа атом йўқлигини билдирувчи (О) ноль рақами квадрат қавс ичига биринчи қилиб қўшиб қўйилади:



Бицикло-(0,2,6)-декан

Бу хил моддалар травиал ном билан ҳам аталади:



Декалин *Гидриндан* *Пенталин*

Уч ва ундан ортиқ умумий углерод атоми орқали бириккан циклик бирикмалар ҳам иккита умумий углерод атомлари орқали бириккан цикллар сингари номланиб, бунда фақат қавс ичидаги ноль (0) ўрнига уч қисмдан иборат занжирни ифодаловчи углерод атомлари сони қўйилади:

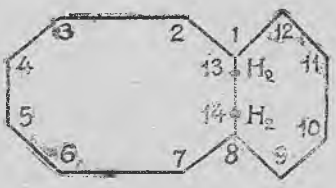


Бицикло-(1,1,2)-гексан

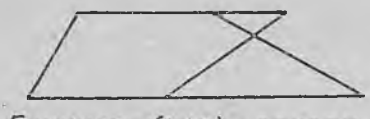
Бицикло-(1,2,3)-октан

Бицикло-(2,2,2)-октан

Бу хил моддаларни номерлаш икки циклни бириктириб турувчи занжирнинг бир учидан бошланади ва олдин катта, кейин эса кичик цикл ва охирида кўприкча номерланади:



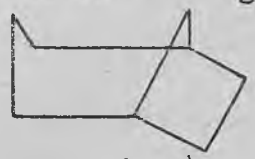
Шуни ҳам айтиш керакки, бициклик углеводородларнинг юқорида келтирилган тасвири уларнинг ҳақиқий структурасининг текисликдаги проекциясидан иборат. Аслида умумий углерод атомларига эга бўлган бициклик углеводородлар муайян фазовий тузилишда бўлади. Масалан, юқорида келтирилган учта углеводородни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бицикло-(1,1,2)-гексан



Бицикло-(2,2,2)-октан



Бицикло-(1,2,3)-октан

Уч ядроли ва кўп ядроли цикланлар ҳам худди икки ядроли цикланлар каби номланиб, улар кўпинча, травиал (тарихий) номлар билан аталади.

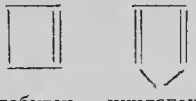
Тўйинмаган циклик бирикмаларнинг номенклатураси. Бундай бирикмаларда тўйинмаган боғ ён занжирда ёки цикл-нинг ўзида бўлиши мумкин. Тўйинмаган боғ ён занжирда бўлса бундай цикланлар моноцикланлар каби аталади:



винилциклопропан ёки этенилциклопропан

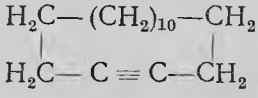
аллилциклопентан

Тўйинмаган боғ циклда бўлса бу бирикмалар умуман цикленлар дейилади ва қуйидагича ҳам аталади:



циклобутен

циклопентадиен-1,3



циклогексадецин

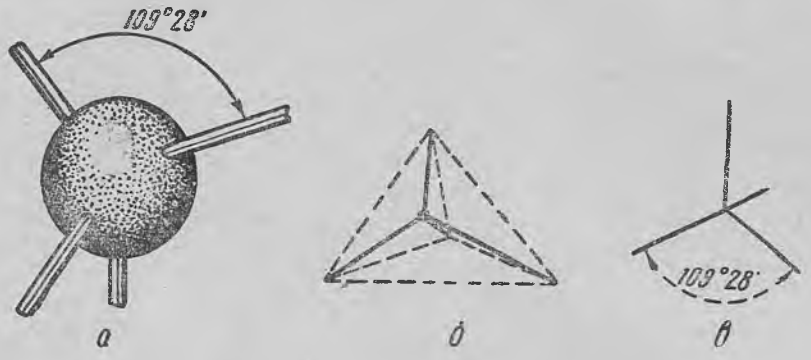
Цикларнинг кучланганлиги

Циклик бирикмаларнинг осон ҳосил бўлиши (осон ҳосил бўлган циклик бирикма барқарор ҳам бўлади) шу циклик бирикмани ташкил этувчи звенолар сонига боғлиқ. Тўйинган углеводород занжири ўзига тўғри келувчи циклга айланаётганда занжирнинг икки учидаги иккита водородини йўқотиб, шунинг ҳисобига занжирнинг икки четки звенолари ўзаро бирикади ва боғ ҳосил қилади.

Уч аъзоли цикл ҳосил бўлишида тўрт аъзоли цикл ҳосил бўлишидагига қараганда кўп энергия сарф бўлади, ва шунингдек беш аъзоли циклга қараганда тўрт аъзоли цикл ҳосил бўлиши кўпроқ энергия талаб этади. Шунга кўра уч аъзоли цикларда кўп, тўрт аъзолиларда унга қараганда камроқ ва ниҳоят беш, олти аъзоли цикларда ниҳоятда кам кучланиш мавжуд бўлади. Шунинг учун беш, олти аъзоли цикллар барқарор, уч аъзолилар беқарорроқ, тўрт аъзоли цикллар эса барқарорлиги жиҳатдан беш, олти аъзолилар билан уч аъзоли цикллар орасида оралиқ вазиятни эгаллайди.

Цикларнинг барқарор ёки беқарор бўлиш сабабини биринчи марта 1885 йилда Адольф Байер ўзининг «кучланиш назарияси» билан

тушунтирди. У бу назарияни яратишда, циклик структуралар бир текисликда ётади деб фараз қилди ва цикларнинг барқарор бўлиши шу цикларни ташкил этувчи углерод атомлари валентликларининг нормал ҳолатдан (109°28′ дан) оғиши билан тушунтирилади, деди. Углерод валентлари орасидаги нормал бурчак 109°28′ га тенг (8-расм).



8-расм.

Углерод атоми валентликларининг йўналиши: *а*—углерод атоми модели; *б*—тетраэдр (йўғон чизиқ тетраэдрнинг ўқларини кўрсатади); *в*—тетраэдер ўқларининг алоҳида кўриниши.

Цикл ҳосил бўлишида валентликларнинг йўналиши қуйидаги бурчакларга оғади:

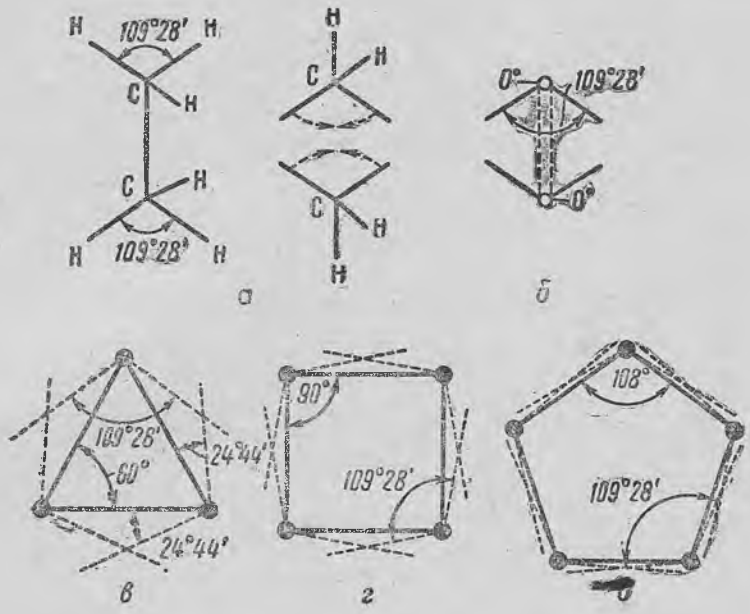
циклдаги углерод атомларининг сони	оғиши
2	54°44′
3	24 44′
4	9°44′
5	0°44′
6	— 5°16′
7	— 9°33′
8	—12°46′

Бу бурчаклар қуйидагича ҳисоблаб топилади. Қўш боғ ҳосил бўлганда (қўш боғ ҳосил бўлди деганда икки аъзоли цикл ҳосил бўлиши тушунилади) углерод атоми ҳар бир валентлигининг бурчаги $\frac{109°\ 28'}{2} = 54°44'$ га тенг бўлади (9-расм, *б*).

Тенг томонли учбурчакнинг ҳар қайси бурчаги 60°. Демак, уч аъзоли цикл ҳосил бўлганда оғиш (109°28′—60°): 2=24°44′ га тенг бўлади (9-расм, *в*).

Тўғри тўртбурчакнинг ҳар қайси бурчаги 90°. Демак, тўрт аъзоли цикл ҳосил бўлганда оғиш (109°28′—90°): 2=9°44′ га тенгдир (9-расм, *г*).

Мунтазам бешбурчакнинг бурчаклари 108° га, мунтазам олтибурчакнинг бурчаклари 120° га тенг ва умуман кўпбурчакларнинг бурчаги $\frac{2d\ (n-2)}{n}$ формула билан топилади; бу ерда n — кўпбурчакнинг томонлари сони. Бинобарин, беш аъзоли цикларда оғиш (109°28′—108°):2=0°44 (9-расм, *д*), олтибурчакли цикларда эса (109°28′—120°): 2=5°16′ га тенг.

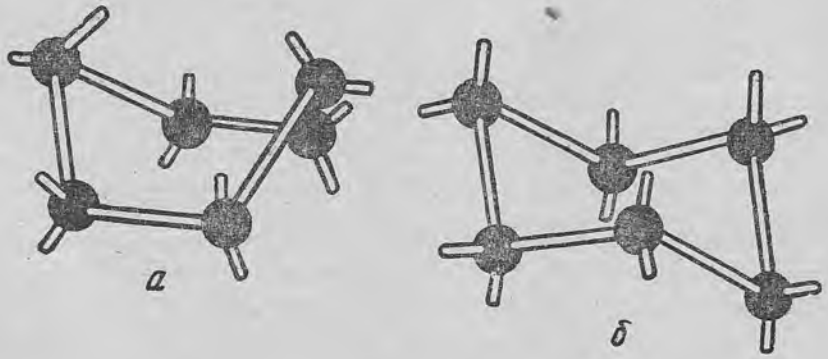


9- расм. Байер гипотезасига оид шакллар. Турли углеводородларнинг тетраэдер тушунчасига асосан чизилган фазовий моделлари:

а—этан, *б*—этилен, *в*—циклопропан, *г*—циклобутан, *д*—циклопентан.

Шундай қилиб, Байер назариясига кўра беш аъзоли цикл энг барқарор бўлиши керак, олти аъзоли циклнинг барқарорлиги ҳам беш аъзоли циклнинг барқарорлигига яқин бўлади. Тўрт аъзоли цикл билан етти аъзоли цикл ҳам деярли бир хил беқарорроқ бўлиши керак. Кўп аъзоли цикларнинг аъзолар сони ортиб бориши билан уларнинг беқарорлиги ҳам ортиб бориши керак эди. Аммо кўп аъзоли цикларнинг анча барқарор эканлиги кейинчалик маълум бўлиб қолди. Масалан, циклогептадеканон 400° гача парчаланмайди. Ўн беш аъзоли циклдан иборат мускон кетони $C_{15}H_{28}O$ уч аъзоли цикл каби беқарор бўлиши керак эди, чунки уларнинг валентликларининг нормал бурчакдан оғиши деярли бир хил қийматга эга (—23°16′ ва +24°44). Амалда эса мускон ўзига тўғри келадиган *н*-пентадекан каби барқарордир.

Бу нарса, албатта, Байер назариясига зид бўлиб чиқди.



10- расм. Циклогексан:

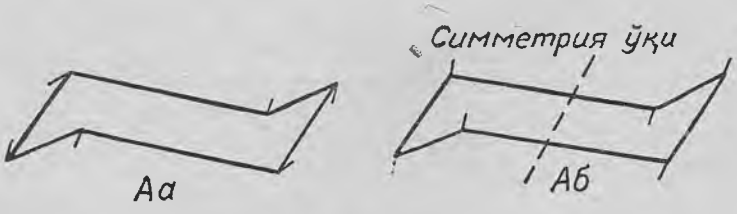
а—ванна шаклида; *б*—кресло шаклида.

Байер назариясига зид бўлиб чиққан бу каби фактларни Сакс ва Мор бартараф қидилар. Улар олти ва ундан ортиқ аъзоли цикларнинг барқарорлигига сабаб бу цикларда кучланиш бўлмаслигидир, чунки циклни ташкил этувчи углерод атомларининг ҳаммаси Байер тахминига қарама-қарши ўлароқ, бир текисликда бўлиши шарт эмас, деб ўзларининг фикрларини исбот этдилар.

Сакс ва Мор ўзларининг назарияларига асосланиб, масалан, циклогексан ҳалқасининг модели 2 хил —«ванна» ва «кресло» шаклида бўлиши мумкинлигини кўрсатдилар (10-расм).

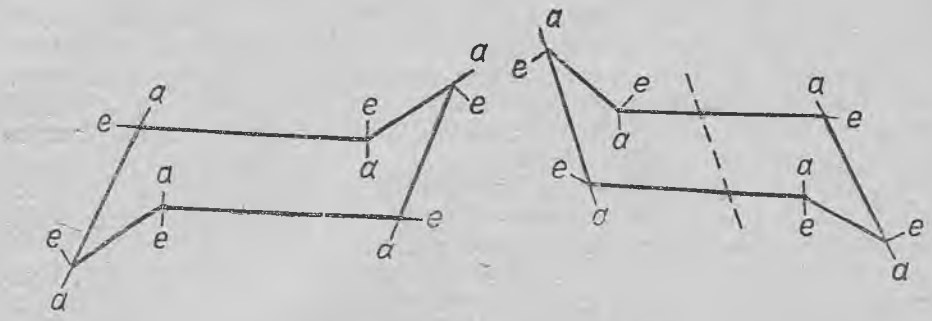
Байер, Сакс ва Мор ўз назарияларини яратишда циклда фақат углерод атомларининг валентлик бурчаклари ўзгаришигина уларнинг барқарорли ёки беқарор бўлишига олиб келади, деб тушундилар. Улар цикларнинг геометрик тузилиши тўғрисида ҳеч нарса айтмадилар. Кейинги текширишлар, цикл молекуласида углерод атомларининг нормал бурчакка нисбатан оғиши натижасида ҳосил бўладиган кучланишдан ташқари, цикл молекуласи тузилишига таъсир этувчи кучлар ҳам борлигини кўрсатди. Бу кучлардан бири — молекуладаги атомларнинг марказлари орасидаги масофа шу атомларнинг ван-дер-ваальс радиуслари йиғиндисига тенг бўлганда бир хил ишорали атомларнинг бир-биридан итарилиш кучидир. Ҳар қандай бирикма молекулалари энергияси жиҳатидан ҳар хил бўлган ҳолатларда туриши мумкин, бу ҳолатлар эса оддий боғ атрофида айланиш натижасида бири иккинчисига ўтиб туради, деган тушунча ушбу китобнинг олдинги бетларида айтилган эди. Молекуланинг турли ҳолатлари конформация деб ҳам аталган эди. Бу айтилганларни циклогексан мисолида батафсилроқ кўриб чиқайлик.

Термодинамик ҳисоблашлар, инфрақизил ва раман спектрлар, ҳамда электронографик ўлчашлар циклогексаннинг ва циклогексан ҳосилаларининг конформацияси «кресло» шаклида бўлишини кўрсатди. Бундай конформацияда циклогексаннинг 12 та углерод-водород боғи бўлиб, бу боғларни 2 группага бўлиш мумкин. Биринчи группага олтита боғ кириб, улар ҳалқадан четга радиал йўналган бўлади (*А а*), бундай боғлар *экваториал* боғлар (*е*-боғлар) деб аталади.



Қолган олтита боғ бир-бирига ва симметрия ўқига нисбатан қатъий параллел йўналган (*Аб*); бу боғлар *оксиаль* боғлар (*а*-боғлар) дейилади. Булардан учтаси ҳалқа текислигидан бир томонга, қолган учтаси иккинчи томонга йўналган; бу олти боғ юқорига ва пастга навбатма-навбат йўналган.

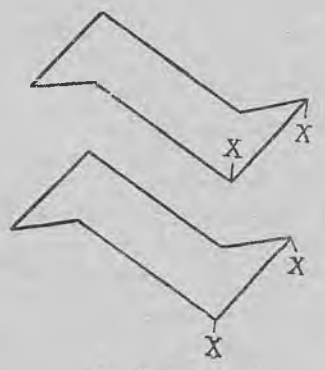
Циклогексан биридан-иккинчисига ўтиб турадиган ва қиммати жиҳатидан бир-бирига тенг икки хил кресло конформациясида бўлиши мумкин:



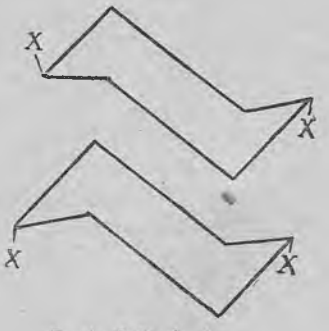
Агар водород атомларидан бирини катта ҳажмли группа, масалан, метил группа билан алмаштирсак, у ҳолда ўринбосар оксиал ёки экваториал ҳолатда жойлашиши мумкин. Агар икки ҳолатга ҳам жойлашиши мумкин бўлса, у ҳолда ўринбосарнинг, албатта, экваториал ҳолатга жойлашиши электрон дифракция ёрдамида аниқланган.

Молекула таркибида бир хил табиатли бир неча ўринбосарлар бўлса, бу ўринбосарлар ўзаро итарилиши натижасида бир-биридан энг узоқ масофада жойлашади. Масалан, 1, 2 ва 1, 4— ҳолатларда иккита ўринбосари бўлган циклогексан ҳосилаларида *транс-* изомер *цис-* изомерга қараганда барқарорроқ бўлади; 1, 3 ҳолатларда иккита ўринбосари бўлган циклогексан ҳосилаларида эса *цис-* изомер барқарорроқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, *транс-* 1,2 ва 1,4- ҳолатларда жойлашган ўринбосари бор циклогексанларда ўринбосарларнинг иккаласи ҳам экваториал ҳолатларга жойлашади, *цис-* изомерга бир ўринбосар экваториал, иккинчиси оксиал ҳолатда бўлади, 1, 3— ҳолатларда ўринбосари бўлган циклогексан ҳосилаларида эса бунинг тескариси бўлади.

Икки ўринбосарли циклогексанларнинг барқарор конформациялари:



А—1, 2 ва 1, 4 *транс* - изомерлар



Б—1, 2 ва 1, 4 *цис* - изомерлар



1, 3- *цис-* изомер



1,3- *транс-*изомер

Ҳар хил конформацияларнинг физик-химиявий хоссалари (қайнаш температураси, зичлиги, нур синдириш кўрсаткичи, инфрақизил спектри ва бошқалари) турлича бўлади, шу билан бирга уларнинг реакцияга киришиш хусусияти ҳам турличадир.

Экваториал карбоксил ва аминогруппаси бор бирикмалар оксиал карбоксил ва аминогруппаси бор бирикмаларга қараганда кучлироқ кислотали ва асосли хоссага эга бўлади.

Аксиал ўринбосарлар экваториал ўринбосарларга қараганда кам сольватланади.

Экваториал гидроксил ва карбоксиллар оксиал гидроксил ва карбоксилларга қараганда осон этерификацияланади. Экваториал ҳолатдаги мураккаб эфир группалари оксиал ҳолатдагиларга қараганда тезроқ гидролизланади.

Конформацион анализ принципларини фақат циклогексанга эмас, полициклик бирикмаларга ва тўйинган гетероциклик бирикмаларга ҳам қўлласа бўлади. Бу принциплар углеводлар ва алкалоидлар химиясини ўрганишда катта ёрдам беради.

Алициклик бирикмаларнинг табиатда учраши

Юқорида айтиб ўтганимиздек, тўйинган алициклик углеводородлар нафтенлар деб, *п*-цимолнинг ҳосиласи бўлган циклогексан қаторининг тўйинмаган углеводородлари терпенлар деб, терпенларнинг кислородли ҳосилалари эса камфоралар деб аталади.

Кавказ нефти таркибида нафтенлар анча кўп. Америка нефтларида эса жуда оз миқдорда бўлади. Нафтенлар СССР территориясидаги нефтларда кўп миқдорда учраса ҳам улардан тоза нафтенлар ажратиб олиш анча қийин.

Терпенлар ва камфоралар кўпчилик ўсимликларнинг гултожибаргларидан, баргларидан, меваларидан, илдизларидан ва бошқа қисмларидан ажратиб олинадиган осон учувчан моддалар—эфир мойлари таркибида бўлади. Эфир мойлари кўпчилик бирикмаларнинг, айниқса тузилиши ўхшаш бирикмаларнинг аралашмасидан иборат. Бу аралашмаларнинг таркиби бир хил бўлмасдан, балки ўсимлик ўсадиган жойга, ўша жойнинг об-ҳаво шароитига ва бошқаларга боғлиқ. Жанубий мамлакатлар: Франция, Италия, Болқон ярим оролидаги мамлакатлар, Туркия ва ҳоказо мамлакатларда эфир мойи олиш саноатнинг асосий тармоғи ҳисобланади. СССРнинг Тожикистон республикасида махсус совхозлар ташкил қилинган бўлиб, улар эфир мойлари берадиган ўсимликлар ўстириш билан шуғулланади. Эфир мойларини ўсимликдан ажратиб олиш усулларидан бири сиқиб олишдир. Масалан, Сицилияда лимон, апельсин ва бошқаларнинг пўстлоғидан эфир мойлари қўл билан сиқиб олинади.

Эфир мойлари ажратиб олишнинг иккинчи усули сув буғи билан ҳайдашдир. Масалан, Болгарияда бир йилда бу усул билан 500 *кг* гул мойи ажратиб олинади (2000 дан тортиб 3000 *кг* гултожибаргдан фақат 1 *кг* гул мойи ажратиб олинади).

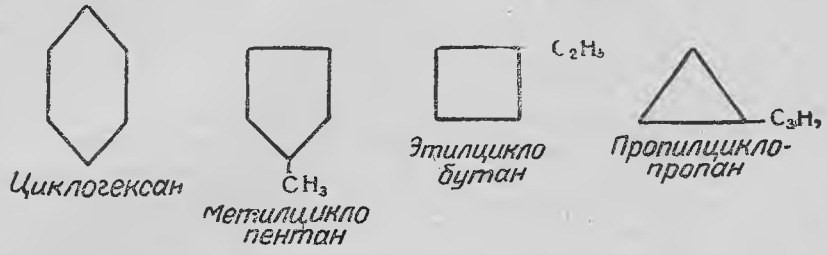
Баъзи эфир мойлари турли хил эритувчилар (хлороформ, эфир, спирт, лигроин) ёрдамида ўсимликдан экстракция қилиб ҳам ажратиб олинади.

Ўсимликлардан эфир мойлари ажратиб олишнинг бошқа усуллари ҳам бор.

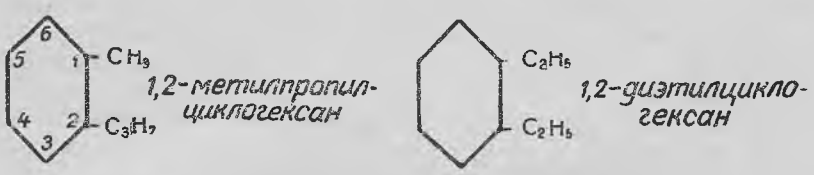
Алициклик бирикмаларнинг изомерияси ва стереоизомерияси

Циклик бирикмаларнинг ўзига хос изомерлари ва стереоизомерлари бўлади. Уларнинг изомерларидан қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

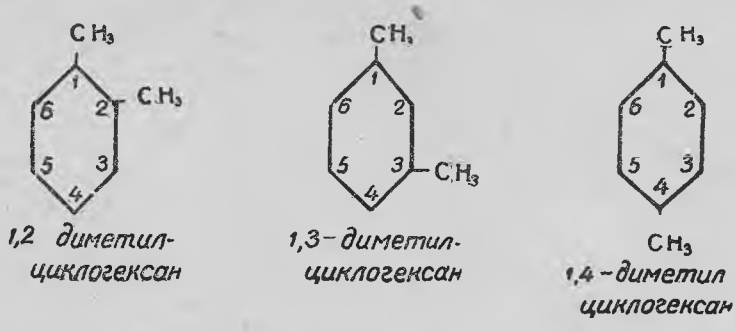
а) Масалан, C_6H_{12} формулага тўғри келувчи алициклик бирикмалар ҳалқаси ҳар хил бўлиши мумкин:



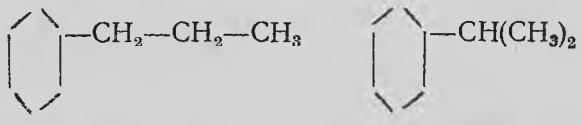
б) Ҳалқанинг ўринбосарлари ҳар хил бўлиши мумкин:



в) Ҳалқада ўринбосарлар турли жойларда туриши мумкин:

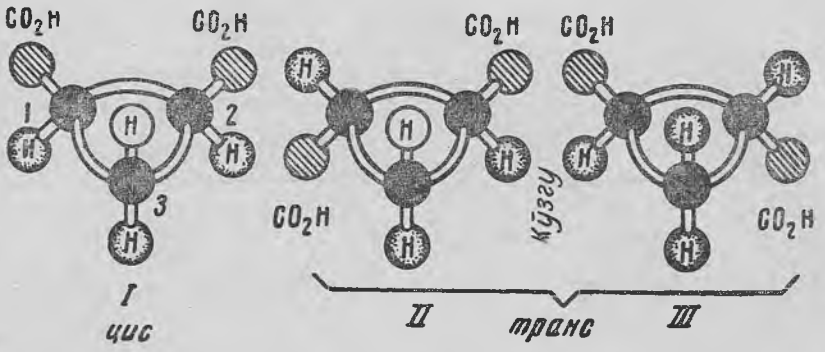


г) Циклдаги ўринбосарнинг тузилиши ҳар хил бўлиши мумкин:



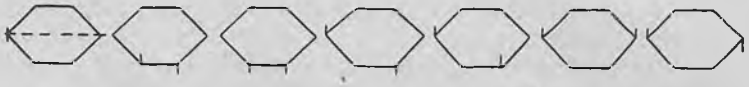
пропилциклогексан изопропилциклогексан

Агар ҳалқада биргина ўринбосар бўлса, бундай бирикманинг стереоизомери бўлмайди, иккита ўринбосар бўлса геометрик ва оптик изомерия мавжуд бўлади (11-расм).

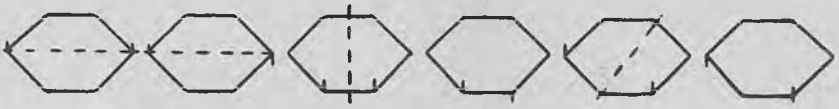


11- расм. Циклопропандикарбон кислотанинг *цис*-ва *транс*- изомерлари.

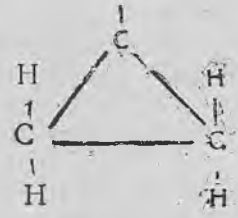
Ўринбосарлар бир углерод атомида турган ҳолатдан бошқа ҳамма ҳолатларда геометрик изомерия (цис- транс- изомерия) мавжуд бўлади.



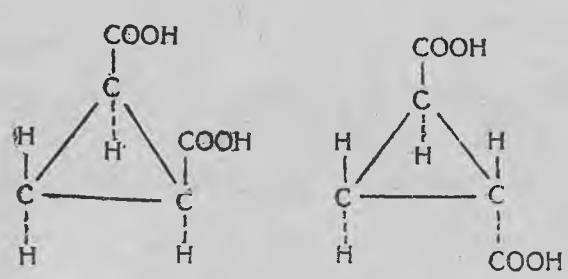
Агар молекулада симметрия текислиги бўлмаса оптик изомерия мавжуд бўлади. Масалан, циклогексан қаторининг 1, 2 ва 1, 3- ҳолатларида ўринбосари бор *транс* изомерларидагина оптик изомерия бўлади.



Уч, тўрт ва беш аъзоли цикларни ҳосил қилган углерод атомлари бир текисликда ётади. Демак, ҳар бир углеродга боғланган иккита водород углерод цикли текислигига перпендикуляр жойлашган бўлиб, уларнинг бири шу текисликнинг бир томонида турса, иккинчиси иккинчи томонида туради. Шундай экан, масалан, циклопропаннинг учта водород атоми цикл текислигининг бир томонида, айтайлик юқори томонида, қолган учтаси эса иккинчи томонида — остида туриши керак.



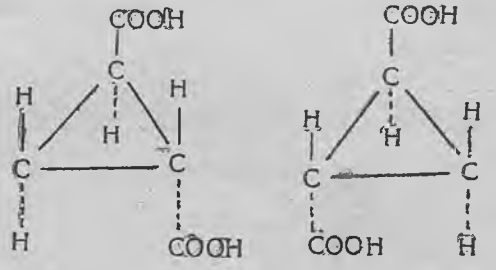
Шунинг учун циклдаги икки углероднинг иккита водород атоми иккита ўринбосарга, масалан карбоксилга алмашинса, у ҳолда бу ўринбосарларнинг иккаласи ҳам цикл текислигининг бир томонида ёки бири бир томонда, иккинчиси иккинчи томонда бўлиши мумкин. Бу деган сўз циклопропан 1, 2— дикарбон кислотанинг *цис* ва *транс* изомерлари бўлади, демакдир.



Цис *Транс*

Дарҳақиқат, циклопропан дикарбон кислотанинг иккала изомери ҳам маълум. Унинг *цис*—изомери 139° да суюқланади ва осонлик билан ангидрид ҳосил қилади, *транс* — изомери эса 175° да суюқланади, аммо ангидрид ҳосил қилмайди. *Цис* — форманинг осонлик билан ангидрид ҳосил қилишига сабаб шуки, ундаги иккала карбоксил группалар цикл текислигининг бир томонида ётади, яъни улар фазовий жиҳатдан бир-бирига анча яқин жойлашган бўлади.

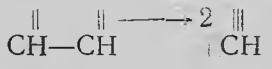
Шуни ҳам айтиш керакки, циклопропан дикарбон кислотанинг *цис* изомери симметрик молекуладан иборат, яъни унда симметрия текислиги бор, *транс* изомерида эса симметрия текислиги йўқ. Демак, транс изомерида кўзгу изомерия мавжуд бўлиб, у икки оптик актив шаклда бўлиши керак.



Ҳақиқатан ҳам транс — циклопропан дикарбон кислота оптик антиподларга ажратилган.

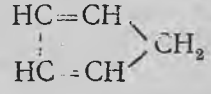
Циклопарафинларнинг бошқаларида ҳам худди юқорида кўриб чиқилганга ўхшаш стереоизомерия бўлади.

Уч аъзоли циклдан бошлаб, ҳамма цикларга қўш боғ киритиш мумкин. Уч ва тўрт аъзоли цикларга иккита қўш боғ киритиб бўлмайди. Масалан, циклобутадиен эркин ҳолда учрамайди, у ҳосил бўлиш вақтида ацетиленга ажралиб кетади:

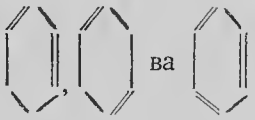


Шуни ҳам айтиш керакки, циклобутадиеннинг ҳосилалари барқарор бўлади.

Циклопентадиеннинг эса ўзи анча барқарор модда

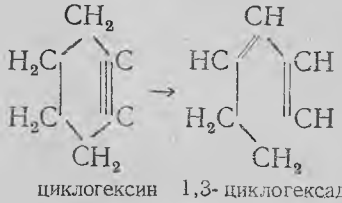


Олти аъзоли цикларга ҳам иккита қўш боғ киритиш мумкин, бунда қўш боғ конъюгирланган ва конъюгирланмаган ҳолатларда бўлиши мумкин. Агар учта қўш боғ киритилса, бунда улар конъюгирланган ҳолатга жойлашади:

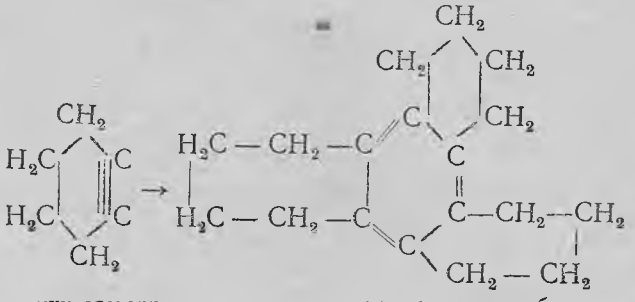


Етти ва ундан ортиқ аъзоли цикларда иккита конъюгирланмаган қўш боғ; бири конъюгирланган ва бири кумулирланган қўш боғ бўлиши мумкин.

Саккиз аъзоли цикларгача бўлган ҳамма цикларга уч боғ киритиш мумкин эмас. Масалан, циклогексин ҳосил бўлиши вақтидаёқ изомерланиб циклогексадиенга ёки тримерга — тритетраметиленбензолга айланиб кетади:



циклогексин 1,3-циклогексадиен

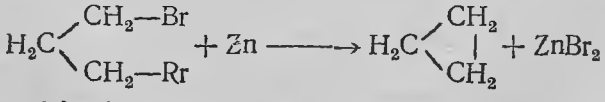


циклогексин три-тетраметиленбензол

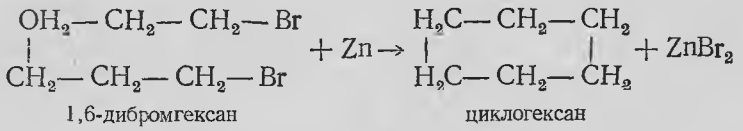
Алициклик бирикмаларнинг олиниш усуллари

Алициклик бирикмалар турли хил усулларда олинади. Бу усуллардан баъзилари алифатик қатор углеводородларини олиш усулларига ўхшашдир. Беш ва олти аъзоли цикллар осон ҳосил бўлади ҳамда шу билан бирга реакция унуми (маҳсулот ҳосил бўлиш проценти) юқори бўлади. Циклопропан ва циклобутаннинг олиниш усуллари яхши ўрганилган.

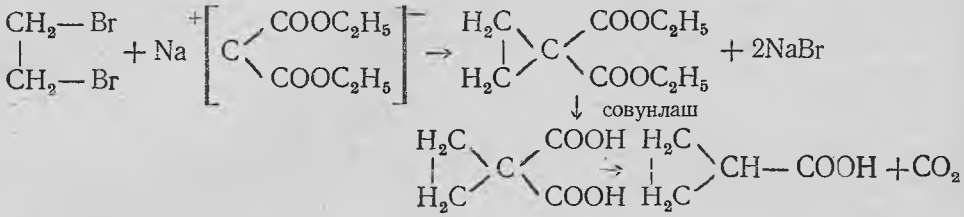
1. Диагалогенли ҳосилаларни рух иштирокида дегалогенлаш уч, тўрт, беш ва олти аъзоли цикллар ҳосил қилишнинг энг умумий усули ҳисобланади. Бу усулда циклопропан ва унинг ҳосилалари осон ҳосил бўлади:

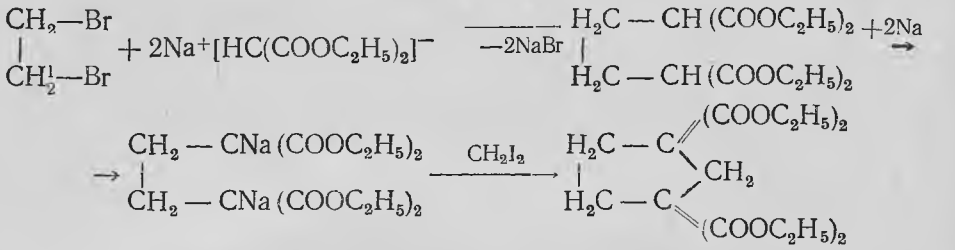


1,3-дибромпропан циклопропан



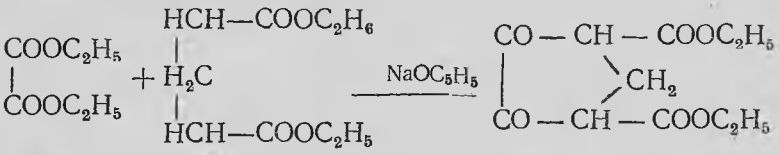
2. Дигалогенли ҳосилаларга динатрий ва мононатрий малон эфир таъсир эттириб алициклик карбон кислоталар олиш. Бу усул билан 3—6 аъзоли цикллар ҳосил қилиш мумкин:



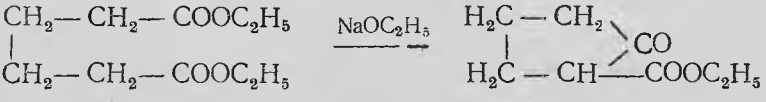


3. Икки асосли кислоталарнинг мураккаб эфирларини алкоголятлар таъсирида конденсатлаш (Дикман усули).

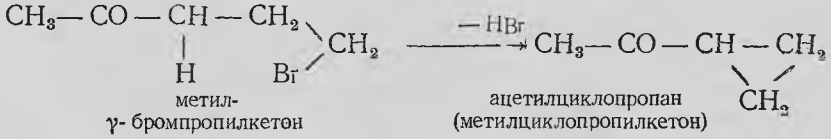
а) Молекулалараро конденсатланиш:



б) молекуланинг ўзаро конденсатланиши:



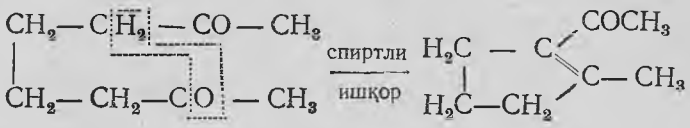
4. Молекуласида галоген атоми бор карбонил бирикмаларни дегидрогалогенлаш:

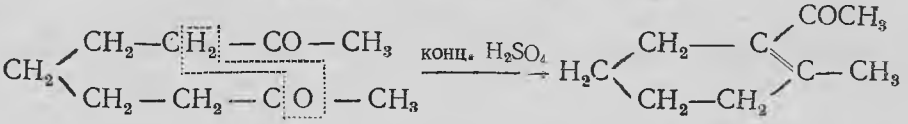


Бу усул билан уч аъзоли цикларни осон ҳосил қилиш мумкин.

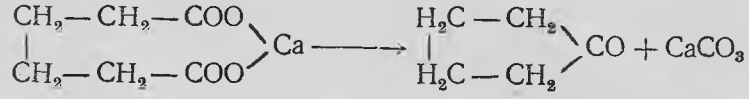
5. Баъзи дикетонлардан бир молекула сув тортиб олиб, тўйинмаган циклик бирикмалар ҳосил қилиш

мумкин. Бу хил кетонлар жумласига фақат 1, 5—1, 6 ва 1, 7— дикетонларгина киради. Демак бу усул билан фақат беш ва олти аъзоли цикллар ҳосил қилса бўлади:



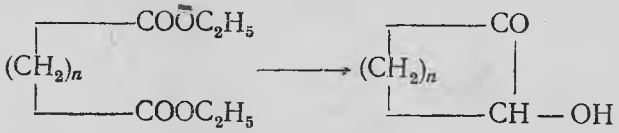


6. Дикарбон кислота тузини декарбоксиллаш. Бу усул билан молекуласида 6 та ва ундан кўп углерод атоми бор дикарбон кислота тузларинигина декарбоксиллаш мумкин:



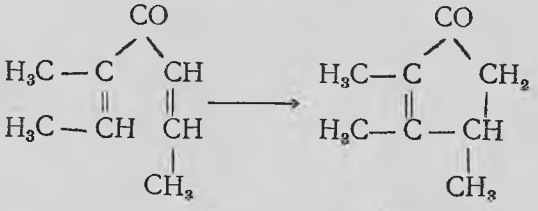
циклопентанон

7. Кўп аъзоли циклик кетонлар ҳосил қилиш учун ацилоин усулидан (Штоль Прелоф) фойдаланилади. Икки асосли кислота эфирлари натрий метали иштирокида қайнатилса, молекула ички конденсатланади (ацилоин конденсатланиш):

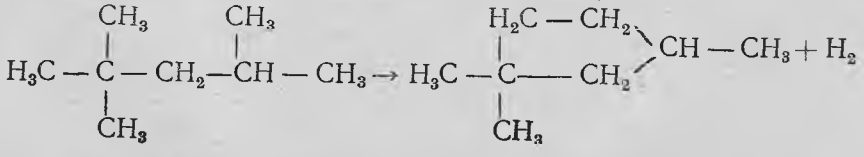


Ҳосил бўлган бу оксикетонларни осонлик билан циклик кетонларга айлантириш мумкин.

8. Дивинил кетонлар ҳосилаларини цикллаш. Бу хил кетонлар минерал кислоталар иштирокида осон цикланади (И. Н. Назаров).

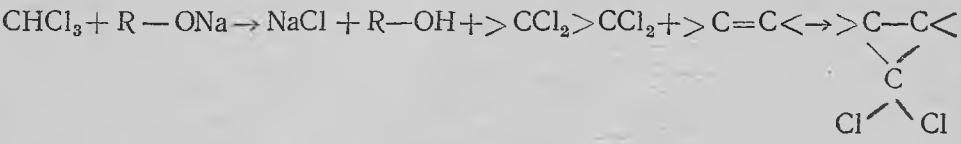


9. Парафинларни тўғридан-тўғри цикллаш. Яқинда парафинларни платина катализаторлигида тўғридан-тўғри циклопентанга айлантириш усули топилди (Б. А. Казанский). Масалан:

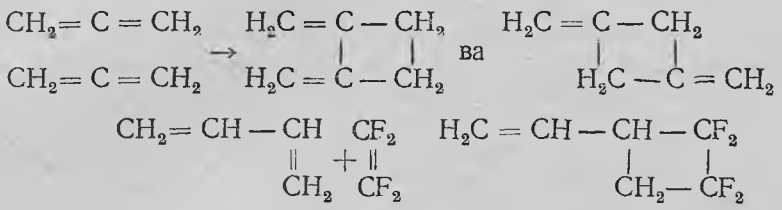


Энди, қандай циклли бирикмалар асосан қайси усулларда синтез қилинишини кўриб чиқамиз.

1) Метилен радикалларнинг ҳосил бўлиши вақтида уларнинг олефинларга бирикишидан уч аъзоли цикллар ҳосил бўлади:

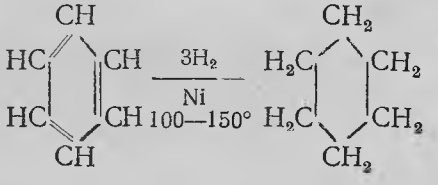


2) Тўрт аъзоли цикллар аллен углеводородлар полимерланганда ва этилен бирикмаларга тетрафторэтилен таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:

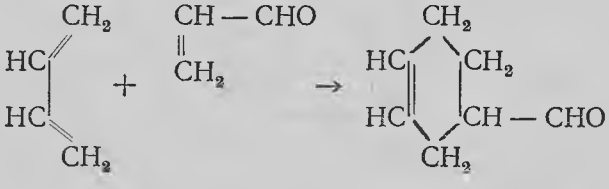


3) Беш аъзоли цикллар асосан 445-бетда келтирилган 6-усул билан олинади.

4) Олти аъзоли цикллар қуйидаги усуллар билан олинади: а) ароматик углеводородларни Сабатье реакцияси бўйича Ni иштирокида гидридлаш:

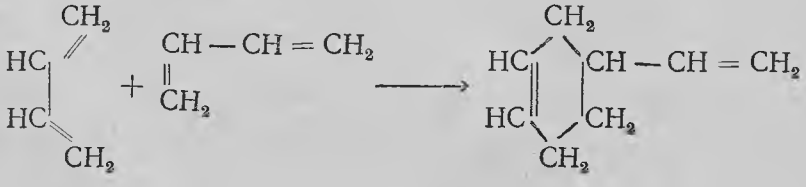


б) Дильс — Альдер усули:

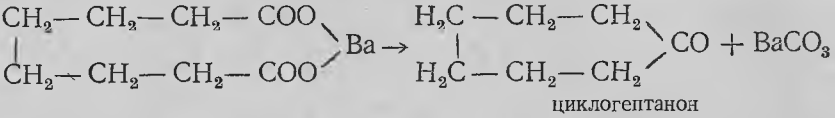


Бу реакция жуда осон, қарийб хона температурасида ҳам содир бўлади.

в) Агар реакция учун конъюгирланган қўш боғлари бор диен углеводородлар олинса, юқори температурада молекулалараро реакция ҳам кетади (С. В. Лебедев):

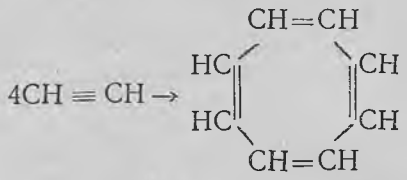


5) Етти аъзоли цикллар олишда ҳам 445-бетдаги 6-усулдан фойдаланилади, бунда пўкак кислотанинг тузи қиздирилади (В. В. Марковников).



циклогептанон

6) Яқин вақтларга қадар саккиз аъзоли цикллар ҳосил қилишнинг қулай усули йўқ эди. Ҳозир ацетиленни циклооктатетраенга айлантириш усули топилган:



7) Ўттизтагача ва ундан кўп аъзоли цикллар ҳосил қилишда Ружичка усулидан фойдаланилади (Чичибабин, II том, 41-бетга қаранг).

Алициклик углеводородларнинг хоссалари

Физикавий хоссалари. Алициклик углеводородлар кўп жиҳатдан алифатик углеводородларга ўхшайди. Циклик бирикмаларнинг циклононангача бўлган вакилларининг физик хоссалари 17-жадвалда келтирилган.

17-жадвал

Алициклик углеводородлар

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Солиштирма оғирлиги	Синдириш кўрсаткичи n_D^{20}
Циклопропан	C_3H_8	—127,6	—32,8	—0,6807 (d_4 қайнаш температурасида)	1,3726 (қайнаш температурасида)
Метилциклопропан . .	C_4H_6	—	+ 4,5	0,6912(d_0^{20})	—
Циклобутан	C_4H_8	— 90,2	+12,6	0,7038(d_4^0)	1,3752 (0°да)
Метилциклобутан . . .	C_5H_{10}	—	36,3	0,6931(d_5^{20})	1,3836
Циклопентан	C_5H_{10}	— 93,2	49,3	0,7454(d_4^{20})	1,4065
Метилциклопентан . .	C_6H_{12}	—142,5	71,3	0,7486(d_4^{20})	1,4097
Циклогексан	C_6H_{12}	+ 6,54	80,7	0,7786(d_4^{20})	1,4262
Метилциклогексан . .	C_7H_{14}	—126,4	100,8	0,7693(d_4^{10})	1,4230
Циклогептан	C_7H_{14}	— 8,1	118,5	0,8109(d_4^{20})	1,4449
Циклооктан	C_8H_{16}	+ 14,8	150,7	0,8362(d_4^{10})	1,4585
Циклононан	C_8H_{16}	+ 10,8	178,4	0,8502(d_4^{40})	1,4666

Жадвалдан кўриниб турибдики, қуйи циклдан юқори циклга ўтган сари циклик углеводородларнинг қайнаш температураси, синдириш кўрсаткичи, солиштирма оғирлиги ортиб боради. Ундан ташқари, цикладаги углерод атомларининг сони кўп бўлса, бу константалар қиймати ҳам юқори бўлади.

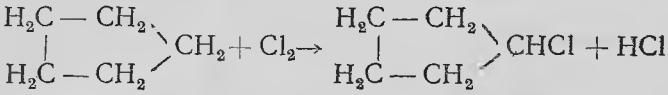
Умуман, циклик бирикмаларнинг қайнаш температураси ва зичлиги уларга тўғри келувчи алифатик углеводородларнинг қайнаш температураси ҳамда зичлигидан юқори бўлади.

Циклик углеводородлар парафин углеводородларга қараганда юқорироқ (10—20° юқори) температурада қайнайди, шунингдек, циклопарафинларнинг зичлиги парафинлар зичлигидан 20 процент чамаси ортиқроқдир.

Химиявий хоссалари. Циклопарафинлар химиявий хоссалари жиҳатдан тўйинган парафин углеводородларга ўхшаш бўлиши керак, чунки цикланлар ҳам тўйинган боғга эга бўлиб, парафин углеводородлардан таркиби фақат 2 та водород атоми камлиги билан фарқ қилади.

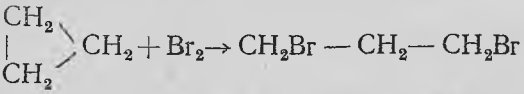
Дарҳақиқат, циклопентандан тортиб то юқори гомологларгача бўлган циклопарафинларнинг химиявий хоссаси тўйинган парафинларнинг химиявий хоссасига ўхшайди. Шуни ҳам айтиш керакки, бундай ўхшашлик циклопропан ва циклобутанларга тегишли эмас. Бу икки бошланғич гомолог ўз химиявий хоссалари жиҳатидан тўйинмаган углеводородларни эслатади.

1. Галогенлар таъсири. Циклопентан ва ундан юқори цикларга галоген таъсир эттирилса цикл очилмасдан, балки циклдаги водород атоми галоидга алмашинади:

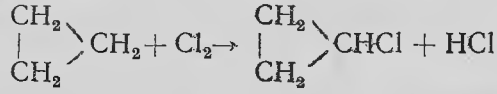


Циклопропан ва унинг ҳосилаларига галоиднинг таъсири галоидларнинг этилен углеводородларига таъсирини эслатади.

Циклопропанга бром таъсир эттирилганда цикл очилиб, углероднинг бўшаб қолган валентларига галоид бирикади:

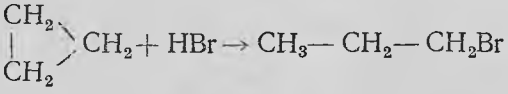


Хлор таъсир эттирилганда цикл очилмасдан ўрин алмашиниш реакцияси содир бўлади:



Циклобутан эса бромни жуда қийинчилик билан юқори температурадагина бириктириб олади.

2. Галогенид кислоталарнинг таъсири. Бу кислоталар ҳам галоидлар каби таъсир этади, яъни циклопропан ва циклобутан қаторлари, айниқса, иодид кислота ва бромид кислоталар таъсирида очилиб, галогеноводородни бириктириб олади:



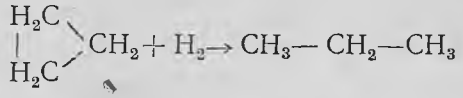
Шуни ҳам айтиш керакки, бу реакция циклобутан билан анча қийин кетади. Юқори циклли бирикмалар бу кислоталарни бириктириб олмайди.

Умуман, циклопарафин углеводородлари ҳосилаларининг ҳалқасини очиш турлича энергия талаб этади. Масалан, ҳалқадаги углерод

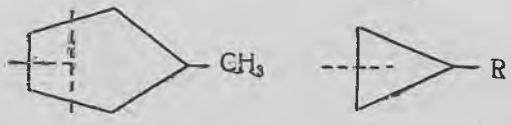
атомига бевосита боғланган карбоксил группаси бор циклик углеводородлар ҳалқасини очиш анча қийин. Цикли 7 дан 9 гача ва 12 дан 18 гача углерод атомидан ташкил топган циклик кетонлар концентрланган хлорид кислота иштирокида 180—190° да ҳам сезиларли ўзгаришга учрамайди.

3. Гидрогенолиз. Циклопропан водородни платина, палладий ёки никел катализаторлигида юқори температурадагина бириктириб олади, демак унинг водородни бириктириб олиши этиленга қараганда қийинроқ.

Цикллардаги аъзолар сони ортиб бориши билан гидрогенолиз процесси юқори температурани талаб қилади. Гидрогенолиз натижасида цикл очилади:



Ён занжири бор беш аъзоли ҳамда уч аъзоли цикларнинг гидрогенолиз натижасида очилиши шу ён занжирдан олисдаги углерод атомлари боғининг узилиши билан бошланади (Б. А. Казанский):



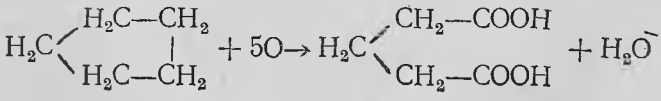
Агар ён занжирли цикларда ўринбосардан олисда углерод-углерод боғлари бўлмаса, у ҳолда занжир очилмайди. Масалан, 1,2,4-триметилциклопентан ҳалқаси



гидрогенолиз натижасида очилмайди.

Юқори циклли бирикмалар, масалан, циклогептан катализатор иштирокида очилмасдан, балки изомерланади ва метилциклогексанни ҳосил қилади.

4. Оксидловчилар таъсири. Молекуласида циклопропан ҳалқаси бор бирикмалар оксидланиш хоссалари бўйича этилен бирикмаларидан кескин фарқ қилади. Чунончи, нейтрал ва ишқорий муҳитда циклопропан ва унинг гомологлари хона температурасида перманганат таъсирида салгина оксидланади, холос. Қолган бошқа циклопарафинлар бундай шароитда оксидланмайди. Улар тўйинган углеводородлар сингари фақат, анча юқори температура ва кучли оксидловчилар таъсиридагина оксидланади. Шуни таъкидлаш зарурки, бундай шароитда парафин углеводородларининг С—С боғи узилиб, молекулалари парчаланиб кетади, циклик бирикмалар эса икки асосли кислоталар ҳосил қилади; шу билан бирга циклик бирикма молекуласида нечта углерод атоми бор бўлса, ҳосил бўлган кислотада ҳам шунча углерод атоми бўлади. Масалан, циклопентан оксидланганда глутар кислота ҳосил бўлади:



Циклогексан оксидланганда эса адипин кислота ҳосил бўлади.

Бирор углеводород оксидланганда икки асосли кислота ҳосил бўлса ва шу углеводород молекуласидаги углерод атомларининг сони ҳосил бўлган икки асосли кислота молекуласидаги углерод атомлари сонига тенг бўлса, у ҳолда олинган углеводород шунча аъзоли циклдан иборат экан, деган хулоса чиқариш мумкин.

Бу ерда шунга эътибор бериш керакки, агар оксидловчи сифатида кислота, масалан, нитрат кислота ишлатилса, у ҳолда цикллар, айниқса қуйи цикллар бошқа цикларга айланиб кетиши мумкин. Бу нарса, олинган углеводород неча аъзоли циклдан иборатлигини тўғри аниқлашга халал беради, албатта.

Алициклик углеводородлар суюқ ҳолатда ва юқори температурада соф кислород ёки ҳаво кислороди билан оксидланганда аввал гидропероксидлар ҳосил бўлади; сўнгра бу гидропероксидлар сув ажратиб чиқариб, кетонларга айланиши мумкин:

$$\diagup\!\diagdown CH_2 + O_2 \rightarrow \diagup\!\diagdown CH - O - OH \rightarrow \diagup\!\diagdown CO + H_2O$$

5. Нитролаш. Беш аъзоли ва ундан ортиқ аъзоли цикллар парафин углеводородлар каби нитроланади (М. И. Коновалов).

6. Юқори температура таъсири. Циклопропан юқори температурада ўзининг изомери — этилен углеводородларига айланади:

$$H_2C\!-\!CH_2 \rightarrow CH_3-CH=CH_2$$

Циклобутан эса бундай шароитда 2 молекула этиленга айланади:

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} \rightarrow 2CH_2=CH_2$$

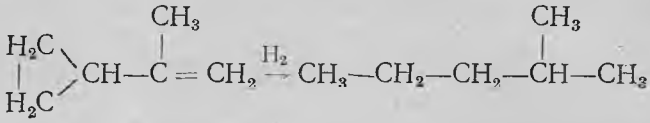
Беш ва олти аъзоли цикллар қиздиришга анча чидамли. Етти ва тўққиз аъзоли цикллар эса юқори температурада қуйи цикларга изомерланади.

7. Уч аъзоли циклнинг ўзига хос хусусияти. Юқорида айтганимиздек, уч аъзоли цикл хоссаси жиҳатдан этилен углеводородига ўхшайди. Агар уч аъзоли циклнинг ён занжирида қўш боғ бўлса, у ҳолда худди этилен углеводородларидаги каби, қўш боғ билан цикл ўртасидаги боғ конъюгирланган бўлади. Уч аъзолидан бошқа цикларда бундай хосса кузатилмайди. Масалан, молекуласида карбонил группа бор уч аъзоли цикл галоидводородларни худди α,β — тўйинмаган алифатик карбонил бирикмалар каби бириктириб олади; бирикувчи атомлар 1 ва 4-ҳолатга бориб бирикади — водород атоми бириктирувчи молекуласининг водороди кам углерод атомига бориб бирикади:

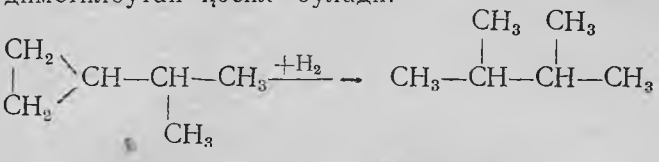
$$\begin{matrix} H_2C \\ \\ H_2C \end{matrix}\!\!\diagup\!\diagdown CH-C(=O)-C_6H_5 \xrightarrow{HBr} \left[\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}\!\!\diagup\!\diagdown CH=C(OH)-C_6H_5\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2Br-CH_2-CH_2-C(=O)-C_6H_5$$

Уч аъзоли цикллар ҳосилаларига бошқа моддаларнинг бирикиши ҳам шу тартибда боради. Изопропенилциклопропаннинг циклида ён занжирни боғлаб турган углерод боғлари кучланганлик натижасида заифлашиб қолган бўлади. Шунинг учун у гидрогенолизга учратилганда 2—метилпентан ҳосил қилади:



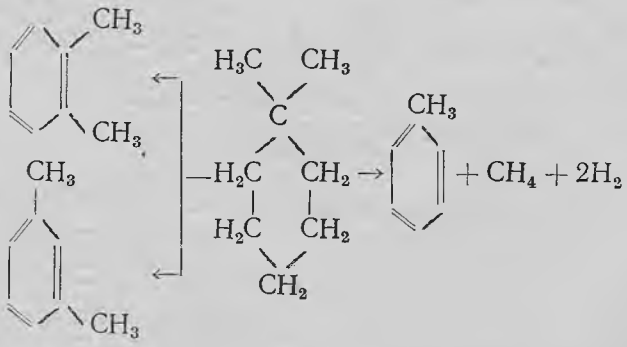
Изопропилциклопропанда эса, одатдагидек, цикл бузилиб, натижада 2,3-диметилбутан ҳосил бўлади:



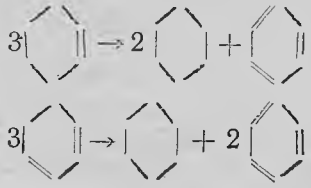
8. Олти аъзоли циклнинг ўзига хос хусусияти. Битта углерод атоми қошида 2 та ўринбосари бўлмаган циклогексан ва унинг гомологлари ҳамда ҳосилалари дегидрогенланиши натижасида олтита водород атомини йўқотиб ароматик бирикмаларга айланиши мумкин. Бу реакция никел (Собатье), платина, палладий (Н. Д. Зелинский) катализаторлар иштирокида содир бўлади:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2.$$

Битта углерод атомига иккита ўринбосар бириккан циклогексан углеводородлар дегидрогенланганда ён занжиридан бирини йўқотиши ёки уни *орто-* ёхуд *мета*-ҳолатга ўтказиши мумкин. Бу реакция олдинги реакцияга қараганда анча суст боради.



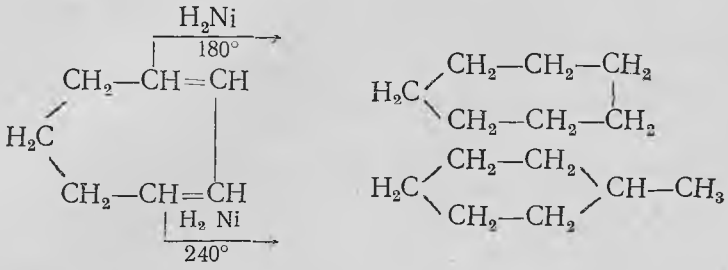
Олти аъзоли циклдан иборат углеводородларнинг яна бир ўзига хос хусусияти шундан иборатки, циклогексан ва циклогексадиен углеводородлар 80—150° да, платина ва палладий катализаторлари иштирокида диспропорцияланади (Н. Д. Зелинский):



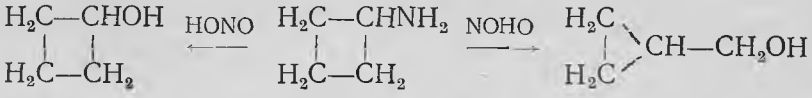
9. Ҳалқанинг торайтириш усуллари.

а) Циклогексанга 200—300° да водород иодид таъсир эттирилса, у метилциклопентанга айланади. Циклогептан HI иштирокида қиздирилса, метилциклогексанга ва диметилциклопентанга айланади.

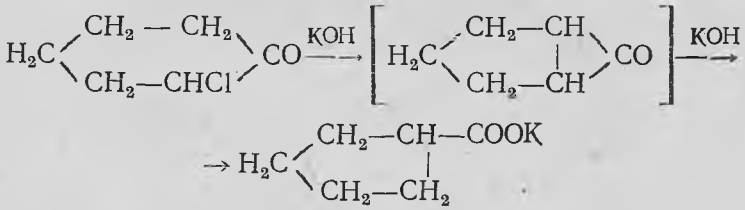
Циклогептадиен 180° да никель катализаторлигида қайтарилиб циклогептанга айланади, 230—240° да эса метилциклогексан ҳосил қилади:



б) Циклобутиламин нитрит кислота таъсирида асосан циклопропилкарбинол ва озроқ циклабутанол ҳосил қилади:



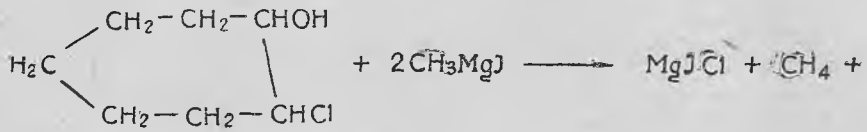
в) Циклик α-хлор кетонларга ўювчи ишқор таъсир эттириб ҳам ҳалқани торайтириш мумкин (Фаворский кашф этган қайта группаланиш):

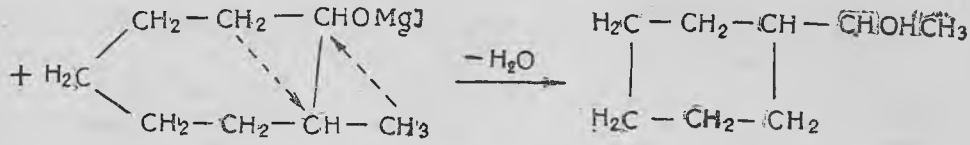


Пулегондан пулегон кислота олиш (Валлах) ҳам шу реакцияга асосланган:

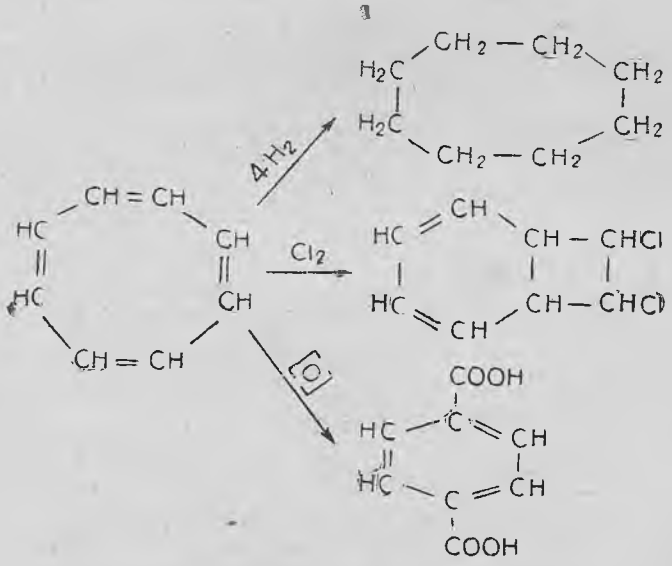


г) *о*-хлорциклогептанолга CH_3MgI ёки CbH_5MgBr таъсир эттирилса метилциклогексилкарбинол ҳосил бўлади:



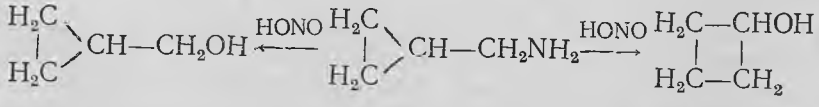


д) Циклооктатетраеннинг жуда осон изомерланиши кейинги йилларда кўпчилик химикларни жуда қизиқтириб қўйди. Бу модда нормал гидридланади, галогенларни бириктириб олиб бициклик бирикмалар ҳосил қилади, оксидланганда терефталат кислотага айланади:

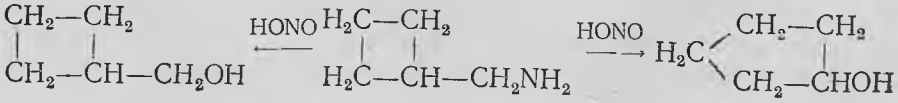


10. Ҳалқани кенгайтириш усуллари.

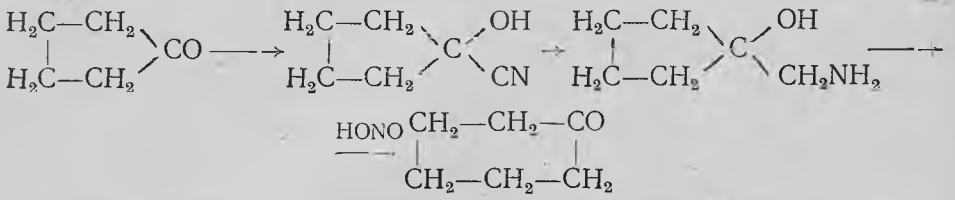
а) Циклопропилметиламин нитрит кислота таъсирида циклопропилкарбинолга ва циклобутанолга айланади:



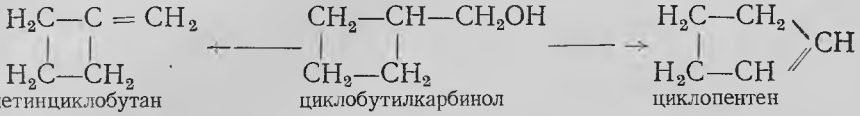
Циклобутилметиламин ҳам нитрит кислота таъсирида циклобутилкарбинолга, циклопентанолга айланади:



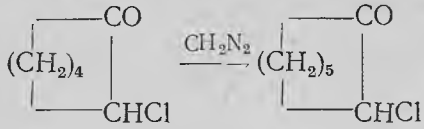
б) Циклик аминоспиртларни дезаминлаш йўли билан кенгроқ ҳалқали кетонлар олиш мумкин (Чубар), масалан:



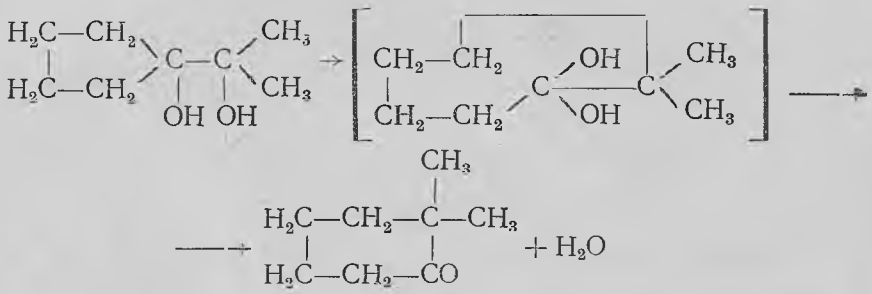
в) Циклобутилкарбинолдан бир молекула сув йўқотилса, метинциклобутан ҳамда циклопентен ҳосил бўлади:



г) Циклик кетонларга ва α-хлоркетонларга диазометан таъсир эттириб ҳам ҳалқани кенгайтириш мумкин:



д) Диметилциклотетраметиленгликол пинаколин қайта группаланишга учратилса (оксалат кислотанинг сувдаги эритмаси таъсирида), г е м — диметилциклогексанон ҳосил бўлади:



Хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, цикларнинг биридан иккинчисига айланишини ва уларнинг ўзига хос хусусиятларини ҳисобга олмаганда, алициклик углеводородлар ҳосилаларининг химиявий хоссаси алифатик углеводородларнинг химиявий хоссасига ўхшашдир.

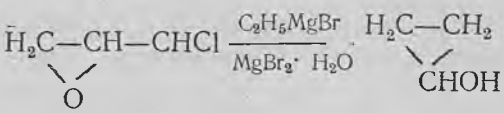
Циклопропан ва унинг ҳосилалари

Ц и к л о п р о п а н 1,3-дихлорпропанга рухнинг ёки натрийнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттириб олинади. У наркотик модда сифатида ишлатилади. Қаттиқ қиздирилган най орқали циклопропан ўтказсак, пропилен ҳосил бўлади, катализатор иштирокида бу реакция анча паст температурада ҳам (50—70°) содир бўлади. Циклопропан водород иодид таъсирида 1-иодпропанга, бром таъсирида 1,3-дибромпропанга айланади, хлор таъсирида эса м о н о х л о р ц и к л о п р о п а н н и ҳосил қилади. Монохлорциклопропан 43° да қайнайдиган суюқ модда.

Метилциклопропан (қ. тем. 4—5°) осон конденсирланадиган газ. Диметилциклопропаннинг қайнаш температураси 21°.

Циклопропен — 36° да суюқликка айланувчи газ, бромни шиддатли (олой чиқариб) бириктириб олади, осон полимерланади, кислородни ютиб қуюқ сариқ суюқлик ҳосил қилади, катализаторлар иштирокида осонлик билан аллен ҳосил қилади.

Циклопропанол қуйидаги реакция бўйича ҳосил бўлади (Коттл):



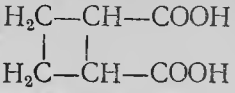
Циклопропилметилкетон 112° да қайнайди, водород бромид таъсирида, юқорида кўриб ўтганимиздек, метилбромпропилкетонга айланади.

Циклопропан фақат гидрат ҳолида ажратиб олинган, бу гидрати беқарор — тезда пропион кислотага изомерланиб кетади.

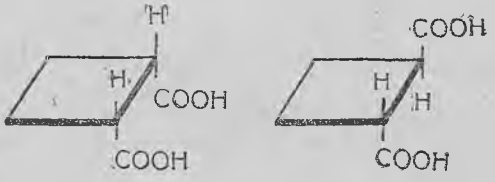
Циклобутадиен, юқорида айтганимиздек, қарорсиз модда бўлиб, ҳатто ҳосил бўлиш вақтидаёқ ацетиленга парчаланади.

Циклобутанкарбон кислоталар. Циклобутанмонокарбон кислота сувда эримайдиган 194° да қайнайдиган мойсимон модда.

Циклобутан-1,2-дикарбон кислота:

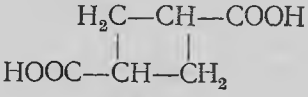


Цис ва *транс* шаклда бўлади:



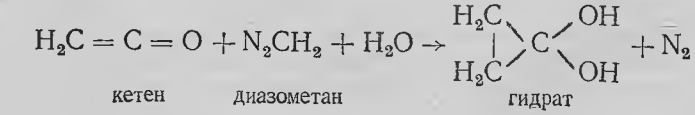
Цис-шакл *Транс*-шакл

Цис-кислота 138° да, *транс*-кислота 131° да суюқланади. Циклобутан-1,3-дикарбон кислота



ҳам *цис* ва *транс* — шаклларда бўлади.

Труксил ва изотруксил (труксин) кислоталар ҳам циклобутан дикарбон кислота ҳосилаларидандир. Буларни биз кейинги бобда корица кислотасини ўрганаётганимизда эслаб ўтамиз. У қуйидаги реакция бўйича олинади:

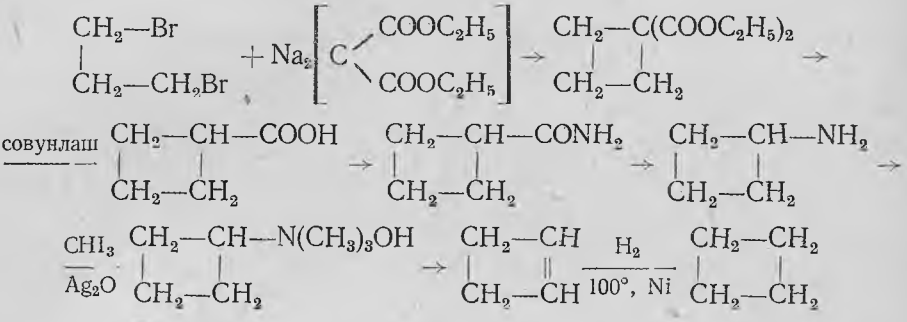


кетен диазометан гидрат

Сувсиз циклопропанон ҳозирча олинган эмас. Циклопропан карбон кислота алифатик кислоталарга ҳамда уч аъзоли цикларга хос барча реакцияга киришади. Циклопропан — 1,2 — дикарбон кислотанинг, олдинги бетларда кўриб ўтганимиздек, *цис* ва *транс* шакллари мавжуд.

Циклобутан ва унинг ҳосилалари

Циклобутан ва циклобутенни Вилльштеттер триметилен бромидга натрий малон эфири таъсир эттириб олган:

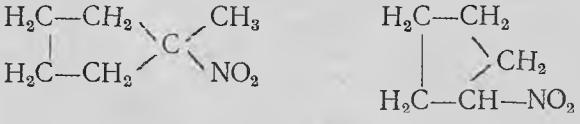


Бу икки модда газ. Циклобутен бромни осон бириктириб олади, калий перманганатни бир онда қайтаради. Циклобутан эса совуқда водород иодид билан ҳам, калий перманганат билан ҳам реакцияга киришмайди, аммо 180° да никель катализаторлигида водород билан қайтарилиб бутан ҳосил қилади.

Циклопентан ва унинг ҳосилалари

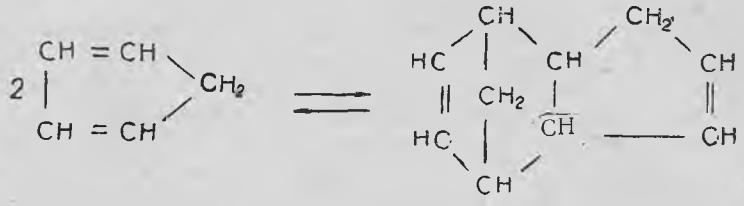
Циклопентан ва унинг қуйи гомологлари енгил, учувчан суюқ моддалардир. Циклопентан қаторига кирувчи углеводородлар, циклогексан ва унинг гомологларидан фарқли ўлароқ, никель ёки платина иштирокида қиздирилганда водородини йўқотмайди. Улар бром билан қоронғида реакцияга киришмайди, ёруғда эса водород бромидни ажратиб чиқариб масалан, бромциклопентанни ҳосил қилади. Ўювчи калийнинг спиртдаги эритмаси таъсирида бромциклопентандан галоидводород ажралиб чиқиб циклопентан ҳосил бўлади.

Суюлтирилган нитрат кислота таъсирида циклопентан ва метилциклопентандан уларнинг нитробирикмалари ҳосил бўлади: Метилциклопентандан нитролаш натижасида 1-метил-1-нитроциклопентан ва 1-метил-2-нитроциклопентан ҳосил бўлади (М. И. Коновалов).

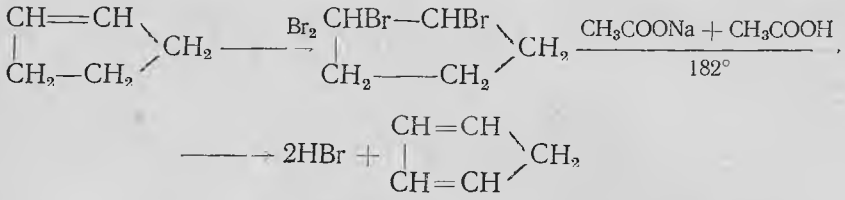


Циклопентан олефинларга хос бўлган ҳамма реакцияларга киришади. Беш аъзоли циклик бирикмалар ичида циклопентадиен алоҳида ўрин тутади. Циклопентадиен тошкўмирнинг парчаланишидан ҳосил бўлиб, ҳом бензол таркибида учрайди. Бензол таркибидан уни димерга

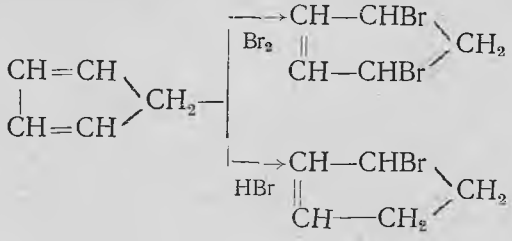
айлантириб ажратиб олиш мумкин. Димер қиздирилганда яна циклопентадиен ҳосил бўлади:

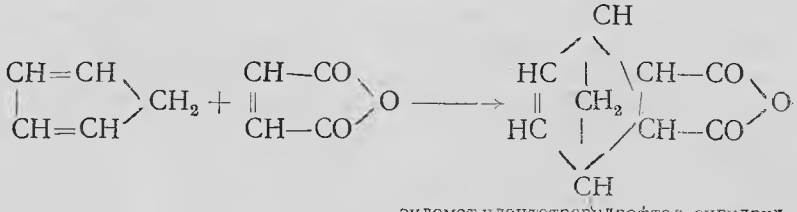


Бу углеводород синтезини Н. Д. Зелинский ихтиро этган:



Циклопентадиен молекуласида конъюгирланган қўш боғлар бор, шунинг учун бу модда анча беқарор ва химиявий активдир. У галоген, галогенводородларни осон бириктириб олади ва диен синтези деб аталувчи реакцияга киришади.





эндомет илентетрагидрофтал ангидрид

Икки қўш боғ ўртасидаги метилен группасининг водородлари жуда қўзғалувчандир. Шунинг учун циклопентадиен алифатик альдегид ва кетонлар билан ишқорий муҳитда осон конденсатланиб фульвенлар деб аталувчи сариқ рангли углеводородларни ҳосил қилади.

Циклопентанон кетон ҳидига эга бўлган суюқлик. Циклопентанон нитрат кислота ёрдамида оксидланса глутар кислота ҳосил бўлади. Циклопентанон қайтарилганда циклопентанолга айланади.

Циклопентанкарбон кислота сувда деярли эримайди, бадҳуш ҳиди бор.

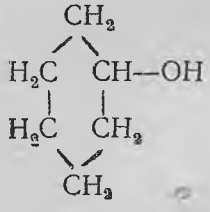
Циклогексан ва унинг ҳосилалари

Циклогексаннинг оддий ҳосилалари ароматик углеводородларни никель ва платина иштирокида қайтариш йўли билан олинади.

Циклогексанга ёруғликда бром таъсир этса, бромциклогексан ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота таъсирида, циклопентан ва метилциклопентанда бўлгани каби, циклогексан ва метилциклогексаннинг мононитробирикмалари ҳосил бўлади. Циклогексан нитрат кислота ёки калий перманганат ёрдамида оксидланганда адипин кислота ҳосил бўлади.

Циклогексан платина катализаторлигида ва 300° да бензолга айланади (Зелинский). Циклогексан кислород ёрдамида суюқ фазада оксидланганда циклогексанол ва циклогексанон аралашмаси ҳосил бўлади.

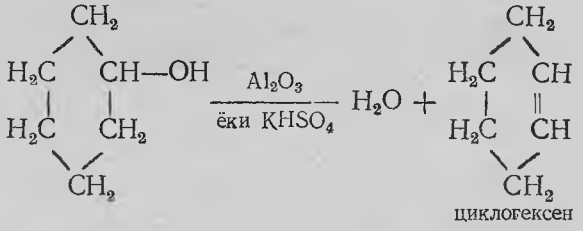
Циклогексанол (гексагидрофенол) Фенолни никель



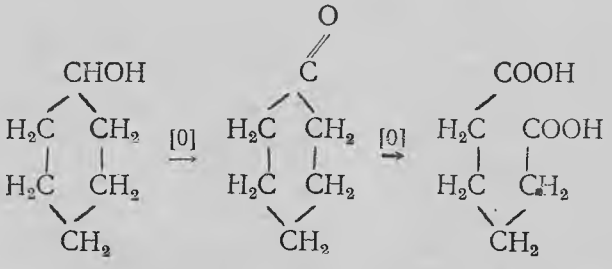
катализаторлигида водород билан қайтариб олинади. Бу усул саноат миқёсида қўлланиб кўп миқдорда циклогексанол олишга имкон беради:

$$C_6H_5OH \xrightarrow{H_2} C_6H_{11}OH$$

Циклогексанол иккиламчи спиртларга хос бўлган барча реакцияларни беради. Техник циклогексанол эритувчи сифатида ишлатилади. Циклогексанол дегидратацияга учратилса, циклогексен ҳосил бўлади:

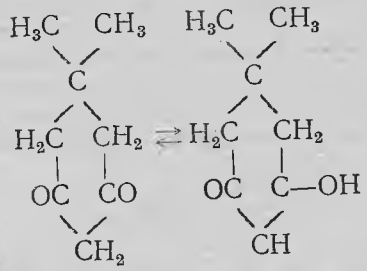


Циклогексен кўпинча циклик олефин сифатида ишлатилади. Циклогексанол нитрат кислота ёрдамида оксидланганда оксидлаш шароитига қараб циклогексанон ёки адипин кислота ҳосил бўлади. Ҳосил бўладиган бу икки модда ҳам полиамид толалар — капрон ва нейлон олишда ишлатилади.

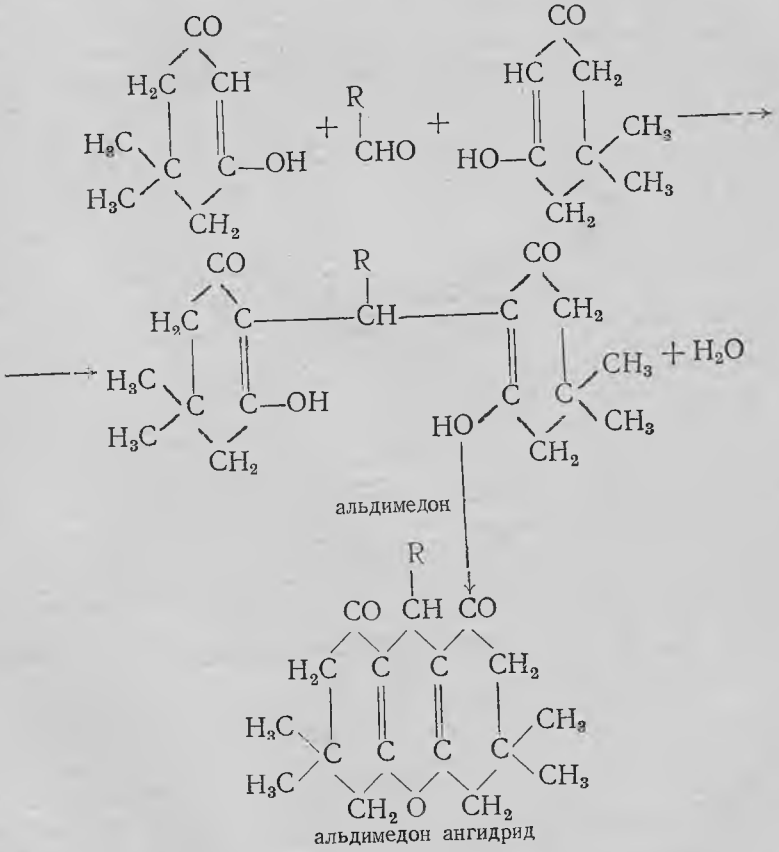


Циклогексанондан ацетон ҳиди келади, у кетонларга хос бўлган барча реакцияларга киришади.

Димедон-5,5-диметил-1,3-дикетоциклогексан рангсиз ёки сарғиш кристалл. У икки хил таутомер ҳолатда бўлади:



Димедон альдегидларни аниқлашда ва идентификациялашда ишлатиладиган ўзига хос хусусиятли реагент ҳисобланади. Бунда 2 молекула димедон 1 молекула альдегид билан конденсатланади ва ҳосил бўлган альдимедон ўзидан сувни йўқотиб циклик ангидрид ҳосил қилади. Реакция вақтида ҳосил бўладиган иккала моддадан ҳам альдегидларни идентификациялашда фойдаланилади.

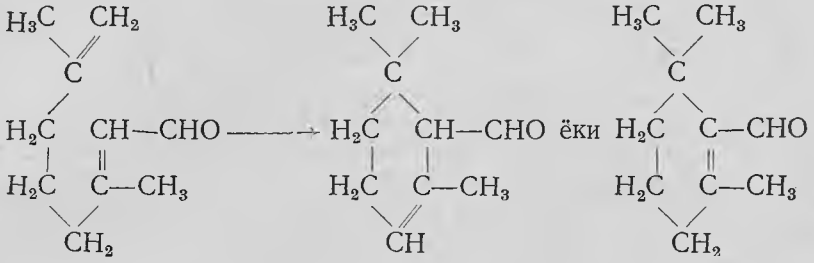


Реакциянинг биринчи босқичи сув-спирт муҳитида, иккинчи босқичи концентрланган сирка кислота муҳитида содир бўлади.

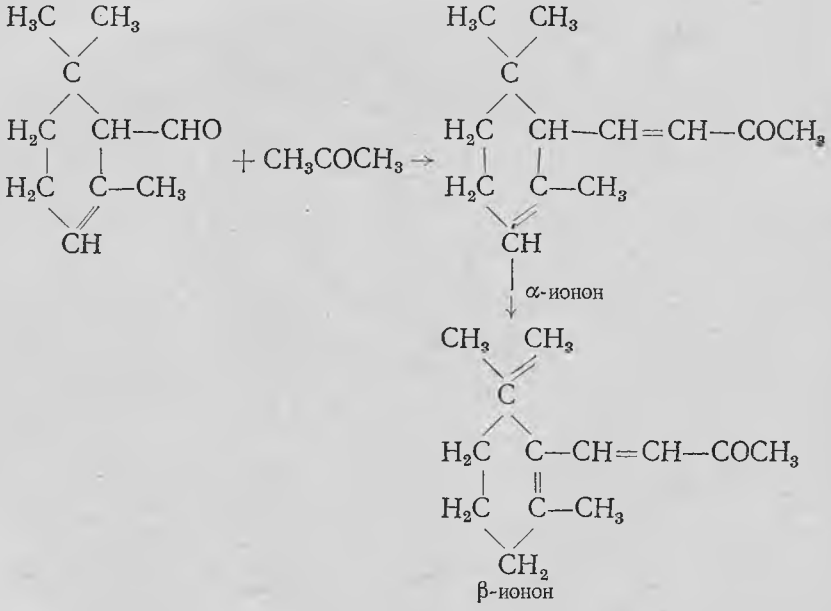
Димедоннинг формальдегид билан ҳосил қилган кристаллари — альдимедони 189° да, ангидриди 171° да, сирка альдегид билан ҳосил қилган кристаллари — альдимедони 139° да, ангидриди 173° да суюқланади.

Циклогексан карбон кислота (гексагидробензол кислота) бензой кислотани гидрогенлаб олинади, қўланса ҳидли модда.

Икки қўш боғи бор алифатик альдегидлар — цитроллар осон цикланиб циклоцитралларни ҳосил қилади:



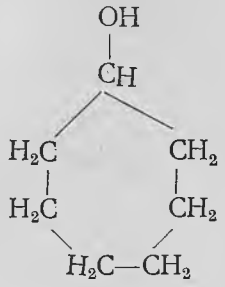
3,7-диметилоктадиен-2,7-аль-1 α-циклоцитраль β-циклоцитраль. Циклоцитраль ишқорлар иштирокида ацетон билан конденсатланиб *α-ионон* ҳосил қилади, α-ионон концентрланган сульфат кислота иштирокида изомерланиб *β-ононга* айланади:

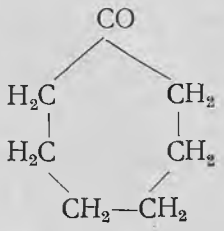


β-ионон қуюқ суюқлик, унинг эритмасидан ўткир бинафша ҳиди келади.

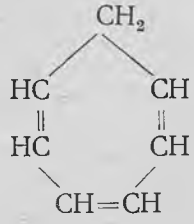
Иононларни биринчи марта Тиман синтез қилган. Бу моддалар А витамин ва каротин таркибида бўлади. Бинафша илдизидан ионон гомологи — иронлар топилган. Иронлар уч хил изомер ҳолда учрайди ва улар муҳит шароитига қараб бири иккинчисига айланиб туради.

Циклогептан ҳосилаларидан циклогептанал (суберил алкогол) ва циклогептанон *(суберон)*ни кўрсатиш мумкин.





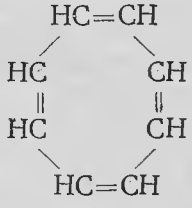
Кейинги йилларда циклогептатриен (тропилиден) системаси кўп-



чилик химикларни ўзига жалб қилмоқда. Бу система ҳосилаларининг ўзига хос «ароматик» хоссага эга эканлигини кейинроқ кўриб чиқамиз.

Тропилиден (қ. темп. 116°) атропин алкалоидидан олинган.

Анор пўстидан олинадиган псевдопельтр алкалоидидан бир қанча циклооктан ҳосилалари олинган. Булар ичида циклооктатетраен (сариқ суюқлик)



анча диққатга сазовор, чунки молекуласининг тузилиши конъюгирланган қўш боғлар системасининг беркилишидан иборат бўлишига қарамай, у ароматик хоссага эга эмас.

Кўп аъзоли цикллар, икки ядроли ва кўп ядроли алицикли бирикмалар тўғрисида батафсил маълумот олишни истаган ўқувчи тегишли адабиётларга қараши мумкин. Биз ушбу китобда улар тўғрисида ёзишни ортиқча деб билдик.

Терпенлар

Табиий бирикмаларнинг терпенлар деб аталувчи катта бир группаси алицикли бирикмалар қаторига киради. Терпенлар тўйинмаган углеводородлардир, уларнинг умумий формуласи $(C_5H_8)_{2+n}$ бўлиб бу ерда n 0 дан 2 гача бўлиши мумкин. $C_{10}H_{16}$ формулага мос келувчилари тўғридан-тўғри *терпенлар* дейилади; $C_{15}H_{24}$ формулага

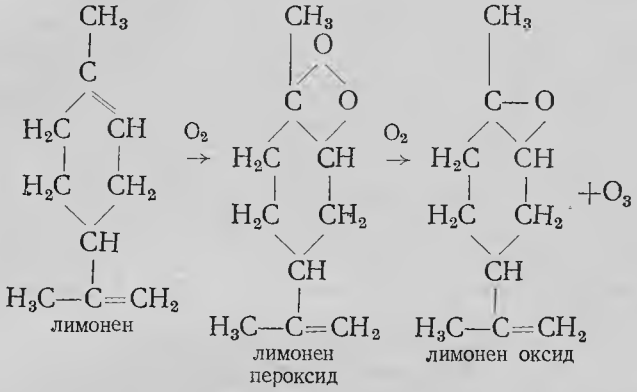
тўғри келувчилари *сесквитерпенлар* ва $C_{20}H_{32}$ формулага тўғри келувчилари *дитерпенлар* деб аталади.

Терпенлар тўрт группага: 1) алифатик терпенлар, 2) моноциклик терпенлар, 3) бициклик терпенлар ва 4) трициклик терпенларга бўлинади.

Терпенларнинг спиртлари, карбонилли бирикмалари ва бошқа ҳосилалари бор.

Терпенлар тўйинмаган углеводородларга хос бўлган реакцияларга киришади: галоид ва галоид водородларни осонлик билан бириктириб олади ва осон оксидланади.

Терпенларнинг ажойиб хусусияти шундаки, улар ҳаво кислороди билан оксидланаётганда, молекуляр кислородни озонга айланатиради. Бу процессни қуйидагича ёзиш мумкин:

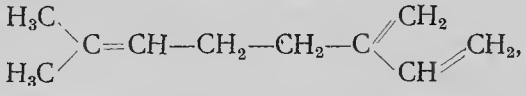


Ўрмонда игна баргли дарахтлардан ажралиб чиқадиган эфир мойларнинг ҳаво кислороди ёрдамида оксидланиши натижасида озон ҳосил бўлади, шунинг учун ўрмоннинг ҳавоси ёқимли, енгил бўлади. «Игна баргли ўрмонларда нафас олиш осон бўлади» деб бекорга айтишмаган.

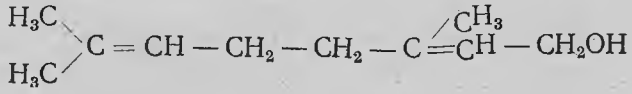
Терпенлар, асосан, гидроароматик углеводородларнинг ҳосиласидир. Шу билан бирга очиқ занжирли тўйинмаган углеводородлар ҳам терпенлар группасини ташкил қилади. Шунинг учун «терпенлар» деган терминни умумий маънода тушуниш керак.

Терпенлар игнабаргли дарахтлар смоласида, ҳар хил ўсимликлардан олинадиган кўпчилик эфир мойларида учрайди.

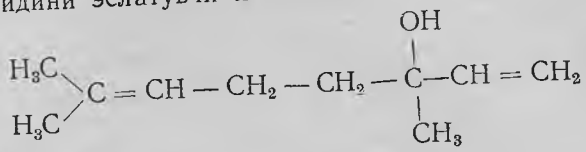
1. Алифатик терпенлар. Алифатик терпенлар циклик терпенларга қараганда кам учрайди. Буларга мисол қилиб мирценни (мирцен хмел мойида учрайди).



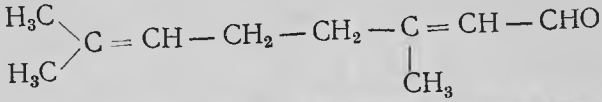
атир гул мойида учрайдиган гераниол спиртни



марваридгул ҳидини эслатувчи линалоол спиртни

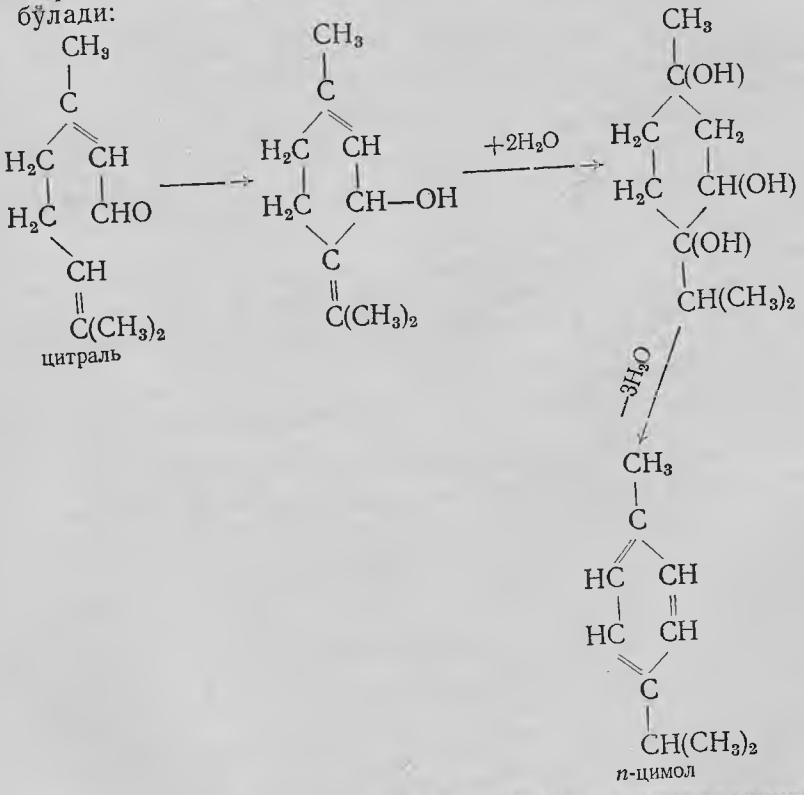


эвкалипт мойида бўладиган цитрални



ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Бу моддаларнинг биридан иккинчисини олиш мумкин. Цитраль ацетон билан конденсатланса бинафша ҳидга эга бўлган ионон ҳосил бўлишини илгари кўриб ўтган эдик. Умуман, бу моддаларнинг ҳаммаси атир-упачилик саноатида атир ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Алифатик терпенлар ва улар ҳосилалари циклик терпенларга ҳамда ароматик углеводород ҳисобланувчи цимолга осонлик билан айланади. Цитролнинг цимолга айланишини қуйидаги реакция схемасидан кўрса бўлади:

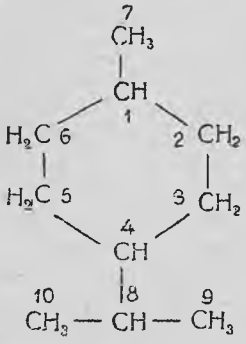


2. Моноциклик терпенлар. Циклик терпенларнинг тузилишини аниқлаш устида химиклар деярли ярим асрдан кўпроқ вақт давомида иш олиб бордилар. Ниҳоят, XX асрнинг бошларига келганда

Е. Е. Вагнер ва Ад. Байер тадқиқотлари натижасида бу синфга оид моддалардан асосийларининг тузилиши аниқлана бошланди.

Ҳозирги вақтда кўпчилик терпенларнинг структураси уларни синтез қилиш йўли билан тасдиқланган ва терпенлардан баъзилари, масалан, камфора саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда.

Моноциклик терпенлар ва уларнинг кислородли бирикмаларини ментан қаторидаги углеводородларнинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Шунинг учун ҳам моноциклик терпенлар ментан қаторининг терпенлари деб аталади.

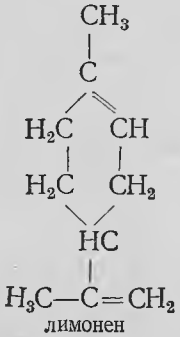


Ментан

Ментаннинг умумий формуласи $C_{10}H_{20}$. Демак, терпенлар ментандан 4 водород атоми камлиги билан фарқ қилади. Агар шу 4 водород атоми бир-бирига қўшни бўлган икки жуфт углерод атомларида етишмаса, у ҳолда молекулада 2 та қўшбоғ бўлиши керак. Дарҳақиқат, ментан терпенлари ҳар хил тузилишга эга бўлган ментадиенлардан (иккала қўшбоғ ядрода, қўшбоғнинг бири ядрода, иккинчиси ён занжирда ва иккала қўшбоғ ҳам ён занжирда бўлган ментадиенлардан) иборат бўлиши мумкин. Қўшбоғлар ва ўринбосарлар қаерда турганлигини белгилаш мақсадида ментан углеводородининг углерод атомлари юқоридаги формуладаги каби номерланади. Терпенлар оптик актив моддалардир, шунинг учун уларнинг изомерлари ва стереоизомерлари жуда ҳам кўп бўлади.

Ментаннинг икки хил стереоизомери бор: *цис*-ментан (қайн. темп. 172,7°; суюқл. темп.— 89,84°), транс-ментан (қайн. темп. 170,5°; суюқл. темп. 86,36°).

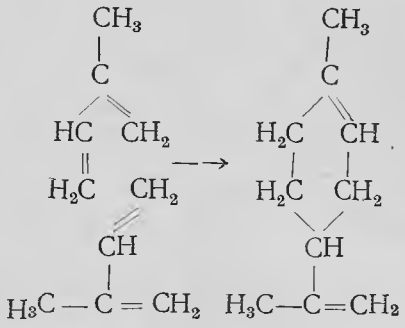
Лимонен молекуласида асимметрик углерод атоми бор (4—углерод атоми), демак унинг *d*— ва *l*— изомери ҳамда рацемати (*d*+*l*) бўлади.



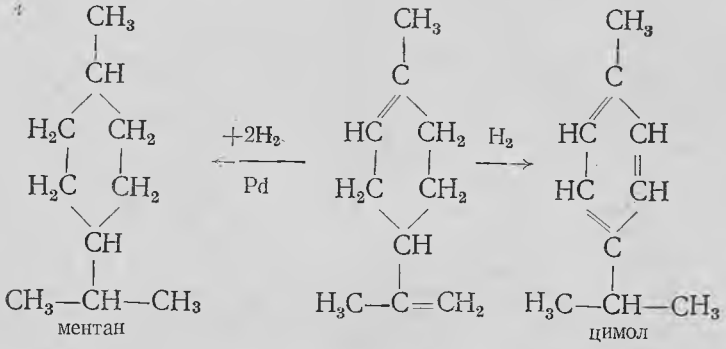
лимонен

d-Лимонен лимон мойи, тмин мойи ва бошқа эфир мойларда, *l*-лимонен — арча мойларида учрайди.

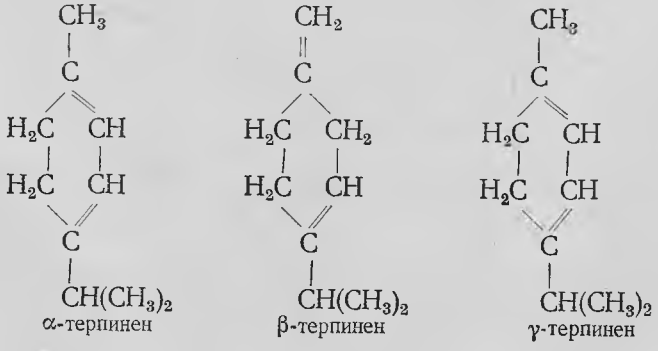
Рацемат лимонен (дипентен) изопренни 300° да полимерлаш жараёнида бошқа маҳсулотлар билан бирга ҳосил бўлади:



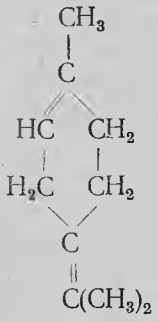
Дипентен платина ёки палладий иштирокида 300° да дегидрогенланса ароматик углеводород — цимол ҳосил бўлади, худди шу шароитда гидрогенланса полиметилен углеводород—ментан ҳосил бўлади:



Лимонен ўз навбатида, кислота таъсиридан изомерланиб, асимметрик углеводород атоми бўлмаган, яъни оптик актив бўлмаган терпенларга

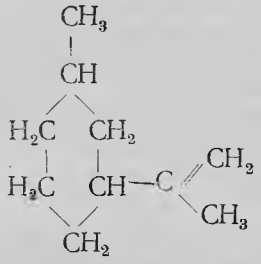


ва терпиноленга



айланади.

Скипидар таркибида 3-углерод атоми асимметрик бўлган *силь-вестрен* деб аталувчи терпен учрайди:

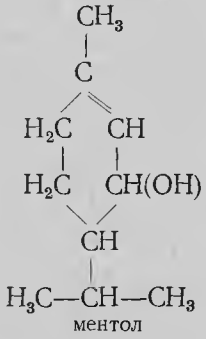


сильвестрен

Сильвестрен метацимолга айлана олади ва уни синтез қилиш ҳам мумкин.

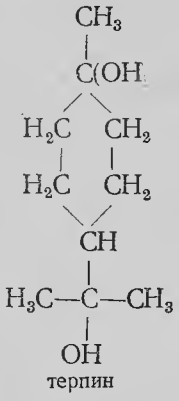
Энди ментаннинг кислородли ҳосилаларини кўриб чиқамиз.

Ментаннинг бир атомли ва кўп атомли спиртлари, кетонлари турли эфир мойларида учрайди. Масалан, ялпиз ҳидини берувчи ментол ялпиз мойида бўлади:



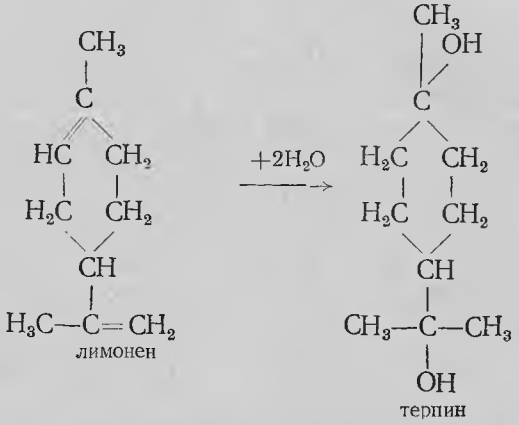
ментол

Ментол 42° да суюқланадиган, 213° да қайнайдиган ялпиз ҳидли кристалл модда. У медицинада анестетик ва антисептик модда сифатида ишлатилади. Ментол молекуласидаги 1,3 ва 4-углерод атомлари асимметрикдир ,шу сабабли унинг бир неча стереоизомерлари бор. Ялпиз мойида чапга бурувчи ментол бўлади. Ментаннинг икки атомли спиртлари ичида терпин анча диққатга савозор:



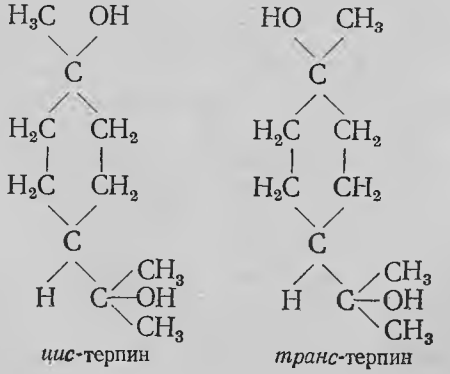
терпин

Терпин (*n*-ментадиол-1,8) лимоненга икки молекула сув бирикишидан ҳосил бўлади:



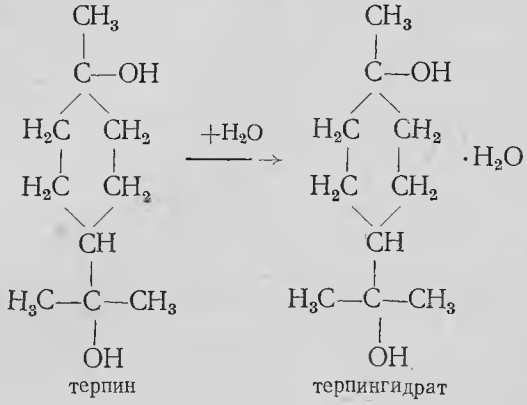
лимонен терпин

Терпинни циклогексаннинг ҳосиласи деб қараш мумкин, бинобарин циклогексаннинг 1-углерод атомида метил ва гидроксил группа, 4-углерод атомида эса водород ва $CH_3—COH—CH_3$ группа туради. Бу ўринбосарлар бир текисликда ётган бўлиб, улар олти аъзоли цикл текислигига перпендикуляр ҳолда бўлади. Шунинг учун терпиннинг *цис*-ва *транс*-стереоизомерлари бўлиб, уларни текисликда қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:



цис-терпин *транс*-терпин

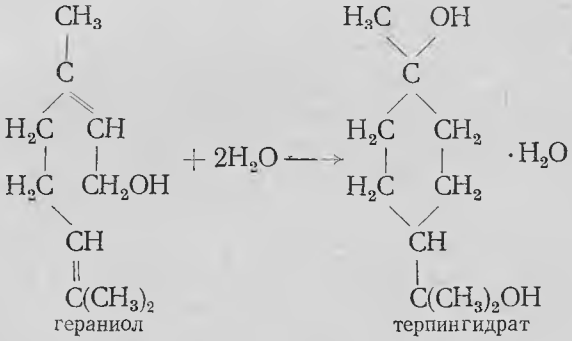
Цис-терпин 105° да суюқланади, 258° да қайнайди, *транс*-терпин эса 158° да суюқланиб, 265° да қайнайди. Оддий терпин—*цис*-изомердир. Оддий терпин сувни осонлик билан бириктириб олиб терпингидрат ҳосил қилади, *транс*-терпин эса терпингидрат ҳосил қилмайди:



терпин терпингидрат

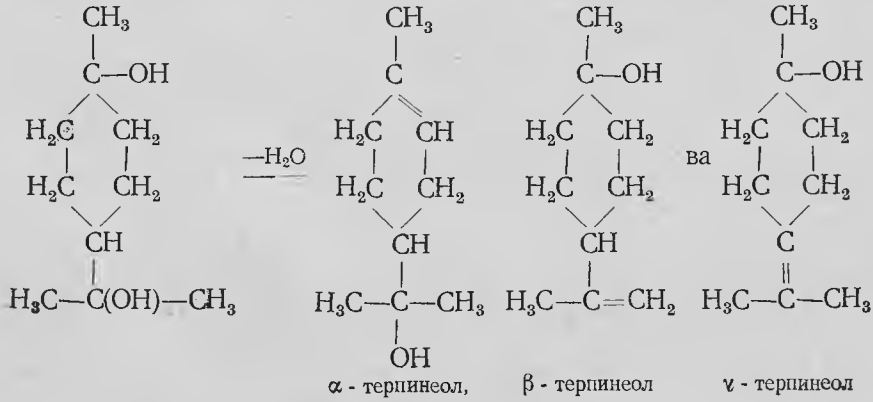
Терпингидрат 100° да қиздирилса ёки уй температурасида сульфат кислота устига қўйиб қўйилса сувини йўқотиб терпинга айланади. Терпингидрат ўпка касалликларини даволашда ишлатилади.

Терпингидратни гераниолга сув таъсир эттириб ҳам олиш мумкин:



гераниол терпингидрат

Терпингидрат ва терпин сульфат ёки фосфат кислота ёрдамида дегидратланса α, β, γ-терпинеоллар аралашмаси ҳосил бўлади:

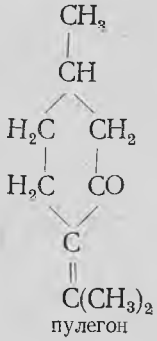


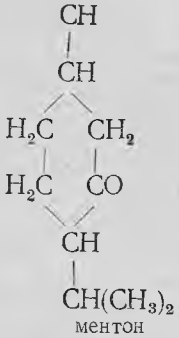
α - терпинеол, β - терпинеол γ - терпинеол

Терпинеоллар турли эфир мойлари таркибида бўлади, атир-упачиликда ишлатилади (улардан сирень ва марваридгул ҳиди келади.)·

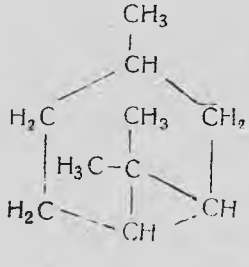
Ментол хромли аралашма иштирокида оксидланса, у иккиламчи спирт бўлганлигидан, ментонга (кетонга) айланади.

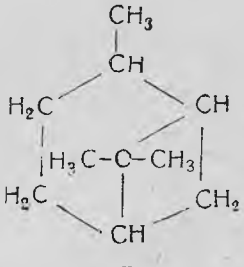
Пулегон қайтарилганда ҳам ментон ҳосил бўлади:

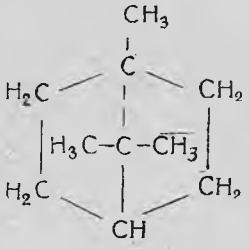

пулегон


ментон

3. Бициклик терпенлар. Бициклик терпенларни каран, пинан, камфан деб аталувчи бирикмаларнинг ҳосилалари дейиш мумкин:

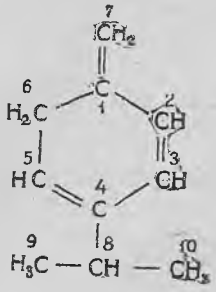

карон


пинан


камфан

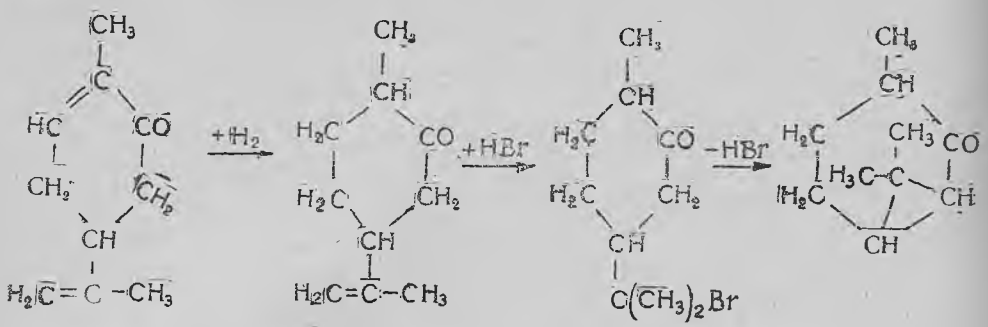
Умуман, бу хил моддалар *п*-ментаннинг ҳосилаларидир. Келтирилган формулалардан кўриниб турибдики, каран тузилиши жиҳатдан *м*-цимолга, пинан *о*-цимолга, камфан *п*-цимолга ўхшайди. Бициклик терпенларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, улар реакция вақтида изомерланиб, кўпинча, бошқа цикларни ҳосил қилади.

Каран группаси. Караннинг ўзи табиатда учрамайди, унинг гидрозони катализатор иштирокида ишқор таъсирида парчаланса каран ҳосил бўлади. Δ^3—карен* гидрогенланганда ҳам каран ҳосил бўлади. Бу группанинг асосий вакилларидан бири карондир. Карон 210° да қайнайдиган суюқлик, ундан камфора ва ялпиз ҳиди келади. Карон ҳам табиатда топилган эмас, у синтез йўли билан олинади.



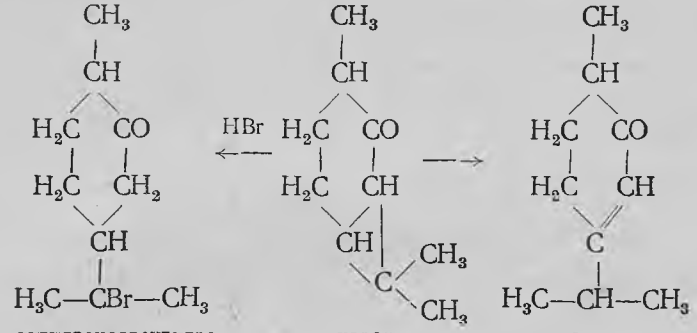
* Δ — белги ва унинг устидаги сон нечанчи углерод атоми қўшбоғ билан боғланганлигини кўрсатади. Бунда қўшбоғ ўша углерод атоми билан тартиб номери ортиқчароқ бўлган углерод атоми ўртасида деб тушунилади. Масалан, Δ^3 3 ва 4-углерод атомлари орасида қўшбоғ борлигини билдиради. Агар углерод атоми тартиб номери юқори бўлган бир неча углерод атомлари билан боғланган бўлса, у ҳолда қўшбоғнинг бир учидаги иккинчи углерод атоми қавс ичига ёзиб қўйилади масалан, $\Delta^{4(8)}$. Қуйидагича тузилган бирикманинг қўшбоғ турган жойи Δ 1 (7), 2,4 (5), (9) деб белгиланади:

Карон қуйидаги реакция бўйича олинади:



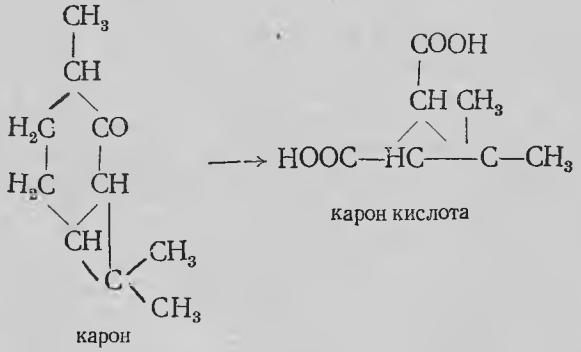
карон дигидракарон

Кароннинг триметилен ҳалқаси осон парчаланади. Масалан, карон узоқ вақт қиздирилса у қайта группаланиб карвенонни, водород бромид таъсиридан эса дигидрокарвонгидробромидни ҳосил қилади:



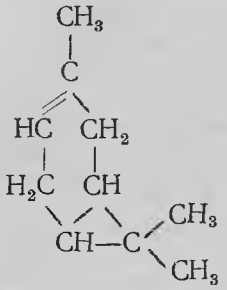
дигидрокарвонгидробромид карон карвенон

Бу реакцияларга қарама-қарши ўлароқ, карон оксидлаб парчалаганда циклопропан ҳалқаси бузилмасдан, катта ҳалқа бузилади ва натижада карон кислота ҳосил бўлади:

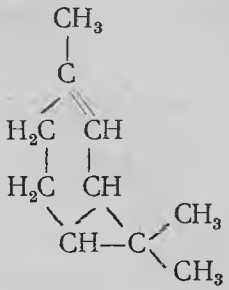


карон карон кислота

Δ^3—карен ва Δ^4—карен Rinus sylvestris ва P. Congifolia (Си монсен, 1925 йил) номли ўсимликлардан олинадиган эфир мойлардан ажратиб олинган. Каренларнинг рус скипидарида ҳам учрашини 1928 йилда Б. А. Арбузов аниқлаган эди:



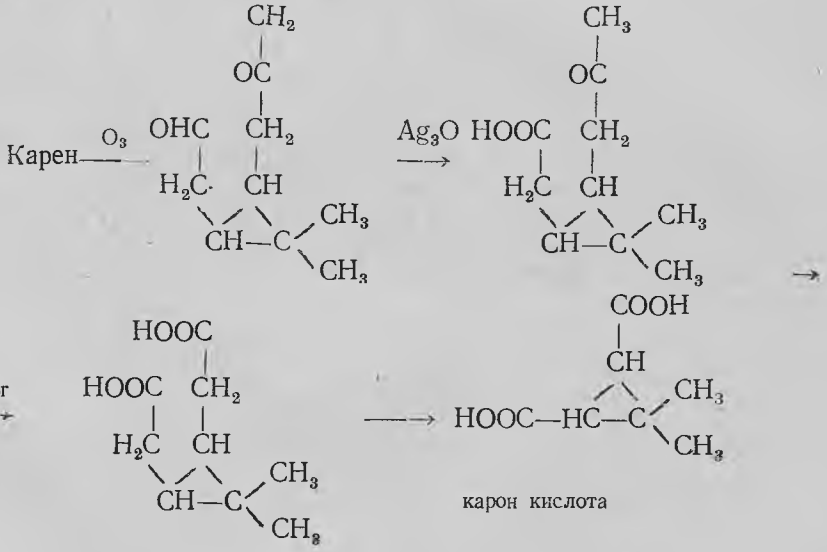
Δ^3-карен, ёки 4, 7, 7-триметилбицикло-(0, 1, 4)-гептен-3



Δ^4-карен, ёки 4, 7, 7-триметилбицикло-(0, 1, 4)-гептен-4

Бу терпенлар экзотик эфир мойларида ҳам баъзан кўп миқдорда бўлади.

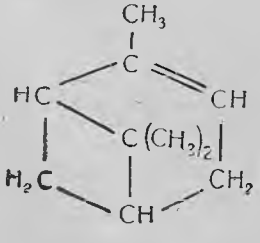
Δ^3 — Кареннинг тузилиши уни оксидлаш натижасида карон кислота ҳосил бўлиши билан исботланган.



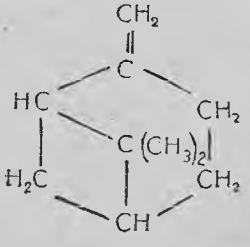
карон кислота

Пинан группаси. Пинан ҳам табиий маҳсулотларда учрамайди. У α-ва β-пиненларни гидрогенлаб олинади.

Пинан группасининг асосий вакили ва табиатда анча кўп тарқалгани α-пинендир. У β-пинен билан бирга кўпчилик эфир мойларида, асосан, терпентин мойи (скипидар)да 70—90 процентгача бўлади.



α- пинен

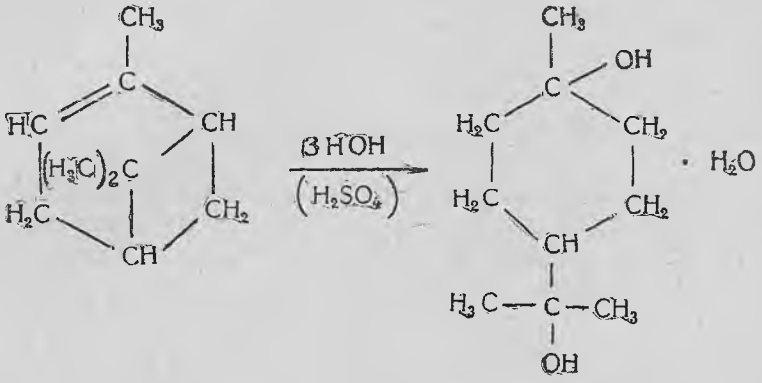


β- пинен

Скипидар игнабаргли дарахтлар смоласини сув буғи ёрда ҳайдаш орқали олинади. Ҳайдалгандан кейин қолган қолдиқ с конифол бўлади. Скипидар эритувчи сифатида ва терпингидрат, фора олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

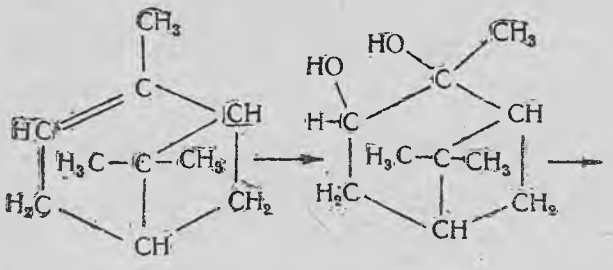
α- пинен 156° да, β- пинен 163° да қайнайдиган суюқлик.

Пинен кўпчилик реакциялар вақтида изомерланади ёки цикли зилади. Масалан, сульфат кислота эритмаси таъсирида пинен тер гидрат ҳосил қилади:

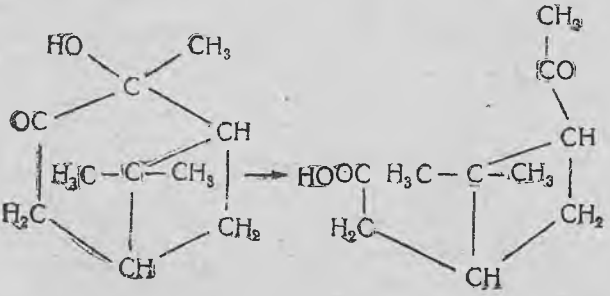


Демак, бу реакция вақтида сув пиненнинг қуш боғига бирика т риб, тўрт аъзоли циклни бузади ҳам.

Пиненнинг ҳақиқатан ҳам юқоридаги тузилишга эга эканлигин Е. Е. Вагнер 1894 йилда исботлаган. Бунинг учун у пиненни перманг нат таъсирида оксидлаб α-пинон кислота ҳосил қилган:

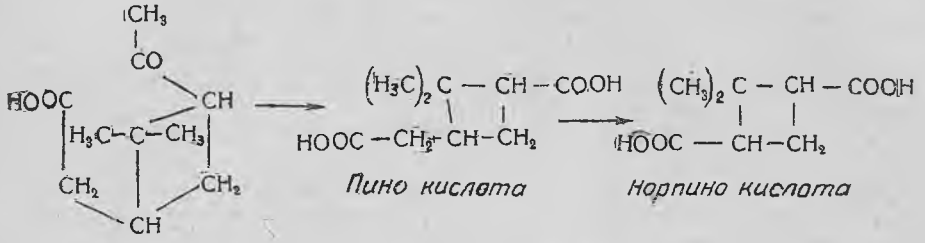


α = пинен α=пиненгликоль

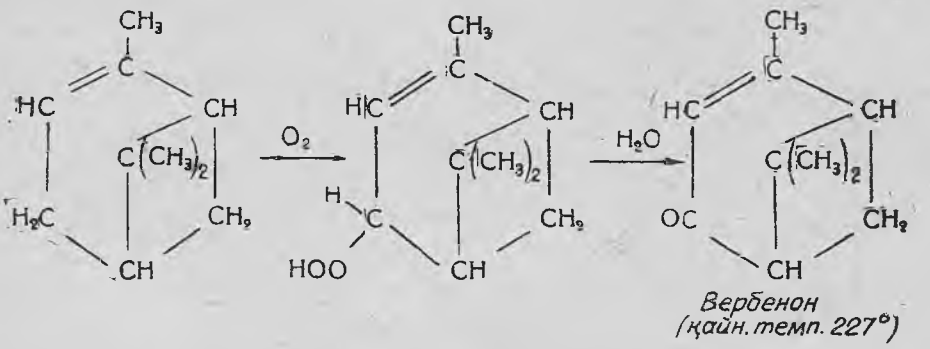


α = пинон кислота

Циклобутан ҳосиласи бўлган α-пинон кислотанинг тузилиши эса уни оксидлаганда пино ва норпино кислоталар ҳосил бўлиши билан исботланган.



α-пинен ҳаво кислороди иштирокида ўз-ўзидан оксидланиш хоссасига эга. Агар бунда пинен нам ҳавода оксидланса α-пинендан собрерол ҳосил бўлади, лекин бу модда минерал кислоталар таъсирида ўзидан сувни чиқариб юбориб осонгина пинолга айланади:



Агар α-пинен қуруқ кислород таъсирида оксидланса, қўшбоғ ёнидаги метилин группа оксидланади, бунда аввал пероксид бирикмалар ҳосил бўлади, бу бирикмалар кейин ўз навбатида кетонга—вербенонга ва спиртга—вербенолга айланади:



олти аъзоли циклга ва, аксинча, олти аъзоли циклнинг беш аъзоли циклга шу хилда айланиши Вагнер қайта группалаши дейилади.

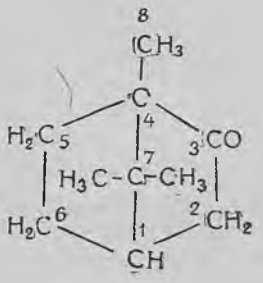
Камфан группаси. Камфора камфан группасининг энг асосий вакилидир. d-камфора (оддий камфора ҳам дейилади) Япония ва Хитойда ўсадиган Laurus camphara номли дарахтдан кўп миқдорда ажратиб олинади. Камфора дарахтининг қипиғи сув буғи ёрдамида ҳайдалганда камфоранинг ўзи ва камфора мойи сув буғи билан бирга ҳайдалади. Камфора мойидан камфора сиқиш йўли билан ажратиб олинади. Бунда камфора тиниқ, рангсиз, ўзига хос ҳиди бор қовушоқ кристалл масса ҳолида ҳосил бўлади.

d-камфора 175° да суюқланадиган, 209° да қайнайдиган, оддий температурада қисман учувчан модда.

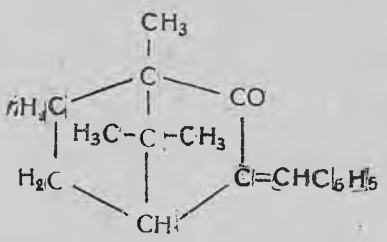
Оддий камфоранинг оптик антиподи бўлган *l*-камфора табиатда Matricaria parthenium номли мойда, Artemisia laucoides (Ўрта Осиёда ўсади), Artemisia leucoides (Астраханда ўсади) ўсимликларида учрайди. Оптик антиподлар аралашмаси — рацемик камфора 178,6° да суюқланади.

Камфора пластик массалар ишлаб чиқаришда кенг кўламда ишлатилади. Масалан, целлулоид олиш учун нитроцеллюлозага камфора қўшилади. Медицинада ҳам камфора кўп миқдорда ишлатилади. Шунинг учун камфора кўп миқдорда синтез йўли билан ҳам олинади.

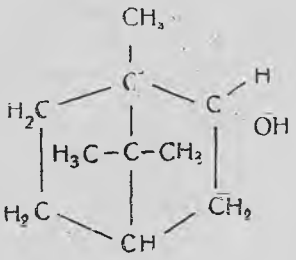
Камфора бициклик кетон, унинг молекуласи қуйидагича тузилган:



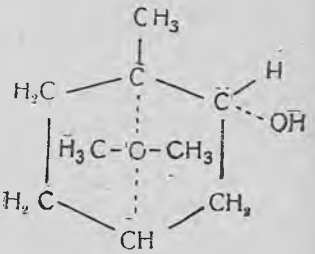
Камфора, бошқа кетонлар каби, гидроксиламин билан реакцияга киришиб оксим, фенилгидразин билан реакцияга киришганда фенилгидразон ҳосил қилади. Шуни ҳам айтиш керакки, камфора молекуласидаги CO группа ёнидаги CH_2 нинг водород атомлари, бошқа циклик кетонларда бўлгани каби, қўзғалувчандир. Шунинг учун ҳам камфора ароматик альдегидлар билан конденсатланиш реакциясига киришиб, қуйидаги тузилишга эга бўлган моддани ҳосил қилади:



Камфора қайтарилганда борнеол ва изоборнеол аралашмаси ҳосил бўлади:



Борнеол



Изоборнеол

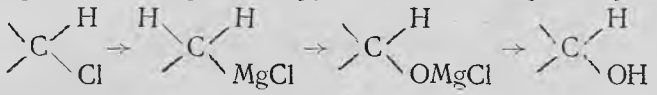
Бу формулалардан кўриниб турибдики, борнеол ва изоборнеолнинг 3-углерод атоми асимметрикдир,шунинг учун улардан ҳар бирининг 2 тадан оптик актив формаси бор.

d- Борнел (борней камфораси) Борнео ва Суматра оролларида ўсадиган Dryoba lanops camphora дарахти таркибида ҳамда розмарин мойи ва бошқа мойларда учрайди, кристалл модда.

l- Борнеол Сибирда ўсадиган Pinus sibirica номли дарахтда ацетат эфири ҳолида кўп миқдорда учрайди. Борнеолларга галогенид кислоталар таъсир эттирилганда борнилгалогенидлар, масалан борнилхлорид ҳосил бўлади. Бу ерда пиненга водород хлорид таъсиридан ҳам борнилхлорид ҳосил бўлишини эсга олинг.

Камфенга водород хлорид таъсир эттирилганда изоборнилхлорид ҳосил бўлади.

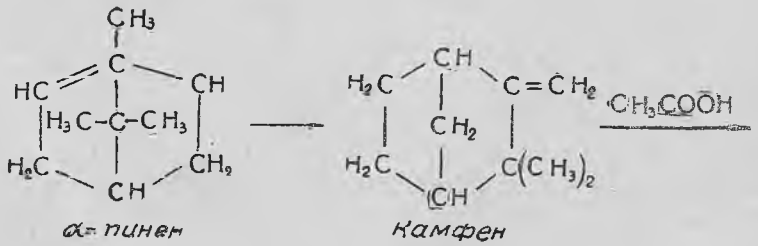
Борнилхлорид ва изоборнилхлориддаги хлорни Зайцев-Гриньяр реакцияси ёрдамида гидроксил группага алмаштириш мумкин, натижада борнеол ва изоборнеол ҳосил бўлади.



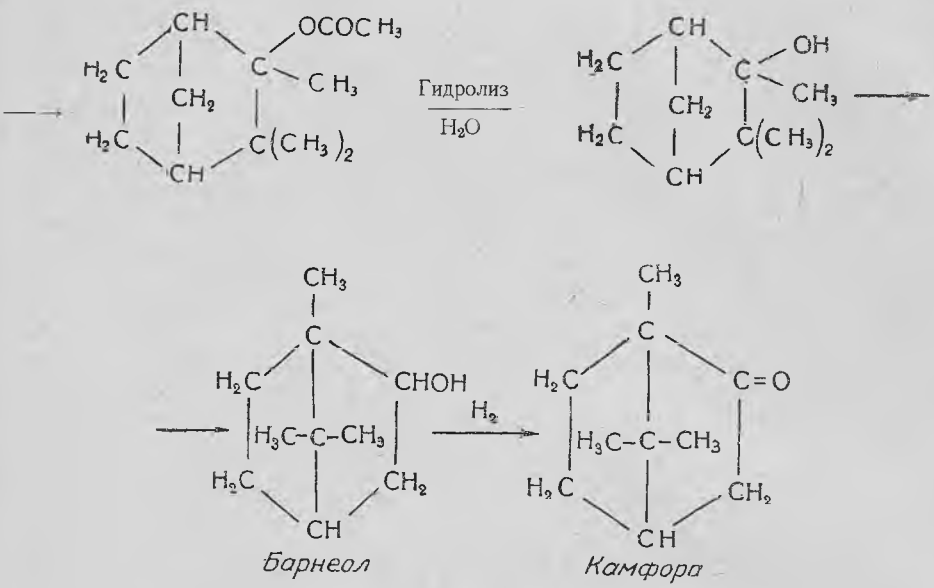
Изоборнеол натрий ва ксилол иштирокида қайнатилса изомерланиб борнеолга айланади.

Борнеол ва изоборнеол нитрат кислота, хлор ва бошқа оксидловчилар таъсирида оксидланганда ёки улар катализаторлар иштирокида дегидрогенланганда камфора ҳосил бўлади. Чет давлатларда камфора олиш шу принципга асосланган, яъни скипидардан пинен, пинендан борнил хлорид, борнилхлориддан борнеол, борнеолдан камфора олинади.

СССРда синтетик камфора В. Е. Тишченко таклиф этган усул бўйича олинади: скипидардан олинган пинен буғ ҳолига келтирилиб, катализатор иштирокида камфенга айлантирилади. Камфенга сирка кислота таъсир эттириб борнил ацетат ҳосил қилинади, уни гидролизлаб борнеол олинади, сўнгра борнеолни қайтариб камфора ҳосил қилинади. Бу реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин;



α-пинен *Камфен*

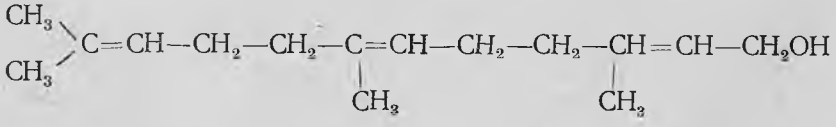


Сесквитерпенлар тўғрисида қисқача маълумот

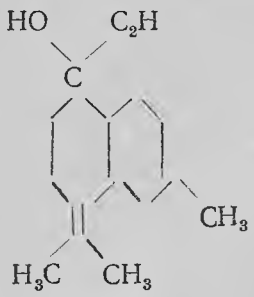
Таркиби $C_{15}H_{24}$ (камдан-кам ҳолларда $C_{15}H_{26}$ ёки $C_{15}H_{22}$) га тўғри келувчи кўпчилик углеводородлар ва уларнинг кислородли бирикмалари сесквитерпенлар дейилади. Сесквитерпенлар ҳам ҳақиқий терпенлар каби очиқ занжирли ва молекуласида бир, икки ёки учта ҳалқа бўлиши мумкин. Сесквитерпенлар эфир мойларда ва ўсимликлар ширасида кўп миқдорда бўладиган моддалардир.

Ружичка гипотезасига биноан, кўпчилик сесквитерпенлар, политерпенлар ҳамда каучук изопрен $CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$ нинг полимерланишидан ҳосил бўлган моддалардир. Бу моддаларнинг молекуласи бир неча изопрен молекуласининг ўзаро ҳар хил тарзда бирикишидан ташкил топган бўлади. Бу гипотеза тажрибада анча яхши тасдиқланган, аммо унга тўғри келмайдиган ҳоллар ҳам учраб туради.

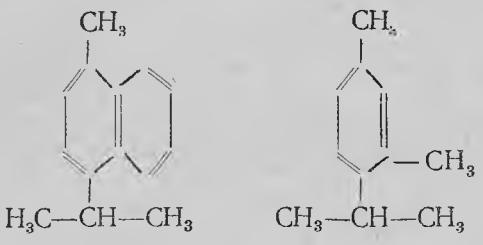
Алифатик сесквитерпенлар ичида ф а р н е з о л алоҳида аҳамиятга эга. Бу модда ландиш, липа гули, мусак ва бошқа гулларнинг эфир мойларида учрайди. Фарнезол молекуласининг тузилишини Кершбаум аниқлаган:



Моноциклик сесквитерпенларнинг асосий вакили б а с а б о л е н д и р. Бу модда қарағай дарахти ширасида, лимон мойларида бўлади. У синтез йўли билан ҳам олинади. Тузилиши қуйидагича:



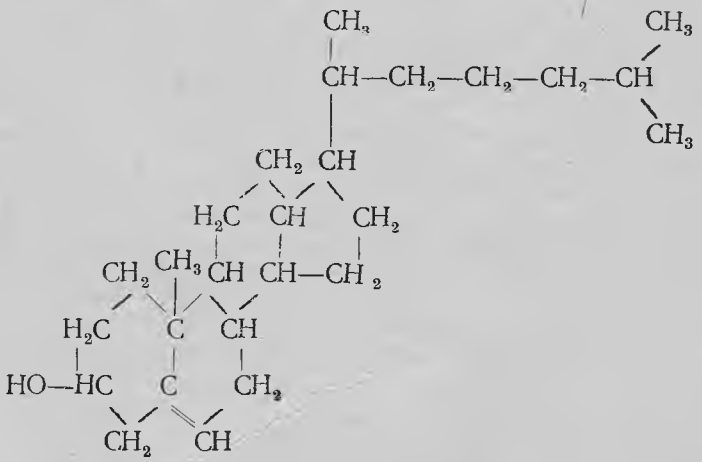
Бициклик сесквитерпенлардан β-кадиненни кўрсатиш мумкин. β-кадинен дегидрогенланганда нафталин бирикмаларининг ҳосиласи — кадалин олинади.



Стеринлар ва гармонлар тўғрисида қисқача маълумот.

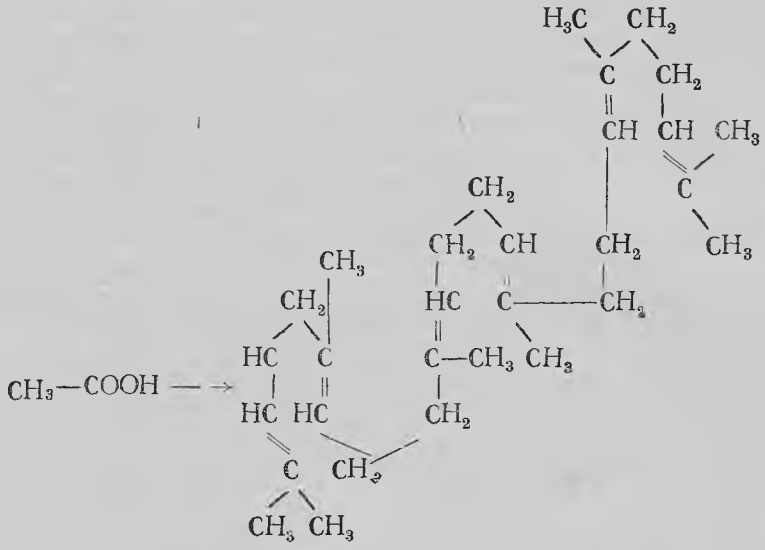
Стеринлар табиатда жуда кўп тарқалган гидроароматик бирикмалар бўлиб, уларнинг молекуласида фенантрен склети билан бирга беш аъзоли ҳалқа ҳам бўлади. Стеринлар молекуласидаги олти аъзоли ҳалқа бутунлай ёки қисман гидрогенланган бўлади. Стеринлар ўсимлик ва ҳайвон организмида учрайди: ҳайвонлар организмидаги стеринлар — зоостеринлар, ўсимликлар организмидаги стеринлар эса фитостеринлар дейилади.

Зоостеринларга холестерин мисол бўла олади. Холестерин жигарда, мия қатиғида, буйрак усти безларда ва бошқаларда бўлади. умумий формуласи $C_{27}H_{26}O$. Холестериннинг тузилиши қуйидагича:



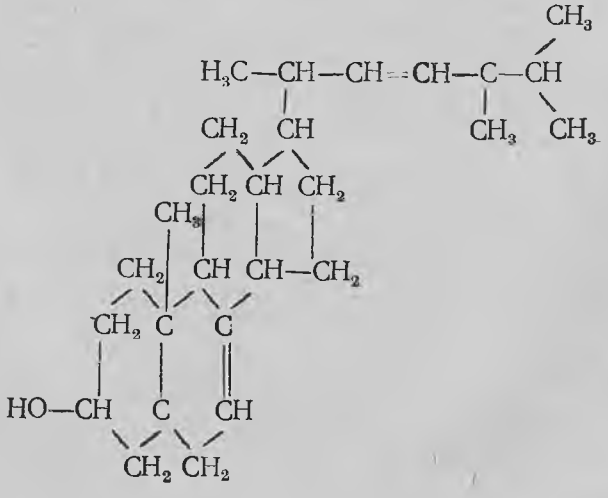
Холестерин молекуласида битта иккиламчи спирт группа ва битта қўшбоғ бор, у бир молекула галоидни бириктира олади. Холестерин кўпчилик озиқ-овқат маҳсулотларида, хусусан тухумда, ёғда ва сутда

бўлади. Инсон ва ҳайвонлар организми холестеринни фақат озиқ моддалар билан бирга қабул қилмасдан, балки организмнинг ўзи ҳам синтез қилади. Бу каламуш жигарига нишонланган углерод атоми бор сирка кислота киритиб исботланган. Бунда оралиқ модда сифатида с к в а л е н ҳосил бўлади, деб тахмин қилинган. Биосинтез маҳсулотларини оксидлаш йўли билан парчалаш холестериннинг организмда қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлишини кўрсатади (қора С ҳарфи билан сирка кислотанинг метил группасидаги углерод, оддий С билан сирка кислотанинг карбоксил группасидаги углерод белгиланган);



Холестерин саноатда суяк илигидан ёки жун мойидан (ланолиндан) органик эритувчилар ёрдамида ажратиб олинади.

Фитостеринларга *эргостерин* мисол бўла олади. Эргостерин қуйи ўсимликларда, масалан, турушлар таркибида учрайди. Унинг молекуласида ҳам битта иккиламчи спирт группа бор, аммо тўйинмаган боғлари холестериндагига қараганда кўпроқ, яъни учта қўшбоғи бор:

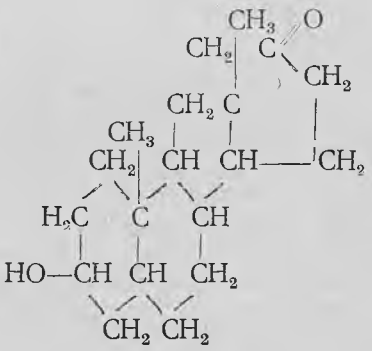


Эргостериннинг аҳамияти шундаки, у ультрагунафша нурлар таъсирида изомерланиб кальциферолга, яъни витамин D_2 га айланади, бу витамин рахит касаллигининг олдини олишга ёрдам беради. Агар ёш болалар организмида витамин D етишмаса суякда кальций фосфат кам тўпланади ва бола яхши ўсмайди. Витамин D_2 га ўхшаш модда балиқ мойи ва чўчқа терисидан ажратиб олинган. Бу модданинг тузилиши ҳам холестериннинг тузилишига ўхшайди. Ички секреция безлари гормонлар деб аталувчи ўзига хос органик моддалар ишлаб чиқаради («гормон» грекча сўз бўлиб, қўзғатмоқ, ҳаракатга келтирмоқ деган маънони билдиради). Гормонлар асосий ҳаётий процессларни тартибга солиб турувчи ва организмнинг нормал ривожланиши учун зарур бўлган моддалардир.

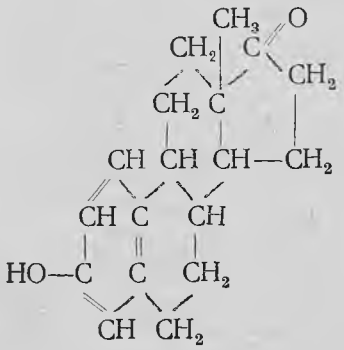
Гормонлар химиявий табиати жиҳатидан икки группага бўлинади. Биринчи группага аминокислоталар ва уларга яқин бирикмалар (адреналин, триоксин), полипептидлар ва оқсиллар (инсулин) киради. Иккинчи группага жинсий безлар ишлаб чиқарадиган стероид гормонлар киради.

Стероид гармонлар модда алмашиниш, ўсиш, етилиш, қариш, кўпайиш процессларини тартибга солиб туради, организмнинг иш қобилиятига, таъсирчанлигига таъсир этади.

Стероид гормонлар стеринлар углероди склетининг ҳосилаларидир. Масалан, жинсий безлар ишлаб чиқарадиган жинсий гормонлардан эркаклар гормони — а н д р о с т е р о н қуйидагича тузилган:



Аёллар жинсий гормони — э с т р о н эса андростерон молекуласига қараганда кам гидрогенланган ва молекуласида битта бензол ҳалқаси бор:



Стероид гормонлар ажратиб олиниб, кейин тузилиши аниқлангач, кўпчилик химик-органиклар шу хил моддаларни синтез қилиш устида 1940—1955 йиллар давомида иш олиб бордилар. Ниҳоят эстрон синтез йўли билан ҳосил қилинди (Бу ҳақда батафсилроқ маълумот олиш учун Д. Крам ва Дж. Хэммонднинг «Органическая химия» китобининг 572—573- бетларига қаранг).

22- БОБ

АРОМАТИК ҚАТОР

Молекуласида бензол ҳалқаси бор барча карбоциклик бирикмалар ароматик бирикмалардир, шунинг учун ҳам ароматик қаторни бензол ҳосилалари қатори деб қараш мумкин.

Ароматик бирикмалар деб аташга сабаб шуки, бу қаторнинг дастлабки маълум бўлган вакиллари ёқимли ҳидга эга бўлган, шундан бери ароматик углеводородларнинг кейинги топилган кўпдан-кўп вакиллари ҳам шу ном билан аталиб келинмоқда. Аслида уларни бундай ном билан аташ нотўғри, чунки баъзи ароматик бирикмалар қўланса ҳидли, баъзилари эса мутлақо хидсиз моддалардир.

Ароматик углеводородларнинг дастлабки вакилларидан ўтган асрнинг бошларида бензой кислота, фенол, анилин, бензол, салицил кислота ва антранил кислоталар маълум бўлиб, бу моддаларнинг таркибида бир хил радикал C_6H_5— фенил радикал бор деб тахмин қилинган эди. Ҳақиқатан ҳам бу тахмин кейинчалик тўғри бўлиб чиқди.

Бензолни биринчи марта 1825 йилда Фарадей шам газидан ажратиб олди. 1834 йилда бензолни Митчерлих ўша пайтгача маълум бўлган бензой кислотадан олиб унинг таркибини ва бензолга сульфат ҳамда нитрат кислоталарнинг таъсирини ўрганди. Шундан кейин бу моддага «бензин» деб ном берди. Либих эса уни «бензол» деб аташни таклиф қилди. Ниҳоят Гофман 1845 йилда тошкўмир смоласида бензол борлигини аниқлади. Ҳозирги вақтда бензол, асосан, тошкўмир смоласидан олинади.

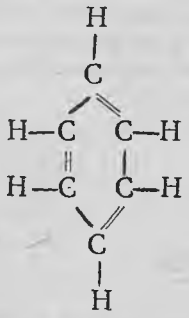
XIX асрнинг иккинчи ярмида органик бирикмалар химияси кенг тараққий этиб кетди. Бу даврда ароматик бирикмаларнинг янги синфлари топила борди, тошкўмир смоласида фақат бензолнинг ўзи эмас, унинг кўпдан-кўп ҳосилалари ҳам борлиги аниқланди. Айниқса, 1842 йилда Н. Н. Зининнинг нитробензолни қайтариб анилин ҳосил қилиши, яъни анилин-бўёқ саноатига асос солиши органик химия тараққиётида катта аҳамиятга эга бўлди.

Ароматик қатор бирикмалари химияси айниқса А. М. Бутлеровнинг химиявий тузилиш назарияси яратилгач ва Кекуле, Лошмидт, Бейльштейн ҳамда бошқаларнинг бензол ядроси назариясига оид қилган ишларидан кейин тез ривожлана бошлади. А. М. Бутлеровнинг назарияси фан ва саноат учун аҳамиятли янги ароматик бирикмалар синтез қилиш йўлларини олдиндан кўрсатиб берди.

XIX асрнинг охирида тошкўмир смоласидан ажратиб олинадиган ароматик бирикмаларни қайта ишлаб синтетик бўёқлар, дори-дармон ва портловчи моддалар ишлаб чиқариш ривожлана бошлади.

Кўпчилик топилган бирикмаларда бензол ҳалқаси борлиги аниқлангач, бензолнинг ўзи қандай тузилганлигини аниқлаш лозим бўлиб

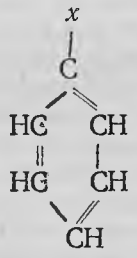
қолди. 1865 йилда Кекуле биринчи бўлиб бензол қуйидагича тузилган деган фикрни айтди:



Бензол ҳосилаларининг изомерияси

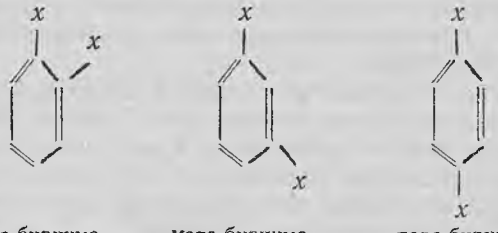
Кекуле бензол формуласини тавсия этмасидан олдин ҳам битта водороди алмашинган бензол ҳосилаларининг изомери бўлмаслиги, иккита водороди алмашинган бензол ҳосилаларининг эса учта изомери бўлиши маълум эди.

Дарҳақиқат, бензол молекуласидаги ҳамма водородлар бир хил, шунинг учун улардан қайси бири бирор группага алмаштирилишидан қатъи назар барибир бир хил модда ҳосил бўлаверади.



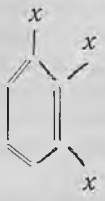
Умуман бензол ҳосилаларининг қуйидаги изомерлари бўлиши мумкин.

1. Бензолнинг иккита водороди ўринбосарларга алмаштирилса олинган ҳосиланинг уч хил — *орто, мета-* ва *пара*-изомерлари бўлади (улар қисқартирилган ҳолда *о, м-* ва *п* лар билан белгиланади).

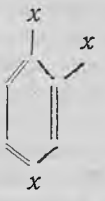


орто-бирикма (1,2) мета-бирикма (1,3) пара-бирикма (1,4)

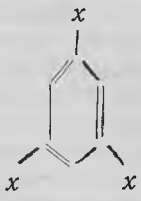
2. Учта бир хил ўринбосар водородга алмаштирилса, бундай ҳосиланинг уч хил: виниципиал (*V*), асимметрик (*а*) ва симметрик (*s*) изомерлари бўлади:



виниципал шакл
(1, 2, 3-алмашинган)

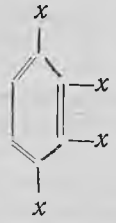


асимметрик шакл
(1, 2, 4-алмашинган)

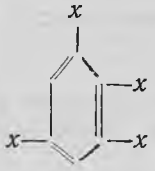


симметрик шакл
(1, 3, 5-алмашинган)

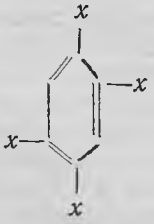
3. Тўртта бир хил ўринбосар водородларга алмаштирилган бўлса бундай ҳосиланинг ҳам учта изомери бўлади:



1, 2, 3, 4-алмашинган

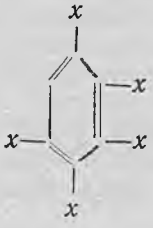


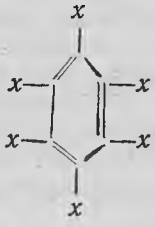
1, 2, 3, 5-алмашинган



1, 2, 4, 5-алмашинган

4. Бензолнинг бешта ва олтита водороди бир хил ўринбосарларга алмаштирилса, бундай ҳосилаларнинг изомери бўлмайди:





Ароматик бирикмаларнинг манбалари

Ароматик бирикмалар асосан тўртта манбаъдан: 1) тошкўмир смоласидан, 2) нефтдан, 3) ацетилендан, 4) баъзи эфир мойларидан олинади.

Тошкўмир смоласи саноатда кўмирни кокслаш жараёнида ажралиб чиқади. Тошкўмир 1100—1200° да қуруқ ҳайдалганда, одатда, кокс гази, тошкўмир смоласи ва кокс ҳосил бўлади. Кокс гази таркибида аммиак, водород, карбонат ангидрид, ис гази, цианид кислота, тўйинган углеводородлардан асосан метан, бундан ташқари этилен, ацетилен, бензол, нафталин, водород сульфид ва бошқалар бўлади. Бу газ, асосан, водород ва метандан иборатдир. Кокс гази сув билан ювиб аммиакдан тозаланади. Ҳосил бўлган аммиакли сувдан аммиак олинади. Тозаланган газ эса реакторни юқори температура билан таъминлаб туришга сарф бўлади.

Тошкўмир қуруқ ҳайдалганда 3 процент чамаси тошкўмир смоласи ҳосил бўлади, бу бутун кокслаш саноатини ҳисобга олганда анча катта миқдорни ташкил этади.

Тошкўмир смоласи таркибида юз хилдан ортиқ бирикмалар бўлиб, уларнинг асосий қисми ароматик характерга эга бўлган моддалардир. Бу смола ароматик бирикмаларнинг асосий манбаидир. У анилин-бўёқ саноатида ва бошқа химия саноатларида хом ашё сифатида ишлатилади. Тошкўмир смоласининг таркиби тўла-тўкис ўрганиб бўлинган эмас. Бу смолани қайта ишлаш уни фракциялаб ҳайдашдан бошланади. У ҳайдалганда 5 та фракцияга ажралади:

1. 170° гача — енгил мой; бу фракция деярли фақат углеводородлардан иборат.

2. 170—230° гача — ўртача мой; бу фракцияда феноллар кўп бўлади.

3. 230—280° гача — оғир мой; бу фракциядан нафталин ажратиб олинади.

4. 270—340° гача — антрацен мойи; бу фракция, кўпинча, вакуумда ҳайдалади.

5. Қолдиқ — чирк.

Ретортада қолган бешинчи фракция қовушоқ массадан иборат бўлиб, у йўлларни асфальтлашда, брикетлар тайёрлашда ва лок ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Енгил мой, асосан, бензол ва унинг ҳосилаларидан иборат (60—65 процент). Биринчи марта ҳосил бўлган бу фракция аввал концентрланган сульфат кислота билан ювилади, бунда осон смола ҳосил қилувчи тўйинмаган бирикмалар (гексен, циклопентадиен ва бошқалар) йўқотилади, кейин кислота характерга эга бўлган бирикмалардан, айтайлик феноллардан тозалаш учун дистиллат ишқорлар билан ювилади. Ана шу икки операция бажарилгандан кейин бу фракция яна ҳайдалади. Бунда тоза бензол ҳамда толуол ажралиб чиқади.

Ўрта мойда асосан нафталин ва феноллар, ундан ташқари оз миқдорда енгил мой ва оғир мой компонентларидан ҳам бўлади. Ўрта мой бошқа мойлар компонентларидан тозалангач, яна ҳайдалади ва дистиллатни совутиб нафталин чўктирилади; бунда у кристалл ҳолида ажралиб чиқади. Фильтратга ишқор таъсир эттириб, кейин кислота қўшиш йўли билан феноллар чўктирилади. Ўрта мойда пиридин ҳам бўлади.

Оғир мойда ўрта мой маҳсулотларидан асосан нафталин ва фенил ҳамда антрацен мойи моддалари бўлади. Оғир мой совитилгач, нафталин чўкмага тушади. Феноллар билан бирга уларнинг гомологлари — крезоллар, ксиленоллар ва бошқалар ҳам бўлади. Булардан ташқари оғир мойда аценафтен, дифенил, хинолин, изохинолин ҳам бўлади. Оғир мойдан керакли моддалар ажратиб олингач, қолган қолдиқ ёғочларни чиришдан сақлаш мақсадида уларга шимдирилади.

Антрацен мойи фракцияси совитилганда юмшоқ кристал масса ҳосил бўлади. Бу массанинг 20—30 процентини антрацен ташкил қилади, қолган қисми фенантрен, аценафтен: флуорен, карбазол, акридин ва бошқаларга тўғри келади. Кристалланувчи қисм ажратиб олингач, қолган мойсимон модда карболинеум деб аталиб, у ёғочга шимдирилади ва ёқилғи сифатида ишлатилади.

Тошкўмир анча паст температурада ҳайдалганда ҳам смола ҳосил бўлади. Бу смоланинг таркибида, биринчи фракция (170° гача) нинг таркибидан фарқли ўлароқ, асосан, ҳар хил гидроароматик ва алифатик углеводородлар бўлади. Бундан, тошкўмир смоласидан олинадиган кўпчилик ароматик бирикмалар тошкўмирда бўлмасдан, балки улар тошкўмирни ҳайдаш жараёнида пиролиз натижасида ҳосил бўлади, деган

хулосага келиш мумкин. Дарҳақиқат, тошкўмирни ҳайдаш шароитига ўхшаш шароитда найдан меган ўтказилганда бензол ва нафталин, ацетилен ўтказилганда бензол, нафталин, стирол, бензол билан этилен аралашмаси ўтказилганда эса антрацен, нафталин, стирол ва бошқалар ҳосил бўлиши бир неча бор кузатилган.

Умуман, тошкўмир смоласи саноатда ишлатиладиган кўпгина ароматик углеводородларнинг, оксибирикмаларнинг (фенолларнинг), азотли гетероциклик органик асосларнинг (пиридин, хинолин ва бошқаларнинг) асосий манбаи ҳисобланади.

Нефть ҳам ароматик бирикмаларнинг манбаидир. Урал ва Ўрта Осиёдаги нефтлар таркибида кўп миқдорда ароматик углеводородлар бўлади. Нефтдан ароматик углеводородлар олиш учун нефть термик қайта ишланади. Термик қайта ишлашга крекинг, пиролиз, нафтен углеводородларни катализатор иштирокида дегидрогенлаш ва парафин углеводородларни цикллаш киради. Нефтни крекинг қилиш, одатда, 450—650° да олиб борилади. Шуни ҳам айтиш керакки, нефть суюқ фазада крекинг қилинганда пастроқ температура, буғ фазада крекинг қилинганда эса анча юқори температура талаб қилинади. Пиролиз бундан ҳам юқори температурада — 650—800° да олиб борилиб, бунда ароматик углеводородлар жуда кўп миқдорда ҳосил бўлади. Масалан, Кавказ нефтлари бу усулда пиролиз қилинганда уларда учрайдиган олти аъзоли циклик бирикмалар осонгина ароматик углеводородларга айланади. Юқорида Н. Д. Зелинскийнинг циклопарафин ва циклоолефинларни дегидрогенлаш йўли билан ароматик углеводородларга айлантиргани ҳақида ёзилган эди. Бу кашфиёт ва кейинги йилларда эришилган ютуқлар нефть таркибини ўрганишда ва ундан амалий мақсадларда фойдаланишда катта ёрдам берди. Ароматлаш реакцияси механизмини умумий ҳолда қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



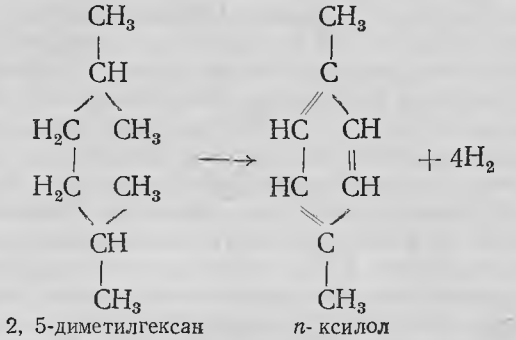
Ацетилендан бензол ҳосил бўлиши кўп вақтдан бери маълум. Ҳозирги вақтда ацетилен ишлаб чиқариш жуда тараққий этиб кетди, шунинг учун ацетилендан саноат миқёсида ароматик углеводородлар олиш органик химиянинг энг муҳим вазифаларидан бирига айланди.

Ўсимликларнинг эфир мойлари таркибида, асосан, ароматик бирикмаларнинг альдегидлари, кетонлари, кислота ва эфирлари бўлади. Баъзи ароматик бирикмалар эфир мойларидан соф ҳолда ажратиб олинади, баъзилари эса табиий аралашма ҳолида атир-упачилик саноатида ишлатилади.

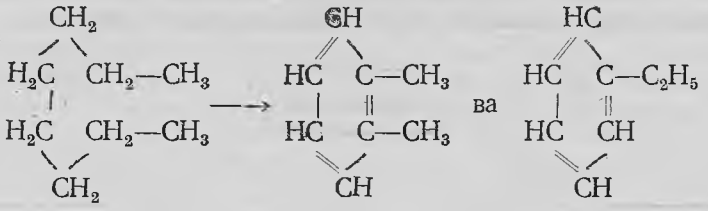
Алифатик (ёғ қатори) бирикмаларидан ароматик бирикмалар олиш

Ҳозирги замон органик химия фанининг ривожланиши шу даражага етдики, унинг ютуқларига асосланиб ароматик бирикмаларни алифатик моддалардан ва, аксинча, алифатик моддаларни ароматик ва алициклик бирикмалардан синтез қилиш имконияти туғилди. Қуйида бундай фундаментал усуллардан баъзилари устида тўхтаб ўтамиз.

1. Совет олимлари Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер ва бошқалар парафинларни турли хил катализаторлар иштирокида ароматик углеводородларга айлантиришни кашф этдилар. Масалан, хром оксиди катализаторлигида қуйидаги реакциялар содир бўлади:



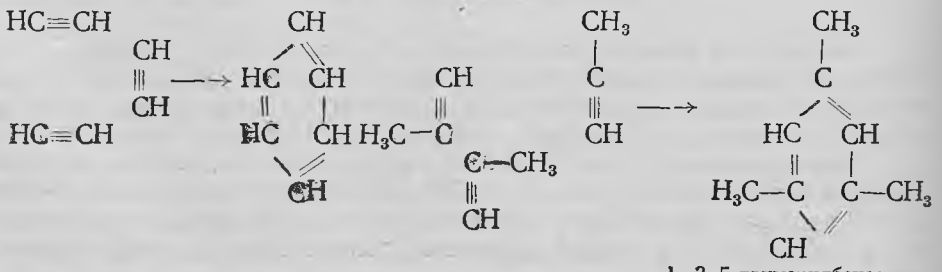
2, 5-диметилгексан *n*-ксилол



o-ксилол этилбензол

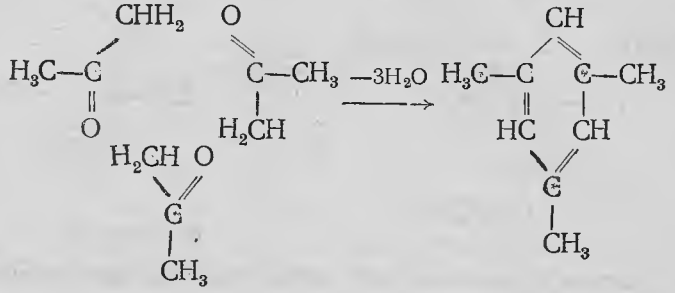
2. Ацетилен 650° да активланган кўмир устидан ўтказилса бензол ҳосил бўлади (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский), бу реакция катализатор ишлатилмаганда юқорироқ температурада содир бўлади (Бертело).

Ацетиленнинг ўзига қараганда унинг гомологлари, жумладан метилацетилен осон конденсатланади, бунда бензол ҳосилалари олинади:

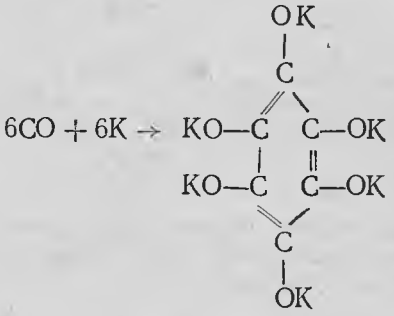


1, 3, 5-триметилбензол

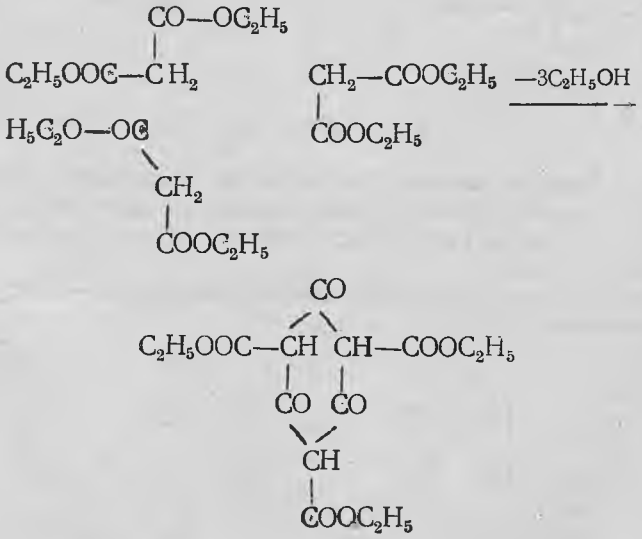
3. Ёғ қатори кетонлари сульфат кислота иштирокида қиздирилса, ароматик углеводород ҳосил бўлади. Бунга мисол қилиб, ацетондан 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) ҳосил бўлишини кўрсатиш мумкин:

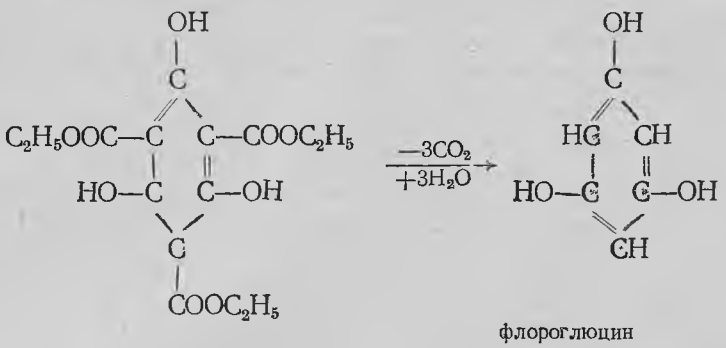


4. Углерод (II)-оксидга ишқорий металлар таъсир эттирилганда гексаоксибензол феноляти ҳосил бўлади:



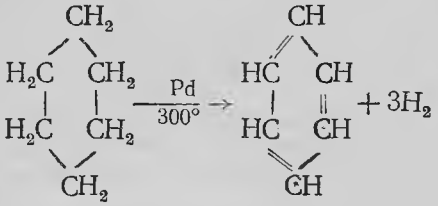
5. Малон эфири конденсатланганда флороглюцинтрикарбон кислота эфири ҳосил бўлади, бу модданинг иккинчи таутомер шакли ҳам мавжуд. Шунинг учун у гидролизланганда уч молекула карбонат ангидрид ажралиб чиқиб, флороглюцин ҳосил бўлади:



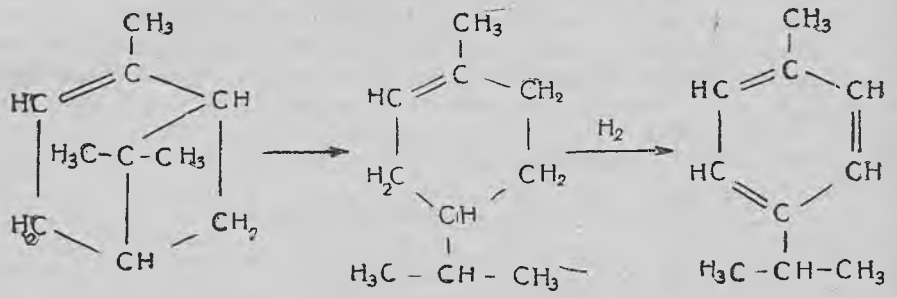


флороглюцин

Гидроароматик бирикмалардан ароматик бирикмалар олиш. Н. Д. Зелинскийнинг кўрсатишича, гидроароматик бирикмалар палладий ёки платина иштирокида 300° атрофида қиздирилганда ароматик бирикмаларга айланади:

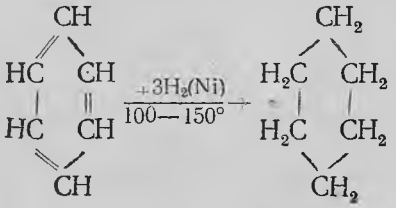


Бициклик гидроароматик бирикмалар ҳамда баъзи кўп циклли бирикмалар дегидрогенланаётганда бир ҳалқаси бузилиб ароматик бирикмаларга айланади. Масалан:

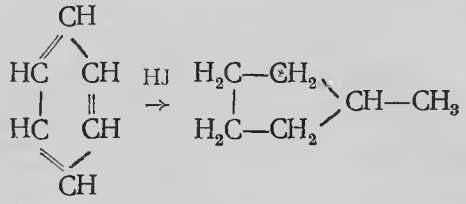


Ароматик бирикмаларнинг алифатик ва алициклик бирикмаларга айланиши. Ароматик бирикмалар алициклик ва алифатик бирикмаларга айланиши ва шунинг натижасида ундаги углеродлар сони кўпайиши ёки камайиши мумкин:

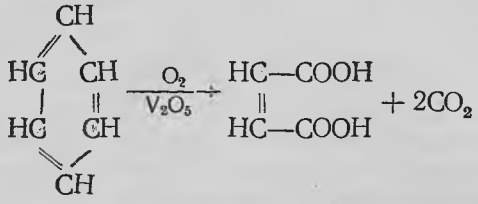
Ароматик углеводородлар никель иштирокида 100—150° да водородга осон тўйинади:



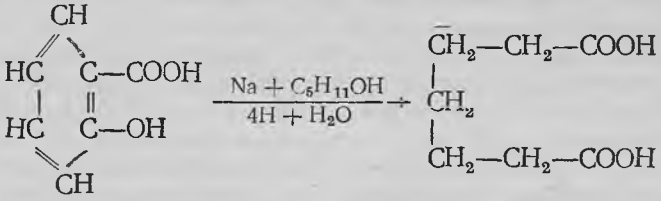
Ароматик бирикмалар иодид кислота таъсирида қайтарилганда алициклик бирикмага айланади. Ҳосил бўлган алициклик бирикма эса дарҳол изомерланади (Кижнер, Зелинский):



Бензол ванадий (V)- оксид иштирокида ҳаво кислороди билан юқори температурада оксидланганда малеин кислота ҳосил бўлади:



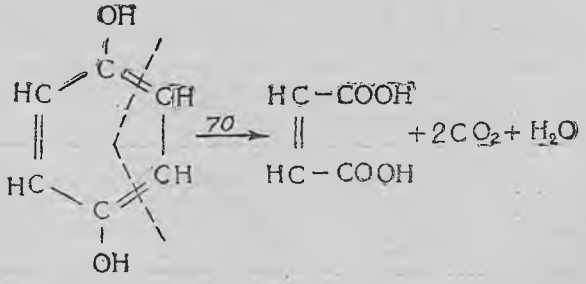
Салицил кислота натрий солинган амил спирт ёрдамида қайтарилса пимелин кислотага айланади:



Юқорида келтирилган мисоллар ароматик, алициклик ва алифатик бирикмаларнинг химиявий усуллар воситасида бир-бирига айланиши мумкинлигини исботлайди.

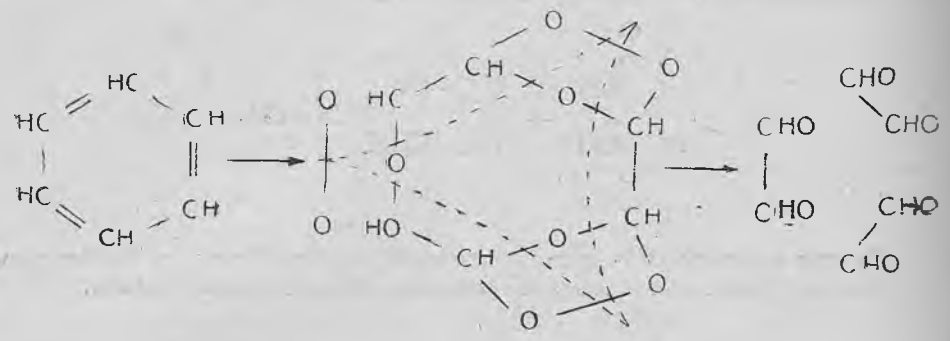
Ароматик бирикмаларнинг парчаланиш реакциялари

1. Гидрохинон кумуш оксид таъсирида оксидланиб, малеин кислота ва карбонат ангидридга ажралади:



2. Юқорида кўрганимиздек, бензол буғ ҳолида ванадий оксид иштирокида юқори температурада ҳаво кислороди билан оксидланиб малеин кислота ҳосил қилади.

3. Бензол озонланганда дастлаб триозонид ҳосил бўлади ва у тезда парчаланиб глиоксалга айланади:



Нефть химияси

Нефтнинг энг асосий табиий запаслари Америка Қўшма Штатларида, Жанубий Африканинг шимолий районларида, Ўрта Шарқда, айниқса, Ироқ, Саудия Арабистонида ва СССРнинг бир қатор районларида топилган. СССР территориясида Озарбайжон, Шимолий Кавказ, Каспий бўйи, Татаристон АССР, Сибирь ва Ўрта Осиё республикаларида жуда катта нефть конлари жойлашган бўлиб, ер ости запаслари ва уни қайта ишлаш жиҳатидан мамлакатимиз дунёда биринчи ўринларни эгаллайди.

XX асрнинг бошларида ичдан ёнар двигателлар ихтиро қилингач, нефтга эҳтиёж янада кўпайди. Нефть маҳсулотларидан (бензин, оғир суюқ ёқилғи, сурков мойлари ва ҳоказолардан) фойдаланиш ҳозирги даврда шу даражага бориб етдики, бирор давлат экономикасини нефтсиз юргизиб бўлмайди. Шуни ҳам айтиш керакки, органик синтез учун зарур бўлган кўпдан-кўп моддалар нефть саноатининг қўшимча маҳсулотлари ҳисобланади. Турли конлардан қазиб чиқариладиган нефтнинг химиявий таркиби турлича бўлади. Унинг асосий таркибини метандан тортиб то молекуласида 50 тагача углерод атоми бўлган жуда мураккаб углеводородлар ташкил этади. Циклопентан ва циклогексан ҳосилалари нефтда кўп учрайди. Баъзи нефтлар, масалан Калифорния, Борнео ороли ва Майкоп нефтлари ароматик углеводородларга бойроқ бўлади. Нефтда оз миқдорда олтингугурт, азот ва кислород учрайди. Нефтни олтингугуртдан тозалаш муҳим аҳамиятга эга, чунки нефть

18- жадвал

Нефтни фракциялаб ҳайдашда ҳосил бўладиган моддалар

Фракция	Қайнаш температурасининг чегараси, °С	Фракция	Қайнаш температурасининг чегараси
Петролей эфир . . .	20—60°	Газойль	300—500°
Сольвент нафта . . .	60—120°	Вакуум-дистиллат *	400°
Бензин	40—200°	Қолдиқ битум ёки асфальт	
Керосин	175—325°		

Амалда вакуумда ҳайдалгани учун ҳайдалиш температураси 400°дан пастроқ бўлади.

ишлатилаётганда ундаги олтингугурт оксидланиб, кислота ҳосил қилиши ва бу кислота металлни занглатиб ишдан чиқариши мумкин.

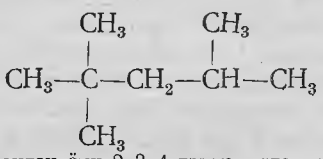
Нефтдан учувчан углеводородлар: метан, этан, пропан ва бутан (йўлдош газ) алоҳида ажратиб олинади ва, асосан, ёқилғи сифатида ишлатилади. Бу аралашмани паст температурада фракциялаб ҳайдаш йўли билан ундан юқоридаги моддаларни айрим-айрим ажратиб олиш ва олинган моддалардан соф органик бирикмалар (мономер моддалар) синтезлаш нефтехимия саноатининг энг асосий вазифаларидандир. 18-жадвалда нефтнинг суюқ қисми қайнаш температурасига қараб фракцияларга ажратилган.

Бензин. Ичдан ёнар двигатель цилиндрида бензин ёнаётганда мураккаб химиявий процесс содир бўлади. Идеал шароитда ёнилғи бутунлай ёниб қуйидаги реакцияга асосан карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлиши керак:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow n\ CO_2 + (n+1)H_2O$$

Агар реакция ҳаддан ташқари тез кетса, ёниш вақтида детонация ҳодисаси, яъни пақиллаб ёниш содир бўлади ва двигателнинг тортиш кучи пасайиб кетади. Маълум бўлишича, бу ҳодиса ҳам ёқилғининг химиявий таркибига боғлиқ экан.

Нормал тузилишга эга бўлган парафинлар (н-октан) детонацияга анча мойил, тармоқланган парафинлар (изооктан) эса детонацияга камроқ учраб, ичдан ёнар двигателларда яхши ёнувчи модда ҳисобланади:



изооктан ёки 2,3,4-триметилпентан

Амалда бундай изооктан стандарт яхши ёқилғи, *н*-гептан эса стандарт ёмон ёқилғи эталони сифатида қабул қилинган. Таркибида 70 процент изооктан бор аралашма моторда синалаётган бензин каби ёнса, унда бу бензиннинг «октан сони» 70 деб белгиланади. Шартли равишда изооктаннинг «октан сони» 100, н-гептаннинг октан сони 0 деб қабул қилинган.

Кўпчилик бензинларнинг октан сони 50 билан 70 орасида бўлиб уларнинг октан сонини 2 хил йўл билан ошириш мумкин:

1. Бензинга баъзи моддалар қўшилса, у бир меъёрда ёнади. Бу хил моддалардан тетраэтилқўрғошин кенг кўламда қўлланади. Тетраэтилқўрғошиндан бензинга 0,2—0,8 *мл/л* миқдорда қўшилганда бензиннинг октан сони 80 гача ошиши мумкин. Бундай бензин этилланган бензин деб аталади.

2. Бензиннинг октан сонини ошириш мақсадида у изомерланади, яъни бензиндаги тармоқланган занжирли бирикмалар миқдори оширилади. Бу процесс реформинг дейилиб уни амалга ошириш учун бензин хона температурасида ёки юқорироқ темпертурада катализатор устидан ўтказилади. Одатда, катализатор сифатида алюминий хлорид ишлатилади. Реформинг процесси вақтида ҳам крекинг, ҳам изомер-

ланиш содир бўлади, аммо крекинг процесси температура паст бўлганидан унчалик чуқур кетмайди. Буни қуйидаги мисолдан кўриш мумкин.

$$CH_3—(CH_2)_3—CH_3 \xrightarrow[\text{Уй темп.}]{AlBr_3} \underset{5\%}{\text{бутанлар}} + \underset{55{,}9\%}{(CH_3)_2CHCH_2CH_3} + \text{юқори}$$

температурада ҳайдаладиган маҳсулотлар 3,9% $\rightarrow CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[96°]{AlCl_3} \rightarrow$

қуйи алканлар + метилпентанлар + диметилбутанлар + 2,2,3-триметилбутан-
64,6 процент 5,4 процент 1,9 процент 0.5 процент

лар + юқори температурада ҳайдаладиган маҳсулотлар 24,4 процент.

Керосин. Бензиндан кейинги фракция керосин дейилади. Керосин ҳам турли-туман мақсадларда, асосан, тракторлар учун ёқилғи сифатида ишлатилади. Ҳозирги замон реактив самолётларида ҳам ёқилғи сифатида керосин ишлатилади.

Керосиннинг туташини камайтириш учун таркибидаги ароматик углеводородлар миқдори камайтирилади. Тўйинмаган бирикмаларни йўқотиш мақсадида керосин сульфат кислота, водород фторид кабилар билан ишланади. Керосинни турли хил катализаторлар иштирокида крекингга учратиб бензин ва газсимон алкан ҳамда алкенлар ҳосил қилиш мумкин.

Газойль дизель ёқилғиси ҳам дейилади. У 250—300° да қайнайди. Унинг кўпчилик қисми крекингга учратилиб, бензин олинади ва дизель двигателларида ёқилғи сифатида ишлатилади.

Сурков мойлари. Нефтни ҳайдаш жараёнида қолган юқори молекуляр қовушқоқ суюқлик сурков мойлари сифатида ишлатилади. Сурков мойлари ҳам бегона моддалардан тозаланади. Сурков мойига хлорэтил эфир, фенол ва суюқ сульфат ангидрид каби эритувчилар таъсир эттирилганда таркибидаги ароматик углеводородлар ва тўйинмаган бирикмалар йўқолади. Сурков мойи таркибидаги парафинни йўқотиш учун нефть метилэтилкетон ва толуол аралашмасида эритилади ва эритма совитилганда парафин кристалланади. Шу йўсинда тозаланган мой оксидланмасин учун унга қўшимча моддалар ҳам қўшилади.

Изомерланиш. Бензин фракциясини реформинг қилиш, яъни тармоқланган углеводородлар миқдорини ошириш вақтида катализаторлар ишлатилади. Бу хил каталитик реакцияларда молекуласида углерод катиони бор оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Масалан, 100° ва ундан юқори температурада алюминий галоид катализаторлигида бутан изомерлари ўртасида тезда мувозанат мужудга келади:

$$CH_3(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow{150°,\ AlBr_3} (CH_3)_3CH$$

Тоза алюминий бромид бу реакцияга катализаторлик қила олмайди, унинг катализаторлик таъсири фақат оз миқдорда алкилгалогенид, спирт ёки алкен ва сув аралашмаси қўшилгандагина кучаяди. Демак қўшимча моддалар катализатор билан реакцияга киришиб, углерод катионларини ҳосил қилади ва бу катионлар занжирсимон реакцияни бошлаб беради. Занжирсимон реакция вақтида янгидан ҳосил бўлаётган катионлар қайта группаланади ва сўнг изомерланади.

Ташаббусланиш (эркин радикал ҳосил бўлиши)

$$R—Cl + AlCl_3 \rightleftarrows \overset{+}{R}\overset{-}{AlCl_4}$$

H нинг ўтиши;

$$\overset{+}{R} + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow RH + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftarrows CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

қайта группаланиш:

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}HCH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CH_3} (CH_3)_2CHCH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

занжирнинг узилиши;

$$\overset{+}{R} + AlCl_4^- \rightarrow R - Cl + AlCl_3$$

Алифатик ва алициклик углеводородларнинг алюминий хлорид таъсирида крекингланиши ва изомерланишини дастлаб Н. Д. Зелинский кашф этган ва унинг шогирдлари М. Б. Туровой-Поляк, Н. И. Шуйкин, Ю. А. Арбузов ҳамда бошқалар давом эттирганлар.

Крекинг. Нефтнинг юқори температурада ҳайдаладиган фракцияларини крекинглаб бензин ва газсимон углеводородлар ҳосил қилиш мумкин. Крекинг процесси катализатор иштирокида ва юқори температурада олиб борилади. 19- жадвалда нефть фракциялари крекингланганда қанча бензин ҳосил бўлиши кўрсатилган.

19- ж а д в а л

Нефтнинг турли фракциялари 1 соат давомида 425° да крекингланганда ҳосил бўлган бензин миқдори

Нефть фракциялари	Ҳосил бўлган бензин миқдори, процент ҳисобида
Сольвент нафт	—
Керосин	15
Газойль	16
Қолдиқ	18
Оғир дистиллат	22

Алканларда С—С боғ энг кучсиз ҳисобланади. Бу боғ 450° да узила бошлайди ва натижада эркин радикаллар ҳосил бўлади.

Мойсимон оғир углеводородлар термик крекинг қилинганда С—С боғлар узилиши ҳисобига турли моддалар ҳосил бўлади. Бу процессни н-бутан пиролизи мисолида кўриб чиқайлик. 600°да н-бутандан ҳосил бўладиган эркин метил ва этил радикаллар н-бутандан водород атомини тортиб олиб занжирсимон реакцияни бошлаб беради. Бундай процессда молекулаларнинг парчаланиши натижасида водород ҳам ҳосил бўлади. Радикалларнинг ўзаро бирикиши ва уларнинг диспропорцияланиши натижасида қуйидаги реакциялар содир бўлади.

Эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши (ташаббусланиш):

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{600^\circ} \begin{cases} \rightarrow 2CH_3\dot{C}H_2 \\ \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \end{cases}$$

Водород ажралиб чиқиши:

$$\dot{R} + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow RH + CH_3CH_2CH_2\dot{C}H_2$$

$$\dot{R} + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow RH + CH_3CH_2\dot{C}HCH_3$$

$$\dot{H} + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3CH_2\dot{C}HCH_3$$

Радикалларнинг диспропорцияланиши:

$$CH_3CH_2-\overset{\curvearrowright}{CH_2}-\overset{\curvearrowleft}{\dot{C}H_2} \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + CH_2=CH_2$$

$$CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2=CHCH_3$$

$$CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow \dot{H} + CH_2=CH_2$$

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow \dot{H} + CH_3CH=CHCH_3$$

Занжирнинг узилиши:

$$\dot{C}H_3 + CH_3CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

$$\dot{C}H_3 + H-CH_2-CH_2 \longrightarrow CH_4 + CH_2=CH_2$$

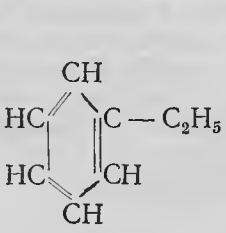
Нефтни ёки унинг баъзи фракцияларини термик ва каталитик крекинглашда жуда ҳам мураккаб химиявий процесслар содир бўлади. Биз бу ерда шу химиявий реакцияларни соддалаштирилган ҳолда кўриб чиқдик, холос.

23-БОБ

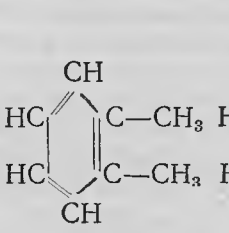
АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Бензол ва унинг гамологлари

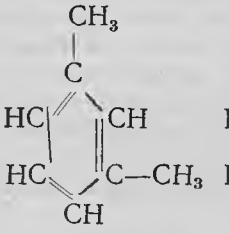
Ароматик углеводородларнинг умумий формуласини C_6H_{2n-6} (бунда $n \geqslant 6$) деб ёзиш мумкин. Бензол ароматик углеводородларнинг энг оддий вакилидир. Бензолнинг биринчи гомологи метилбензол, яъни толуол C_7H_8. Бошқа баъзи ҳосилалар каби толуолнинг ҳам изомери йўқ. Бензолнинг иккинчи гомологи — C_8H_{10} нинг тўртта изомери бор. Этилбензол — $C_6H_5—C_2H_5$ ва орта-, мета- ҳамда пара- ксилоллар $C_6H_4(CH_3)_2$. Умуман бензолнинг толуолдан бошқа барча гомологларининг изомерлари бор:



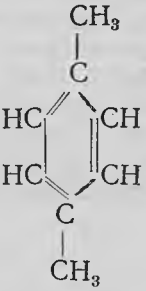
этилбензол



орта-ксилол ёки 1,2-диметилбензол



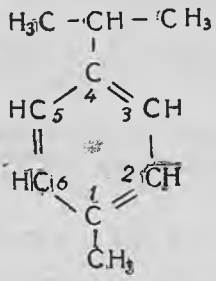
мета-ксилол ёки 1,3-диметилбензол



пара-ксилол ёки 1,4-диметилбензол

Эмпирик номлардан (толуол, ксилол) ташқари ароматик углеводородларнинг систематик номенклатураси ҳам бор. Систематик номенклатура бўйича аташда бирикмалардаги ўринбосарларнинг турган ўрни

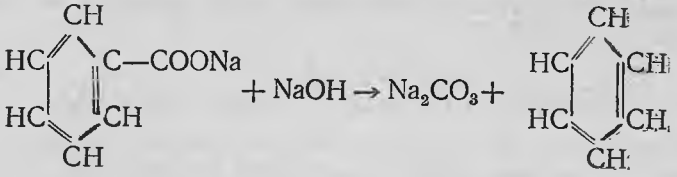
номерланиб, бунда кичик занжир олдин кўрсатилади. Масалан, цимол систематик номенклатура бўйича 1-метил-4-изопропилбензол деб аталади:



1-метил-4-изопропилбензол

Олиниш усуллари. Юқорида ароматик углеводородларнинг алифатик ва гидроароматик бирикмалардан олиниш усуллари ёзилган эди. Энди ароматик углеводородларни ароматик бирикмалардан олиш усулларини кўриб чиқамиз.

1. **Кислоталарни декарбоксиллаш.** Бензой кислота ишқор иштирокида қиздириб декарбоксилланса бензол ҳосил бўлади:



2. **Бензол ҳосилаларини қайтариш.**

а) Диазобирикмаларни спирт қўшиб қайнатиш:

$$[C_6H_5N_2]Cl + CH_3—CH_2OH \rightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + HCl$$

б) Сульфокислоталарни сув қўшиб минерал кислоталар иштирокида қиздириш:

$$C_6H_5—SO_3H + H_2O \rightarrow C_6H_6 + H_2SO_4$$

в) Арилалифатик кетонларни амальгамаланган рух ва концентрланган хлорид кислота иштирокида қайтариш:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{Zn+HCl} C_6H_5—CH_2—CH_3$$

Бу реакция Клеменсен бўйича қайтариш дейилади.

г) Феноллларни рух кукуни иштирокида қиздириш:

$$C_6H_5OH + Zn \rightarrow C_6H_6 + ZnO$$

д) Галоген бирикмаларни натрийнинг спиртдаги эритмаси билан қайтариш:

$$C_6H_5Br + Na + 2CH_3OH \rightarrow C_6H_6 + NaBr + CH_3ONa$$

3. **Вюрц—Фиттиг реакцияси.** Бу реакция Вюрц реакциясининг бошқа бир кўринишидир. Галоген алкил ва галогенланган

бензол аралашмасига натрий таъсир эттирилса ароматик углеводород ҳосил бўлади:

$$C_6H_5I + 2Na + IC_2H_5 \rightarrow C_6H_5—C_2H_5 + 2NaI$$

$$C_6H_4\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + 4Na + 2CH_3Br \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 4NaBr$$

Вюрц — Фиттиг реакцияси вақтида натрий-органик бирикмалар оралиқ модда, дифенил, диалкиллар эса қўшимча модда сифатида ҳосил бўлади:

$$R—I + 2Na \rightarrow R—Na + NaI \qquad R—Na + R—I \rightarrow R—R$$

Ароматик углеводород иккита эркин радикалнинг ўзаро бирикиши натижасида ҳосил бўлади:

$$2RI + 2Na \rightarrow 2R^{\cdot} + 2NaI \qquad 2R^{\cdot} \rightarrow R—R$$

Молекуласида иод ва бром бор бирикмалар хлорли бирикмаларга қараганда Вюрц — Фиттиг реакциясига осонроқ киришади.

4. Фридель — Крафтс реакцияси. Бу реакция фақат ароматик углеводородларнинг гомологик қаторига хосдир. Бензол ва бошқа ароматик углеводородларга қуруқ алюминий хлорид иштирокида галогеналкиллар таъсир эттирилса, галоидводород ва бензол гомологи ҳосил бўлади:

$$C_6H_5H + Cl—CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH_3 + HCl$$

Бу реакция бензол ҳалқасига биргина метил группани киритиш билан тамом бўлмайди, балки яъни бошқа метил хлорид молекулалари ҳам бирикиб диметил, триметил ва бошқа ҳосилалар аралашмаси олинади. Агар бир грам-моль бензолга олти грам-моль метилхлорид олинган бўлса реакция натижасида гексаметилбензол — $C_6(CH_3)_6$ ҳосил бўлади.

Бензол ва тўйинмаган углеводородлар ўртасида ҳам Фридель — Крафтс реакцияси бориши мумкин:

$$C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH_2—CH_3$$

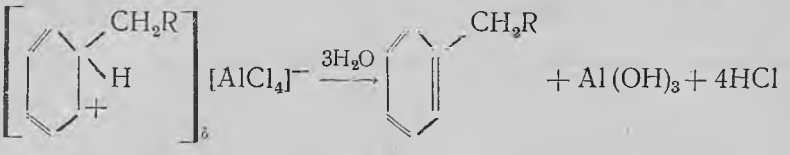
$$C_6H_6 + CH_3—CH = CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Бу ерда ҳам Марковников қоидасига кўра, фенил қолдиқ кам гидрогенланган углерод атомига бирикади.

Фридель — Крафтс реакциясининг механизми қуйидагича деб қаралади: реакциянинг биринчи босқичида галогеналкил алюминий хлорид билан комплекс туз (*а*) ҳосил қилади. Бу комплекснинг ионланмаган ёки жуда кам ионланган бўлиши кўпчилик тадқиқотлар натижасида исботланган. Комплекснинг галогеналкилидаги Cl—C боғ кучли қутбланганлигидан мусбат зарядланган *C*—атом ароматик қаторнинг *C*—атоми билан бирикади. Ҳосил бўлган беқарор маҳсулот (*б*) протон

чиқариб барқарор бўлиб қолади. Сўнгра у сув таъсиридан парчаланиб, алкилланган углеводород ҳосил қилади;

$$RCH_2Cl + AlCl_3 \rightarrow [R-\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{Cl}\ \ldots\ AlCl_3] \xrightarrow{+C_6H_6}$$



$$+ Al(OH)_3 + 4HCl$$

Кейинги йилларда бу реакция учун фақат алюминий хлорид эмас, бошқа хлоридлар, ҳамда HF, BF_3 ларни ҳам ишлатиш мумкинлиги аниқланган.

Фридель-Крафтс реакциясининг камчилиги шундаки, биринчидан, юқорида кўрганимиздек, реакция вақтида қўшимча моддалар сифатида моно-, ди- ва три-алкил бензолларнинг аралашмаси ҳосил бўлади; иккинчидан, реакция вақтида баъзи радикаллар изомерланиб кетади. Масалан, пропил-хлорид билан бензол алюминий хлорид иштирокида реакцияга киришганда пропилбензол эмас, балки кумол, изобутил хлориддан учламчи бутилбензол ҳосил бўлади:

$$C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 + HCl$$

$$C_6H_6 + (CH_3)_2CH-CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-C(CH_3)_3 + HCl$$

Бу камчиликларга қарамасдан ушбу усул лаборатория ва заводларда кенг қўлланилади.

Физикавий хоссалари. Ароматик углеводородлар одатда, суюқ ва баъзан қаттиқ ҳолда бўлади. Улар ўзига хос ўткир ҳидли моддалардир. Баъзи ароматик углеводородларнинг физикавий хоссалари 20- жадвалда келтирилган.

Изомер бирикмаларнинг қайнаш температураси бир-биридан кам фарқ қилади.

Бир неча кичик радикаллари бор изомер биргина катта радикали мавжуд бўлган изомерга қараганда анча юқори температурада қайнайди. Радикаллар бир-бирига қанча яқин жойлашган бўлса, айни изомер юқорироқ температурада қайнайди. Шунинг учун ҳам *орта*-изомер *пара*-изомерга қараганда юқорироқ температурада қайнайди. Ўринбосари нормал тузилишга эга бўлган ароматик углеводород ўринбосари изотузилишга эга бўлганидан юқорироқ температурада қайнайди. Ҳар бир янги метилен группа (—CH_2—) модданинг қайнаш температурасини тахминан 30° га оширади.

Симметрик тузилишдаги изомерларнинг суюқланиш температураси юқорироқ бўлади. Пара-изомер орто- ва мета-изомерларга қараганда юқорироқ температурада суюқланади.

Ароматик углеводородларнинг зичлиги ва нур синдириш кўрсаткичи алифатик ва алициклик углеводородларникидан анча юқори бўлади.

Ароматик углеводородлар сувда деярли эримайди, уларнинг буғлари билан узоқ вақт нафас олиш соғлиққа зарардир.

Химиявий хоссалари. Ароматик углеводородлар, бензол ҳалқасида учта қўш боғ бўлишига қарамай, бириктириб олиш реакциясидан кўра алмашиниш реакциясига мойилдир. Ундан ташқари, бензол ҳалқаси анча барқарор ҳамдир. Ароматик углеводородларнинг бундай

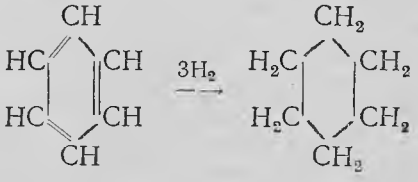
20-жадвал

Ароматик углеводородларнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Ўринбосарининг бензол ҳалқасидаги ўрни	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Солиштирма оғирлиги, n_D^{20}
Бензол	C_6H_5	—	+5,53	80,10	0,8790
Толуол	$C_6H_5CH_3$	1	—95,0	110,6	0,8669
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$				
орта-		1,2	—25,2	144,4	0,8802
мета-		1,3	—47,9	139,1	0,8642
пара-		1,4	+13,3	138,4	0,8611
Триметилбензол	$C_6H_3(CH_3)_3$				
нормал . .		1,2,3	—25,4	176,1	0,8944
асимметрик		1,2,4	—43,8	169,4	0,8758
симметрик		1,3,5	—44,7	164,7	0,8652
Тетраметилбензол	$C_6H_2(CH_3)_4$				
пренитол		1,2,3,4	— 6,3	205,0	0,9052
дурол		1,2,4,5	+79,2	196,8	—
изодурол		1,2,3,5	—23,7	198,0	0,8903
Пентаметилбензол	$C_6H(CH_3)_5$	—	—54,3	231,8	—
Гексаметилбензол	$C_6(CH_3)_6$	—	+165,5	263,5	—
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	1	—95,0	136,2	0,8670
н-Пропилбензол	$C_6H_5C_3H_4$	1	—99,5	159,2	0,8620
Изопропилбензол (кумол)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	1	—96,0	152,4	0,8618
н-Бутилбензол	$C_6H_5C_4H_9$	1	—88,0	183,3	0,8601
икки—Бутилбензол	$C_6H_5CH\begin{matrix}/\ CH_3\\ \backslash\ C_2H_5\end{matrix}$	1	—75,5	173,3	0,8621
Изобутилбензол	$C_6H_5CH_2CH_2(CH_3)_2$	1	—51,5	172,8	0,8532
учлам - бутилбензол	$C_6H_5C(CH_3)_3$	1	—57,9	169,1	0,8665
Метилизопропилбензол (*п* - цимол)	$C_6H_4\begin{matrix}/\ CH_3\\ \backslash\ C_3H_7\end{matrix}$	1,4	—67,2	177,1	0,8573

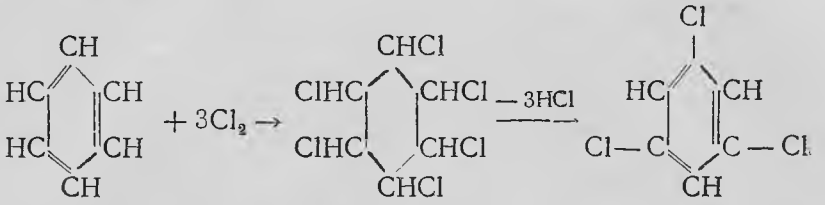
ўзига хос хусусиятлари «ароматик характер» дейилади. Кейинги йилларда олиб борилган илмий-тадқиқот ишлари ароматик углеводородларнинг хоссалари бошқа синф бирикмаларининг хоссаларидан тубдан фарқ қилмай, балки фақат миқдорий жиҳатдан фарқланишини кўрсатди.

Бириктириб олиш реакциялари. 1. Ароматик углеводородлар водородни фақат катализатор иштирокида ёки юқори температурада бириктириб олади ва натижада циклогексан ёки унинг гомологлари ҳосил бўлади.



2. Қуёш нури ва ультрагунафша нур таъсирида бензол хлор ва бромни бириктириб олиб гексагалогенид ҳосил қилади. Бу гексагало-

генид эса қиздирилганда уч молекула галогенводородни чиқариб юбориб тригалогенбензолга айланади:

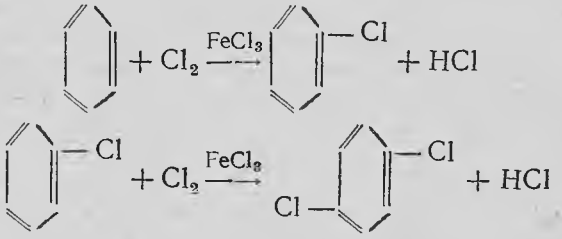


гексахлорциклогексан *симм*-трихлорбензол

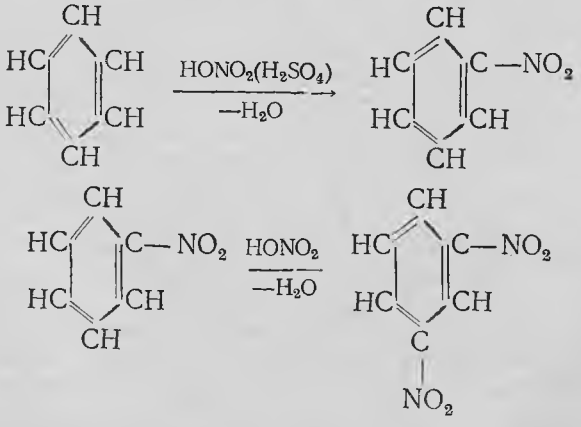
3. Бензол бошқа тўйинмаган бирикмалар каби озонни бириктириб олади ва осон портловчи моддага — триозонидга айланади. Сув таъсиридан бу озонид уч молекула глиоксал ҳосил қилади. (Бу реакция юқорида келтирилган.)

Юқоридаги учала реакция бензолнинг тўйинмаган бирикмаларга хос кўпчилик реакцияларга кира олишидан далолат беради.

А л м а ш и н и ш р е а к ц и я л а р и. 1. Бензолга катализатор иштирокида хлор ва бром таъсир эттирилса, бензол ҳалқасидаги водородлар навбатма-навбат галогенларга ориентация қоидасига кўра алмашинади, бунда хлорбензолдан, асосан, пара-дихлорбензол ҳосил бўлади:

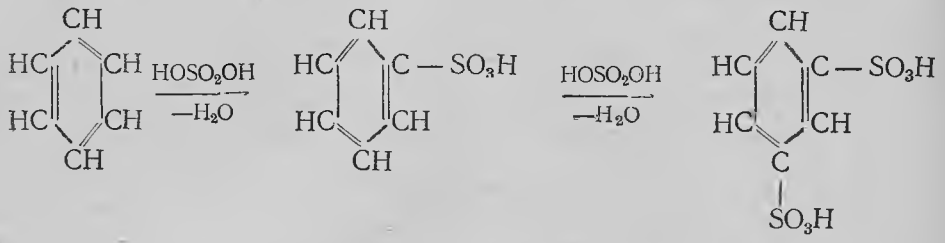


2. Бензолга нитроловчи аралашма (нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси) таъсир эттирилганда бензолнинг водород атомлари нитро группага алмашинади. Нитролаш давом эттирилса, бунда ҳам кейинги нитрогруппа ориентация қоидасига биноан ўрин алмашинади; нитробензолдан *мета*-динитробензол ҳосил бўлади:



3. Бензолга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилса сульфолаш реакцияси содир бўлади: водород атомлари сульфогруппа-

га алмашинади. Бунда ҳам аввал моносульфо-, кейин мета-дисульфокислота ҳосил бўлади:



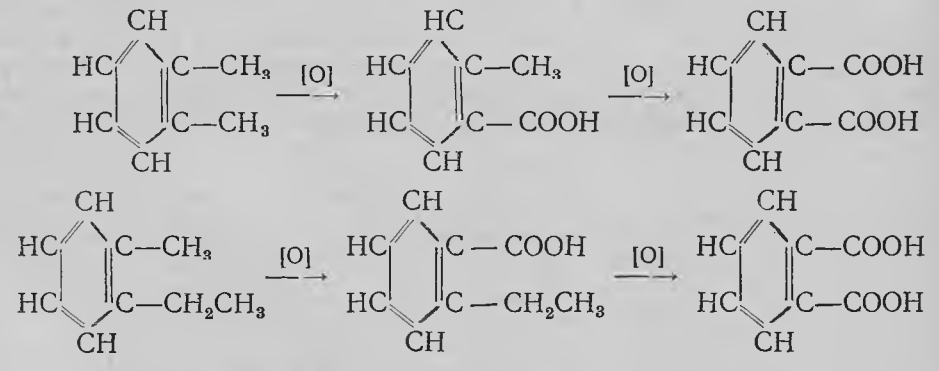
Юқоридаги учала реакция ароматик углеводородларнинг бошқа синф углеводородларидан фарқини кўрсатади.

Оксидланиш реакциялари. Бензолнинг асосий хоссаларидан бири шуки, у оксидловчилар (суюлтирилган нитрат, хромат кислоталар, калий перманганат) таъсирига анча чидамлидир, яъни бензол парафин углеводородларига қараганда анча қийин оксидланади.

Бензол гомологларига кучли оксидловчилар таъсир эттирилганда бензол ҳалқаси ўзгармай қолиб, фақатгина ён занжирлар, яъни алкил группалар оксидланади. Бунда ён занжир қанчалик узун бўлишига қарамасдан ядродан узилиб кетади; аммо ядрога бириккан углерод атоми узилмай қолиб оксидланади ва карбоксил группага айланади. Демак, бир радикали бор бензол гомологи оксидланганда радикалнинг узун ёки қисқалигидан қатъи назар, бензой кислота ҳосил бўлаверади. Агар иккита радикали бор бензол гомологи оксидланса икки асосли кислота (*о*-, *м*- ва *п*-фтал кислота) ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH_3+2KMnO_4\rightarrow C_6H_5COOK+2MnO_2+KOH+H_2O$$

$$C_6H_5-CH_2-CH_3+4KMnO_4\rightarrow C_6H_5COOK+K_2CO_3+4MnO_2+2H_2O$$



Баъзи алкилбензоллар, масалан, изопропилбензол катализатор иштирокида оксидланганда аввал гидропероксид, кейин у парчаланганда ацетон ва фенол ҳосил бўлади.

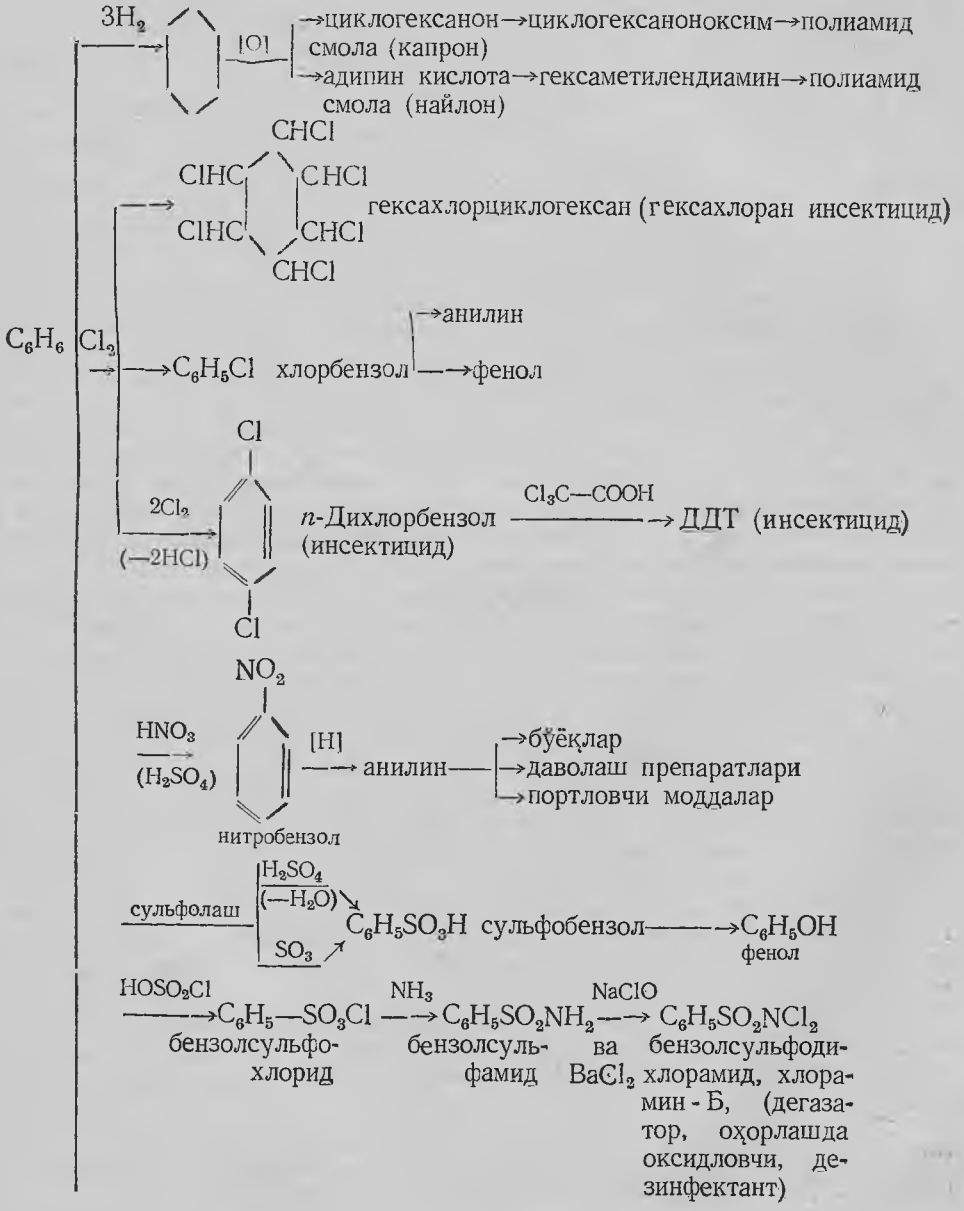
Айрим вакиллари. Бензол — учувчан, рангсиз, ўзига хос ҳидли суюқлик. Агар бензол буғи билан узоқ вақт нафас олинса, сўлак оқиш, бош айланиш содир бўлади. Бензолнинг қотиш температураси +5,4°, қайнаш температураси 80,1°.

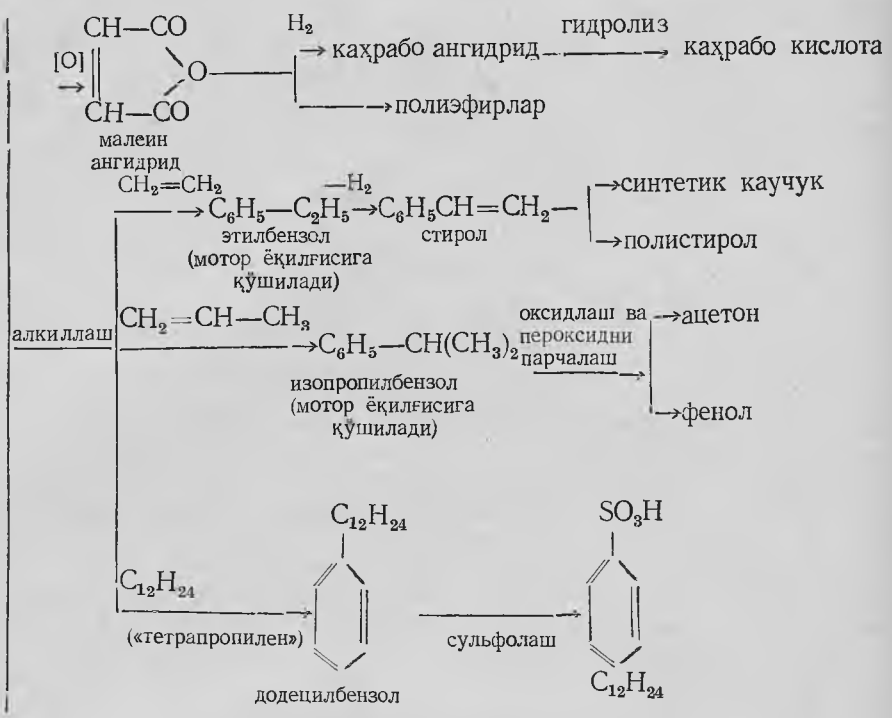
Бензол табиий шароитда нефтларда учрайди, саноатда эса у, асосан, тошкўмирни қуруқ ҳайдаб ва нефтларни ароматлаб олинади.

Бензол кўпчилик органик бирикмалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. У спирт, эфир, кетон ва сирка кислота билан ҳар қандай нисбатда аралашади, сувда жуда кам эрийди, ўз навбатида сувни ҳам жуда кам эритади, минерал кислоталарнинг тузлари, ўювчи ишқорлар ва умуман гетерополяр бирикмалар бензолда деярли эримайди.

Бензол химия саноатида кенг кўламда ишлатилади (бензолнинг саноатда ишлатилиши схемасига қаранг).

БЕНЗОЛНИНГ САНОАТДА ИШЛАТИЛИШ СХЕМАСИ





Толуол — суюқланиш температураси — 93°, қайнаш температураси 110,6° бўлган суюқ модда, асосан портловчи моддалар (тринитротолуол) ишлаб чиқаришда, анилин-бўёқ саноати учун хом ашё сифатида ишлатиладиган бензой альдегид, бензил хлорид ишлаб чиқаришда ҳамда озиқ-овқат ва атир-упачилик саноатида ишлатилади.

Ксилоллар $C_6H_4(CH_3)_2$ ни биринчи марта 1850 йилда Кагур ёғоч спирти таркибидан ажратиб олган. Тошкўмир смоласи фракцияларини ҳайдаш жараёнида ажратиб олинадиган ксилоллар изомерларининг аралашмаси яқин вақтларга қадар техника ва лабораторияларда ишлатилиб келинар эди. Ксилолларнинг 138—142° да қайнайдиган бу аралашмаси эритувчи ва мотор ёқилғисига қўшиладиган қўшимча модда сифатида ишлатилади.

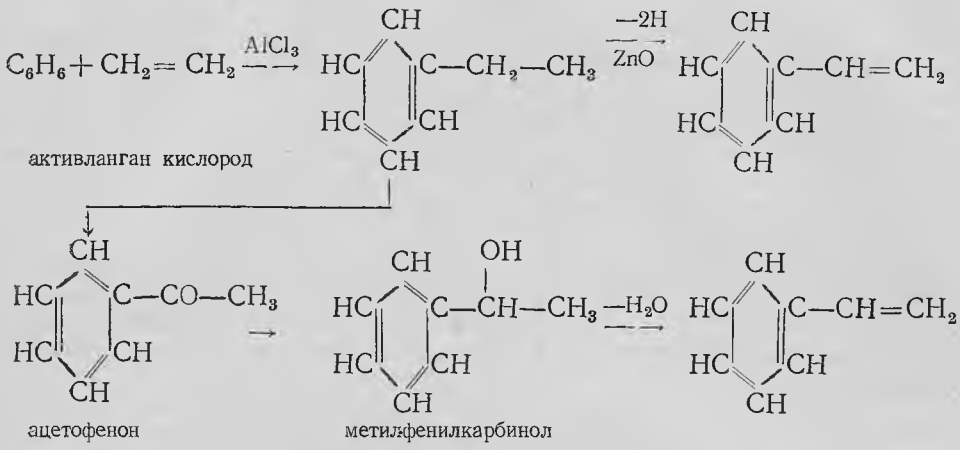
Кейинги йилларда ксилолларнинг айрим изомерлари кенг қўлланила бошланди, айниқса *n*-ксилол лавсан, терилен толалар ишлаб чиқаришда кўплаб ишлатилмоқда. Аминоксилоллар (ксилидинлар) антидетонатор сифатида ишлатилмоқда.

Саноатда ва бошқа соҳаларда ишлатиладиган ксилолларнинг 90 проценти нефтни қайта ишлаш маҳсулотларидан ҳосил қилинади.

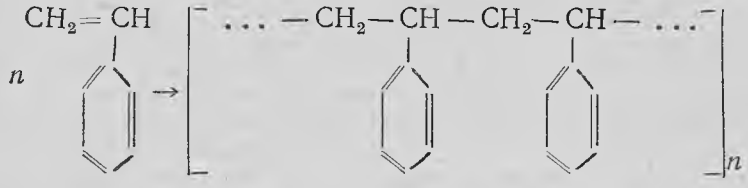
Ксилоллар изомерларини бир-биридан ажратиш учун босқичли музлатиш усулидан фойдаланилади.

Этилбензол жуда кўп миқдорда бензолни алюминий хлорид иштирокида этилен билан алкиллаб олинади ва стирол мономерини олишда хом ашё ҳисобланади. Этилбензол 136,1° да қайнайдиган суюқлик.

Стирол — ён занжирида қўшбоғ бор ароматик угловодородларнинг биринчи ва энг аҳамиятли вакилидир. Стирол этилбензолдан қуйидаги реакция бўйича ҳосил қилинади:



Стирол 146° да қайнайди, ўз-ўзидан ёки катализаторлар таъсирида полимерланиб полистиролга айланади. Полимерланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича содир бўлади:

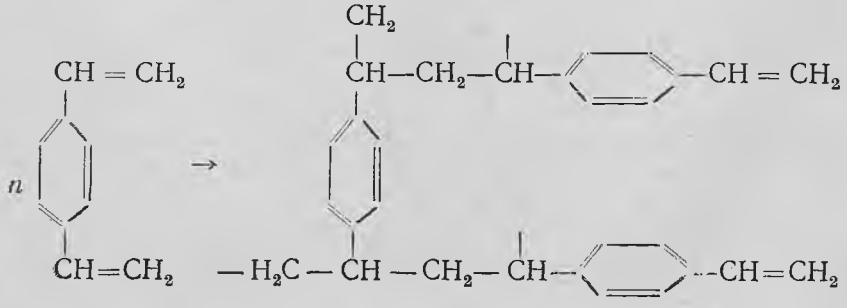


Стирол симметрик бўлмаган аддендларни қўшбоғига Марковников қоидасига биноан бириктириб олади:

$$C_6H_5-CH=CH_2+HBr \rightarrow C_6H_5-CHBr-CH_3$$

Стирол турли хил пластик массалар олишда ишлатилади. Полистирол яхши диэлектрик, ҳўлланмайдиган (сув юқмайдиган) модда. Бу хусусиятидан фойдаланиб полистиролдан турли хил изоляторлар тайёрланади. Бутадиен билан стиролни сополимерлаб бутадиенстирол каучуги олинади. Бу синтетик каучукдан резина шиналар тайёрланади.

Кейинги йилларда дивинилбензол ҳам кўпроқ ишлатилмоқда. Дивинил бензолни бошқа мономерлар иштирокида полимерлаб тўрсимон тузилишдаги эримайдиган ва юмшамайдиган полимерлар ҳосил қилинади:



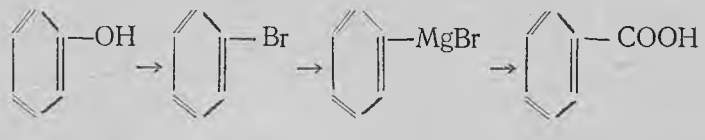
Бензолнинг тузилиши

Бензолнинг элементар таркибини ва молекуласининг массасини аниқлаш бензол молекуласида ҳақиқатан ҳам бир углерод атомига бир водород атоми тўғри келишини кўрсатди, унинг молекуляр оғирлигини аниқлаш эса бензол C_6H_6 формулага эга эканлигини тасдиқлади.

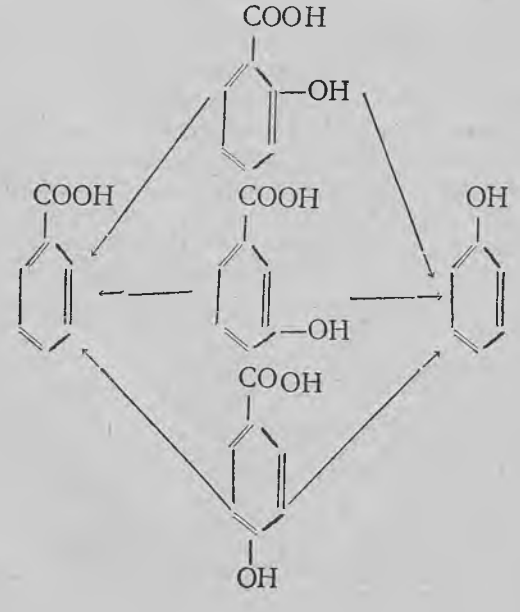
Бензолнинг тузилишини аниқлаш учун аввало, ундаги водородларнинг табиати бир хилми ёки улар ўзаро фарқланадими деган саволга жавоб бериш керак.

Ладенбург (1874 й), Вроблевский ва бошқалар бензолдаги водородлар бир хил эканлигини исботладилар. Ундан ташқари, бензол молекуласидаги битта водородни ўринбосарга алмаштиришдан олинган ҳосилаларнинг изомери йўқлиги ҳам бензол водородларининг бир хиллигидан далолат беради.

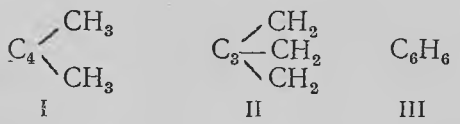
Бензол водородларининг табиати бир хил эканлигини қуйидагилардан ҳам билса бўлади: айтайлик, бензой кислотадаги карбоксил группа 1-ҳолатда турган бўлсин. Фенолдан бензой кислота қуйидаги реакциялар орқали ҳосил бўлади:



Демак, фенолда ҳам гидроксил группа 1-ҳолатда турар экан. Бензой кислотани ҳар хил оксибензой кислоталардан ҳосил қилиш мумкин, шундай экан, оксибензой кислоталарда карбоксил группа 1-ҳолатда, гидроксил группалар эса 3 та ҳолатда туради, деса бўлади. Уч хил — *о, м, п*-оксибензой кислоталар оҳак билан ишланса ҳаммасида ҳам фенол ҳосил бўлади. Бундан, оксибензой кислотанинг 4 та водороди бир хил экан, деган хулоса чиқариш мумкин, акс ҳолда 4 хил фенол ҳосил бўлиши керак эди:



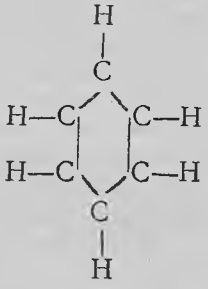
Бензолдаги водород атомларининг ҳаммаси бир хил экан, шунга асосланиб бензол учун қуйидаги уч хил шартли формулаларни ёзишимиз мумкин:



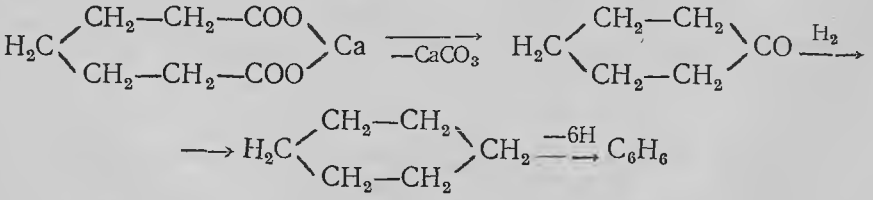
I II III

Бу формулалардан кўриниб турибдики, I формулада водород атомлари 2 та углеродга бириккан, II формулада — 3 та углеродга бириккан ва III формулада водород атомлари ҳамма углеродга баравар тарқалган. Маълумки, бензолнинг 2 та водород атомини ўринбосарга алмаштиришдан олинган ҳосилаларининг 3 та изомери бор. Ваҳоланки, I ва II формулалар тузилишига кўра иккитадан изомерга эга бўлиши керак. Демак, I ва II формулалар ҳақиқий формула бўла олмайди ва икки ўринбосарли бензол ҳосилаларининг 3 тадан изомери бўлишини фақат III формула билан тушунтириш мумкин.

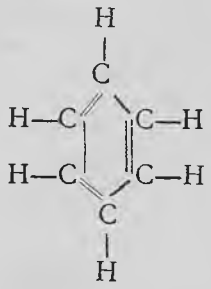
Ана шу айтилганларга асосланиб Кекуле 1865 йилда, бензол СН аъзолар ўзаро боғланган олти аъзоли циклдан иборат, деган гипотезани яратди. Кекуле формуласи бензолдаги ҳамма водородлар бир хиллигини, яъни бензолнинг битта водороди алмашинган ҳосилаларининг изомерлари бўлмаслигини яхши тушунтириб беради.



Бензолнинг циклик тузилишга эга эканлиги кейинчалик тажрибада ҳам исботланди, масалан, пимелин кислотадан қуйидаги реакциялар орқали бензол ҳосил қилинди:



Бензолни гидрогенлаб эса циклогексан ҳосил қилинди. Бензолнинг юқорида келтирилган циклик формуласида углеродлар уч валентлик бўлиб қолган, бу ҳол, албатта, ҳақиқатга тўғри келмайди — углерод ҳеч вақт уч валентлик бўлиши мумкин эмас. Шунинг учун Кекуле, бензол ҳалқасида қўшбоғ билан бирламчи боғлар навбатлашиб жойлашган бўлади, деб тахмин қилди:



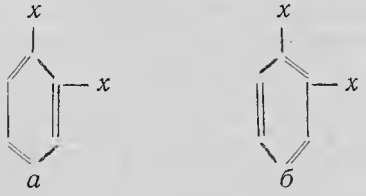
Кекуле бўйича бензол формуласи

Қисқартирилган ҳолда бензол формуласини схема тарзида қуйидагича ёзиш мумкин:

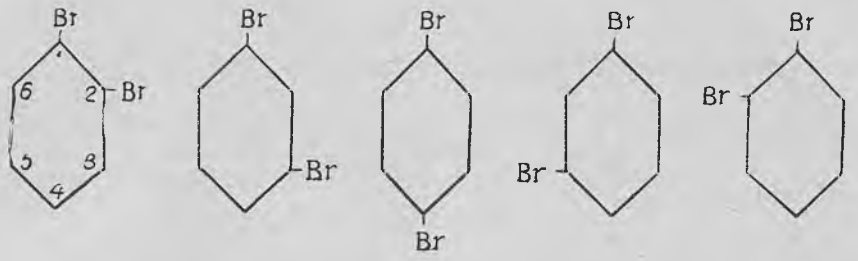


Бу формуладан ароматик бирикмаларнинг бириктириб олиш реакциясига киришиш сабабини айтиб бериш мумкин бўлса ҳам, аммо бензол нима учун бириктириб олиш реакциясига қараганда алмашиниш реакциясига мойил эканлигини ва бензол ҳалқаси оксидловчилар таъсирига нима учун барқарор эканлигини бу формулага кўра тушунтириб бўлмайди. Ҳолбуки, бензолнинг қўшбоғлари борлиги унинг жуда ҳам тўйинмаган бирикма эканлигини кўрсатсада, бензолнинг хоссаси тўйинмаган бирикмаларнинг хоссаларидан фарқ қилади.

Кекуле формуласига кўра, бензолнинг изомерлари жуда ҳам кўп бўлиши керак, ваҳоланки, бензол унчалик кўп изомерларга эга эмас. Масалан, икки ўринбосари бўлган *орта*-бензол ҳосиласининг Кекуле формуласига кўра қуйидагидек *а* ва *б* изомерлари ҳам бўлиши керак эди, аммо бундай изомерлар ҳеч вақт ҳосил қилинган эмас:

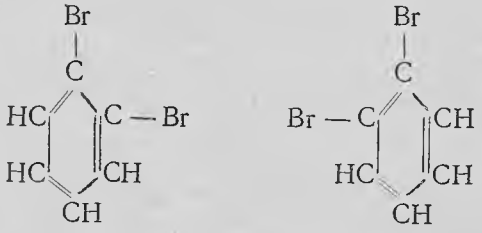


Бензол формуласининг ҳар бир кирраси CH группага тўғри келади. Бензолнинг гомологлари ва ҳосилалари ҳам олтибурчак билан тасвирланиб, улардаги водородлар ўрнида алмашинган ўринбосарлар кўрсатилади. Масалан бромбензолни олсак, ундаги бром олтибурчакнинг қайси қиррасидаги водороднинг ўрнида турганлигининг фарқи йўқ, чунки бензолдаги ҳамма водородларнинг реакцион қобилияти бир хилдир. Бензолининг икки водороди ўринбосарларга алмашинган ҳосилаларида эса бундай эмас: дибромбензолда бромлар қуйидагича жойлашиши мумкин:



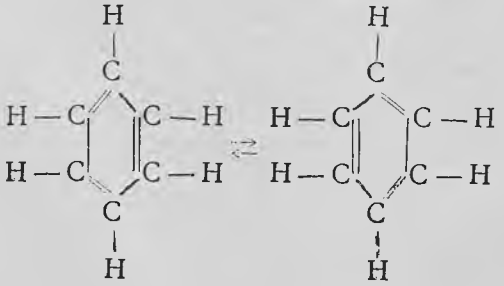
Демак, иккита бром атоми бензол ҳалқасида қуйидаги тартибда жойлашуви мумкин: 1—2, 1—3, 1—4, 1—5 ва 1—6. Формулалардан кўриниб турибдики, 1—3 ва 1—5 ҳолатда изомерлар бир хилдир, чунки иккала ҳолатда ҳам ўринбосарларнинг орасида биттадан углерод атоми бор, ундан ташқари, бензол ҳалқасини номерлаганимизда соат стрелкаси бўйича ёки унга тескари номерлашимиз мумкин, шунинг учун 3 ёки 5 деб ёзиш айни ҳолда нисбийдир. Худди шунга ўхшаш, 1—2 ва 1—6 ҳолатлар ҳам бир хил. Юқорида келтирилган мулоҳазалардан сўнг икки ўринбосарли бензол ҳосилаларининг фақат учтадан изомери бўлиши мумкинлиги тушунарли бўлиб қолди. 1—2-изомер *орто*-изомер, 1—3- *мета*-изомер ва 1—4- *пара*-изомер деб аталади.

Агар 1—2 ва 1—6- изомерлар формуласини схематик ёзмасдан, ҳамма боғлари тўлиқ ёзилса, унда дибромбензолнинг бромлар бириккан углеродлари орасида 1—2-ҳолатда оддий боғ, 1—6-ҳолатда эса қўшбоғ бўлади:

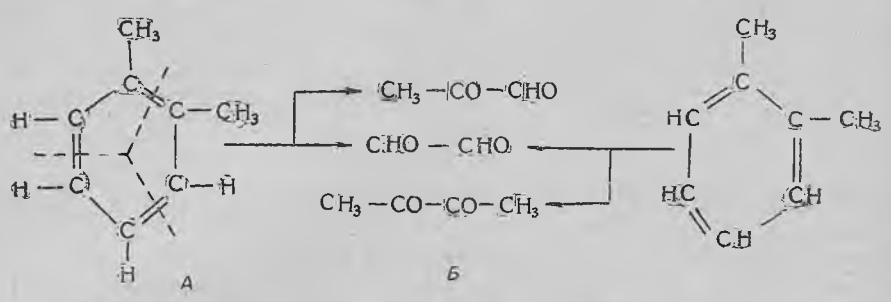


1—2- ҳолат 1—6- ҳолат

Бундай тушунчага биноан икки ўринбосарли бензол ҳосилаларининг изомерлари 3 та эмас, тўртта бўлиши керак эди, амалда эса 3 та-ку? Кекуле формуласининг бундай мулоҳазага жавоб бера олмаслиги унинг камчилигидир. Бу муаммони ҳам Кекуленинг ўзи ҳал қилди. Унинг фикрича, бензол ҳалқасидаги қўшбоғлар муайян бир жойда турмасдан, ҳамма вақт углерод атомлари атрофида о с ц и л л а н и б (тебраниб) ва натижада ўз ҳолатини тўхтовсиз ўзгартиб туради:

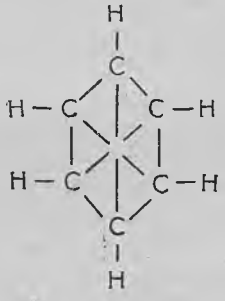


Шунинг учун 1—2 ва 1—6 ҳолатларнинг фарқи йўқолиб, фақат *орто*-изомер мавжуд бўлади. Бензол халқасида осциллациянинг содир бўлишини *о*- ксилолни озонлаш реакцияси ҳам тасдиқлайди:



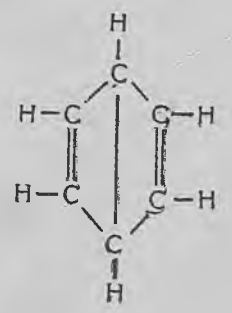
Метилглиоксал А моддадан, диацетил Б моддадан, глиоксал эса иккала моддадан ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Демак, бу иккала модданинг бир вақтда ҳосил бўлиши осциллация содир бўлиб туришини кўрсатади.

1—2-ва 1—6-ҳолатларнинг бир-биридан фарқ қилмаслигини баъзи авторлар бошқача тушунтирмоқчи бўлганлар. Масалан, Клаус бензолга диагональ формулани тавсия этган:



Бу формулада қўшбоғ йўқ, шунинг учун ҳам бирикиш реакцияга бензол унчалик мойил эмас; ундан ташқари, 1—2 ва 1—6-ҳолатлар ҳам бир хил, шунга кўра икки ўринбосарли бензол ҳосилаларининг тўртинчи изомери йўқ. Аммо бу формула бензолнинг қийинчилик билан бўлса ҳам водородни бириктиришини ва, айниқса, 2 та водород атоми бирикиб олгач, қолган 4 та водород атоми жуда ҳам осонлик билан бирикишини, натижада дигидробензол ва тетрагидробензол эмас балки бевосита гексагидробензол ҳосил бўлишини тушунтириб бера олмайди.

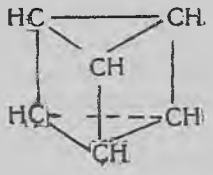
Дьюар бензол учун қуйидаги формулани тавсия этган:



Дьюарнинг бу формуласи бензолнинг қисман тўйинган характерга эга эканлигини ҳамда бензолни озонлаш натижасида олинадиган маҳсулот парчаланганда глиоксал ҳосил бўлишини тушунтириб бера олмайди. Ундан ташқари, бу формулага кўра *орто*-ҳолатнинг иккита изомери (1,2 ва 2,3) бўлиши керак.

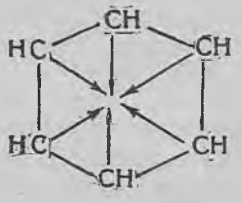
Умуман Дьюар формуласи ҳам Клаус формуласи сингари бензолнинг ҳамма хоссаларини тушунтириб бера олмайди.

Ладенбург бензол тузилишини қуйидагича тасвирлаган:



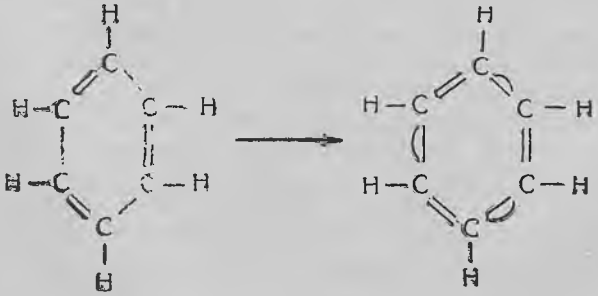
Бу формуланинг нотўғрилиги аввало шундаки, Клаус формуласи сингари бу формула ҳам бензолнинг углерод атомлари бир текисликда ётади (бу нарса қатъий қабул қилинган), деган тушунчага тескари бўлиб чиқади, чунки углерод атомларининг бир текисликда ётмаслиги формуладан кўриниб турибди.

Ад. Байер Арметронг билан қарийб бир вақтда бензол учун қуйидаги формулани тавсия этишди:

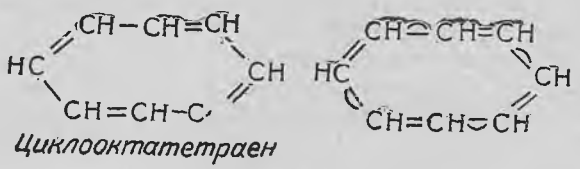


Бу формулага кўра, бензолда олтита углероднинг ҳаммаси ўзаро боғланган. Бу хил тушунча химиявий тузилиш назариясига зиддир, албатта.

Тиле, бензолда 3 та конъюгирланган боғ бўлгани учун ҳар бир углерод атомида қолдиқ валентлик (пунктир чизиқлар) бўлиши керак, бу қолдиқ валентликларнинг ҳар иккитаси боғланиб (худди дивинилдаги сингари) учта ортиқча боғ (ёй шаклидаги чизиқ) ҳосил қилади, деган фикрга асосланиб, бензол учун қуйидаги формулани тавсия этган:



Циклооктатетраен синтез қилиб олингач, Тиле формуласи ўз аҳамиятини йўқотди:



Циклооктатетраен

Циклооктатетраен тузилишига кўра ароматик хоссага эга бўлиши, масалан, унда «ароматик тўйинганлик» хоссаси бўлиши керак эди. Аслида эса циклооктатетраенда тўйинмаганлик хоссаси кучли экан. Бензол билан циклооктатетраен ўртасидаги бу фарқнинг сабабини кейинроқ тушунтириб ўтамиз.

Юқорида кўриб чиқилган формулаларнинг бирортаси ҳам бензол молекуласининг ҳақиқий тузилишини ифода этмайди, лекин улар ичида Кекуле формуласи ҳақиқатга анча яқинроқ, шунинг учун ҳам бензолнинг тузилишини Кекуле формуласи ёрдамида ифодалаш қабул қилинган.

Шуни ҳам айтиш керакки, баъзи олимлар (айниқса Ғарбий Европа олимлари) бензолнинг ҳақиқий формуласини валентликнинг классик символлари орқали ифодалаш қийинлигидан фойдаланиб, нотўғри ва моҳияти жиҳатидан реакцион бўлган квант резонанси назариясини яратганлар. Бу назарияга кўра, масалан бензол, бир қанча формулалар (юқорида кўриб чиқилган формулалар) билан ифодаланади. Бу назария Бутлеровнинг тузилиш назариясига бутунлай зиддир. Резонанс назарияси кўп йиллар давомида ҳукм суриб келди. Кейинчалик унинг реакцион моҳияти очиб ташланди, СССРда бу назария тан олинмайди.

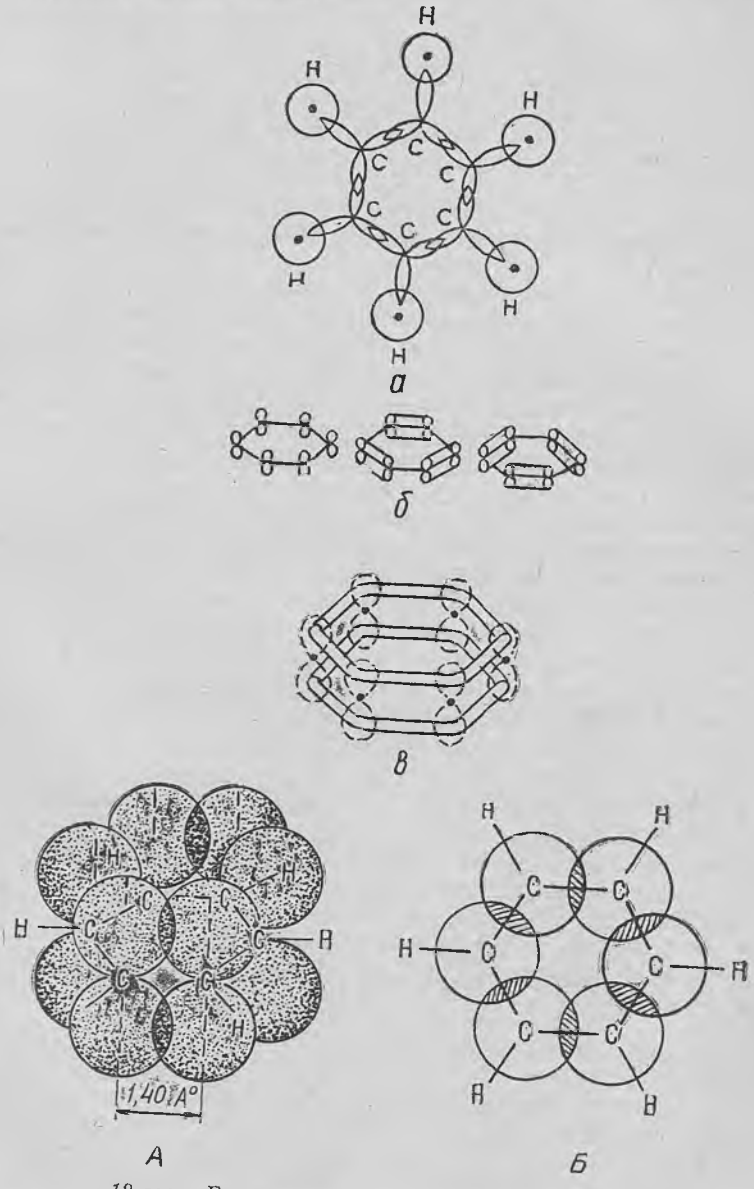
Бензолнинг ҳақиқий тузилишини аниқлашда асосан физикавий усуллар катта роль ўйнади. Фақат физикавий ва химиявий текширишларни бирга олиб боришгина бензолнинг тузилишини тўғри аниқлашга имкон берди. Бензолнинг тузилишини аниқлашда физикавий усуллардан рефрактометрия, дипол моментини аниқлаш, магнит хоссаларини ўрганиш, ультрагунафша ва инфрақизил спектрлар, комбинацион тарқалиш спектри, рентгенограмма ва электронограмма, термодинамик хоссаларни ўрганиш каби усуллардан фойдаланилган.

Ҳозирги вақтда бензол молекуласининг мутлақо симметрик (дипол моменти μ—О) олти қиррали ҳалқадан иборат текисликда ётиши тўлиқ исботланган. Бензол молекуласида 6 та водороднинг ҳар бири биттадан углеродга боғланган, бу водородларнинг жойлашуви ҳалқа радиуслари йўналишида бўлади. Бензол ҳалқасидаги углеродлар (Сар—Сар) орасидаги масофа 1, 40 А°, С — Н масофаси 1,07 А°, С — С — С ва Н — С — С ларнинг бурчаги 120° эканлиги ҳам тўлиқ тасдиқланган. Бу ерда шуни ҳам эслатиб ўтиш керакки, парафин углеводородларда С—С масофа 1,55 А° га, олефинларда 1,34°А га тенг эди.

Демак, бензол молекуласида тўйинган углеводородларда бўладиган оддий боғ ва олефин углеводородларда бўладиган қўшбоғ йўқ экан, деб хулоса чиқариш мумкин.

Бензол молекуласи қутбланган эмас, магнит нуқтаи назаридан мутлақо симметрикдир. Бензол олтинчи тартибли симметрия ўқига эга. Шуларга асосланиб, бензолдаги ядро ва электронлар симметрик жойлашган, деса бўлади.

Бензолнинг кўпчилик ўзига хос хусусиятлари унинг молекуласининг бир текисликда ётиши билан тушунтирилади (буни кейинроқ кўриб ўтамиз). Бензол ҳосилаларида ўринбосарларнинг турган ҳолати (текисликда ёки фазода) шу ҳосилаларнинг хоссаларини белгилайди. Агар ўринбосар бензол ҳалқаси билан бир текисликда ётса, унда ушбу ўринбосар ҳалқа хоссасига кучли таъсир этади.

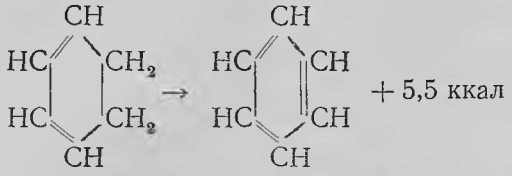


12-расм. Бензол тузилишининг схематик тасвири:

а—углерод атомларининг ўзаро ва водород атомлари билан боғланиши; *б*—бензолнинг Кекуле назариясига кўра тузилиши; *в* — *р*-электронлар булутининг ўзаро кучланиши, бу кучланиш натижасида бензол молекуласининг ҳамма қисмида электронлар зичлиги бир хил бўлади. *А в* нинг бошқача кўриниши, Б эса А нинг тепасидан кўриниши.

Бензолнинг формуласига қараганда у термодинамик жиҳатдан унчалик барқарор бўлмаслиги керак эди, аммо текширишлар бензол бу жиҳатдан анча барқарор модда эканлигини кўрсатди.

Тўйинган углеводородни тўйинмаган углеводородга (этилен углеводородларга) айлантириш учун, яъни молекулада қўшбоғ хосил қилиш учун 28 — 30 *ккал* энергия сарф қилиш керак, аммо 1,3-циклогексадиендан бензол ҳосил бўлишида 5,5 *ккал* иссиқлик ажралиб чиқади:



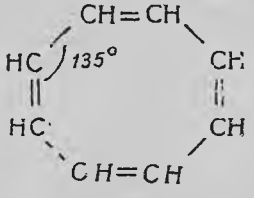
Демак, бензол молекуласининг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг формуласи (циклогексатриен) учун ҳисоблаб чиқилган ҳосил бўлиш иссиқлигидан 35 — 36 *ккал* кўп экан.

Юқоридаги кўриб чиқилган физик усуллар бензол ҳалқасининг бир текисликда ётишини, углеродлар оралиғи бир хил эканлигини, олтита углерод δ- боғлар воситасида боғланганлигини ва ҳар бир углерод атомининг биттадан *p*-электрони борлигини тасдиқлади.

p- электронлар гантелсимон орбиталарда бўлиб, бу орбиталарнинг ўқлари ҳалқа текислигига тик жойлашган. Шундай қилиб, бензолда гибридланган электронлар орбиталари бўлар экан. Бензол ҳалқаси ҳеч кучланишсиз беркилади (12- расм).

p-электронларнинг ҳар бири қўшни углерод атомларининг *p*-электронлари билан ўзаро таъсирлашиб туриши керак, шунинг учун бензол ҳалқаси атрофида ҳамма электронлар симметрик тақсимланган бўлади.

p-электронлар муайян бир углеродга боғланган эмас, балки ҳалқа атрофида бирор томонга ҳаракат қилади. Агар бензол ҳалқаси текислигига магнит майдонини перпендикуляр равишда яқинлаштирсак, *p*-электронлар бир томонга ҳаракат қила бошлайди ва диамагнетизм ҳодисаси содир бўлади. Бу ҳодиса тажрибада тасдиқланган. Бензол ҳалқасини берк ўта ўтказувчан деб қараш мумкин, чунки ундаги электронлар ҳеч қандай қаршиликсиз эркин ҳаракат қилади. Молекула ароматик характерга эга бўлиши учун ундаги *p*-электронлар орбиталарининг ўқлари ўзаро параллел бўлиши керак, акс ҳолда, ароматик хосса йўқолади. Масалан, циклооктатетраен молекуласи ундаги углерод валентликлари орасидаги бурчак 135° га тенг бўлганидан бир текисликда ётмайди, молекуладаги баъзи атомларнинг ҳалқа текислигидан четга чиқиши *p*-электронлар орбиталари ўқларининг ўзаро параллел турмаслигига сабаб бўлади. Шунинг учун циклооктатетраен ароматик хоссага эга эмас.

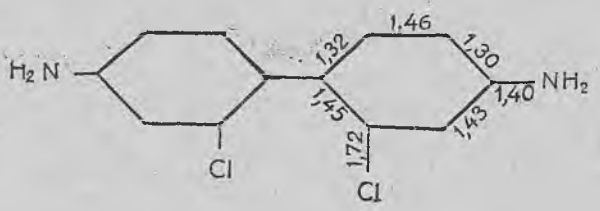


Шундай қилиб, бензол молекуласидаги π — боғлар орасида идеал кучланиш мавжуд бўлгани учун бензол барқарор экан, деса бўлади.

Агар бензол молекуласининг бирор қисмида кучланиш ўзгарса, у беқарор модда бўлиб қолар эди. Шунинг учун бензолнинг фақат биргина қўшбоғи ҳисобига бириктириш реакцияси олиб бориб индивидуал модда ҳосил қилиш қийин.

Бензол молекуласидаги ҳамма углеродлар оралиғини бир хил деб қараш керак. Агар қўшбоғлар билан оддий боғлар ҳамма вақт ўрин алмашиниб туришини назарда тутсак, бензолда 6 та қўшбоғ бўлади, дейиш ҳам мумкин. Ана шуларга кўра, Кекуле формуласи ҳозирги вақтда фақат шартли характерга эгадир.

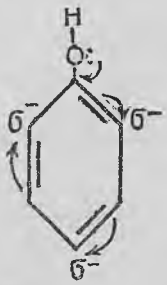
Бензолга қараганда ҳосилаларининг электрон зичлиги нотекисдир. Рентгеноструктур анализ ёрдамида 2,2-дихлорбензидин молекуласида атом ва группалар орасидаги масофа (А° ҳисобида) ва боғларнинг тартиби қуйидагича эканлиги тасдиқланган:



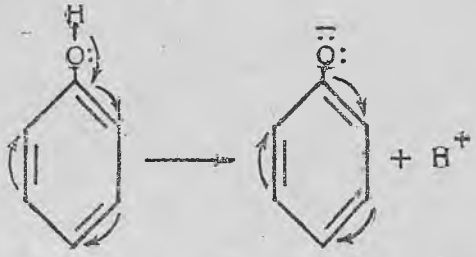
Умуман, ароматик ядро водородлари эркин электрон жуфти бор атомларга (кислород, азот ва галогенларга) алмаштирилса, ҳалқадаги электронлар зичлиги ўзгаради. Ароматик оксибирикмалардан фенолни олиб қарасак, ундаги кислороднинг эркин электрон жуфти ароматик ядронинг конъюгирланган боғларига таъсир этади, натижада электрон зичлиги қуйидагича силжийди (стрелкалар билан кўрсатилган):



Фенолнинг дипол моменти (М-1,40 D) алифатик спиртларнинг дипол моментидан анча камлиги (масалан, метил спиртнинг дипол моменти М-1,69 D) электронларнинг юқоридаги формулада кўрсатилган йўналишда силжишини тасдиқлайди. Ҳақиқатан ҳам, алифатик спиртларда π-боғлар йўқлиги учун электрон зичлиги фенолдаги сингари силжимаслиги керак. Шунинг учун фенолнинг гидроксил группасига нисбатан *орто-* ва *пара-* ҳолатларида электрон зичлиги кўпроқ бўлади. Электрон зичлиги ортган ҳолатлар одатда, δ — белги билан ифодаланади:



Фенолларнинг кучсиз кислота хоссаларига эга эканлиги ҳам уларда электрон зичлигининг силжиши билан тушунтирилади. Электрон зичлигининг кислороддан бошлаб бензол ядросидаги углеродга томон силжиши гидроксил группасидаги водороднинг протон ҳолида узилиб кетишига ва фенолят-иони ҳосил бўлишига имкон туғдиради:



Фенолнинг диссоциланиш константаси (K_{25}—$1{,}7 \cdot 10^{-10}$) сувнинг диссоциланиш константасидан (K—10^{-14}) 10 000 марта, алифатик спиртларникидан эса янада кўп марта ортиқдир.

Ароматик аминларда ҳам, худди фенолларда ги каби, эркин электрон жуфти ядрога томон силжиган бўлади:



Ароматик ядрога бириккан амингруппаларнинг асос хоссалари кучсиз бўлишининг сабаби ҳам эркин электрон жуфтининг конъюгирланган ядрога томон силжиши билан тушунтирилади. Азот атоми билан бирор кислота протон орасида боғ ҳосил бўлиши учун силжиган жуфт электрон эркин ҳолга, яъни азот атомига қайтиши керак, бунинг учун эса энергия сарф қилишга тўғри келади. Аммиак ва алифатик аминлар бирор кислота билан реакцияга киришиши учун бундай энергия сарф этилмайди, чунки улар молекуласида қўшбоғлар йўқ.

Галогенли ароматик бирикмалардаги галогеннинг ҳалқа таркибига кирган углерод билан мустаҳкам боғ ҳосил қилиши ҳам электрон зичлигининг силжиши билан тушунтирилади. Галогенли ароматик бирикмаларнинг дипол моментлари галогенли алифатик бирикмаларнинг дипол моментидан кам бўлади (масалан, CH_3—Cl учун μ — 1,83 D, C_6H_5—Cl учун эса μ — 1,70 D га тенг.

Бензол ядросининг ориентация қоидаси

Бензол ҳалқасида бир ўринбосар бор бўлса, иккинчи ўринбосарнинг қайси водородга алмашиниши биринчи ўринбосарнинг табиатига боғлиқ бўлади. Бошқача айтганда, мавжуд ўринбосар алмашинмоқчи бўлган иккинчи ўринбосарнинг қайси водородга алмашинишини таъминлайди.

Бензол ҳалқасидаги дастлабки ўринбосар икки хил бўлиши мумкин: молекулада иккинчи ўринбосарни *орто-* ва *пара-* ҳолатдаги водородга алмаштирувчи ўринбосарлар группаси биринчи тур ўринбосарлар деб аталади.

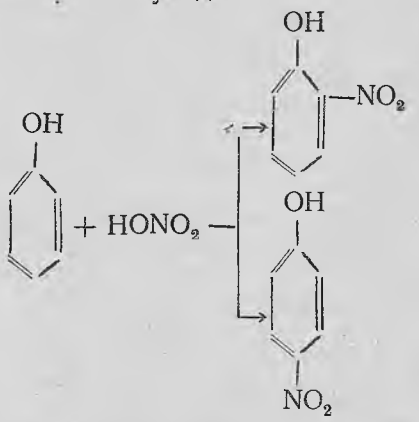
Иккинчи ўринбосарни *мета-*ҳолатдаги водородга алмаштирувчи ўринбосарлар группаси иккинчи тур ўринбасарлар деб аталади.

Биринчи тур ўринбосарларига электронларини осон берувчи (электродонор) атомлар группаси — OH, OR, OCOR, SH, SR, NH_2, NHR, NR_2, NHCOR, $-N=N-$, CH_3, CH_2R, CR_3, F, Cl, Br, I ва бошқалар киради. Иккинчи тур ўринбосарларига эса бензол ядросидан электронларни тортувчи (электрон-акцептор) атомлар группаси: SO_3H, NO_2, CO, COOH, COOR, COR, CN, CCl_3, $\overset{+}{N}H_3$, $\overset{+}{N}R_3$ ва бошқалар киради. Биринчи тур ўринбосарлар тўйинган группалардан, иккинчи тур ўринбосарлар эса тўйинмаган группалардан иборат.

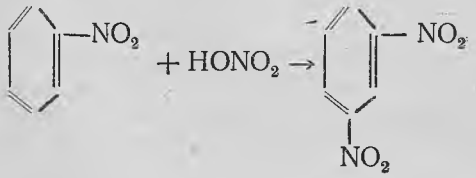
Шуни ҳам айтиш керакки, биринчи тур ўринбосарлар иккинчи ўринбосарни *орто-* ва *пара-* ҳолатларга алмаштирар экан, бунда кўпчилик ҳолларда *орто-* ва *пара*-изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади; баъзан эса улардан бири кўпроқ, иккинчиси камроқ ҳосил бўлади. Бу вақтда *мета*-изомер ҳеч ҳосил бўлмайди, ёки жуда кам миқдорда бўлади.

Бу айтилганларни мисолларда кўриб чиқайлик.

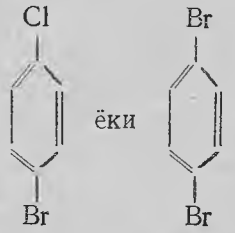
1. Фенолга нитрат кислота таъсир эттирилганда *орто*-нитрофенол ва *пара*-нитрофенол ҳосил бўлади.



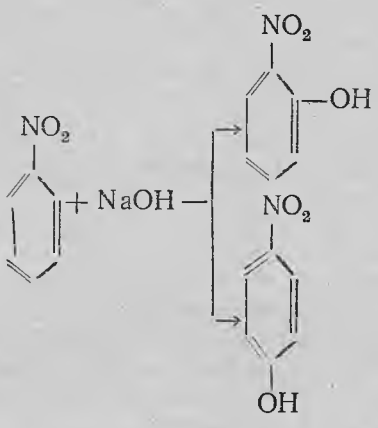
2. Нитробензолга нитрат кислота таъсир эттирилганда, *мета*-динитробензол олинади:



3. Хлорбензолга ёки бромбензолга бром гаъсир эттирилса деярли *пара*-изомерларнинг ўзи ҳосил бўлади:



4. Бензол ҳалқасида иккинчи тур ўринбосари турган бўлса унга нуклеофил реагент таъсир эттириб *орто*- ва *пара*- изомерлар аралашмасини ҳосил қилиш мумкин:



Биринчи тур ўринбосарлар борида иккинчи ўринбосар *орто*- ва *пара*-ҳолатлардаги водородга алмашингач, кейинги алмашиниш реакциялари дастлабки водородларнинг алмашинишига қараганда осон ва тез содир бўлади (бу айтганимиз галогенларга тааллуқли эмас), иккинчи тур ўринбосарларда эса бунинг тескариси, яъни кейинги алмашиниш реакциялари дастлабки водороднинг алмашинишига қараганда қийин ва секин содир бўлади.

Бейлштейннинг кўрсатишича, бензол ҳалқасида бир неча ўринбосарлар мавжуд бўлса, кейинги алмашинадиган ўринбосарнинг ўрни дастлабки ўринбосарларнинг табиатига боғлиқ, бунда йўналтириш хусусияти кучлироқ бўлган ўринбосар кейинги ўринбосарни муайян ўринга йўналтиради.

Йўналтириш (ориентация) хусусиятига қараб асосий ўринбосарларни қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:

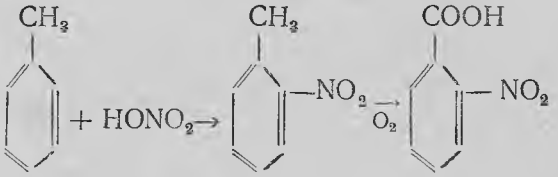
$$OH > NH_2 > Cl > I > Br > CH_3;\ COOH > SO_3H > NO_2$$

Ориентация қоидаси қонун характерига эга эмас. Реакция вақтида ҳамма изомерлар ҳам озми-кўпми ҳосил бўлаверади, фақат қоидага биноан ҳосил бўладиган изомерларнинг миқдори бошқа изомерлар миқдорига қараганда кўпроқ бўлади. Масалан, толуол нитроланганда 62 процент *орто*-, 33,5 процент *пара*- ва 4,5 процент *мета*-нитротолуол ҳосил бўлади.

Реакция шароити озгина ўзгартирилса, ориентация қоидаси бузилмайди, аммо кўпроқ ўзгартирилса бузилади. Масалан, толуол оддий температурада бромланганда, асосан, *пара*-бромтолуол ҳосил бўлса, бромлаш 400° да олиб борилганда 20 процент *орто*-изомер, 57 процент *пара*-изомер ва 23 процент *мета*-изомер олинади. Изомерларнинг бундай нисбати 400° дан юқорида яна бошқача бўлади.

Катализаторлар реакция йўналишини ўзгартириши мумкин: хлорбензол катализаторсиз бромланганда 1 процентча *мета*-изомер ҳосил бўлса, $AlCl_3$ иштирокида 13 процент *мета*-изомер ҳосил бўлади.

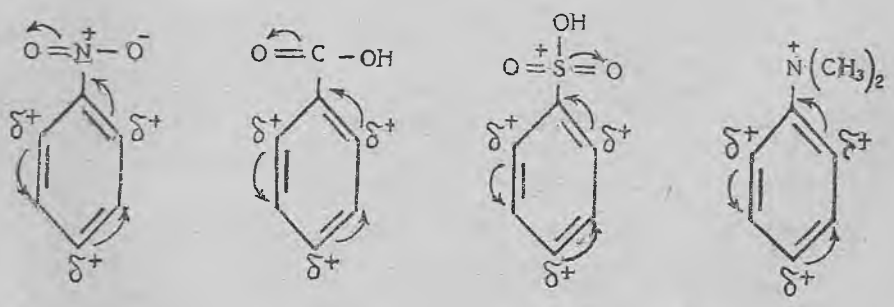
орто-Нитробензой кислота ҳам шундай моддалар жумласидандир. Юзаки қараганда, бу модда бензой кислотани нитролаб олинади дейиш мумкин. Аслида шундай эмас, чунки бензой кислота нитроланганда ориентация қоидасига биноан *мета*-нитробензой кислота ҳосил бўлиши керак эди. *орто*-нитробензой кислота синтез қилиш учун аввал толуол нитроланади, бунда CH_3 биринчи тур ўринбосар бўлгани сабабли *орто*-нитротолуол ҳосил бўлади, кейин бу модда кучли оксидловчилар таъсирида *орто*-нитробензой кислотага айлантирилади:



Биринчи ва иккинчи тур ўринбосарлар иккинчи ўринбосарни турли ҳолатга йўналтиришининг сабаби шундаки, улар бензолнинг электронлар зичлигини ҳар хил ўзгартиради.

Биринчи тур ўринбосарлар, масалан, -OH ва $-NH_2$ бензол ҳалқасида турганида, юқорида кўриб утганимиздек, *орто*- ва *пара*-ҳолатларда электрон зичлиги ортади.

Иккинчи тур ўринбосарлар эса ядрода, айниқса *орто*- ва *пара*-ҳолатларда электрон зичлигини камайтиради (бензол ҳалқасидаги электрон зичлиги кам углерод атомлари δ^+ белги билан кўрсатилади):



Шундай қилиб, бензол ҳалқасида иккинчи тур ўринбосарлар бор бўлса, *орто*- ва *пара*-ҳолатларга қараганда *мета*-ҳолатда электрон зичлиги кўпроқ бўлади.

Агар янги ўринбосарнинг бензол ҳалқасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил қилувчи атоми мусбат зарядли бўлса, унда бу ўринбосар электрон зичлиги ортиқроқ бўлган углеродга боради ва аксинча, янги ўринбосарнинг бензол ҳалқасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил

қилувчи атоми манфий зарядли бўлса, у ҳолда бу ўринбосар электрон зичлиги камроқ бўлган углеродга боради.—$\overset{+}{S}O_3H$, —$\overset{+}{N}O_2$, —$\overset{+}{C}l$ группаларнинг бензол ҳалқасидаги углерод атоми билан боғ ҳосил қилувчи атомлари мусбат зарядли бўлади ва бу хил реагентлар электрофил ёки электроноакцептор реагентлар дейилади. Шунинг учун молекуласида биринчи тур ўринбосарлар бор бўлган бензол ҳосилалари сульфоланганда, нитроланганда, хлорланганда электрофил реагентлар *орто-* ва *пара*-ҳолатлардаги углерод билан реакцияга киришади, яъни шу углерод атомининг бир жуфт электронини умумлаштириб боғ ҳосил қилади, молекуласида иккинчи тур ўринбосарлар бор бензол ҳосилаларида эса *мета*-ҳолатдаги углерод билан боғ ҳосил қилади.

Нуклеофил реагентлар, яъни манфий зарядли реагентлар (масалан, гидроксил иони) молекуласида биринчи тур ўринбосар бор бензол ядроси билан реакцияга киришганда *мета*-ҳолатдаги углерод билан боғ ҳосил қилиши керак, чунки бу ҳолатда электрон зичлиги кам, иккинчи тур ўринбосари бўлган бензол ядроси билан реакцияга киришганда эса *орто-* ва *пара*-ҳолатларда углерод билан боғ ҳосил қилиши керак, чунки бу ҳолатларда электрон зичлиги кам. Дарҳақиқат, нитробензол ўювчи калий билан реакцияга киришиб *орто*-нитрофенолят ҳосил қилади, фенол эса *мета*-ҳосила резорцинни ҳосил қилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, нуклеофиль реагентлар билан бензол хосилалари ўртасида содир бўлувчи реакция камдан-кам учрайди ва бу хил реакциялар кам ўрганилган.

Ароматик бирикмаларнинг галогенли ҳосилалари

Ароматик бирикмаларнинг галогенли ҳосилалари икки хил бўлади:

1. Галоген ядрога бириккан ҳосилалар.
2. Галоген ён занжир углеродига бириккан ҳосилалар.

Олиниш усуллари. 1. Ароматик углеводородларга тўғридан-тўғри галоген таъсир эттирилганда у бензол ҳалқасидаги қўшбоғга бирикиши ёки ҳалқадаги водород атоми билан ўрин алмашиниши ёхуд ён занжирдаги алкил группанинг водород атомига алмашиниши мумкин.

Бу реакциялардан қўшбоғга бирикиш реакциясини илгари кўриб ўтган эдик.

Паст температурада, айниқса катализаторлар иштирокида галоген бензол ҳалқасидаги водородга алмашинади:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Маълум шароитда ва танлаб олинган катализаторлар иштирокида бензол ҳалқасидаги ҳамма водород атомини хлор ва бромга бириндетин алмаштириш мумкин. Масалан, темир бромид ёки иод катализаторлигида бензолга бром таъсир эттирилганда монобромбензол ва дибромбензол ҳосил бўлади:

$$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$$
$$C_6H_6 + 2Br_2 \rightarrow C_6H_4Br_2 + 2HBr$$

Алюминийнинг галогенли тузлари бу хил реакциялар учун жуда кучли катализатор бўла олади, улар иштирокида бензол ҳалқасидаги

ҳамма водород атомини хлорга алмаштириш мумкин:

$$C_6H_6 + 6Cl_2 \rightarrow C_6Cl_6 + 6HCl$$

Булардан ташқари $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ ҳам катализатор сифатида ишлатилади.

Катализаторларнинг хизмати шундан иборатки, улар галогенлар билан мусбат зарядли ион ҳосил қилади, ҳосил бўлган бу электрофил ион бензол ҳалқасида электрофил алмашиниш реакциясига киришади. Темир (III)-хлорид иштирокида бензолни хлорлаш қуйидаги схема бўйича содир бўлади.

$$FeCl_3 + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \rightarrow Fe\bar{C}l_4 + \ddot{Cl}:^+$$

$$C_6H_6 + \overset{+}{Cl} \rightarrow C_6H_5Cl + \overset{+}{H}$$

$$\overset{+}{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \overset{+}{Cl}$$ ва ҳоказо

Иод иштирокида эса реакция қуйидагича боради.

$$I_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2ClI$$

$$ClI \rightleftarrows \bar{Cl} + \overset{+}{I}$$

$$\overset{+}{I} + Cl_2 \rightleftarrows ClI + \overset{+}{Cl}$$

Бензол ҳосилаларига ёруғликда, катализаторларсиз қиздириб туриб галогенлар таъсир эттирилганда галоген ён занжирдаги водород атомига алмашинади. Масалан, толуол буғи орқали хлор ўтказилганда метил группасидаги ҳамма водород атомини бирин-кетин хлорга алмаштириш мумкин. Бунда уч хил модда: бензил хлорид — $C_6H_5—CH_2Cl$, бензилиден хлорид — $C_6H_5—CHCl_2$ ва бензенил хлорид — $C_6H_5CCl_3$ ҳосил бўлади. Бир атомли радикал $C_6H_5—CH_2—$ бензил, икки атомли радикал $C_6H_5—CH<$ бензилиден, уч атомли радикал $C_6H_5C\equiv$ эса бензенил деб аталади.

Бензол ядросига иодни тўғридан-тўғри киритиб бўлмайди, чунки реакция вақтида ҳосил бўладиган водород иодид бензол иодидни бензолгача қайтаради:

$$C_6H_6 + I_2 \rightleftarrows C_6H_5I + HI$$

Шунинг учун бензолни ёки бензол ҳосилаларини иодлаш водород иодидни оксидлайдиган моддалар(иодат кислота, концентрланган сульфат, нитрат кислоталар ва бошқалар) иштирокида олиб борилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, галогенлар биринчи тур ўринбосарлардан бўлгани учун бензолни бирин-кетин галогенлаш жараёнида иккинчи галоген атоми биринчи галогенга нисбатан *пара*-ҳолатга жойлашади.

2. Амин группани галогенга алмаштириш. Ароматик аминларнинг амин группасини галогенга алмаштириб ҳам галоген атоми ядрога бириккан ароматик бирикмалар олиш мумкин. Бу реакция вақтида аввал диазобирикма ҳосил бўлади. Бу усул билан ароматик

бирикмаларнинг исталган галогенли бирикмасини, ҳатто фторли бирикмасини ҳам олиш мумкин:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{HONO+HCl} C_6H_5N_2Cl \begin{cases} \xrightarrow{Cu} C_6H_5Cl + N_2 \\ \xrightarrow{KI} C_6H_5I + KCl + N_2 \\ \xrightarrow{Cu_2Br_2} C_6H_5Br + CH_2Cl_2 + N_2 \end{cases}$$

$$C_6H_5N_2(BF_4) \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

3. Ён занжирга галоген киритиш. Ён занжиридаги углеродда галоген бириккан ароматик бирикмалар ҳосил қилиш учун галогеналкиллар олишнинг ҳамма усулларидан фойдаланса бўлади. Масалан:

$$C_6H_5-CH_2OH + HI \rightarrow C_6H_5-CH_2I + H_2O$$

4. Хлорметиллаш. Хлорметиллаш йўли билан ҳам галогени ён занжирда бўлган ароматик бирикмалар олиш мумкин. Ароматик углеводород билан параформальдегид аралашмасига рух хлорид ёки қалай (IV)-хлорид иштирокида водород хлорид таъсир эттирилса, ароматик ядродаги водород атоми $-CH_2Cl$ группага алмашинади. Масалан:

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \rightarrow C_6H_5-CH_2Cl + H_2O$$

Физикавий хоссалари. Бензол ва бензол гомологларининг галогенли ҳосилалари суюқ ёки кристалл моддалардир. Уларнинг солиштирма оғирлиги бирдан катта, сувда эримайди, кўпчилик органик эритувчиларда (эфир, спирт кабиларда) эрийди. Бу моддаларнинг ҳаммаси ўткир ҳидли, галоген ён занжирда бўлган бирикмалар кўздан ёш оқизади.

Галогенли ҳосилаларда фторли бирикмалардан иодли бирикмаларга ўтилган сари моддаларнинг қайнаш температураси ортиб боради:

модда	қайн. темп, °С
Фторбензол	85
Хлорбензол	132
Бромбензол	156
Иодбензол	188

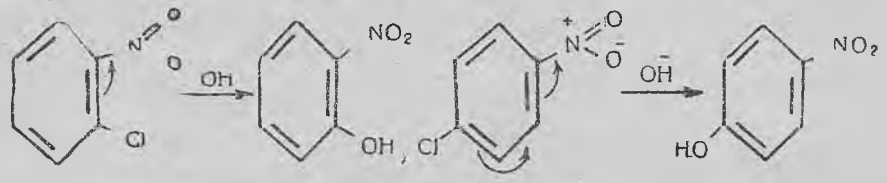
Химиявий хоссалари. Галогенли ароматик бирикмалар барқарор моддалар бўлиб, уларда галоген ядрога анча мустаҳкам боғланган. Шунинг учун алмашиниш реакциясини юқори температурада ва катта босимда олиб бориш керак бўлади: хлорбензол ва бромбензол 180°—200°С да юқори босимдагина мис тузи ва мис кукуни иштирокида аммиак билан реакцияга кириша олади; хлорбензол ишқорнинг сувдаги концентрланган эритмаси билан 300° қиздирилгандагина хлорни ажратиб олиш мумкин. Демак, бензол ядросидаги галоген тўйинган углеводороддаги галогенга қараганда кучлироқ боғ ҳосил қилар экан. Аммо галогенли алифатик бирикмалар орасида ҳам алмашиниш реакциясига қийин киришадиганлари бор, бу хил моддаларга тўйинмаган галогенли бирикмалар (масалан, $CH_3CH=CHCl$) мисол бўла олади. Галоген ядрода бўлган ароматик бирикмаларда ҳам галоген тўйинган углерод атомига боғланган деб бўлмайди. Лекин Кекуле формуласига кўра, галогенни қўшбоғ қошида деб қараш мумкин. Демак галогенли ароматик

бирикмаларнинг барқарор модда эканлиги шу билан тушунтирилади. Галоген ядрода бўлган ароматик бирикмалар эфир иштирокида магний метали билан реакцияга киришиб, фенилмагнийбромид ёки фенилмагнийхлорид ҳосил қилади:

$$C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5MgBr$$

Ҳосил бўлган бу хил моддалар гриньяр бирикмалари хоссаларига эга бўлади.

Агар галогенга нисбатан *орто-* ва *пара*-ҳолатларда — NO_2,—CN, —COOH каби «манфий» ўринбосарлар турган бўлса, галоген реакцияга осон киришувчан бўлади. Бунинг сабаби шуки, масалан нитрогруппа бензол ҳалқасидаги углерод атомларининг, айниқса *орто-* ва *пара*-ҳолатдаги атомларнинг электрон зичлигини камайтиради, натижада ўринбосар билан С атоми ўртасидаги боғ янада кучлироқ қутбланади ва ўринбосарнинг бошқа бир нуклеофил группа билан алмашиниши осонлашади:



Мета-ҳолатда эса бундай ҳол кузатилмайди. Ароматик ядрога боғланган галогеннинг бошқа группа ва элементларга алмашиниши катализатор иштирокида ва юқори температурада тезлашади (Ульман реакцияси). Бунда катализатор сифатида мис кукуни ишлатилади. Ульман реакцияси орқали қўзғалувчан водород атомлари бор молекулаларга ёки қўзғалувчан водород атомлари металларга алмашган молекулаларга ароматик радикаллар киритиш мумкин. Бу хил реакциялар арилаш реакцияси дейилади. Буларга бирнеча мисоллар келтирамиз.

$$C_6H_5 — Br + NaOH \rightarrow C_6H_5 — OH + NaBr$$
$$C_2H_5 — I + KCN \rightarrow C_6H_5 — CN + KI$$
$$C_6H_5 — I + NaOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5 — O — C_6H_5 + NaI$$
$$C_6H_5 — I + NH_3 \rightarrow C_6H_5 — NH_2 + HI$$

Галогени ён занжирда бўлган ароматик бирикмалар галоидалкилларга хос бўлган барча реакцияларни беради, баъзида эса галоген алкилларга караганда осон реакцияга киришади. Масалан, бензилхлорид натрий карбонатнинг сувдаги эритмаси таъсирида осон гидролизланади:

$$C_6H_5 — CH_2Cl + HOH \rightarrow C_6H_5 — CH_2OH + HCl$$

Бензилбромиднинг учламчи аминлар билан реакцияга киришиб тўртламчи тузлар ҳосил қилиши *н*- пропилбромиднинг учламчи аминлар билан реакцияга киришиб тўртламчи туз ҳосил қилишига қараганда 300 марта тез содир бўлади.

Умуман бензол галогенли ҳосилаларининг алмашиниш реакцияси бензолнинг алмашиниш реакциясига қараганда қийинроқ боради.

Ишлатилиши. Хлорбензол саноатда кўп миқдорда олинади ва фенол, анилин, ДДТ ишлаб чиқаришда оралиқ модда сифатида ишлати-

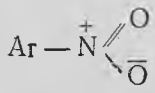
лади. *пара*-Дихлорбензол қишлоқ хўжалиги зараркунандалари — қурт-қумурсқаларни йўқотишда ва куяга қарши ишлатилади.

Бензол хлорид атир-упачилик саноати учун хом ашё ҳисобланадиган бензил спирт ишлаб чиқаришда оралиқ модда бўлиб хизмат қилади.

24-БОБ

АРОМАТИК НИТРОБИРИКМАЛАР

Ароматик нитробирикмаларда нитрогруппа ядрода ёки ён занжирда бўлиши мумкин. Нитрогруппаси ядрода бўлган ароматик нитробирикмаларнинг амалий аҳамияти ниҳоятда катта. Улар буёқлар синтез қилишда хом ашё ҳисобланади, портловчи моддалар, эритувчилар ва ҳидли моддалар сифатида ишлатилади. Шуни ҳам айтиш керакки, нитрогруппада, ҳозирги замон назарияларига кўра, семиполяр боғ бор:

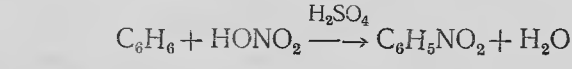


бу эса уларнинг ўзига хос хусусиятларини келтириб чиқаради.

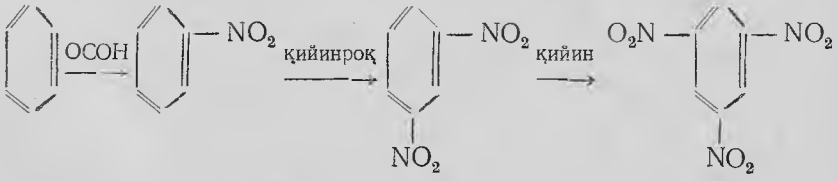
1. Нитрогруппаси ядрода бўлган нитробирикмалар

Ароматик нитробирикмалар алифатик нитробирикмаларга қараганда осон ҳосил бўлади. Алифатик нитробирикмалар, асосан, нитрит кислота тузларини алкиллаш йўли билан ҳосил қилинса, ароматик нитробирикмалар ароматик углеводородларга концентрланган нитрат кислотани бевосита таъсир эттириб олинади.

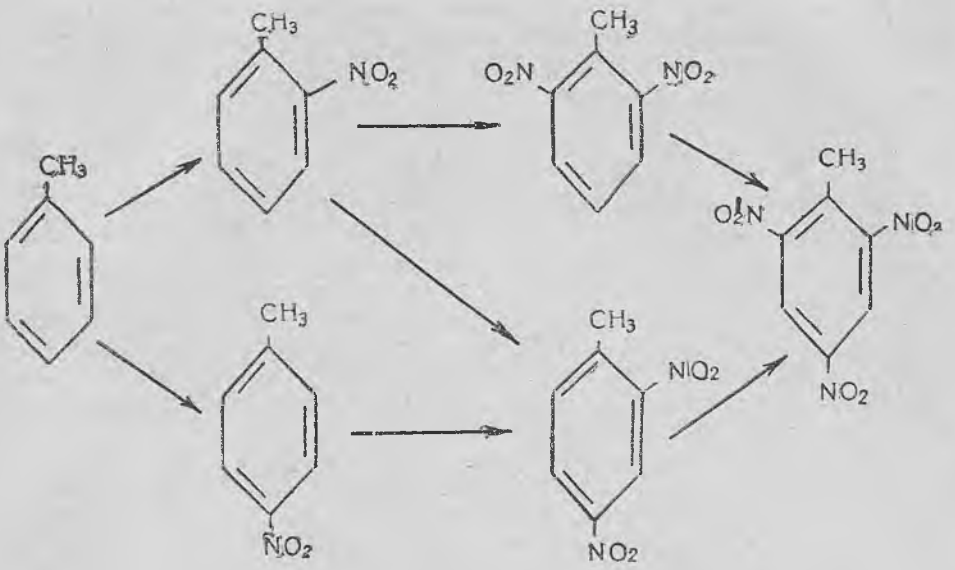
Ароматик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири шуки, уларга нитрат кислота таъсир этганда ҳалқадаги водород нитрогруппага алмашинади ва сув ажралиб чиқади. Нитролаш реакцияси, одатда, концентрланган нитрат кислота ёки сульфат ва нитрат кислоталарнинг аралашмаси (нитроловчи аралашма) таъсирида олиб борилади:



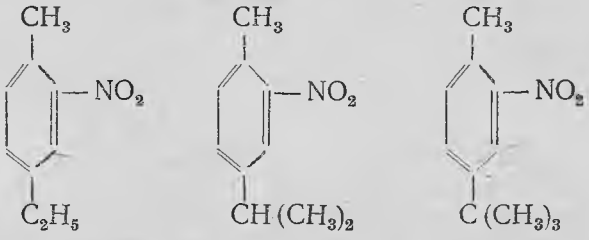
Бензолни нитролаётганда иккинчи ва учинчи нитрогруппа биринчисига нисбатан *мета*-ҳолатга жойлашади. Ядрога иккинчи ва учинчи нитрогруппаларни киритиш учун концентрланган кислоталардан фойдаланиш ва температурани ошириш керак бўлади.



Бензолнинг гомологлари (толуол, ксилоллар) эса бензолга қараганда осон нитроланади. Масалан, толуол оддий шароитда қуйидаги схема бўйича тринитротолуол ҳосил қилади:



Ҳалқасида иккита ўринбосар бор бензол гомологлари нитроланаётганда стерик эффект содир бўлади. Масалан, ўринбосарлар *пара*-ҳолатда турган бўлса нитрогруппа кичик ўринбосар яқинидаги водородга алмашинади:



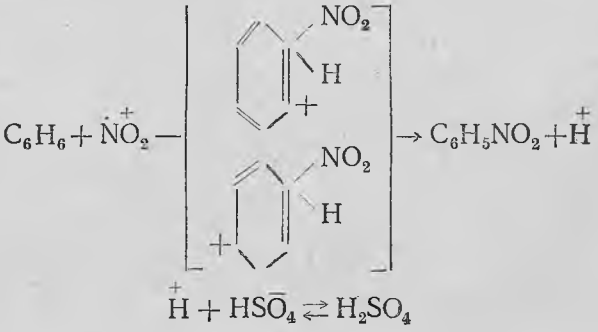
Нитролаш реакциясининг механизми қуйидагича: сульфат кислота нитрат кислотага таъсир этганда нитроний катиони ҳосил бўлиб туради:

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftarrows \overset{+}{N}O_2 + H_3\overset{+}{O} + 2H\overset{-}{S}O_4$$

Нитрат кислотанинг ўзи нитролашда қуйидагича диссоциланади:

$$2HONO_2 \rightleftarrows \overset{+}{N}O_2 + \overset{-}{N}O_3 + H_2O$$

Бензолнинг нитроланиши:



$$\overset{+}{H} + HS\overset{-}{O}_4 \rightleftarrows H_2SO_4$$

Демак, нитроний катиони водородга алмашинади, ажралиб чиқаётган водород бисульфат ион билан боғланади. Шуни ҳам айтиш керакки, нитроний катиони билан углеводороднинг берадиган комплекси жуда секинлик билан ҳосил бўлади, аммо у нитробирикмага тез айланади. Ўз-ўзидан маълумки, нитроловчи аралашмада сув кўпайиб қолгач, нитроний ионининг концентрацияси камайиб кетади ва шу билан нитроловчи аралашманинг нитролаш таъсири сусаяди.

Физикавий хоссалари. Мононитробирикмалар суюқ ёки қаттиқ, рангсиз, оч сариқ моддалар, сувда эримайди, улардан аччиқ бодом ҳиди келади. Кўпчилик нитробирикмалар заҳарли моддалардир. Нитрогруппалар қутбланганлиги ва шунинг учун молекулалараро кучнинг катталиги сабабли уларнинг қайнаш температураси анча юқори бўлади. Нитробирикмалар қутбланган бўлгани учун оддий эритувчиларда эримайдиган моддаларни, масалан, табиий бўёқ — индигони ҳам эритади. Нитрогруппаси ароматик ҳалқа таркибида бўлган бирикмалар кислота ва ишқорларда эримайдиган нейтрал моддалардир.

Химиявий хоссалари. 1. Қ а й т а р и л и ш р е а к ц и я с и. Ароматик нитробирикмалардаги нитрогруппанинг қайтарилиш хоссаси борлиги туфайли нитролаш реакцияси катта амалий аҳамиятга эга. Демак, нитрогруппанинг қайтарилиши нитробирикмаларнинг энг асосий реакцияси ҳисобланади.

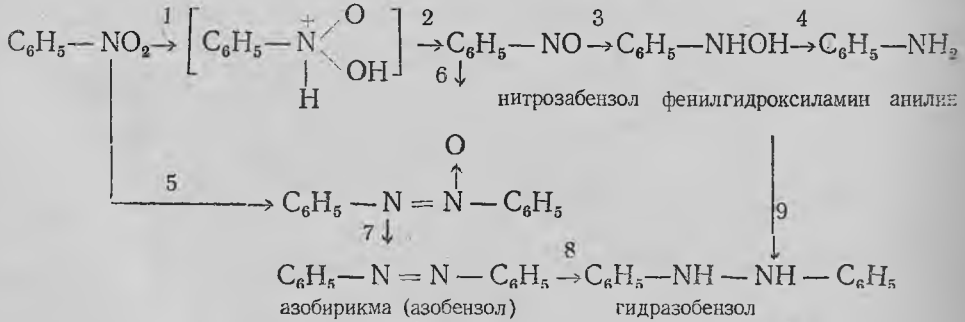
1942 йилда Н. Н. Зинин биринчи марта нитробензолни аммоний сульфид иштирокида қайтариб анилин олган. Зининнинг бу кашфиёти химия технологиясини тараққий эттиришда, хусусан, бўёқлар, дорилармонлар ва фотохимикатлар ишлаб чиқаришда жуда катта роль ўйнади.

Ароматик нитробирикмалар қайтарилаётганда реакция шароитига қараб ҳар хил моддалар ҳосил бўлади. Қайтариш реакцияси охиригача олиб борилса ароматик аминлар олинади:

$$C_6H_5—NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5—NH_2 + 2H_2O$$

Ароматик нитробирикмаларни аминларгача қайтариш, одатда кислотали муҳитда олиб борилади. Қайтариш нейтрал, ишқорий ва сал кислотали муҳитда олиб борилганда реакцияни оралиқ моддалар ҳосил бўлиш босқичларида тўхтатиш мумкин.

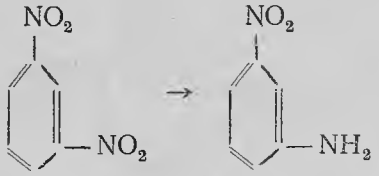
Қуйидаги схемада нитробирикмалар қайтарилганда қандай моддалар ҳосил бўлиши кўрсатилган:



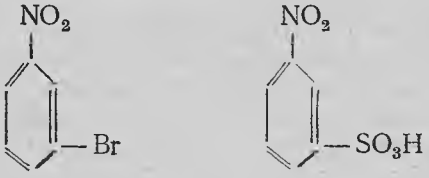
1—4- реакциялар нейтрал ва кислотали муҳитда содир бўлади. Шуни ҳам айтиш керакки, кислотали муҳитда оралиқ моддаларни ажратиб олиб бўлмайди — улар анилингача қайтарилиб қолади. Реакция нейтрал муҳитда олиб борилса, нитрозабензол ва фенилгидроксиламин

ажратиб олиш мумкин. Реакция ишқорий муҳитда олиб борилганда нитробензол ва нитрозабензоллар фенилгидроксиламин билан конденсирланиб 5—9-реакция содир бўлади.

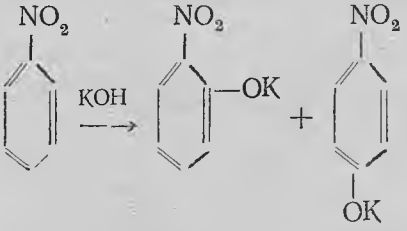
Полинитробирикмаларни қайтаришда шундай шароит танлаб олиниши мумкинки, бу шароитда нитрогруппалардан фақат биттаси қайтарилади. Масалан, *мета*-динитробензолни аммоний сульфид иштирокида қайтариш учун *мета*-динитробензолдан кам миқдорда олинса фақат *мета*-нитроанилин ҳосил бўлади, холос:



2. Нитробирикмаларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомларини галогенларга ёки сульфогруппага алмаштириш бензолнинг водородларини шу хил группаларга алмаштиришга қараганда қийинроқ кетади. Бу реакциялар вақтида ўринбосар *мета*-ҳолатдаги водородга алмашинади. Масалан, нитробензол бромланганда *мета*-бромнитробензол, сульфоланганда нитробензол-метасульфокислота ҳосил бўлади:

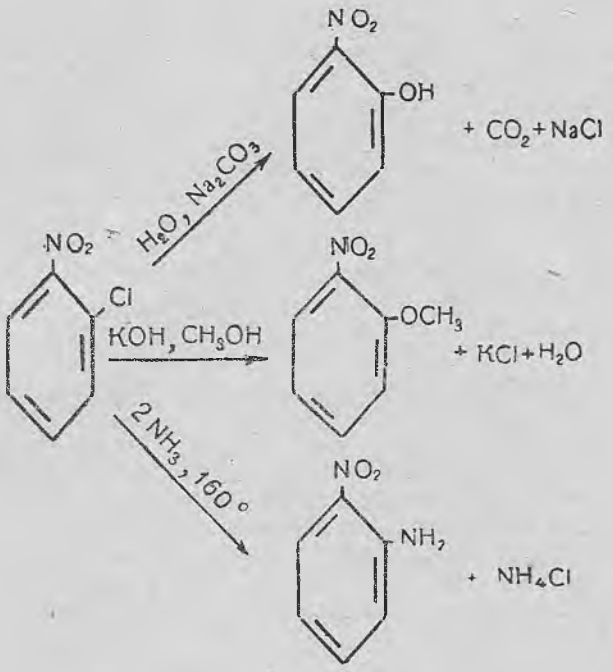


Нитробирикмаларга нуклеофиль реагентлар таъсир эттирилганда янги ўринбосар *орто*- ва *пара*-ҳолатлардаги водородларга алмашинади. Масалан, нитробензолга калий гидроксид кукуни қўшиб қиздирилганда *орто*-ва *пара*-нитрафенолятлар аралашмаси ҳосил бўлади:

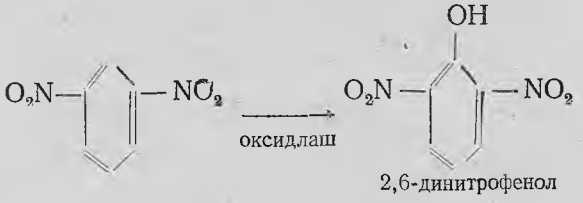


Нитрогруппа кучли электроноакцептор хоссасига эга бўлгани учун у ўзига нисбатан *орто*-ва *пара*-ҳолатларда турган атомлар ҳамда группаларни қўзғалувчан қилиб қўяди. Буларга бир неча мисоллар келтирамиз.

орто-ва *пара*-Нитрохлорбензолдаги хлор нитрогруппа таъсиридан қўзғалувчан бўлиб, гидроксил, алкоксил ёки аминогруппага осон алмашинади:



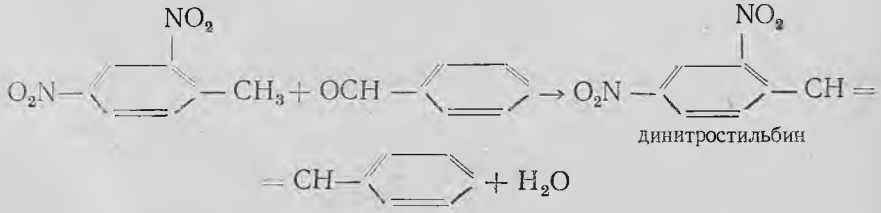
мета-Динитробензол ёки *симм*-тринитробензол оксидланганда гидроксил группа осон ҳосил бўлади, чунки икки нитрогруппа орасида турган углероднинг водороди анча қўзғалувчандир.



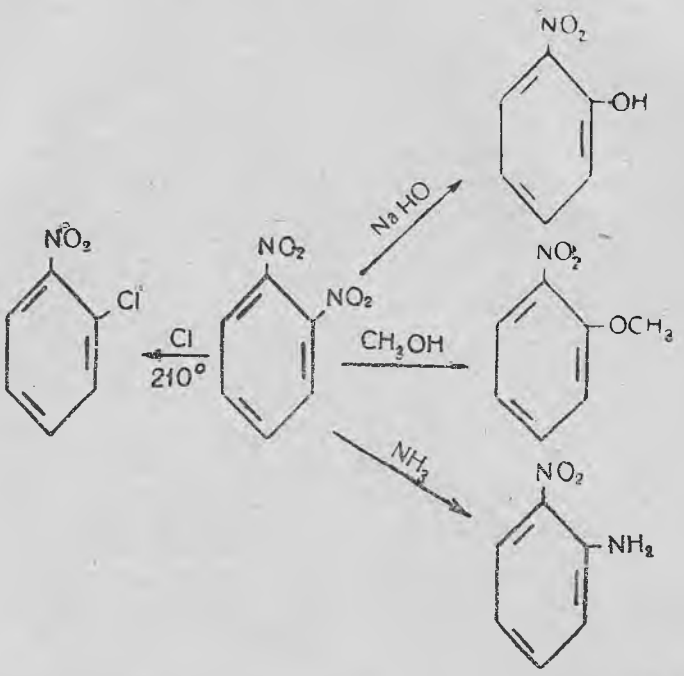
2,6-динитрофенол

Бензол ва нитробензол оксидланганда эса уларга гидроксил группа киритиб бўлмайди.

о, *п*-динитротолуолнинг метил группасидаги водород атомлари қўзғалувчан бўлганлигидан бу модда бензальдегид билан конденсатланиб динитростильбин ҳосил қилади.

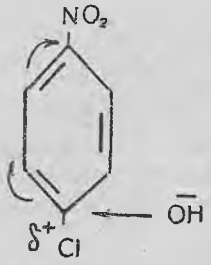


Агар икки нитрогруппа бир-бирига нисбатан *орто*-ёки *пара*-ҳолатларда турган бўлса, улардан бири гидроксил, галоген ва аминогруппаларга осон алмашинади:



Бу хил реакцияларни нитробензол билан олиб бориб бўлмайди.

Умуман, *орто*-ва *пара*-ҳолатлардаги группаларнинг қўзғалувчан бўлиб қолишига сабаб шуки, нитрогруппалар таъсирида ўша ҳолатлардаги углерод атомлари мусбат қутбланиб қолади ва шу углеродга бириккан ўринбосар атрофдан таъсир этувчи анионга осон алмашинади:



3. Нитробирикмаларнинг ўзига хос хусусиятларидан яна бири шуки, улар ароматик углеводородлар ва кислоталар билан комплекслар ҳосил қилади. Масалан, нитробензол сульфат кислота билан $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$ ҳосил қилади. Бундай комплекслардан кўпчилиги аниқ суюқланиш температурасига эга бўлган рангли кристалл моддалардир.

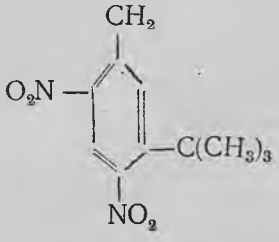
Айрим вакиллари. Нитробензол соф ҳолда рангсиз суюқлик, одатда ишлатиладигани эса тўқ сариқ бўлади, ундан аччиқ бодом ҳиди келади. Бу модда заҳарлидир, сувда эримайди, баъзи моддалар учун эритувчи бўлиб хизмат қилади. Нитробензол бензолни нитролаб олинади ва анилин олишда кўплаб ишлатилади.

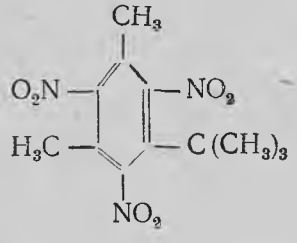
Тринитробензол бензолни нитролаб ҳам олиниши мумкин, аммо бу қийин усул бўлганлигидан, асосан, тринитротолуолни оксидлаб, кейин декарбоксиллаб олинади. Тринитробензол кучли портловчи модда, суюқланиш температураси 172°.

Тринитротолуол (тротил) сариқ рангли кристалл, толуолни нитролаб олинади, муҳим портловчи модда.

Нитротолуоллар толуолни нитролаб олинади, бўёқлар ишлаб чиқаришда асосий хом ашё бўлган моддалар — толуидинлар олишда ишлатилади.

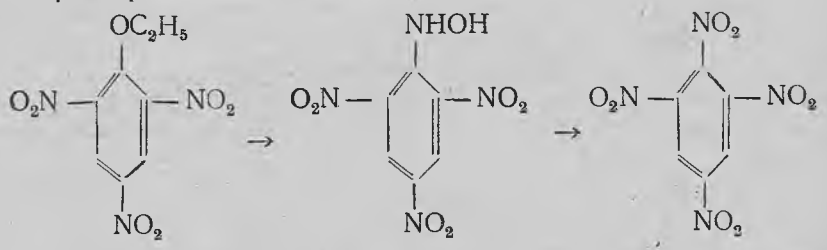
Нитромускуслар молекуласида учламчи бутил группаси бўладиган полинитробирикмалардир. Бу моддалардан мускус ҳидини эслатувчи ҳид келади, шунинг учун улар атир-упачиликда ишлатилади:





Бу хил моддалар сунъий мускуслар деб аталади.

1,2,3,5-тетранитробензол. Бензол ядросига учтадан ортиқ нитрогруппани бевосита киритиш мумкин эмаслиги туфайли бу модда бошқача йўл билан олинади. Бунинг учун 1,3,5-тринитрофенетолга гидроксиламин таъсир эттириб пикрилгидроксиламин ҳосил қилинади, сўнг пикрилгидроксиламинни тутайдиган нитрат кислота иштирокида оксидлаб тетранитробензол олинади:



Тетранитробензол 125° да суюқланадиган кристалл модда, ундаги икки нитрогруппа ўртасида турган бир нитрогруппа жуда қўзғалувчандир. Шунинг учун тетранитробензолга суюлтирилган ишқор эритмалари таъсир эттирилганда пикратлар, аммиак таъсир эттирилганда эса пикрамид ҳосил бўлади.

Нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмалар

Алифатик нитробирикмалар қайси усул билан олинса, нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмалар ҳам ўша усулларда олиниши мумкин.

1. Бензол гомологларини суюлтирилган нитрат кислота иштирокида нитролаш (*Коновалов реакцияси*):

$$C_6H_5-CH_3+HONO_2\rightarrow C_6H_5-CH_2NO_2+H_2O$$

Бу реакция занжирли механизм бўйича содир бўлади:

$$RH+\dot{N}O_2\rightarrow \dot{R}+HNO_2$$

$$\dot{R}+\dot{N}O_2\rightarrow RNO_2$$

2. Галогени ён занжирда бўлган галогенли ароматик бирикмаларга кумуш нитрит таъсир эттириш:

$$C_6H_5-CH_2Cl + AgNO_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2NO_2 + AgCl$$

3. Карбоксил ва нитрогруппалари ён занжирда бўлган нитрокислоталарни декарбоксиллаш. Фенилнитрометан ана шу усулда олинади.

$$C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} + CH_3ONO_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-NO_2 \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5-CH_2-NO_2$$

Нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмалар суюқ ёки қаттиқ моддалар, сувда ёмон эрийди.

Химиявий хоссалари. Нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмаларнинг химиявий хоссалари алифатик нитробирикмаларнинг химиявий хоссаларига ўхшайди.

1. Қайтарилганда аминлар ҳосил бўлади, масалан, фенилнитрометан қайтарилганда бензиламин $C_6H_5-CH_2-NH_2$ ҳосил бўлади.

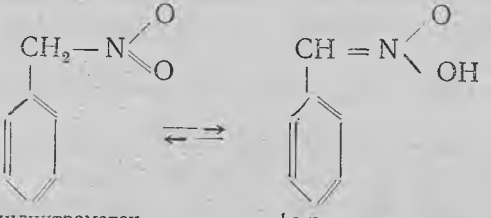
2. Ишқорлар таъсир эттирилганда тузлар (*аци*-формалар) ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH_2-N\overset{\overset{\overline{O}}{|}}{\underset{O}{=}} \rightleftarrows C_6H_5-CH=N\overset{\overset{\overline{O}}{|}}{\underset{OH}{}} \xrightarrow[H_2SO_4]{NaOH} C_6H_5-CH=N\overset{\overset{\overline{O}}{|}}{\underset{ONa}{}}$$

Ҳосил бўлган тузларга кислота таъсир эттирилганда *аци*-формани (фенилизонитрометанни) қаттиқ ҳолда ажратиб олиш мумкин.

Алифатик бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар ҳам ишқорларда эриганда изонитробирикмаларнинг тузлари ҳосил бўлади; аммо уларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин эмас. Фенилизонитробирикмаларни эса соф ҳолда ажратиб олса бўлади. Фенилизонитрометан кислота хоссасига эга бўлган барқарор сариқ кристалл модда, фенилнитрометан эса нейтрал суюқ модда.

Демак, нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмалар икки хил: псевдокислота (нейтрал) ва псевдокислотанинг *аци*-формаси ҳолида мавжуд бўлади. Юқоридаги мисолда фенилнитрометан псевдокислота бўлса, фенилизонитрометан унинг *аци*-формасидир:



фенилнитрометан фенилизонитрометан

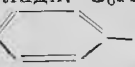
Яна бир мисол: *мета*-нитрофенилнитрометан рангсиз, унинг *аци*-формаси эса сариқ модда. Умуман, бу иккинчи реакция нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмаларнинг нитрогруппаси ароматик ҳалқада жойлашган нитробирикмалардан фарқини кўрсатади.

25- БОБ

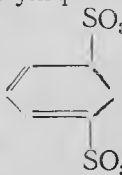
АРОМАТИК СУЛЬФОКИСЛОТАЛАР

Ароматик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятларидан яна бири уларнинг сульфат кислота таъсирида осон сульфоланишидир. Бензол ҳалқасида сульфогруппа бўладиган бирикмалар ароматик сульфокислоталар деб аталади.

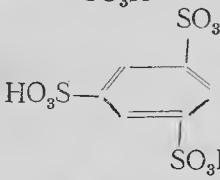
Ароматик сульфокислоталар уч хил: моно-, ди- ва три-сульфокислоталар бўлади: $C_6H_5—SO_3H$ бензолсульфокислота, сульфобензол.



n- толуолсульфокислота (*орто*- ва *мета*- толуолсульфокислоталар ҳам бор.

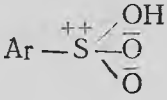


мета- бензолдисульфокислота



сим- бензолтрисульфокислота

Умумий ҳолда сульфокислоталарни қуйидаги формула билан ифодаласа бўлади:



Формуладан кўриниб турибдики, сульфо- группада олтингугурт билан кислородлар орасида иккита семиполяр боғ бор.

Олиниши. Сульфокислоталар ароматик углеводородларни ва уларнинг ҳосилаларини тўғридан-тўғри сульфолаб олинади.

Монобензолсульфокислота олиш учун бензолга совуқда концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилади:

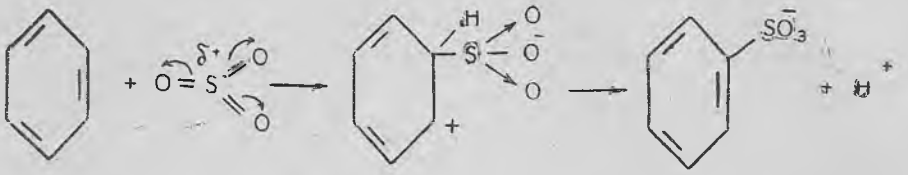
$$C_6H_6 + HOSO_2OH \rightleftarrows C_6H_5—SO_3H + H_2O$$

Агар сульфат кислота концентрацияси 65 процентгача камайтирилса реакция тўхтайди. Аксинча, реакция учун тутовчи сульфат кислота ва сульфат ангидрид ишлатилса оз миқдорда бўлса ҳам сульфон ҳосил бўлди:

$$C_6H_5—SO_2OH + C_6H_6 + SO_3 \rightarrow C_6H_5—SO_2—C_6H_5 + H_2SO_4$$

Ди- ва трисульфокислоталар олиш учун тутовчи сульфат кислота ишлатилади ҳамда реакция қиздириш билан ва катализатор (Ag_2SO_4 ва бошқалар) иштирокида олиб борилади. Бунда дастлабки бириккан сульфогруппа кейинги сульфогруппаларни *мета*- ҳолатга йўналтиради. Бензол гомологлари сульфоланаётганда сульфогруппа, асосан, *пара*- ҳолатга жойлашади. Сульфолаш агентлари бўлиб $H\overline{SO_4}$ ва $\overline{SO_4}$ эмас, балки $—SO_3H$ ион ёки нейтрал молекулалар (H_2SO_4, SO_3) ҳамда $H_3\overset{+}{S}O_4$ катион хизмат қилса керак.

Е. А. Шилов ишларига асосланиб, сульфолаш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради, дейиш мумкин: органик бирикма сульфолаш агенти билан оралиқ комплекс ҳосил қилади, кейин бу комплекс протон ажратиб чиқариб сульфокислотага айланади:



Физикавий хоссалари. Сульфокислоталар сувда эрувчан гигроскопик кристалл моддалардир. Улар кучли кислота ҳисобланади, масалан, натрий хлорид эритмасига таъсир эттирилса, осонлик билан хлорид кислота ажратиб чиқаради. Сульфогруппа бошқа группаларга осон алмашинади, шунинг учун сульфокислоталар ароматик бирикмалар химиясида катта роль ўйнайди.

Химиявий хоссалари. Сульфокислоталар билан олиб бориладиган реакцияларни уч турга бўлиш мумкин: 1) Сульфогруппа реакциялари; 2) Сульфогруппанинг бошқа группаларга алмашиниши, 3) Бензол ядросининг реакциялари. Биринчи тур реакцияларга қуйидагилар киради:

1) Туз ҳосил бўлиши:

$$C_6H_5SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5SO_3Na + H_2O$$

2) Хлорангидридлар ҳосил бўлиши:

$$C_6H_5SO_2OH + PCl_5 \rightarrow \underset{\text{бензолсульфохлорид}}{C_6H_5SO_2Cl} + POCl_3 + HCl$$

Амалда сульфохлоридлар бу реакция орқали эмас, балки углеводородга хлорсульфон кислотани тўғридан-тўғри таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_6 + 2HOSO_2Cl \rightarrow C_6H_5SO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$

Сульфокислоталар хлорангидридини, карбон кислоталарнинг хлорангидридлари сингари, эфирларга, амидларга ва бошқаларга айлантириш мумкин:

$$C_6H_5SO_2Cl + NaOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5SO_2OC_2H_5 + NaCl$$

$$C_6H_5SO_2Cl + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5{-}SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

Сульфокислоталарнинг эфирлари яхши алкилловчи модда ҳисобланади. Сульфокислоталарнинг амидлари ишқорларда эрийдиган кристалл моддалардир. Уларга гипохлоритлар таъсир эттирилганда молекуладаги водород галогенга алмашинади:

$$C_6H_5SO_2NH_2 + 2HOCl \rightarrow C_6H_5SO_2NCl_2 + 2H_2O$$

Сульфамид группасидаги водород атомлари қўзғалувчан бўлгани учун бу қатордаги моддалар кислота хоссасига эга. Техникада бензосульфодихлорамид (дихлорамин- Б) $C_6H_5SO_2NCl_2$ ва хлорамин-Т

$$n{-}CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NClNa \cdot 2H_2O$$

оксидловчи сифатида ишлатилади.

3) Сульфокислоталар кучли қайтарувчилар таъсирида қайтарилганда тиофеноллар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5SO_2OH \xrightarrow{Zn + H_2SO_4} C_6H_5SH$$

Иккинчи тур реакциялар:

1) Сульфокислоталарга минерал кислоталар иштирокида сув буғи таъсир эттирилса, ароматик угловодород ва сульфат кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_5SO_3H + H_2O \rightleftarrows C_6H_6 + H_2SO_4$$

2) Сульфокислоталар тузларига ўювчи ишқорлар қўшиб суюқлантирилса фенолятлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5SO_2ONa + 2NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$
$$2C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_4$$

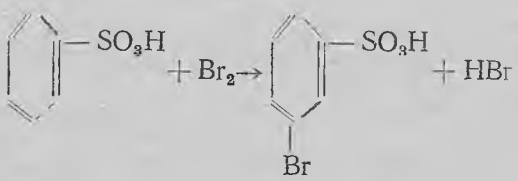
3) Сульфокислоталар тузларига цианид кислота тузларини қўшиб суюқлантирилганда сульфогруппа циангруппага алмашинади:

$$C_6H_5—SO_3K + KCN \rightarrow C_6H_5—CN + K_2SO_3$$

Шунинг учун сульфолаш реакцияси орқали ароматик углеводородларни карбон кислоталарга айлантириш мумкин:

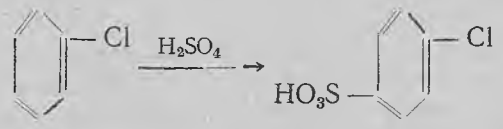
$$C_6H_5—CN \xrightarrow{H_2O\,(HX)} C_6H_5—COOH + NH_4X$$

Бензол ҳалқаси реакциялари жумласига галогенлаш ва нитролаш реакциялари киради. Сульфогруппа янги ўринбосарни *мета*-ҳолатга йўналтиради:



м- бромсульфобензол

Галогенбензоллар сульфоланганда эса деярли *пара*-галогенсульфокислоталар ҳосил бўлади:



Бензолсульфокислоталар нитроланганда ва нитробензол сульфоланганда, асосан, *м*-нитробензолсульфокислоталар ҳосил бўлади.

Ишлатилиши. Ароматик сульфокислоталар техникада кўп ишлатилади. Натрий сульфонатлар, асосан, фенол ишлаб чиқаришда ишлатилади. Бўёқларнинг баъзиларида натрий сульфонат группа бўлиб, бу группа ушбу бўёқларни сувда эрувчан қилади.

Алкилланган ароматик сульфокислоталарнинг натрийли тузлари синтетик сирт актив моддалар сифатида ишлатилади.

26- Б О Б

АРОМАТИК ОКСИБИРМАЛАР

Ароматик оксибирикмалар жумласига феноллар ва ароматик спиртлар киради. Фенолларда гидроксил группа бензол ҳалқасига бевосита боғланган, ароматик спиртларда эса ён занжирда бўлади.

А. ФЕНОЛЛАР

Молекуласидаги гидроксил группа миқдорига қараб феноллар бир атомли, икки атомли, уч атомли ва бензол учун олти атомли ҳам бўлади. Феноллар травиал ном билан ёки углеводородлар ҳосилалари сифатида аталади. Масалан, $C_6H_5—OH$ фенол ёки оксибензол, $H_3C—C_6H_4—OH$ *n*- крезол ёки *n*- окситолуол дейилади.

Бир атомли феноллар

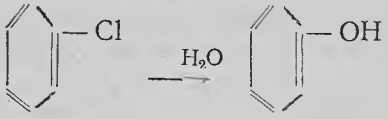
Бундай гомологик қаторнинг биринчи вакили фенол (фенол карбол кислота ҳам дейилади) бўлиб, у ва унинг гомологлари ёғоч ва тошкўмирни қуруқ ҳайдаш жараёнида ажралиб чиқади.

Олиниш усуллари. Ароматик ҳалқага гидроксил группа киритиб бир атомли феноллар олиш усуллари кўп. Бу усуллардан кўпчилиги саноатда қўлланилади.

1. Сульфокислота тузларига ишқор қўшиб суюқлантириш (532- бет):

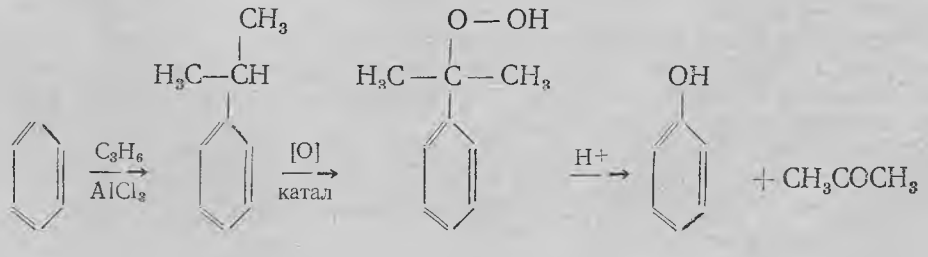
$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \xrightarrow{\text{қиздириш}} C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

2. Галогенли ароматик бирикмалар гидролиз қилинганда феноллар ҳосил бўлади. Кейинги йилларда техникада фенол олиш учун хлорбензолни гидролизлаш усулидан фойдаланилмоқда:

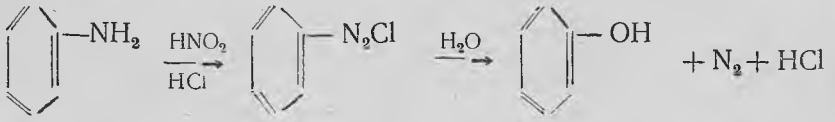


Хлорбензолдаги хлор атоми кам қўзғалувчан бўлгани учун гидролиз мис тузлари иштирокида ўювчи натрийнинг 8 процентли эритмасида автоклавда олиб борилади.

3. Гидропероксидларни парчалаш. Баъзи алкилбензол гидропероксидлари кислота иштирокида парчаланганда фенол ҳосил бўлади. Масалан, кумол гидропероксиди парчаланганда фенол ва ацетон ажралиб чиқади:

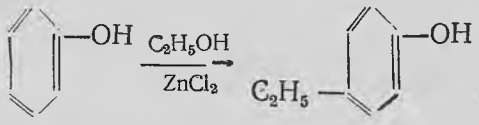


4. Бирламчи ароматик аминларга нитрит кислота таъсир эттириш. Бунда оралиқ модда сифатида ароматик диазобирикма ҳосил бўлади:

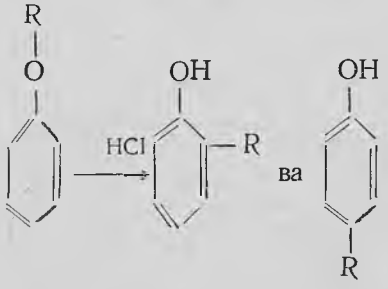


5. Фенол гомологларини ҳам худди юқоридаги усуллар ёрдамида олиш мумкин. Булардан ташқари, фенол ҳалқасига алкил группа киритиш усуллари ҳам бор.

Бензолни ва унинг гомологларини алкиллашга қараганда фенолларни алкиллаш осон, чунки фенолдаги гидроксил группа алкиллашни осонлаштиради. Бу хил реакцияларда катализатор сифатида рух хлорид, алкилловчи моддалар сифатида эса спирт ишлатиш мумкин:



Феноллар эфирларини кислота иштирокида қиздириб изомерлаш йўли билан ҳам алкилфеноллар олиш мумкин:



Физикавий хоссалари. Феноллар сувда ёмон эрийдиган, ўзига хос ҳидли рангсиз моддалардир. Феноллар антисептик, терига тушса куйдиради. Қуйи фенолларгина сувда эрийди, ҳамма фенолдар спиртда, эфирда ва бензолда яхши эрийди, сув билан кристаллгидратлар ҳосил қилади.

Химиявий хоссалари. Фенолларда реакцияга кириша оладиган гидроксил группа бор. Унинг бензол ҳалқасига бевосита боғланганлиги фенолнинг ароматик хоссаси янада кучлироқ бўлишига олиб келади.

Фенол гидроксилининг реакциялари. 1. Фенолларни учламчи спиртлар деб қараш мумкин, аммо уларнинг кислотали хоссалари спиртларникига ва сувникига қараганда кучли. Феноллар карбонат кислотага ва карбон кислоталарга қараганда кучсиз кислота. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, карбонат кислотаники — $4{,}9 \cdot 10^{-7}$, фенолники — $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ ва сувники — $1{,}8 \cdot 10^{-14}$ Шунинг учун феноллар ўювчи натрий эритмаси билан реакцияга киришиб фенолятлар ҳосил қилади, аммо натрий карбонатдан карбонатангидридни сиқиб чиқара олмайди. Карбонат кислота фенолятларга таъсир этганда фенол ҳосил бўлади:

$$Ar{-}OH + NaOH \rightarrow [Ar\bar{O}]\ Na^+ + H_2O$$

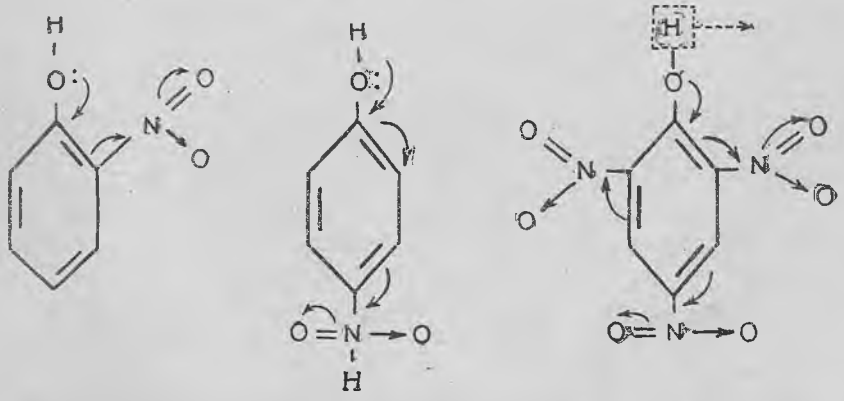
$$[Ar\bar{O}]\ Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow ArOH + NaHCO_3$$

Ана шу реакциядан фойдаланиб феноллар спиртлар ва карбон кислоталардан ажратиб олинади. Фенолларнинг ҳалқасида кучли электрофиль группа бор ҳосилалари эса фенолларга қараганда янада кучлироқ кислотали хоссага эга бўлади. Масалан, 2-нитрофенолнинг диссоциланиш константаси $6{,}8 \cdot 10^{-8}$, *м*-нитрофенолники $5{,}3 \cdot 10^{-9}$, *о*-нитрофенолники $6{,}5 \cdot 10^{-8}$, 2,4-динитрофенолники $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ ва 2, 4, 6-тринитрофенол (пикрин кислота)ники $4{,}2{,}10^{-1}$ га тенг. Мононитрофенолларда нитрогруппа *мета*-ҳолатга қараганда *орто*-ва *пара*-ҳолатга кўпроқ таъсир кўрсатади. *Орто*-ва *пара*-ҳолатларида икки нитрогруппа бор динитрофеноллар кислотали хоссаси жиҳатдан карбон кислоталарга тенг келади. Пикрин кислотанинг кислотали хоссаси минерал кислоталарга яқин бўлади.

Фенолларнинг кислотали хоссалари спиртларникига қараганда кучлироқ эканлигига сабаб шуки, фенол гидроксилидаги кислороднинг жуфтланмаган электронлари ядрога таъсир кўрсатади. Бундай таъсир натижасида кислород атомида электронлар зичлиги камаяди ва шу билан гидроксилдаги протон қўзғалувчан бўлиб қолади:



Нитрофенолларнинг кислотали хоссалари фенолларникига қараганда кучлироқ эканлиги қуйидагича тушунтирилади: *орто*- ва *пара*-ҳолатлардаги нитрогруппалар кислород атоми электронларининг ядрога томон тортилишини янада оширади ва шу билан кислород ҳамда водород ўртасидаги боғ янада кучсизланиб қолади; ароматик ядрода учта нитрогруппа бўлганда эса водороднинг протон ҳолида узилиб чиқиши ядрода 2 та нитрогруппа бўлгандагидан ҳам осон содир бўлади.



Темир фенолятлар комплекс бирикмалардир, уларнинг эритмалари тўқ рангли бўлади. Фенолларни аниқлаш уларнинг темир иони билан ранг ҳосил қилишига асосланган. Масалан, фенол $FeCl_3$ эритмаси би-

лан реакцияга киришганда гунафша рангли комплекс, крезоллар эса $FeCl_3$ эритмаси билан ҳаво ранг комплекс ҳосил қилади.

2. Оддий эфирлар ҳосил бўлиши. Фенолятларга алкилловчи реагентлар қўшилганда фенолларнинг оддий эфирлари ҳосил бўлади:

$$C_6H_5ONa + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5-O-CH_3 + NaCl$$
$$C_6H_5ONa + C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5-O-C_6H_5 + NaCl$$

Бу хил реакциялар мис кукуни иштирокида олиб борилади. Феноллар-га алкильсульфатлар, сульфокислота эфирлари ва диазометан таъсир эттириб ҳам оддий эфирлар ҳосил қилиш мумкин:

$$C_6H_5-OH + CH_2N_2 \rightarrow \underset{\text{анизол}}{C_6H_5-OCH_3} + N_2$$

Фенол эфирлари барқарор моддалардир, аммо натрий ёки амид-натрий иштирокида инерт эритувчиларда қиздирилганда алифатик радикалли эфирлар сингари парчаланиб кетади. Фенол эфирлари ишқорлар таъсирига чидамлидир. Монохлорсирка кислота тузлари ҳам фенолятлар билан реакцияга киришганда оддий эфирлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5ONa + Cl-CH_2-COONa \rightarrow C_6H_5-O-CH_2COONa + NaCl$$

Баъзи галогенфеноксиалкилкарбон кислоталар ўсимликларнинг ўсишини тезлаштиради, баъзилари эса ўсишдан тўхтатади.

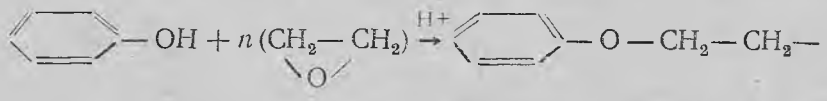
3. Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши. Фенолларга тўғридан-тўғри карбон кислоталар таъсир эттириб мураккаб эфирлар олиш қийин. Мураккаб эфирлар олиш учун, одатда, фенолятларга ёки фенол билан пиридин аралашмасига кислота ангидридлари ёки хлорангидридлари таъсир эттирилади:

$$C_6H_5-ONa + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5OCOCH_3 + HCl$$

Фенолятларга сувсиз шароитда карбонат ангидрид таъсир эттирилганда ҳам мураккаб эфир ҳосил бўлади:

$$C_6H_5ONa + CO_2 \rightarrow NaOCO-OC_6H_5$$

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



$$-[O-CH_2-CH_2]_{n-1}-OH$$

Бу хил эфирларнинг баъзилари техникада тўқимачилик материалларини тозалашда ва сирт актив модда сифатида ишлатилмоқда.

5. Фенолларнинг гидроксил группаси галогенларга қийин алмашинади. Масалан, фосфор (III)-хлорид таъсир эттирилганда, асосан, фосфит кислота эфирлари ҳосил бўлади:

$$3C_6H_5OH + PCl_3 \rightarrow (C_6H_5O)_3P + 3HCl$$

фосфор пентахлорид таъсир эттирилганда, асосан хлорфеноллар ҳосил бўлади. Фосфор оксихлорид феноллар билан реакцияга киришиб фосфат кислота эфирларини ҳосил қилади.

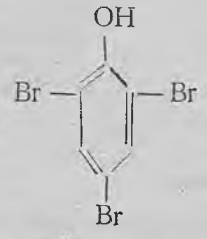
6. Феноларга рух кукуни қўшиб ҳайдалса, фенолдаги гидроксил группа ўрнида водород қолади:

$$C_6H_5OH + Zn \rightarrow C_6H_6 + ZnO$$

Баъзан бу усул ёрдамида мураккаб фенолларнинг структураси аниқланади.

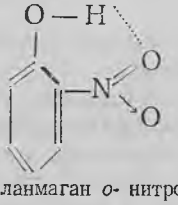
Феноллардаги гидроксил группа *орто-* ва *пара*-ҳолатларнинг активлигини оширади. Шунинг учун фенол алмашиниш ва конденсатланиш реакцияларига осон киришади. Ундан ташқари, фенолларнинг бензол ҳалқаси осон оксидланади.

1. Галогенлар таъсири. Фенолга галоген ёки галогенловчи реагент таъсир эттирилганда ядродаги учта водород навбатма-навбат галогенга алмашинади:

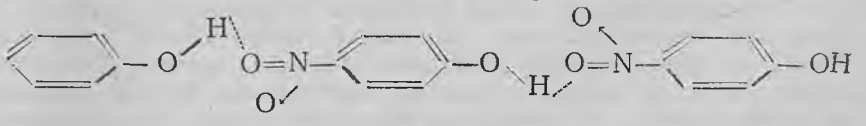


Фенолларга иод тўғридан-тўғри таъсир этмайди, уларни иодлаш учун оксидловчилар иштирок этиши керак.

2. Нитролаш. Фенолга жуда суюлтирилган нитрат кислота эритмаси таъсир эттирилганда *орто-* ва *пара*-нитрофеноллар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу аралашмадан изомерларни айрим-айрим ажратиб олиши учун уларнинг ўзига хос хусусиятларидан фойдаланилади: *орто*-нитрофенол сув буғи билан бирга ҳайдалади, *пара*-изомер эса бундай хоссага эга эмас. *Орто*-нитрофенолнинг бундай хоссасига сабаб шуки, унинг молекуласидаги оксигруппа билан нитрогруппа ички молекуляр водород боғларини ҳосил қилади, *пара*-нитрофенолда эса молекулалараро водород боғлари бор:



ассоциланмаган *о-* нитрофенол



ассоциланган *п-* нитрофенол

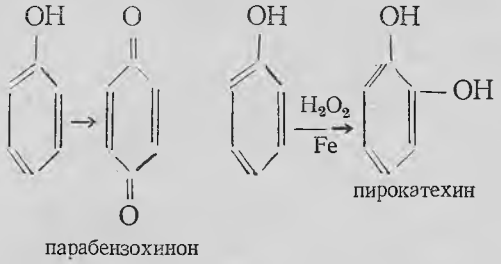
Нитролаш концентрланган нитрат кислота иштирокида олиб борилганда тринитрофенол—пикрин кислота ҳосил бўлади:



→ *орто-* ва *пара-* нитрофеноллар → динитрофеноллар → пикрин кислота.

3. Сульфолаш. Фенолларга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда *орто-* ва *пара*-фенолсульфокислоталар олинади. Реакция хона температурасида олиб борилса, асосан, *о*-изомер, 100° да олиб борилса, асосан *п*-изомер ҳосил бўлади.

4. Оксидлаш. Ядросида гидроксил группа борлиги сабабли феноллар оксидловчилар таъсирида осон оксидланади. Бунда реакция шароитига қараб ҳар хил моддалар ҳосил бўлади. Бензол темир (катализатор) иштирокида водород пероксид билан оксидланганда озроқ пирокатехин, хромли аралашма таъсирида оксидланганда эса парабензохинон ҳосил бўлади:



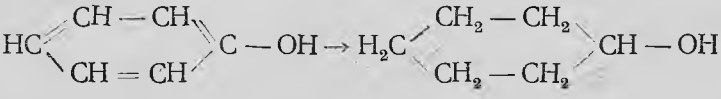
пирокатехин

парабензохинон

Феноллар оддий шароитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб қолади, бунда уларнинг ранги секин-аста қизаради. Соф фенол ҳавода жуда секин оксидланади.

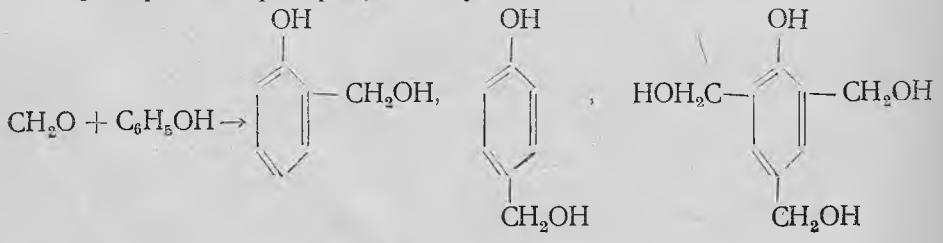
5. Фенолга нитрит кислота таъсир эттирилганда *п*-нитрозофенол ҳосил бўлади.

6. Гидридлаш. Юқори температура ва катта босимда никель катализаторлигида феноллар водородни бириктириб олади ва натижада циклогексаноллар ҳосил бўлади. Ана шу усул бўйича фенолдан циклогексанол олинади:

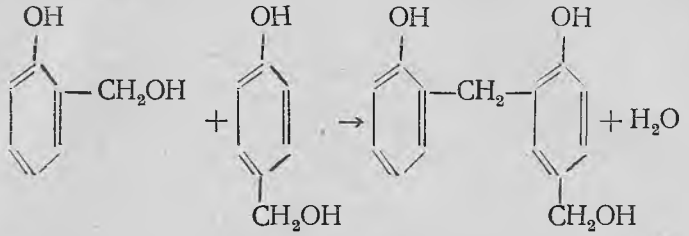


Саноатда сунъий тола — капрон ишлаб чиқаришда капролактам шу реакция ёрдамида олинади.

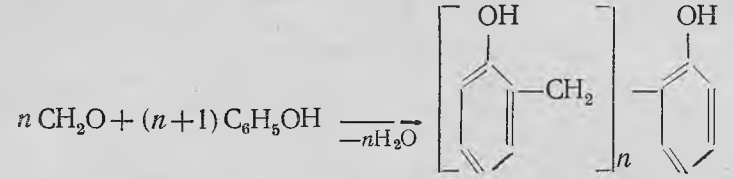
7. Конденсатланиш реакциялари. Феноллар спирт, альдегид, кислота, ангидрид ва хлорангидридлар билан конденсатланиш реакциясига осон киришади. Конденсатланиш реакциясида фенолнинг *орто-* ва *пара*-ҳолатларидаги водород атомларигина қатнашади. Бу реакциялар ичида феноллар билан алифатик альдегидлар ўртасида содир бўладиган конденсатланиш реакцияси катта амалий аҳамиятга эга. Фенол ва крезолларнинг кўпчилик миқдори, асосан, фенол-формальдегид смолалар ишлаб чиқаришга сарф бўлади. Бу хил смолалардан саноатда пластик массалар, локлар тайёрланади. Фенолформальдегид смолалар фенол, крезол ва бошқаларни формальдегид билан ишқорий ёки кислотали муҳитда поликонденсатлаб олинади. Конденсатланишнинг бошланғич босқичида феноллар нинг метилолли ҳосилалари — *орто-* ва *пара-* ҳолатларида оксиметилгруппа бўладиган моддалар — фенолспиртлар ҳосил бўлади:



Реакциянинг кейинги босқичида эса оксибензил спиртлар ўзаро поликонденсатланиб сув ажратиб чиқаради ва юқори молекуляр модда — смола ҳосил бўлади:

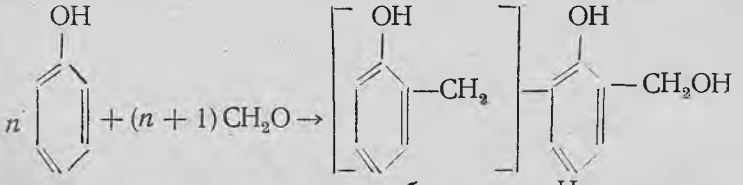


Агар поликонденсатланиш реакцияси учун фенол кўпроқ олинса, ҳосил бўлган юқори молекуляр смола молекуласи занжирининг икки учида реакцияга кириша оладиган группа — метилол группа бўлмайди:

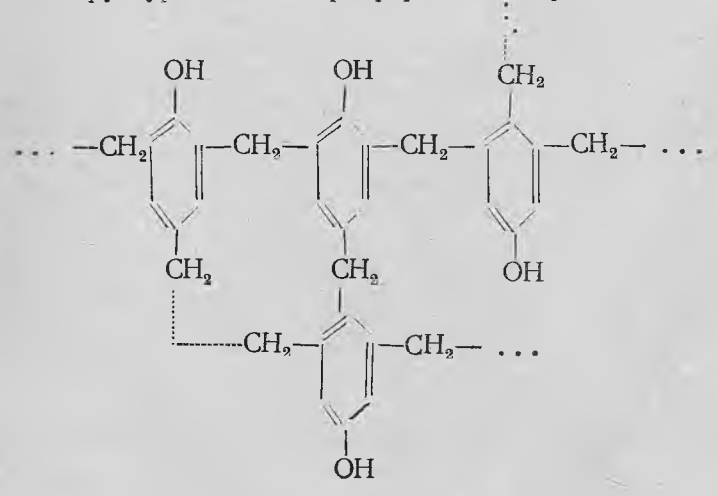


Бу хил смолалар новолаклар дейилади.

Агар формальдегид кўпроқ миқдорда олинса, занжир таркибидаги фенолнинг *о*- ва *п*-ҳолатларида метилол группа бўлади:



Бу хил смолалар резоллар деб аталади. Новолаклар ҳамда резоллар молекуляр оғирлиги унча катта бўлмаган (700—1000) ва органик эритувчиларда эрийдиган смолалардир. Поликонденсатланишни давом эттириш мақсадида реакцион аралашма қиздирилса резоллар эримайдиган ва юмшамайдиган тўрсимон структурага эга бўлиб қолади. Бу хил структурали полимерлар резитлар дейилади.

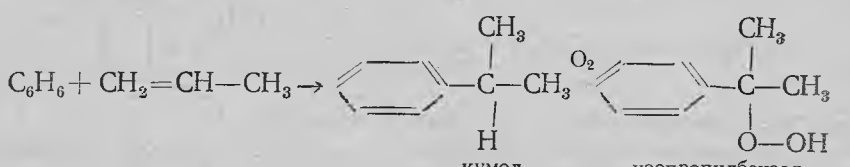


Шуни ҳам айтиш керакки, *орто-* ва *пара*-ҳолатларида ўринбосарлари бор феноллар (масалан, пара-крезоллар) формальдегид билан поликонденсатланганда фақат чизиқсимон (эрийдиган) смолалар ҳосил бўлади.

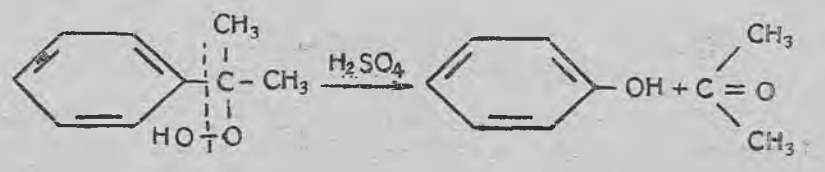
Айрим вакиллари. Фенол — карбол кислота ҳам деб аталадиган кристалл модда (суюқланиш температураси 43°, қайнаш температураси 181°), ўзига сув бириктириб олиб 16° да суюқланадиган гидрат ($C_6H_5OH \cdot H_2O$) ҳосил қилади. Фенол сувда хона температурасида 8 процентча эрийди. У терига тушса куйдиради, эритмаси эса заҳарлидир. Фенол кучли антисептик модда бўлганлигидан медицинада илгари вақтларда антисептик сифатида ишлатилиб келинар эди, ҳозир эса бу мақсадда кам қўлланилади.

Техникада фенол тошкўмир смоласидан, синтетик усуллар ёрдамида хлорбензолдан, бензолсульфокислотадан олинади; бензол пропилен билан алкилланганда ҳам фенол ҳосил бўлади.

Бензолни пропилен билан алкиллаб фенол олиш биринчи марта Совет Иттифоқида саноат миқёсида қўлланила бошланди:



кумол — изопропилбензол гидропероксиди

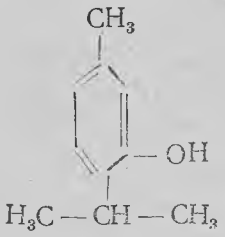


Фенол техникада пластик массалар (формальдегид билан конденсатланиш), дори-дармонлар (салицил кислота ва унинг ҳосилалари), бўёқлар, портловчи моддалар (пикрин кислота) ишлаб чиқаришда кенг кўламда ишлатилади.

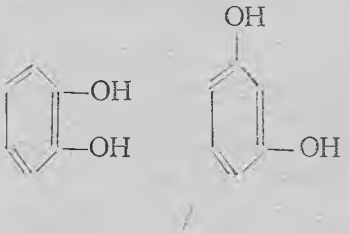
Анизол 153° да қайнайдиган суюқлик. Ҳид берувчи моддалар ҳамда бўёқлар синтез қилишда ишлатилади.

Крезоллар тошкўмир смоласидан олинади. Бунда уларнинг уч хил изомерининг аралашмаси ажралиб чиқади. Бу изомерларни бири-биридан ажратиш учун уларнинг қуйидаги хоссаларидан фойдаланилади: *орто*-изомер қолган икки изомердан пастроқ температурада (191)° қайнайди, шунинг учун уни ҳайдаб ажратиб олиш мумкин; қолган икки изомер (*мета*-крезол 203° да *пара*-крезол 202° да қайнайди) эса бир-биридан сульфолаш йўли билан ажратилади (мета-крезолнинг сульфокислотаси осон гидролизланади). Крезоллар пластик массалар (формальдегид билан конденсатланиш), бўёқлар, дезинфекцияловчи моддалар тайёрлашда ишлатилади. Крезолларнинг совун билан ва бошқа моддалар билан аралашмаси, дезинфекцияловчи модда сифатида, айниқса, ветеринарияда кўп ишлатилади. Бу хил аралашмалар лизол, креолин дейилади. Шуни ҳам айтиш керакки, фенол гомологларининг алкил группалари қанчалик мураккаб бўла борса, уларнинг организмга таъсири шунчалик суст бўлади.

Тимол — 1-метил-4-изопропил-3-оксибензол — 51° да суюқланадиган 232° да қайнайдиган кристалл модда. Кўпчилик эфир мойларда учрайди. У тишни даволашда антисептик модда сифатида ишлатилади:



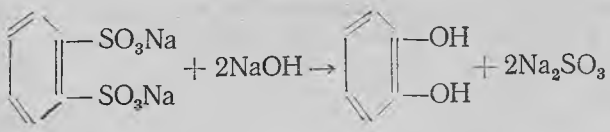
Икки атомли феноллар.



пирокатехин резорцин гидрохинон

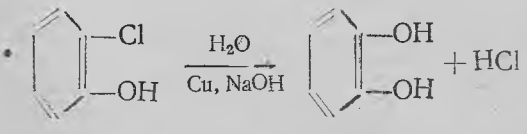
Олиниш усуллари. Икки атомли феноллар қуйидаги асосий усулларда олинади:

1. Дисульфокислота тузларини ёки фенолсульфокислота тузларини ишқорлар иштирокида суюқлантириш:



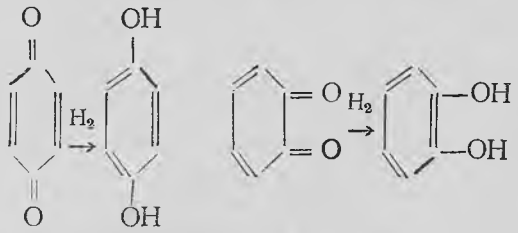
Бу усул ёрдамида 3 хил икки атомли феноллар олиш мумкин. Аммо шунга эътибор бериш керакки, агар реакция олиб бораётганда температура юқорироқ бўлса, у ҳолда ҳамма вақт ҳар хил дисульфокислоталардан резорцин ҳосил бўлаверади, чунки юқори температуда изомерланиш процесси содир бўлади.

2. Хлорфенолга юқори температурада катализатор (мис тузлари) иштирокида ишқорлар таъсир эттириш:



3. Аминофеноллардан диазореакция ёрдамида икки атомли феноллар олиш.

4. Окси группаси *орто-* ва *пара*-ҳолатларда турган диоксибензолларни қайтариш:

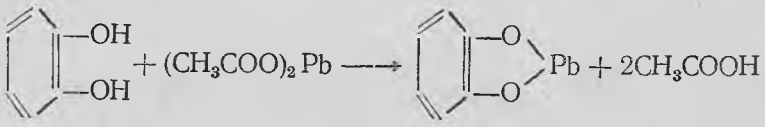


п- бензохинон *о*- бензохинон

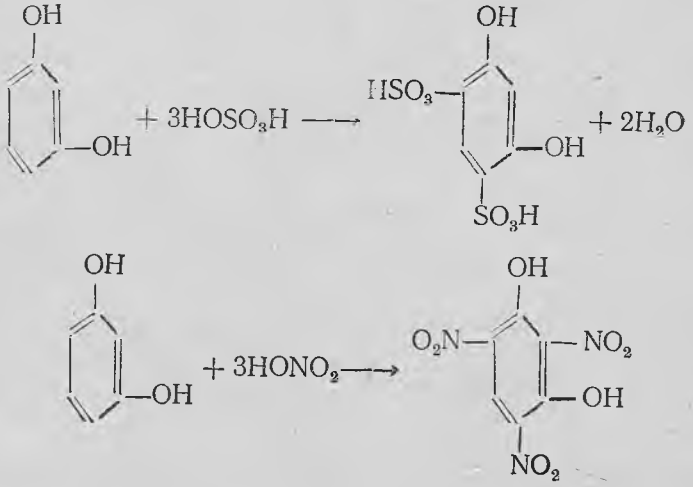
Барча икки атомли феноллар сувда осон эрийдиган кристалл моддалардир.

Химиявий хоссалари. Икки атомли фенолларда бир атомли фенолларнинг хоссалари такрорланади. Шу билан бирга уларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳам бор:

1. Икки атомли феноллар бир атомли фенолларга қараганда кучлироқ кислота хоссасига эга бўлади. Шунинг учун ҳам улар фақат ишқорий металлар эмас, балки бу металларнинг тузлари таъсирида ҳам туз ҳосил қилади. Масалан, пирокатехин қўрғошин ацетат эритмасига қўшилганда қўрғошинли туз ҳосил бўлади:

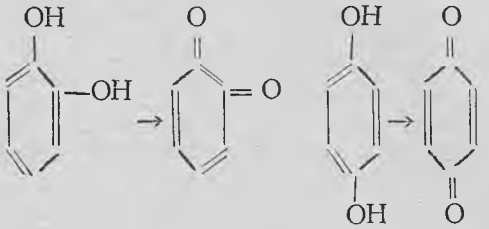


2. Икки атомли фенолларнинг ядродаги водородлари фенол ядросидаги водородларга қараганда алмашиниш ва конденсатланиш реакцияларига осон киришади, бинобарин, икки ва уч атом водород оддий шароитда ҳам бошқа группага осон алмашинади:

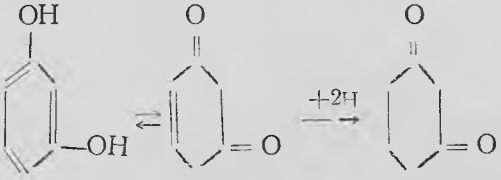


стифнин кислота

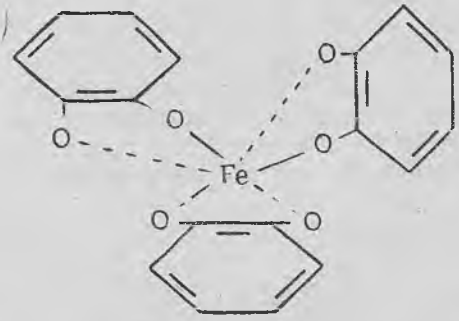
3. Икки атомли феноллар жуда осон оксидланади ва шунинг учун ҳам улар кучли қайтарувчи ҳисобланади. Пирокатехин ва гидрохинон оксидланиб хинонларни ҳосил қилади:



4. Икки атомли фенолларнинг, айниқса, резорциннинг ароматик хоссаси фенолнинг ароматик хоссасига қараганда заифроқдир, шунинг учун резорцинда таутомерия ҳодисаси кучлироқ намоён бўлади. Агар резорцинга ажралиб чиқаётган водород таъсир эттирилса дигидрорезорциннинг гидроароматик бирикмаси ҳосил бўлади:



Айрим вакиллари. Пирокатехин (суюқланиш тепмератураси 104°, қайнаш температураси 245°), бошқа *орто*-диоксибирикмалар сингари, темир (III)-хлорид таъсирида яшил ранг ҳосил қилади, бу ранг ўювчи ишқорлар, ишқорий металлар карбонатлари ва бошқалар таъсиридан қизилга айланади. Бу вақтда темирнинг комплекс тузи ҳосил бўлади:



Пирокатехин турган ерида қорайиб қолади. У кўпчилик ўсимликлар таркибида учрайди. Котеха деб аталувчи смола қуруқ ҳайдалганда пирокатехин ажралиб чиққан, бу моддани пирокатехин дейиш ҳам шундан олинган. Пирокатехиннинг гваякол деб аталувчи монометил эфири кўп тарқалган модда. Техникада пирокатехин асосан 2 хил усулда: 1) гваяколни диметиллаб, 2) *орто*-хлорбензол ва фенолсульфокислотани ишқорлар иштирокида суюқлантириб олинади. Пирокатехиннинг табиий ҳосилаларидан гваякол, вератрол, эвгенол ва изоэвгенол диққатга савозордир.

Гваякол пирокатехиннинг монометил эфири $o\text{-}C_6H_4(OH)OCH_3$, биринчи марта гваяк деб аталувчи смолани қуруқ ҳайдаш жараёнида

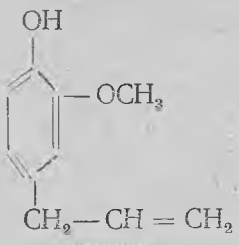
ажралиб чиққан. Гваяколни синтетик йўл билан *о*-анизидиндан ҳам олиш мумкин.

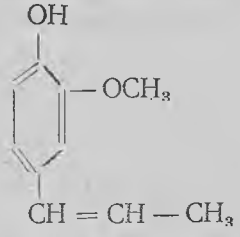
Гваякол пирокатехин олишда ва баъзи доривор моддаларни синтез қилишда, масалан, тиокол (гваяколнинг сульфокислотаси) тайёрлашда ишлатилади. Тиокол ўпка шамоллаганда ва сил касаллигини даволашда ишлатилади.

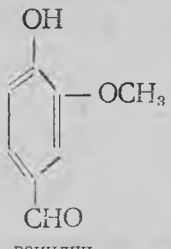
Вератрол — пирокатехиннинг диметил эфири *о*-$C_6H_4(OCH_3)_2$ кўпчилик табиий моддалар парчаланганда ҳосил бўладиган маҳсулот. Пирокатехинни диметилсульфат ва ишқор иштирокида метиллаб ҳам вератрол олиш мумкин.

Эвгенол (3-метокси-4-оксиаллилбензол) — қалампирмунчоқ мойи таркибида кўп бўлади, асосан, ванилин олишда ишлатилади.

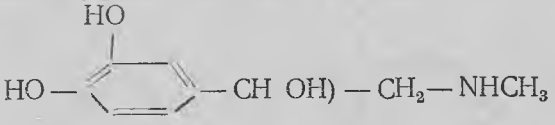
Изоэвгенол — мускат ёнғоқлар мойида учрайди. Эвгенолга ўювчи калий эритмаси таъсир эттирилганда изомерланиш содир бўлиб, изоэвгенол ҳосил бўлади. Уни оксидлаб ванилин олинади.


эвгенол

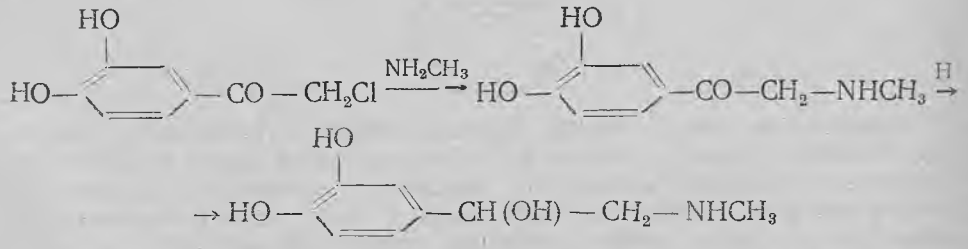

изоэвгенол


ванилин

Изоэвгенол буйрак усти безлари қон босимини тартибга солиб турувчи адреналин деб аталадиган гормонни ишлаб бериб туради. Ана шу адреналинни ҳам пирокатехиннинг ҳосиласи деб қараш мумкин:



Ҳақиқатан ҳам, адреналинни пирокатехиндан синтез қилса бўлади. Пирокатехинни хлорсирка кислота билан конденсирлаб хлорацетопирокатехин, сўнгра бу моддага метиламин таъсир эттириб адреналон ҳосил қилинади, адреналонни қайтариб адреналин ажратиб олинади.

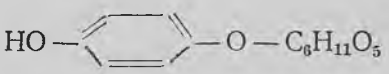


Адреналин рангсиз заҳарли кристал модда, периферик қон томирларни торайтириш хоссасига эга, шунинг учун у қон тўхтатувчи модда сифатида ишлатилади. Адреналин алкалоидлар группасига мансуб бўлгани учун у ҳақда кейинроқ батафсил тўхталиб ўтамиз.

Резорцин — табиатда топилган эмас, у дисульфокислоталарни ишқорлар иштирокида суюқлантириб олинади, турли қимматбаҳо бў-

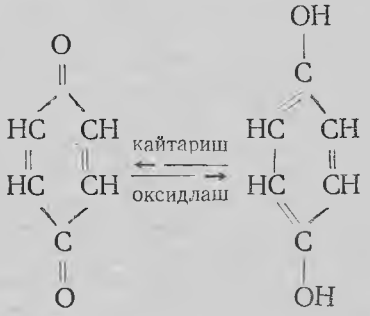
ёқлар синтез қилишда, медицинада дезинфекцияловчи модда сифатида ишлатилади. Резорцин темир (III)-хлорид таъсирида гунафша ранг ҳосил қилади.

Гидрохинон (суюқланиш температураси 170°)—табиатда кўпчилик ўсимликларнинг таркибида бўладиган арбутин глюкозиди ҳолида учрайди:



арбутин глюкозиди

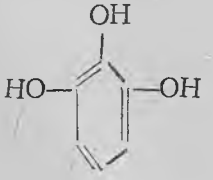
Арбутин глюкозиди гидролизланганда гидрохинон ҳосил бўлади. Техникада гидрохинон хинонни қайтариш ёки *n*-хлорфенолга ёхуд *n*-дихлорбензолга 200° да босим остида мис катализатори иштирокида ўювчи натрий эритмаси таъсир эттириш йўли билан олинади.



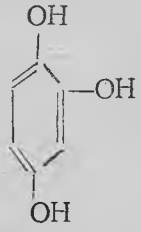
Гидрохиноннинг ўзига хос хусусияти шундаки, у осон оксидланиб хинон ҳосил қилади. Оксидланиш вақтида тўқ рангли оралиқ модда—хингидрон (хинон билан гидрохиноннинг молекуляр бирикмаси) ҳосил бўлади. Гидрохинон фотографияда очилтиргич (проявитель) модда сифатида кўп ишлатилади.

3. Уч атомли феноллар

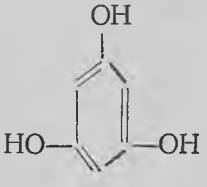
Уч атомли фенолнинг уч хил изомери (пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин) мавжуд:



пирогаллол

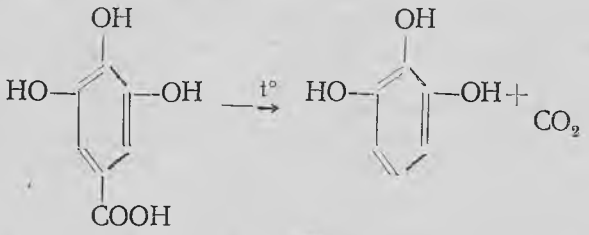


оксигидрохинон

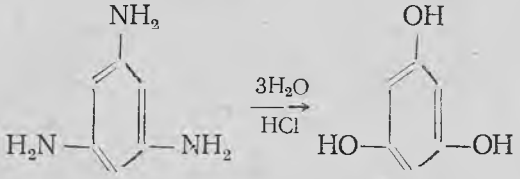


флороглюцин

Пирогаллол, одатда, табиатда анчагина кўп тарқалган галл кислотани декарбоксиллаб олинади:



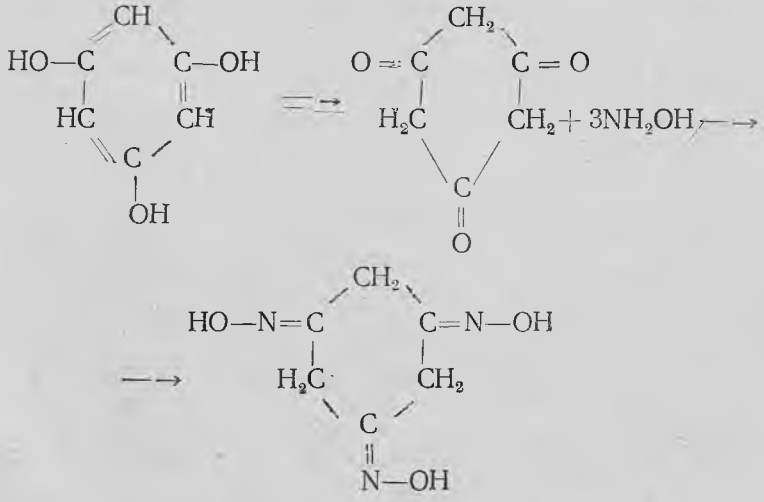
Оксигидрохинон гидрохинонни ўювчи натрий иштирокида суюқлантирилганда ҳосил бўлади. Флороглюцин триаминобензолнинг хлорид кислота билан ҳосил қилган тузини гидролизлаб олинади:



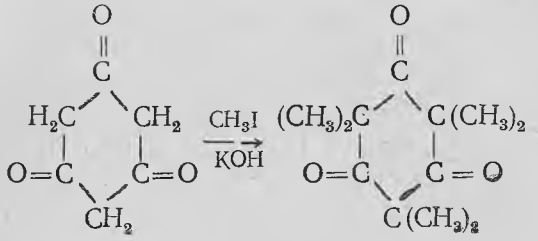
Шуни ҳам айтиш керакки, уч атомли феноллларни ҳам умумий усуллар ёрдамида ҳосил қилиш мумкин. Улар ҳаммаси сувда осон эрийдиган кристалл моддалардир.

Уч атомли феноллар осон оксидланади, уларнинг ишқорий эритмаси кучли қайтарувчи ҳисобланади. Пирогаллол фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилади. Ҳаводаги ва газлар аралашмасидаги кислород миқдорини аниқлаш учун пирогаллолнинг ишқордаги эритмасидан фойдаланилади. Бундай ишқорий эритма ҳавода турган вақтида кислородни ютиб турли хил моддалар ҳосил қилади ва натижада тезда қорайиб қолади. Ундан ташқари, пирогаллол медицинада ва бўёқ саноатида ишлатилади.

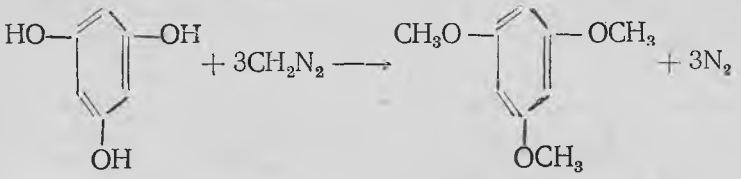
Флороглюцин ўсимликлар таркибида глюкозидлар ҳолида учрайди. Баъзи табиий смолаларни ишқорлар иштирокида суюқлантириб флороглюцин ажратиб олиш мумкин. Флороглюцин пентозаларни, фурфуролни, лигнинни аниқлашда реактив сифатида ҳамда бошқа аналитик мақсадларда ишлатилади. Флороглюцинда бошқа ҳамма феноллларга қараганда таутомерия ҳодисаси кучлироқ намоён бўлади. Масалан, флороглюцин гидроксиламин таъсирида оксим ҳосил қилади:



Метилланганда гексаметилциклогексантрион ҳосил бўлади:



Диазометан ёрдамида метилланганда эса флороглюциннинг метил эфири ҳосил бўлади:



Юқорида келтирилган бу учала реакция флороглюциннинг икки хил (кето ва енол) шаклда мавжуд бўлишини тасдиқлайди.

4. Полиоксибензоллар

Тўрт, беш ва олти атомли феноллар ҳам бор, улар полиоксибензоллар дейилади, аммо бу моддалар кам ўрганилган. Полиоксибензоллар ичида гексаоксибензол диққатга сазовордир, чунки у поташга кўмир қўшиб қиздириш йўли билан металл ҳолидаги калий олишда қўшимча модда сифатида ҳосил бўлади:

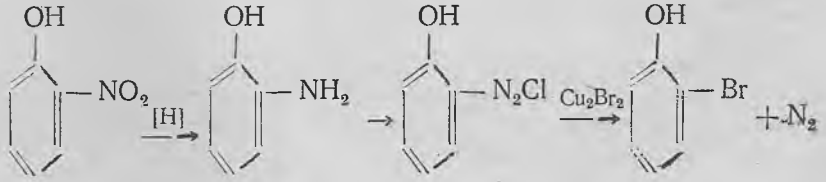
$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$$

Бунда қўшимча модда олти атомли фенолнинг калийли тузи $(COK)_6$ ҳолида ҳосил бўлади, кейин бу тузга хлорид кислота таъсир эттирилса гексаоксибензол ажралиб чиқади.

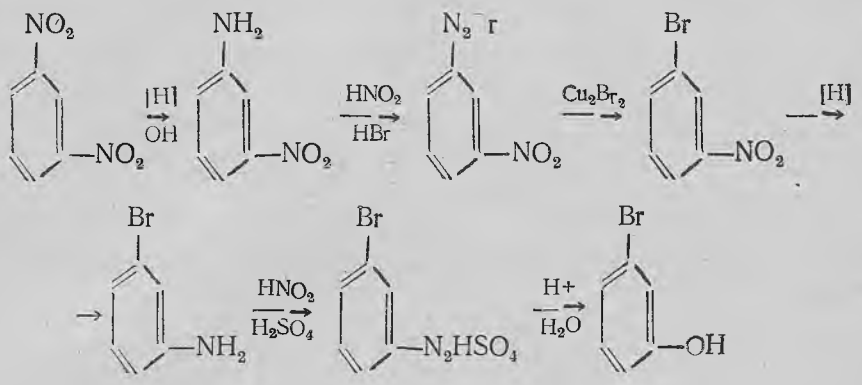
Б. ЯДРОДАГИ ВОДОРОД АТОМИ БОШҚА ГРУППАЛАРГА АЛМАШИНГАН ФЕНОЛЛАР

1. Галогенфеноллар

о-, *п*-галогенфеноллар фенолларни тўғридан-тўғри галогенлаб олинади. Аммо феноллар галогенланганда асосан *п*-изомерлар ҳосил бўлади (хлорланганда *п*-изомер билан бирга 25 процент атрофида *о*-изомер ҳам ҳосил бўлади). Шунинг учун *о*-ва *м*-изомерлар бевосита эмас, балки бошқа усуллар билан — диазотирлаш реакцияси орқали олинади. Масалан, тоза *о*-бромфенол олиш учун *о*-нитрофенол қайта-рилади ва сўнгра диазотирланади:



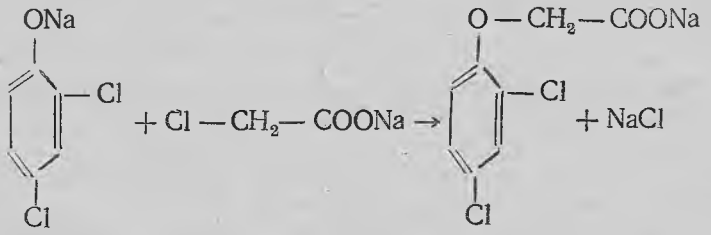
м-Бромфенолни *м*-динитробензолдан олиш мумкин:



Галогенфеноллар қўланса ҳидли суюқ ва қаттиқ моддалардир. *о*- ва *п*-ҳолатлардаги галоген ОН группанинг кислотали хоссасини янада ошириб юборади, шунинг учун ҳам галогенфеноллар барқарор тузлар ҳосил қилади.

Баъзи галогенфеноллар антисептик модда сифатида ишлатилади. Пентахлорфенолнинг ёғдаги эритмаси ёғочларни чиришдан сақлаш мақсадида уларга шимдиришда, натрийли тузи эса саноатда ишлатиладиган сувларни қайта ишлашда қўлланилади.

Феноксиалифатик кислоталарнинг галогенланган эфирлари ва тузлари гербицидлар сифатида ишлатилади. Бунга мисол қилиб 2,4-дихлорфеноксисирка кислота (2,4-ДУ) ни кўрсатиш мумкин. Бу гербицид натрий 2,4-дихлорфенолятга хлор-сирка кислотанинг натрийли тузини таъсир эттириш йўли билан олинади:



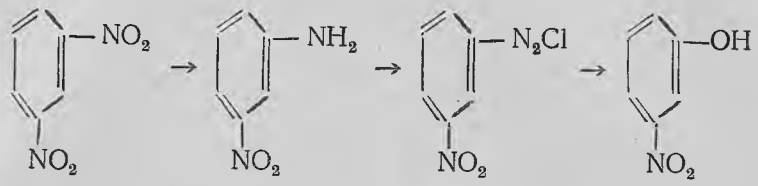
Бу хил гербицидлар қишлоқ хўжалигида кўплаб ишлатилади, турли хил гербицидлар ўсимликларга турлича таъсир этади.

2. **Фенолсульфокислоталар.** Маълумки, феноллар сульфоланганда бир вақтда ҳам *о*-, ҳам *п*-изомерлар ҳосил бўлади. Изомерларни бир-биридан ажратиб олиш учун барийли тузларнинг ҳар хил эрувчанлигидан фойдаланилади (*п*-фенолсульфокислотанинг тузи қийин эрийди). *о*-Фенолсульфокислота беқарор, *п*-фенолсульфокислота эса гигроскопик кристалл моддалардир.

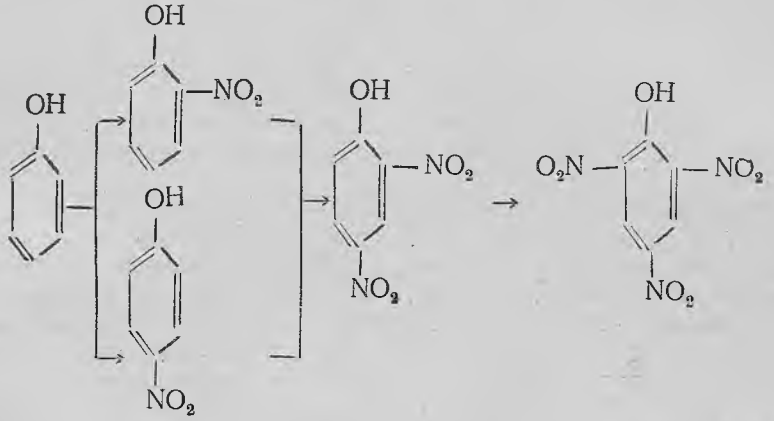
Фенолсульфокислоталар икки атомли феноллар синтез қилишда ишлатилади.

3. **Нитрофеноллар.** Фенолга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилганда *о*- ва *п*-нитрофеноллар ҳосил бўлади. Нитролаш яна давом эттирилса, иккала изомернинг ҳам 2,4-динитрофеноли ва, ниҳоят, пикрин кислота ҳосил бўлади.

м-Нитрофенол қуйидаги схема бўйича динитробензолдан олинади:



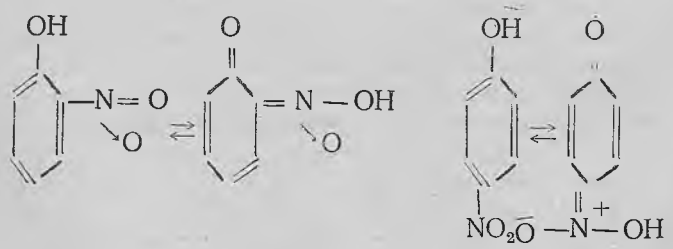
о- ва *п*- нитрофенолни нитролаш фенолни нитролашга қараганда анча қийин ва, ниҳоят, нитролаш йўли билан бензол ядросига учтадан ортиқ нитрогруппа киритиб бўлмайди:

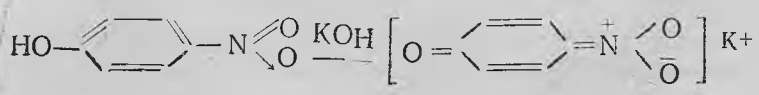


о- ва *п*- нитрофеноллар 2,4- динитрофенол пикрин кислота

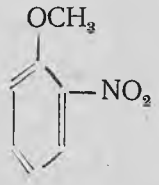
Нитрофеноллар феноларга қараганда ҳам кучлироқ кислота хоссасини намоён қилади, улар карбонатларни парчалай олади.

Нитрофеноллар сариқ рангли кристалл моддалардир. Нитрофенолларнинг туз ҳосил қилиши уларнинг таутомерия ҳодисаси билан боғлиқ бўлса керак:

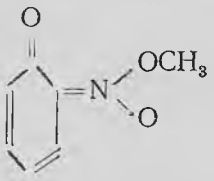




Нитрофенолларда таутомерия мавжудлигини шу нарса ҳам кўрсатадики, уларнинг алкил эфирлари рангсиз ва рангдор бўлади, рангсиз эфирининг тузилиши



рангдор эфири эса нитрон кислотанинг ҳосиласи каби тузилган:

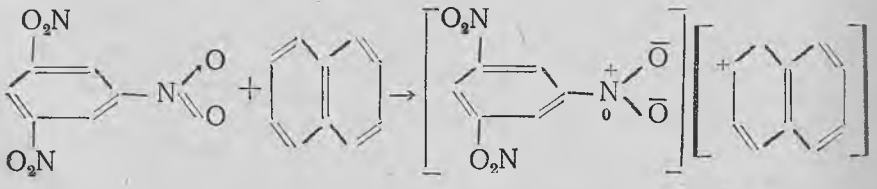


Нитрофенолларнинг рангдор эфирлари анча беқарор бўлиб, одатдаги рангсиз эфирлар ҳолатига тезда қайтади.

Нитрофеноллар ишқорий муҳитда аци-нитро-шаклга ўтганида ранги тез ўзгаришидан фойдаланиб улардан индикатор сифатида ҳам фойдаланилади.

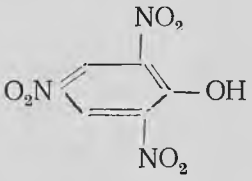
Пикрин кислотанинг сувдаги эритмаси янада кучли кислота ҳисобланади, чунки у сувда ионларга кўпроқ диссоциланади ва қисман нитрон кислотага айланади. Шунинг учун ҳам сувдаги эритмасининг ранги тўқлашиб қолади. Пикрин кислотанинг кўпчилик тузлари, айниқса, калийли ва аммонийли тузлари сувда қийин эрийди. Қуруқ пикрин кислота тузлари зарба таъсиридан портлаши мумкин. Кўпчилик органик асослар пикрин кислота билан қийин эрийдиган тузлар ҳосил қилади, ана шунинг учун ҳам шу хил асосларни ажратиб олиш ва тозалашда пикрин кислотадан фойдаланилади. Пикрин кислота кўпчилик (конденсирланган) ароматик бирикмалар билан бирикиб, қийин эрийдиган молекуляр бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, нафталин билан бирикканда қийин эрийдиган бирикма пикрат $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ҳосил қилади. Ана шунга асосланиб пикрин кислотадан нафталинни миқдорий аниқлашда фойдаланиш мумкин.

Фақат пикрин кислота эмас, балки кўпчилик полинитробирикмалар, масалан, 1, 3, 5-тринитробензол ва 2, 4, 6-тринитротолуол ҳам кўп ядроли ароматик бирикмалар таъсирида рангдор молекуляр бирикмалар ҳосил қилади. Бунда икки хил компонентнинг ўзаро қандай химиявий боғлар ҳосил қилиши ҳозирча аниқланган эмас, аммо маълум гипотезага кўра, иккала компонент орасида ҳосил бўладиган боғ ион характерига эга ва бу боғ ароматик углеводород молекуласидан бир электроннинг нитробирикма молекуласига ўтиши натижасида вужудга келади.



Пикрин кислота заҳарли модда, ҳозирги вақтда бўёқ сифатида ишлатилмайди, аммо унинг тузлари, айниқса, аммонийли тузи порт-

ловчи модда сифатида ишлатилмоқда. Пикрин кислота қисман қайтарилганда пикрамин кислота ҳосил бўлади, бу кислота бўёқлар синтез қилишда кўплаб ишлатиладиган моддадир:



Илгари вақтда пикрин кислота заҳарловчи модда — хлорпикрин олиш учун ҳам ишлатилар эди, ҳозир эса хлорпикрин нитрометанни хлорлаб олинади.

Пикрин кислота молекуласидаги гидроксил группа икки нитрогруппага нисбатан 2- ҳолатда тургани учун бошқа группаларга осон алмашинади. Масалан, пикрин кислотага фосфор (V)- хлорид таъсир эттирилса, гидроксил группа хлорга алмашиниб, пикрилхлорид (суюқланиш температураси 83°) ҳосил бўлади. Пикрилхлорид кислота хлорангидридлари хоссасига эга, унга аммиак таъсир эттирилганда пикрамид $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ (суюқланиш температураси 188°) ҳосил бўлади.

В. АРОМАТИК СПИРТЛАР

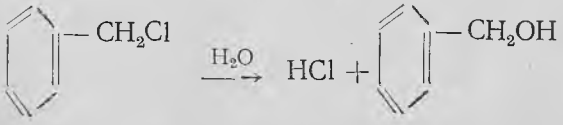
Илгари айтиб ўтилганидек, бензолнинг ён занжирида гидроксил группа бўладиган ҳосилалари ароматик спиртлар деб аталади. Ароматик спиртлар химиявий хоссалари жиҳатдан феноллардан кўра алифатик спиртларга яқин туради. Улар ишқорларнинг сувдаги эритмаларида эримайди, яъни кислота хоссалари фенолга қараганда анча кучсиздир.

Ароматик спиртлар эркин ҳолда ва эфир тарзида ўсимликларда жуда кўп тарқалган. Улар хушбўй моддалар бўлиб атир-упачилик саноатида кенг кўламда ишлатилади.

Ароматик спиртлар олиниш усуллари жиҳатдан ҳам алифатик спиртларга ўхшайди: улар феноллар каби сульфокислоталардан ёки диазоний тузлардан эмас, галогенли ҳосилалардан ёки альдегид ва кислота эфирларини қайтариш йўли билан олинади.

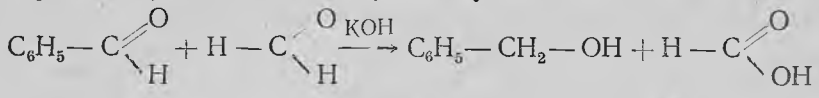
Олиниш усуллари. Ароматик спиртлар гидроксил группа бензол ҳалқасининг қайси ҳолатида турганига қараб турлича усулларда олиниши мумкин.

1. Молекуласидаги бензол ҳалқасининг α-ҳолатида гидроксил группа бор ароматик спиртлар галогенли ҳосилаларни гидролизлаб олинади. Ҳалқага қўшни бўлиб турган галоген атоми анча қўзғалувчан бўлади, шунинг учун бундай галогенли ҳосилалар сода иштирокида салгина қиздирилганда ҳам галоген гидроксилга осон алмашинади. Бензил спирт техникада ана шу усул билан олинади:

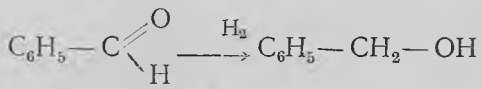


2. Канницаро реакцияси (бу реакция ҳақида 594- бетда батафсилроқ тўхталиб ўтамиз) бўйича бензой альдегид билан чумоли альдегид ара-

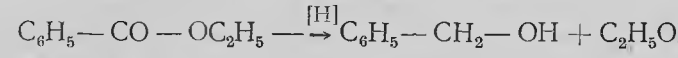
лашмасига концентрланган ишқор эритмаси таъсир эттирилганда бензил спирт ва чумоли кислота ҳосил бўлади:



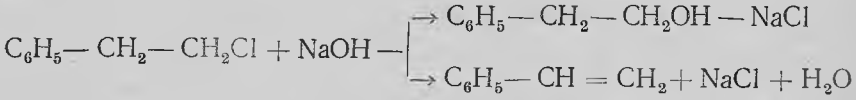
Ароматик спиртлар алифатик спиртлар олишга ўхшаш умумий усуллар орқали олиниши мумкин. Масалан, бензой альдегид қайтарилса бензил спирт ҳосил бўлади:



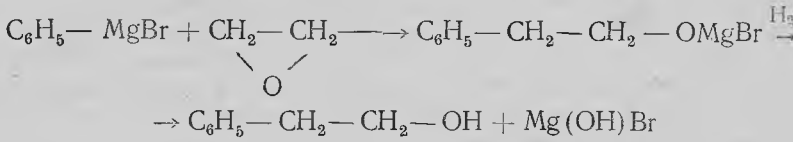
3. Кислота эфирларини натрий метали иштирокида қайтариб ароматик спиртлар олиш умумий усул ҳисобланади:



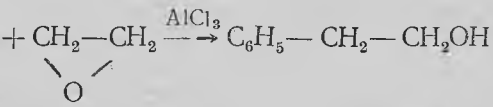
4. Гидроксил группаси ядрога нисбатан β-ҳолатда турган ароматик спиртларни галогенли бирикмаларни гидролизлаш йўли билан олиб бўлмайди, чунки бу хил галогенли бирикмаларга ишқор таъсир эттирилганда спирт билан бирга тўйинмаган бирикмалар ҳам ҳосил бўлади:



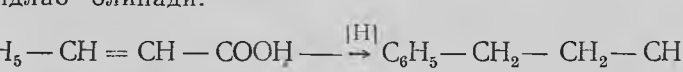
Бу хил спиртлар органик оксидларга ароматик металл-органик бирикмалар таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



Саноатда бу хил спиртлар углеводородларга алюминий хлорид (катализатор) иштирокида оксидлар таъсир эттириб олинади: Масалан:



5. Гидроксил группаси бензол ҳалқасига нисбатан γ-ҳолатда турган ароматик спиртлар тўйинмаган спирт ёки тўйинмаган кислоталарни гидридлаб олинади:



Химиявий хоссалари. Ароматик спиртлар химиявий хоссалари жиҳатдан алифатик спиртларига ўхшашдир. Улар феноллардан фарқли ўлароқ, ишқорлар билан реакцияга киришмайди, аммо худди алифатик спиртлар сингари ишқорий металлар билан реакцияга киришиб алкоголятлар, кислоталар таъсирида мураккаб эфирлар ҳосил қилади ва ҳоказо.

Ароматик спиртларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳам бор:

1. Гидроксил группаси α-ҳолатда турган ароматик спиртларга галогенид кислоталар таъсир эттирилганда спиртдаги гидроксил группа галогенга осон алмашинади:

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+HCl \rightleftarrows C_6H_5-CHCl-CH_3+H_2O$$

2. Гидроксил группаси β-ҳолатда турган ароматик спиртлар қиздирилганда осонлик билан бир молекула сув ажратиб арилолефинларни ҳосил қилади:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{қиздириш}} C_6H_5-CH=CH_2+H_2O$$

Энди ароматик спиртларнинг айрим вакилларини кўриб чиқамиз.

Бензил спирт $C_6H_5CH_2OH$ ароматик спиртларнинг энг оддий вакили, 206°да қайнайдиган, салгина ҳиди бор суюқлик, сувда ёмон эрийди. Перун ва толубан малҳамлари (бальзамлари) ва бошқа смолаларда бензил спирт бензой ва долчин кислоталарнинг мураккаб эфирлари ҳолида, жасмин мойи эфирида эса сирка кислота билан ҳосил қилган эфири ҳолида, маккажўхорида глюкозид ҳолида учрайди. Унинг сирка кислота, бензой кислота, долчин кислота ва бошқа кислоталар билан ҳосил қиладиган эфирлари атир-упачилик саноатида ишлатилади.

Фенил-этил спирт. $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ ароматик спиртларнинг иккинчи вакили, 220 — 222° да қайнайдиган суюқлик, атиргул мойининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Ундан атиргул ҳиди келади. Бу спирт синтетик йўл билан, масалан, фенилсирка кислотанинг мураккаб эфирини қайтариб олинади. Синтетик фенилэтилспирт атир-упачилик саноатида «сунъий атиргул мойи» деб юритилади.

Фенил-пропил спиртдан сунбул ҳиди келади, у ҳам атир-упачилик саноатида ишлатилади, малҳам ва смолалар таркибида долчин кислота билан ҳосил қиладиган мураккаб эфири ҳолида учрайди.

Тўйинмаган ароматик спиртлардан аҳамиятлиси долчин спиртдир. У баъзи малҳамлар таркибида учрайди. Долчин спирт саноатда долчин альдегидни қайтариб олинади:

$$C_6H_5-CH=CH-CHO \xrightarrow{[H]} C_6H_5CH=CH-CH_2OH$$

Долчин спирт эфир ҳолида турли хил атирлар тайёрлашда ишлатилади.

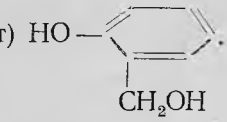
Фенолспиртлар. Фенолспиртлар фенолларнинг альдегидлар билан конденсатланишидан ҳосил бўлади:

$$C_6H_5OH+CH_2O \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

ОН группа биринчи тур ўринбосар бўлгани учун бу реакция вақтида альдегид молекуласининг қолдиғи фенол гидроксилига нисбатан *орто*- ва *пара*-ҳолатларга жойлашади.

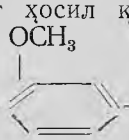
Бу реакция фенол-формальдегид смолалар олишнинг биринчи босқичи ҳисобланади.

Бир вақтда ҳам спирт, ҳам фенол бўладиган моддалар табиатда жуда кўп тарқалган. Улар ичида энг аҳамиятлиси салиганин (*о*- оксибензил-

спирт)  . Салиганиннинг глюкозиди $C_6H_4(OC_6H_{11}O_5)(CH_2OH)$

салицин дейилиб, бу модда толларнинг баргида ва илдизида учрайди. Салицинга кислота ёки ферментлар таъсир эттирилганда узум шакари ва салигенин ҳосил бўлади.

Салигенин 82° да суюқланадиган кристалл модда, молекуласида фенол группаси бўлганлигидан ишқорларда эрийди, темир (III)-хлорид таъсир эттирилганда кўк ранг ҳосил қилади.

Конифериl спирт  глюкозид

ҳолида (конифериn) игнабаргли дарахтлар илдизида учрайди. Бу спиртнинг аҳамияти шундаки, унинг ҳосилалари ёғочдаги лигниннинг таркибий қисми ҳисобланади.

Лигнин. Лигнин ўсимлик тўқималарининг ёғочга айланиши учун ёрдам берадиган модда. Лигнин ёғочдаги целлюлоза толалари атрофида тўпланади, унинг устки қатламларига йиғилади; ундан ташқари, асосан, ёғоч тўқималари ораларидаги бўшлиқни тўлдириб туради.

Бундан 100 йилдан ортиқ вақт илгари француз химиги Пайен ёғоч таркиби бир хил эмас, унда целлюлозадан ташқари бошқа моддалар ҳам бор, бу моддалар целлюлоза билан механик аралашма ҳолида бўлади, деган эди. Пайен бу хил моддаларнинг бир фракциясини лигнин (Lignum — латинча дарахт демакдир) деб атаган эди.

Ёғочга айланган ўсимлик тўқималари таркибида 24—30 процентгача полисахаридлар (пентозанлар, гексозанлар), 30—50 процентгача целлюлоза бўлиш ҳамда булардан ташқари полиуронидлар ҳам борлиги кейинчалик аниқланди. Ёғоч таркибидаги полисахаридлар суюлтирилган минерал кислоталар таъсирида осон гидролизланади.

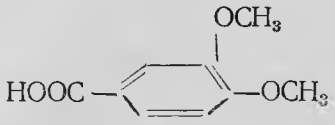
Умуман, ёғочнинг минерал кислоталар (40 процентли хлорид кислота ёки 72 процентли сульфат кислота) таъсир эттирилганда гидролизланмайдиган қисми лигнин дейилади. Дарахтнинг хилига қараб ундаги лигниннинг миқдори 20—35 процентни ташкил этади. Лигнин аниқ бир хоссага ва таркибга эга бўлмаган тўқ сариқ-жигар ранг аморф массадан иборат. Турли дарахтлардан ажратиб олинадиган лигнин молекуласида ҳар хил миқдорда углерод ва водород бўлади. Нина баргли дарахтларда 60,5—65 процент, бошқа дарахтларда эса бундан озроқ лигнин бўлади.

Бир хил ўсимликдан ҳар хил усулларда ажратиб олинган лигниннинг ҳам элементар таркиби турлича бўлади.

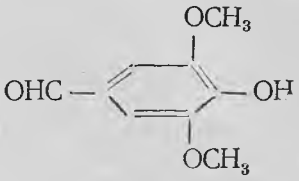
Лигнинда углероднинг кўп бўлиши ҳамда у химиявий қайта ишланганда ароматик бирикмалар ҳосил бўлиши лигнин ароматик характерга эга, дейишга имкон беради.

Лигнинда жуда кўп функционал группалар, айниқса, метокси ва гидрокси группалар бор. Ундаги гидрокси группа фенол ва спирт характерига эга. Лигниндаги метокси группалар ароматик ядрога бириккан ҳолда бўлади. Лигнинда карбонил ва қўшбоғлар бўлиши ҳам эҳтимолдан холи эмас.

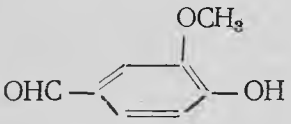
Лигнин нитробензол аштирокида қайноқ ишқорда оксидланса, 25—30 процент атрофида ароматик альдегидлар, жумладан, ванилин билан бирга сирень альдегид ҳосил бўлади:



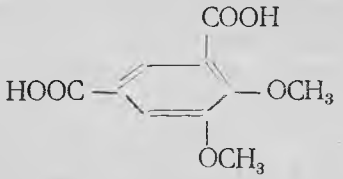
вератр кислота



сирень альдегид



ванилин



изогемипин кислота

Лигнинни кальций бисульфат ёки натрий гидроксид билан натрий гидросульфит аралашмасида қиздириб туриб эритмага ўтказиш мумкин.

Лигнин парчаланганда оз миқдорда формальдегид, пропиофенолларнинг ҳосилалари, гидрогенланганда эса циклогексилпропан қатори спиртлари ҳосил бўлади.

Нина баргли дарахтлар лигнинини аввал метиллаб, кейин оксидланса, вератр ва изогемипин кислоталар ҳосил бўлади. Шу хил лигнин периодат кислота билан оксидланса метанол ажралиб чиқади.

Нина баргли дарахтлар лигнини анча кўпроқ ўрганилган. Унинг молекуляр оғирлиги 10 000 ва ундан ҳам кўп. Лигнин ҳам целлюлоза каби табиий полимердир. Бу полимернинг элементар таркибига C_9 тўғри келади. Ундаги углеродлар, асосан, С — С боғи орқали бириккандир.

Нина баргли дарахтлар лигнинида ҳар бир C_9 га бир метокси группа, бир алифатик гидроксил ва учдан бир ароматик гидроксил тўғри келади, ундан ташқари эфир группалари ҳам бўлади.

Ёғоч пўстлоқ билан ўзак ўртасидаги шира кўп жойда ҳосил бўлади. Нина баргли дарахтларнинг ана шу жойида конифериль глюкозиди бўлади. Бундан 80 йил муқаддам Тиман лигнин билан конифериль спирт ўртасида қандайдир генетик боғланиш бўлса керак, деб айтган эди. Бу тахминнинг тўғрилиги кейинчалик исбот этилди.

Конифериль спиртнинг сувдаги эритмасини кислород таъсирида катализатор (мис тузлари) иштирокида дегидрогенлаш натижасида аморф масса ҳосил бўлади. Бу масса сифати ва миқдори жиҳатидан нина баргли дарахт лигнинига ўхшаш бўлиб чиқди, унинг молекуляр оғирлиги 10000, элементар таркиби ҳам лигнинникига ўхшаш.

Табиий ва биосинтетик лигнин хоссаларининг бир-бирига мос келиши конифериль спирт нина баргли дарахтлар лигниннинг ҳосил бўлишида бошланғич модда сифатида хизмат этишини кўрсатади.

27-БОБ

АРОМАТИК АМИНЛАР

Ароматик аминларни ҳам алифатик аминлар каби аммиак ҳосилалари деб қараш мумкин. Ароматик аминларда аминогруппа бензол ҳалқаси углеродига ёки ён занжирдаги углеродга бириккан бўлади. Ароматик аминларнинг энг оддий вакили фениламин (ёки аминобензол) $C_6H_5—NH_2$ бўлиб, у, одатда, анилин деб аталади.

Фениламинни биринчи марта 1826 йилда Унфердорбен индигони (индиго испанча *anil* деб аталади) оҳак иштирокида ҳайдаб ажратиб олган ва «кристаллин» деб атаган; 1834 йилда Рунге тошкўмир смоласида фениламин борлигини аниқлади ва унга «кианол» деб ном берди; 1841 йилда Фрицше индигони ўювчи калий эритмаси иштирокида қиздириб фениламин ажратиб олади ва уни «анилин» деб атади.

1842 йилда Н. Н. Зинин биринчи марта синтетик йўл билан нитробензолни аммоний сульфит ёрдамида қайтариб фениламин олади ва унга «бензидам» деб ном беради.

Бу олинган моддалар ҳаммаси бир модда эканлигини 1843 йилда Гофман исботлайди.

Анилиннинг кейинги гомологи — толуидин — тўртта изомер ҳолида мавжуд бўлиши мумкин. Улардан 3 тасида NH_2 группа бензол ҳалқасига бириккан бўлиб, *о-*, *м-* ва *п*-толуидинлар деб аталади, тўртинчи изомерида NH_2 группа толуолнинг метил группасидаги бир водород атомига алмашинган бўлади ва бу модда бензиламин деб аталади:

$CH_3—C_6H_4—NH_2$ — толуидинлар

$C_6H_5—CH_2—NH_2$ — бензиламин

Ҳалқасида аминогруппа бор ксилоллар аминоҳосилалари ксилидинлар, мезитиленнинг аминоҳосилалари мезидин, псевдокумолнинг аминоҳосилалари псевдокумидинлар деб аталади. Шуни ҳам айтиш керакки, агар изомерларнинг таркиби мураккаброқ бўлса, уларни бир-биридан фарқини кўрсатиш мақсадида ҳалқадаги группаларнинг ўрни номерлаб чиқилади, масалан: 1, 2, 4- триметил—5-аминобензол, 2, 4, 5-триметиланилин ва ҳоказо.

А. АМИНОГРУППАСИ ҲАЛҚАДА ЖОЙЛАШГАН АМИНЛАР

Ароматик аминлар алифатик аминлар каби бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлиши мумкин. Ундан ташқари, арилалифатик аминлар ҳам бор. Бу хил аминларнинг таркибида ароматик радикалдан ташқари алифатик радикаллар ҳам бўлади, масалан, $C_6H_5—N(CH_3)_2$.

Амин группаси ядрода бўлган аминлар, одатда анилинлар ҳам дейилади.

Олиниш усуллари. Бирламчи аминлар, масалан, $C_6H_5NH_2$ — анилин, $CH_3—C_6H_4—NH_2$ — *о-*, *м-*, *п-* толуидинлар.

Ароматик аминларнинг олиниш усуллари ичида энг аҳамиятлиси нитробирикмаларни қайтариш усулидир; алифатик нитробирикмалар қимматга тушадиган моддалар бўлгани учун уларни қайтариб аминлар ҳосил қилиш унчалик мақсадга мувофиқ эмас.

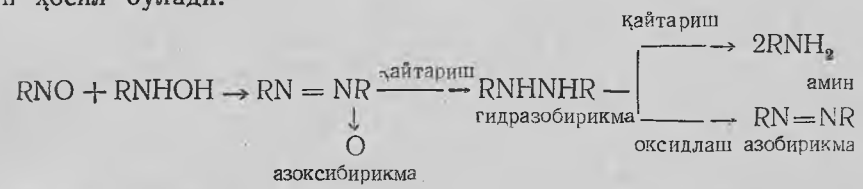
$$Ar—NO_2 \xrightarrow{[H]} Ar—NH_2 + 2H_2O$$

Бу реакция учун қайтарувчи сифатида темир ва хлорид ёки сульфат кислоталар, қалай ва хлорид кислота, водород сульфит ҳамда гидросульфитлар ва ҳоказолар ишлатилади.

Нитробирикмаларни аминларга қадар қайтаришда реакция шароитига қараб ҳар хил оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Нитробирикмалар кислотали муҳитда қайтарилганда аввал нитрозобирикмалар, кейин гидроксиламин ҳосилалари ва, ниҳоят, реакция охирида аминлар ҳосил бўлади:

$$RNO_2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

Ишқорий муҳитда ҳам реакция ана шу изчилликда давом этадику, аммо нитрозобирикмалар ва кейин гидроксиламин ҳосилалари пайдо бўлгач, улар ўзаро конденсатланиб азоксибирикмаларга айланади; қайтариш давом эттирилганда азоксибирикма гидразобирикмага айланади, сўнгра бу модда оксидланганда азобирикма, қайтарилганда амин ҳосил бўлади:



Демак, реакция ишқорий муҳитда кислотали муҳитдагига қарағанда мураккаброқ давом этар экан. Муайян шароитни ва катализаторни танлаб реакцияни исталган босқичда тўхтатиш ва ҳосил бўлган оралиқ моддаларни ажратиб олиш мумкин. Ароматик нитробирикмалар 0° да водород сульфид ва ишқорий металлар сульфиди иштирокида қайтарилганда гидроксиламин ҳосилалари олинади, холос; агар температура кўтарилса қайтарилиш реакцияси охиригача боради — аминлар ҳосил бўлади. Агар нитробензол рух ва аммоний хлорид иштирокида сувли шароитда қайтарилса фенилгидроксиламин, натрий метилатнинг метанолдаги эритмаси иштирокида қайтарилса азоксибензол ҳосил бўлади:

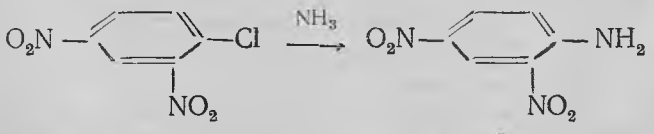
$$C_6H_5NO_2 + 2Zn + 4NH_4Cl \rightarrow C_6H_5NHOH + 2[Zn(CH_3)_2]Cl_2 + H_2O$$

$$4C_6H_5NO_2 + 3CH_3ONa \rightarrow 2C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 3HCOONa + 3H_2O$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

2. Галогенли ароматик бирикмалар ароматик аминларга жуда қийин айланади. Агар ҳалқадаги галоген ўзига нисбатан *о*- ва *п*-ҳолатларда турган нитрогруппа таъсирида активланган бўлса, у ҳолда галоген осонгина аминогруппага алмашинади:



Бу реакция учун температурани жуда ҳам кўтариш шарт эмас.

Кейинги вақтларда ароматик аминлар ароматик қаторнинг галогенли ҳосилаларига юқори температура ва босимда катализаторлар иштирокида бевосита аммиак таъсир эттириб олинмоқда:

$$C_6H_5Cl \xrightarrow{2NH_3} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

3. Ароматик кислота амидларидан ҳам Гофман реакцияси бўйича ароматик аминлар ҳосил қилиш мумкин:

$$C_6H_5CONH_2 + NaOBr \rightarrow C_6H_5NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Иккиламчи аминлар. Масалан, $(C_6H_5)_2NH$ — дифениламин, $C_6H_5—NH—CH_3$ метилфениламин (метиланилин).

1. Иккиламчи арилалифатик аминлар бирламчи ароматик аминларни галогенли ҳосилалар ёки спиртлар ёрдамида алкиллаб олинади. Техникада алкиллаш спиртлар ёрдамида кислоталар иштирокида олиб борилади, бунда иккиламчи ва учламчи аминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—NH_2 \cdot HCl + CH_3OH \rightarrow \underset{\text{метиланилин хлорид}}{C_6H_5—NH—CH_3 \cdot HCl} + H_2O$$

$$C_6H_5—NHCH_3 \cdot HCl + CH_3OH \rightarrow \underset{\text{диметиланилин хлорид}}{C_6H_5—N(CH_3)_2 \cdot HCl} + H_2O$$

Иккиламчи соф арилалифатик аминлар ҳосил қилиш учун аминларнинг ацил ҳосилалари алкилланади ва кейин ҳосил бўлган модда гидролизланади:

$$\underset{\substack{\text{N - ацетиланилин}\\\text{(ацетанилид)}}}{C_6H_5NHCOCH_3} \xrightarrow{CH_3I} \underset{\text{метилацетанилид}}{C_6H_5—\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}—COCH_3} \xrightarrow{HOH} C_6H_5—NH—CH_3 + CH_3COOH$$

2. Иккиламчи арилалифатик аминларни Шифф асосларидан (азометинлардан) гидрогенлаш орқали олиш мумкин:

$$C_6H_5—N=CH—CH_3 + 2H_2 \rightarrow C_6H_5—NH—CH_2—CH_3$$

3. Иккиламчи ароматик аминлар бирламчи ароматик аминларга уларнинг тузларини қўшиб қиздириш йўли билан ҳосил қилинади:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl \rightarrow (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$$

Учламчи аминлар. Масалан $(C_6H_5)_3N$ —трифениламин, $(C_6H_5)_2N—CH_3$ — метилдифениламин, $C_6H_5—N(CH_3)_2$— диметиланилин.

Бирламчи ёки иккиламчи аминларни алкиллаб ёки ариллаб учламчи ароматик аминлар ҳосил қилинади:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2$$

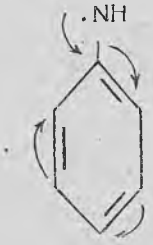
Учламчи тоза ароматик аминлар иккиламчи аминларга мис кукуни иштирокида арилиодид таъсир эттириб олинади:

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5I \xrightarrow{Cu} (C_6H_5)_3N + HI$$

Физикавий хоссалари. Оддий ароматик аминлар суюқ, юқори вакиллари эса қаттиқ моддалардир. Улар ўзига хос қўланса ҳидли ҳамда заҳарлидир. Ароматик аминларнинг кўпчилиги сувда ёмон эрийди, аммо молекуласида аминогруппанинг миқдори ортиб бориши билан сувда эрувчанлиги ҳам ортади: диаминлар сувда оз эрийди, триаминлар эса яхши эрийди.

Химиявий хоссалари. Ароматик аминларнинг реакцияларини икки турга: аминогруппа иштирокида ҳамда бензол ҳалқаси иштирокида борадиган реакцияларга бўлиш мумкин.

1. Асос хоссалари. Ароматик аминларнинг асос хоссалари алифатик аминларнинг асос хоссаларидан кучсизроқ. Феноллларда гидроксил группанинг кислота хоссасини оширадиган бензол ҳалқаси ароматик аминларнинг асос хоссасини сусайтиради. Алифатик аминларга қараганда ароматик аминларда асос хоссасининг заиф бўлишига сабаб қуйидагилардир: ароматик аминларнинг азот атомидаги умумлашмаган бир жуфт электрон ароматик ҳалқадаги π — электронлар билан алмашиниб туради, электронларнинг бундай силжиши натижасида азот атомида электронлар анча камайиб қолади ва шу билан унинг протонлар бириктириб олиш хусусияти сусаяди:



Ҳалқада электрон тортувчи группалар бор бўлса, бу хил ароматик аминнинг асос хоссаси янада заифлашади, бунга мисол қилиб *о*-, *п*-, *м*-нитроанилинларни кўрсатиш мумкин:

	диссоциланиш константи
NH_3	$2,10^{-5}$
$CH_3—NH_2$	$5,10^{-4}$
$C_6H_5—NH_2$	$5,3\cdot10^{-10}$
o-$NO_2—C_6H_4—NH_2$	$1,10^{-14}$
$п$-$NO_2—C_6H_4—NH_2$	$1,10^{-12}$
$м$-$NO_2—C_6H_4—NH_2$	$4,10^{-14}$

Ҳалқада алкил группа бор бўлса асос хосса кучаяди:

N — метиланилин . . . . .$7,1\cdot10^{-10}$ диссоциланиш константи
N_1N — диметиланилин . .$1,1\cdot10^{-9}$ „

Ароматик аминда иккита фенил группа бўлганда асос хосса янада заифлашади; дифениламиннинг диссоциланиш константаси $7,6\cdot10^{-14}$ га тенг. Ниҳоят, трифениламин асос хоссага эга бўлмаган моддадир. Ароматик аминлар лакмусни кўкартирмайди, аммо минерал кислоталар таъсир эттирилганда барқарор тузлар ҳосил қилади (карбонат кислота таъсирида туз ҳосил қилмайди). Тузларининг сувдаги эритмалари кислота хоссасига эга, чунки бу тузлар сувда қисман гидролизланади.

Дифениламин — $C_6H_5NHC_6H_5$ минерал кислоталар таъсирида туз ҳосил қилса-да, бу хил тузлар сувда эриганда бутунлай парчаланиб (гидролизланиб) кетади. Трифениламинга минерал кислоталар таъсир этмайди.

2. Арилалифатик иккиламчи, учламчи аминлар ва тўртламчи аммоний асосларини ҳосил қилиш. Ароматик аминларга галогеналкиллар таъсир эттирилса, арилалифатик аминлар ҳосил бўлади. Бу реакция алифатик аминларда ҳам содир бўлади. Масалан, анилинга метилиодид таъсир эттирилса, аввал аммоний асос тузи, кейин унга ишқор таъсир эттирилса метиланилин ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—NH_2 + CH_3I \rightarrow [C_6H_5—NH_2CH_3]I \rightarrow C_6H_5—NH—CH_3$$

Худди шу реакция бўйича метиланилиндан диметиланилин,

$$C_6H_5—NH—CH_3+CH_3I \rightarrow [C_6H_5—NH(CH_3)_2]I \rightarrow C_6H_5—N(CH_3)_2$$

диметиланилиндан эса триметилфениламмоний ҳосил қилинади:

$$C_6H_5—N(CH_3)_2+CH_3I \rightarrow [C_6H_5—N(CH)_3]_3I \xrightarrow{AgOH} [C_6H_5—N(CH_3)_3]OH$$

Алифатик тўртламчи аммоний асослари каби ароматик тўртламчи аммоний асослари ҳам кучли асос хоссасига эга. Соф ароматик иккиламчи амин ҳосил қилиш учун анилин билан анилиннинг хлорид тузи аралашмаси қиздирилади:

$$[C_6H_5—NH_3]Cl+C_6H_5—NH_2 \rightarrow C_6H_5—NH—C_6H_5+NH_4Cl$$

Соф ароматик учламчи амин ҳосил қилиш учун эса Ульман реакциясидан фойдаланилади:

$$(C_6H_5)_2NH+C_6H_5I \rightarrow (C_6H_5)_3N+HI$$

Соф ароматик тўртламчи аммоний асослари топилган эмас.

3. Анилидлар ҳосил бўлиши. Бирламчи ва иккиламчи аминларга ацетилловчи моддалар таъсир эттирилганда амин группанинг водород атомлари ацил группага алмашинади. Масалан, анилинга сирка ангидрид ёки сирка кислота таъсир эттирилганда ацетанилид ҳосил бўлади:

$$C_6H_5NH_2+(CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5NHCO—CH_3+CH_3COOH$$

$$C_6H_5NH_2+CH_3COOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3+H_2O$$

Икки асосли кислоталар, масалан оксалат кислота, анилин билан реакцияга киришганда қуйидагича икки хил анилидлар ҳосил бўлади:

$C_6H_5NHCO—COOH$ — оксанил кислота

$C_6H_5NH—CO—CO—NHC_6H_5$ — оксанилид

Анилидлар асос хоссасига эга эмас. Улар суюқланиш температураси муайян ва юқори бўлган кристалл моддалардир. Анилидларни алмашинган амидлар деб қараш мумкин. Улар амидларга хос бўлган реакцияларни беради. Масалан, анилидлар сувга солиниб кислота ёки ишқор иштирокида қиздирилса сув бириктириб олиб кислота ва анилинга парчаланади.

Анилидлар оксидловчилар таъсирига чидамли моддалардир, шунинг учун аминларнинг оксидловчилар иштирокида олиб бориладиган реакцияларида олдин анилид ҳосил қилиниб, кейин ҳосил бўлган анилидга оксидловчи таъсир эттирилади ва оксидланган моддани гидролизлаб анилид қайтадан аминга айлантирилади.

4. Шифф асослари ҳосил бўлиши. Бирламчи ароматик аминларга ароматик альдегидлар таъсир эттирилганда Шифф асослари ёки, бошқача айтганда, азометинлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—NH_2+OCH—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N=CH—C_6H_5+H_2O$$

Шифф асослари суюлтирилган кислоталар таъсирида тезда парчаланиб қайтадан альдегид ва амин ҳосил қилади:

$$C_6H_5N=CH—C_6H_5+H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_5NH_2+C_6H_5CHO$$

Алифатик альдегидлар билан ароматик аминлар реакцияга киришганда беқарор шифф асослари ҳосил бўлиб, улар кислотали муҳитда

хинолин қаторига оид бўлган циклик бирикмаларга айланиб қолади (бу реакция тўғрисида кейинроқ тўхталиб ўтамиз).

5. Изонитриллар ҳосил бўлиши. Худди алифатик аминлар каби, ароматик аминларга ҳам хлороформ ва калий гидроксиднинг спиртдаги эритмасидан қўшиб қиздирилса фенилизонитриллар (фенилкарбиламинлар) — жуда қўланса ҳидли модда ҳосил бўлади:

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \rightarrow C_6H_5{-}N{=}C + 3H_2O + 3KCl$$

Бирламчи ароматик ёки алифатик аминларни ана шу реакция воситасида аниқлаш мумкин:

6. Диазотирлаш. Ароматик аминларга нитрит кислотанинг таъсири диққатга сазовор реакциядир.

Бирламчи алифатик аминга нитрит кислота таъсир эттирилганда спирт ҳосил бўлар эди:

$$C_2H_5NH_2 + ON{-}OH \rightarrow C_2H_5{-}OH + N_2 + H_2O$$

Бирламчи ароматик амин тузига нитрит кислота таъсир эттирилганда диазоний тузлари ҳосил бўлади:

$$C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl} + HO{-}NO \rightarrow [C_6H_5{-}\overset{\times}{N}{\equiv}N]\overset{-}{Cl}$$

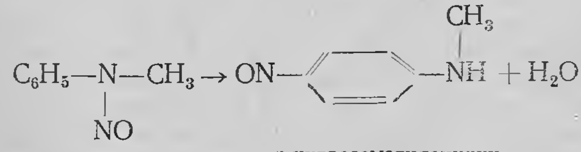
Агар диққат билан қаралса, алифатик ва ароматик аминларнинг нитрит кислота билан берган реакциялари ўртасида муҳим фарқ йўқлиги кўринади; алифатик аминлар ҳам нитрит кислота билан реакцияга киришганда аввал диазоний тузлар ҳосил бўлади, аммо бу туз шунчалик беқарорки, уни алоҳида ажратиб олиб бўлмайди, яъни тезда азотга ва спиртга ажралиб кетади.

Иккиламчи алифатик аминларга нитрит кислота таъсир эттирилганда нитрозоаминлар ҳосил бўлишини кўрган эдик. Иккиламчи ароматик аминлар нитрит кислота таъсирида нитрозоаминларга айланади:

$$C_6H_5{-}NH{-}CH_3 + HONO \rightarrow C_6H_5{-}N(NO){-}CH_3$$

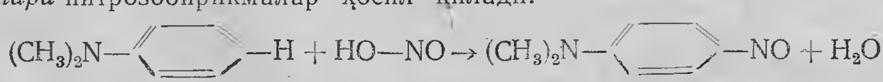
N-нитрозометиланилин

Ароматик нитрозоаминларга минерал кислота таъсир эттирилганда нитрозогруппа (NO) *пара*-ҳолатга ўтиб қолади:



п-нитрозометиланилин

Учламчи алифатик аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришмайди, учламчи ароматик аминлар эса нитрит кислота билан *пара*-нитрозобирикмалар ҳосил қилади:



п-нитрозодиметиланилин

7. Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда осон оксидланади, шунинг учун ҳам улар турган ерида қорайиб қолади. Анилин ёки унинг тузлари хромат кислота ёрдамида оксидланса газламаларни бўяшда ишлатиладиган қора бўёқ —«анилин қора бўёғи» ҳосил бўлади. Бу реакцияни толалар иштирокида ҳам олиб борса бўлади. Ароматик амин трифторацетил гидропероксид ёрдамида оксидланганда нитробирикмалар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—NH_2 + 3CF_3CO—OOH \rightarrow C_6H_5NO_2 + 3CF_3COOH + H_2O$$

Умуман, оксидловчиларни ва шароитни танлаб, аниллиндан то нитробензолгача бўлган ҳамма оралиқ моддаларни ҳосил қилиш мумкин. Масалан, анилинга моноперсульфат кислота $HOSO_2—O—OH$ таъсир эттирилганда нитрозобензол $C_6H_5—NO$, перманганат таъсир эттирилганда эса азобензол $C_6H_5—N=N—C_6H_5$ ва нитробензол ҳосил бўлади.

8. Ароматик аминларнинг амин группага нисбатан *о*- ва *п*-ҳолатда турган водород атомлари анча қўзғалувчан бўлади, шунинг учун ароматик аминлар алмашиниш реакциясига осон киришади. Бу хил реакция вақтида асосан *п*-маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Анилин галогенланганда, одатда, бир вақтнинг ўзида оксидланиш ҳам содир бўлади. Шунинг учун анилин аввал ацетанилидга айлантирилиб кейин галогенланади:

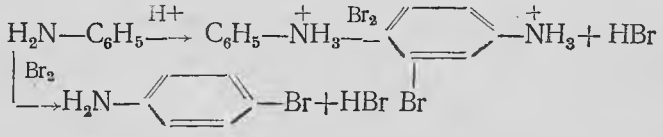
$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5NHCOCH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_4ClNHCOCH_3 + HCl$$

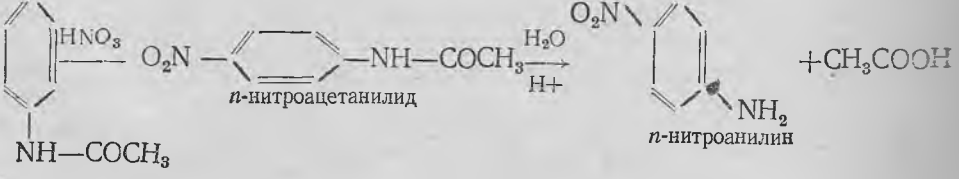
$$\downarrow H_2O$$

$$C_6H_4Cl—NH_2 + CH_3COOH$$

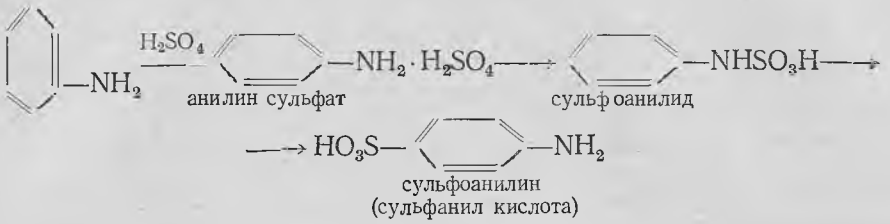
Ароматик аминлар кучли кислоталар эритмаси иштирокида галогенланганда *п*-изомер билан бирга *м*-изомер ҳам ҳосил бўлади, чунки бунда аминдан ташқари, унинг кислота билан ҳосил қилган тузи ҳам галогенланади (аммоний группа *м*-ҳолатга йўналтиради).



Ароматик аминларни нитрат кислота ёрдамида нитролашда қисман оксидланиш ҳам содир бўлади. Шунинг учун одатда аминлар тўғридан-тўғри нитроланмасдан, аввал ацетилланади, сўнг ҳосил бўлган ацетанилидларга нитрат кислота таъсир эттирилади.



Анилин сульфоланганда ҳам, асосан, *n*- сульфокислота, бошқача айтганда, сульфанил кислота ҳосил бўлади.



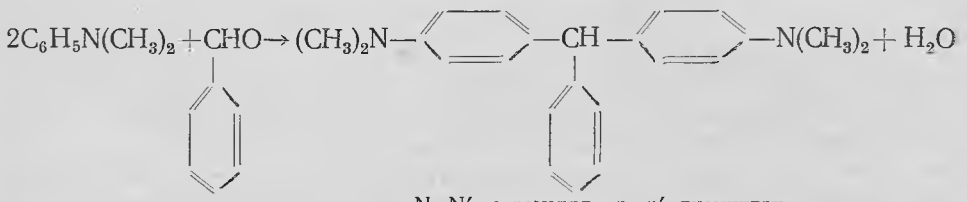
анилин сульфат сульфоанилид

сульфоанилин
(сульфанил кислота)

9. Конденсатланиш реакциялари. Ароматик аминлар, феноллар сингари, конденсатланиш реакцияларига осон киришади. Айниқса, иккиламчи ва учламчи аминлар бу реакцияларга анча мойил моддалардир. Бу реакциялар вақтида, асосан, *n*- изомер ҳосил бўлади:

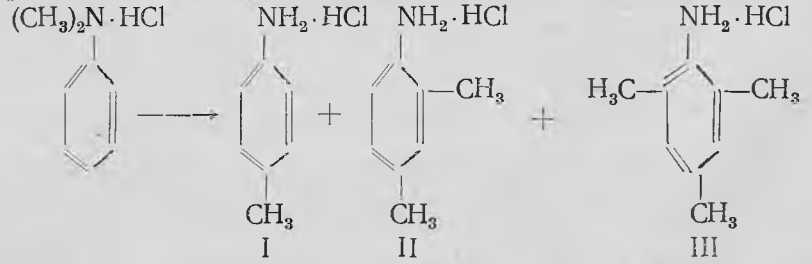


N, N′-тетраметил—*n*, *n*′-диаминдифенилметан

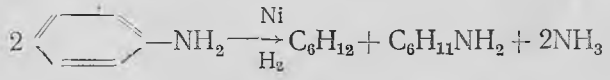


N, N′-тетраметил—*n*, *n*′- диаминтрифенилметан

10. Учламчи ароматик аминларнинг бензол ҳалқасидаги водород атомлари қўзғалувчан бўлганлиги сабабли улар аминогруппадаги ҳар хил атом ёки группаларга алмашиниши мумкин. Масалан, диметиланилиннинг хлорид кислотали тузи босим остида қиздирилганда толуидин (I), ксилидин (II) ва мезидин (III) ларнинг хлорид кислотали тузлари аралашмаси ҳосил бўлади:



11. Қайтарилиши. Анилинлар тўғридан-тўғри қайтарилмайди, юқори босимда никель катализаторлигида қиздириб туриб водород юборилсагина анилин циклогексиламинга айланади:



Бу процесс вақтида аминогруппанинг водородга алмашиниши натижасида циклогексан ҳам ҳосил бўлади.

Айрим вакиллари. Анилин 182° да қайнайдиган, 6° да суюқланадиган, рангсиз, сувда ёмон эрийдиган мойсимон модда. Анилин ҳаво-

да турганда тезда қорайиб қолади, нафас йўллари орқали организмга кириб қолса, кишини заҳарлайди — бош айланиш ва кўнгил айниш аломатлари пайдо бўлади.

Анилинни аниқлашда бир қатор рангли реакциялардан фойдаланиш мумкин. Чунончи, анилиннинг сувдаги эритмасига хлорли оҳак эритмаси таъсир эттирилганда гунафша ранг, калий бихромат ва сульфат кислота таъсир эттирилганда олдин қизил, кейин кўк ранг пайдо бўлади.

Анилин химия саноатининг асосий маҳсулотларидан бири ҳисобланади: бўёқлар, каучукларнинг вулканланишини тезлаштирувчилар, антиоксидантлар, ракета ёқилғилари ва ҳоказолар ишлаб чиқаришда бошланғич модда сифатида ишлатилади.

У тошкўмир смоласи таркибида оз миқдорда учрайди, техникада нитробензолни темир қириндилари иштирокида қайтариш йўли билан олинади:

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 4H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_5NH_2 + 3Fe(OH)_2$$

$$C_6H_5NO_2 + 6Fe(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + 6Fe(OH)_3$$

Бу реакция умумий ҳолда қуйидагича ёзилади:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O \xrightarrow{HCl} C_6H_5NH_2 + 2Fe(OH)_3$$

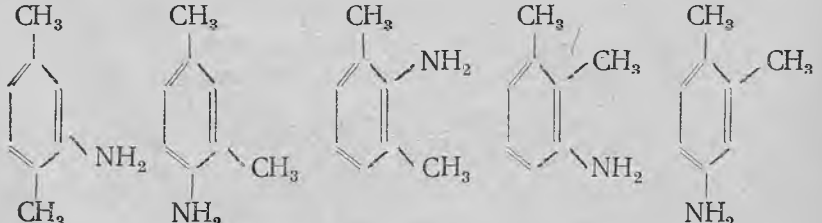
Баъзи мақсадлар учун жуда тоза анилин керак бўлади, бу хил анилин тоза бензолни нитролаш орқали олинади ва саноатда «кўк бўёққа яроқли анилин» («анилин для синего») деб аталади. «Қизил бўёққа яроқли анилин» эса қизил фуксинлар олиш учун ишлатилади, унинг таркибида 33 процент атрофида анилин, 23 процент атрофида *п*-толуидин ва 44 процент атрофида *о*-толуидинлар бўлади.

Диметиланилин 193° да қайнайдиган суюқлик, бўёқлар (малахит кўки), портловчи моддалар (тетрил) ва бошқа бир қанча синтетик маҳсулотлар олишда ишлатилади.

Дифениламин 53,5° да суюқланадиган кристалл модда, сувда деярли эримайди, спирт, эфир ва бензолда осон эрийди. Бўёқлар ишлаб чиқаришда ва ўқ-дорини стабилловчи модда сифатида ишлатилади.

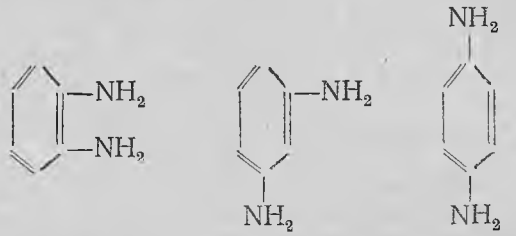
Толуидинлардан *п*-толуидин кристалл модда, *о*- ва *м*-толуидинлар эса суюқлик. Толуидинлар саноатда бўёқлар (азобўёқлар, примулин ва, асосан, фуксин бўёқлари) ва бошқалар синтез қилишда ишлатилади.

Ксилидинлар техник ксилолни нитролаш ва сўнгра ҳосил бўлган нитроксилоллар аралашмасини қайтариш йўли билан олинади, бунда ксилидинларнинг 5 хил изомери аралашмаси ҳосил бўлади:



Бу аралашманинг асосий қисмини (40—50 процент) *м*-ксилидин, 10—20 процентини *п*-ксилидин ташкил этади, қолган қисми бошқа изомерларга тўғри келади. Саноатда бўёқлар ишлаб чиқаришда ана шу *м*- ва *п*-изомерлар аралашмаси ишлатилади. *м*- ва *п*-изомерларни бошқа изомерлардан ҳар хил химиявий усуллар ёрдамида ажратиб олиш мумкин. Масалан, техник ксилидинга хлорид кислота таъсир эттирилса, *м*- ва *п*-изомерлар хлоргидратлар ҳосил қилиб чўкмага тушади, бошқа изомерлар эса эритмада қолади. Шундан кейин *м*- ва *п*-изомерларни ҳам бир-биридан ажратиш учун аралашмага сульфат кислота таъсир эттирилади (ҳосил бўлган *м*-ксилидин сульфокислота сувда эримайди, *п*-ксилидинсульфокислота эса эрийди).

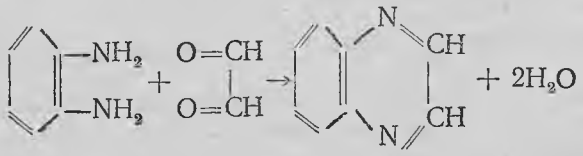
Фенилендиаминларнинг *о*-, *м*-, *п*-изомерлари бўлади:



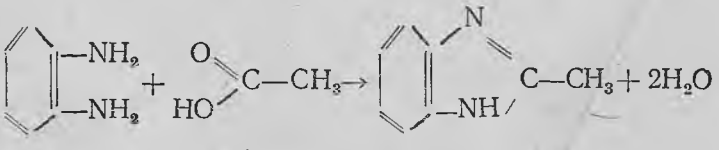
Бу изомерлар динитробензолни ёки нитроанилинни қайтариб олинади. Фенилендиаминлар (бензол молекуласидагига қараганда 2 та водород атоми кам бўлган бензол қолдиғи «фенилен» деб аталади) сувда осон эрийдиган рангсиз кристалл моддалардир. Кўп атомли феноллар сингари фенилендиаминлар ҳам ҳавода турганида тезда оксидланиб қорайиб қолади ва парчаланиб кетади, уларнинг тузлари эса анча барқарордир.

Фенилендиаминлар аминларга хос реакцияларга киришиши билан бирга ўзига хос химиявий хоссаларга ҳам эга. *о*-Фенилендиамин иккита амин группаси билан ҳар қандай конденсатланиш реакцияларига кириша олади.

1) α-диальдегидлар, α-дикетонлар, α-альдегидкетонлар, глиоксал кислота, *алдо*- ва *кето*-кислоталар, оксикетонлар билан конденсатланиб гетероциклик моддалар ҳосил қилади. Масалан, глиоксал билан конденсатланиб хиноксалин ҳосил қилади:



2) карбон кислоталар билан конденсатланганда бензимидазол ҳосил бўлади:



п- ва *м*-Фенилдиаминлар бошқа диаминларга қараганда энг барқарордир. Улар бўёқлар, дори-дармонлар ва сунъий смолалар синтез қилишда ишлатилади. Ҳозирги вақтда уларнинг алкил ва оксиалкил ҳосилалари рангли фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилмоқда.

Ароматик аминларнинг галогенли ҳосилалари

Ароматик ҳалқадаги аминогруппа худди гидроксил группа сингари хлорлаш, нитролаш ва сульфолаш реакцияларининг осон содир бўлишига имкон беради. Ароматик аминлар осон галогенланади. Агар ароматик аминга бирор атом хлор киритилмоқчи бўлинса, у ҳолда амин аввал ацетилланади, сўнгра хлорланади. Бунда, масалан, анилиндан, асосан, *п*-хлоранилин, қисман *о*-хлоранилин ҳосил бўлади; галогенлаш яна давом эттирилса 2, 4-дихлор- ва, ниҳоят, 2, 4, 6-трихлоранилин олиш мумкин. *м*-Хлоранилин *м*-нитрохлорбензолни қайтариб олинади. *о*-, *м*-, *п*-хлоранилинларнинг саноатда унчалик аҳамияти йўқ.

Галогенаминларда асосли хосса ароматик аминларга қараганда янада заифроқ бўлади. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, аминогруппага нисбатан *о*- ва *п*-ҳолатларда турган галоген атоми аминларнинг асос хоссасини сусайтиради, *м*-ҳолатдаги галоген атоми эса уларнинг асос хоссаларига унчалик кўп таъсир этмайди.

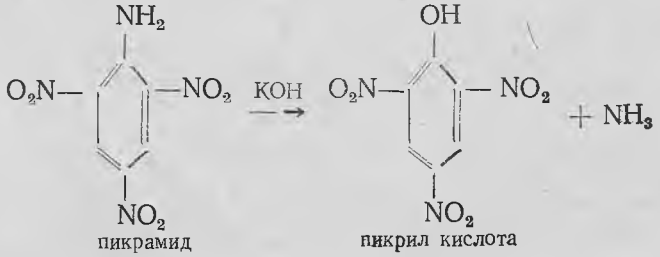
Ароматик нитроаминлар

Ароматик аминлар концентрланган нитрат кислота ёрдамида нитроланганда нитролаш реакцияси билан бирга оксидланиш реакцияси ҳам кетади ва натижада нитроамин билан бирга нитрофенол ҳам ҳосил бўлади. Оксидланиш реакциясининг олдини олиш мақсадида аминни аввал ацетиллаб, сўнгра ацетилли ҳосилаларига нитрат кислота таъсир эттирилади (олдинги бетларда айтиб ўтганимиздек, аминларнинг ацетилли ҳосилалари оксидловчилар таъсирига чидамли моддалардир) ва ҳосил бўлган моддани гидролизлаб ацетил группа аминга айлантирилади.

Нитрогруппанинг қайси ҳолатга бориб ўтириши реакция шароитига ва нитролаш учун олинган модданинг тузилишига боғлиқ. Ацетанилид сирка кислота иштирокида нитроланганда, асосан, *п*-нитроацетанилид, сирка ангидрид иштирокида нитроланганда, асосан *о*-нитроацетанилид, ва концентрланган сульфат кислота иштирокида нитроланганда *м*-ҳамда *п*-нитроанилинларнинг тенг миқдордаги аралашмаси ҳосил бўлади. Ундан ташқари, нитрохлорбензол аммиак иштирокида қиздирилса ҳам *о*- ва *п*-нитроанилинлар аралашмаси ҳосил бўлади. Бунга сабаб шуки, бензол ҳалқасидаги хлор атомлари нитрогруппалар таъсирида анча қўзғалувчан бўлиб қолади, шунинг учун улар амин группага осон алмашинади.

Нитроаминларнинг асос хоссалари аминларникига қараганда кучсизроқдир.

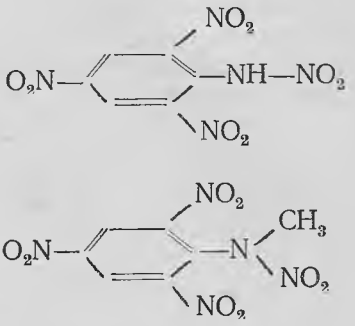
Нитроаминларда, айниқса, тўлиқ нитроланган анилин — пикрамидда амин группа нитрогруппалар таъсирида анча қўзғалувчан бўлади. Шунинг учун нитроанилинлар ишқор иштирокида қиздирилганда амин группа гидроксил группага алмашинади:



пикрамид пикрил кислота

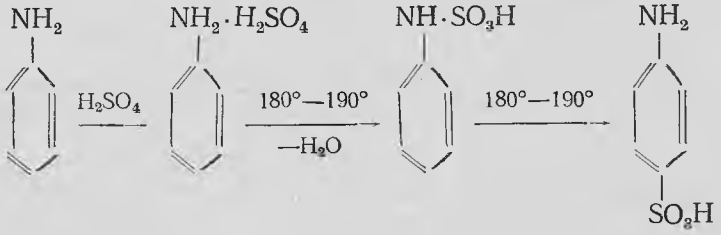
Нитроанилинлар бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Концентрланган сульфат кислотада эритилган пикрамидга нитрат кислота таъсир эттирилганда нитропикрамид ҳосил бўлади. Нитропикрамиднинг метилли ҳосиласи (тетронитрометиланилин) тетрил дейилади ва муҳим портловчи модда ҳисобланади: Тетрил 129° да суюқланади, 190° гача қиздирилганда эса портлаб кетади.



Ароматик аминларнинг сульфокислоталари

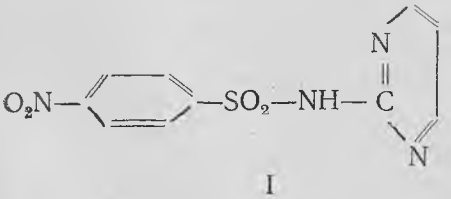
Анилин концентрланган сульфат кислота иштирокида 200° гача қиздирилса *п*- анилинсульфокислота — сульфанил кислота олинади. Реакция вақтида аввал оралиқ модда сифатида сульфанилид ҳосил бўлади:



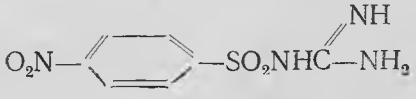
Сульфанил кислота амин группаси сульфокислота қолдиғи билан нейтралланган ички туздир. Шунинг учун сульфанил кислота минерал кислоталар таъсирида туз ҳосил қилмайди, аммо унинг сульфогруппасини ишқорлар таъсир эттириб нейтраллаш мумкин.

Сульфанил кислота икки молекула сув бириктириб олиб 280° да суюқланадиган кристаллга айланади, совуқ сувда қийин эрийди, анилин-бўёқ саноатида кўплаб ишлатилади.

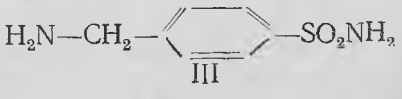
Сульфанил кислотанинг амиди — сульфаниламид (оқ стрептоцид, пронталбин) турли стрептококк ва пневмококк микробларини йўқотишда, сульфаниламиднинг кўпчилик ҳосилалари эса юқумли касалликларни даволашда ишлатилади. Масалан, улирон $(CH_3)_2NSO_2C_6H_4NHSO_2—C_6H_4NH_2$ сульфадиазин (сульфазин) (I), сульфагуанидин (сульгин) (II), марфанил (III) шу хил дорилар жумласидандир:



I

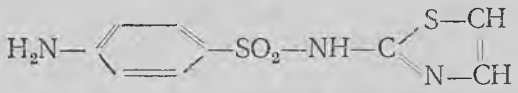


II

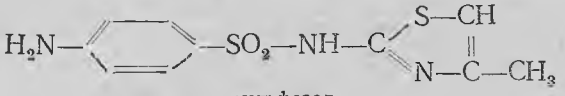


III

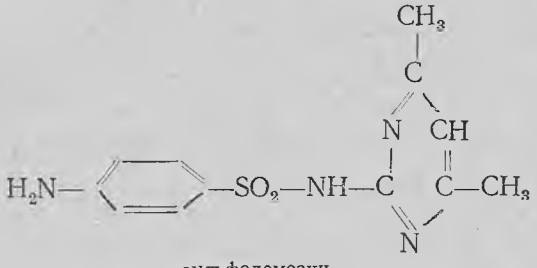
п-Аминобензолсульфохлорид гетероциклик аминлар (тиазол, 1, 2, 4-тиодиазол, пиридин, пиримидин ва бошқалар) билан амидланганда кок бактерияларини ўлдирадиган ва ичак касалликларини даволайдиган дори-дармонлар ҳосил бўлади. Масалан:



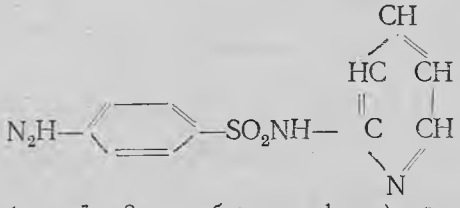
норсульфазол



сульфазол



сульфодемезин



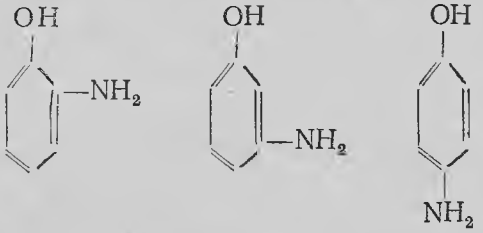
сульфидин ёки 2-*п*-аминбензолсульфамид)-пиридин

м-Анилинсульфокислота метаниловая кислота ҳам дейилади; у нитробензолни сульфолаш ва сўнгра қайтариш йўли билан олинади, бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

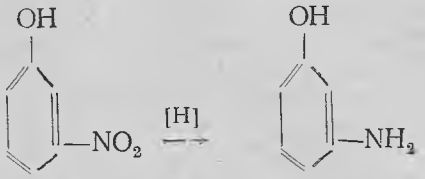
о-Анилинсульфокислота олиш учун *м*-броманилин сульфоланади ва сўнгра олинган моддадан бромни йўқотиш учун қайтарилади. Фенилгидроксиламинга сульфит ангидрид таъсир эттириб ҳам *о*-анилинсульфокислота олиш мумкин.

Аминофеноллар

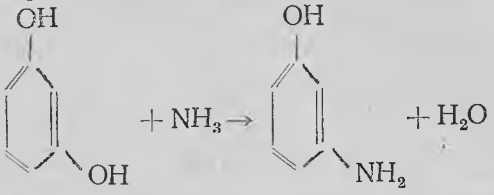
Аминофенолларнинг *о*-, *м*- ва *п*-изомерлари маълум:



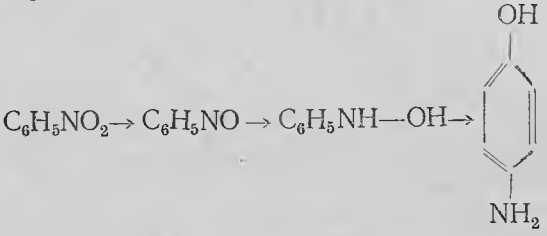
Олиниш усуллари. 1. Аминофеноллар, одатда, нитрофенолларни қайтариш йўли билан олинади.



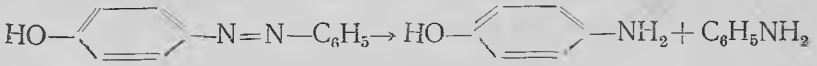
2. Икки атомли феноллар, айниқса, мета — бифеноллар, аммиак иштирокида қизидирилганда аминофеноллар ҳосил бўлади,



3. *n*-Аминофенол техникада нитробензолни концентрланган сульфат кислота иштирокида электр токи ёрдамида қайтариб олинади:

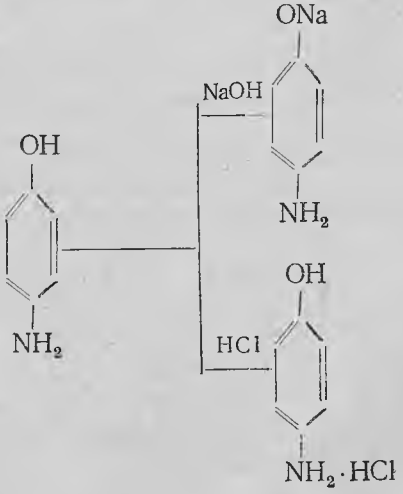


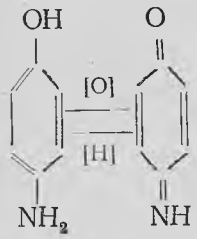
4. Аминофеноллар лабораторияда оксиазобирикмаларни қайтариш йўли билан олинади:



Физикавий хоссалари. Аминофеноллар сувда эрувчан рангсиз кристалл моддалардир.

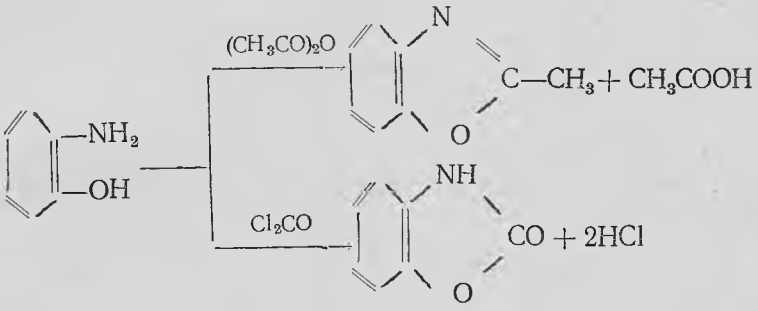
Химиявий хоссалари. Аминофеноллар молекуласида кислота хоссасига эга бўлган гидроксил ва асос хусусиятига эга бўлган амин группаси борлиги учун улар амфотер моддалардир — минерал кислоталар таъсирида туз, ишқорлар таъсирида эса фенолятлар ҳосил қилади:





Диоксибензол ва диаминлар сингари, аминофеноллар ҳам айниқса ишқорий муҳитда жуда осон оксидланади. Улардан фотографияда очилтиргич сифатида фойдаланиш ана шу хусусиятига асосланган.

о- Аминофенол *о*- диамин сингари, ҳалқа ҳосил қилишга мойил модда. Унга кислота ангидриди ёки фосген таъсир эттирилса гетероциклик бирикмалар (оксазол ҳосилалари) олинади.



о- Аминофенол бўёқлар синтез қилишда кам ишлатилади, асосан, ундан сочни бўяш воситаси сифатида фойдаланилади.

м- Аминофенол ва, айниқса, унинг N- диметилли ҳосиласи родамин ва розамин бўёқлар ишлаб чиқаришда муҳим бошланғич моддалар бўлиб хизмат қилади.

п- Аминофенол бўёқлар, айниқса, олтингургуртли бўёқлар синтез қилишда оралиқ моддалар сифатида, фотографияда р о д и н а л деб аталувчи очилтиргичлар сифатида ишлатилади.

N- Метиламинофенол «м е т о л» ҳам дейилади, у ҳам фотографияда очилтиргич сифатида ишлатилади. Булардан ташқари, фотографияда яна г л и ц и н, а м и д о л, *о*-, *п*- диаминофенол ҳам ишлатилади.

Аминофеноллар нинг метил эфирлари а н и з и д и н л а р, этил эфирлари ф е н е т и д и н л а р деб аталади. Бу хил эфирлар азобўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

В. АМИНО ГРУППАСИ ЁН ЗАНЖИРДА ЖОЙЛАШГАН АРОМАТИК АМИНЛАР

Бу хил ароматик аминларни алифатик аминларнинг олиниш усулларига ўхшаш умумий усуллар билан олиш мумкин. Бензил хлоридга аммиак таъсир эттирилса бензиламин, дибензиламин ва трибензиламин ҳосил бўлади:

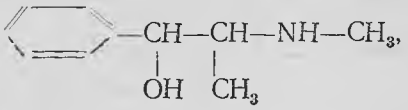
$$C_6H_5—CH_2Cl \xrightarrow{+NH_3} C_6H_5—CH_2—NH_2,\ (C_6H_5CH_2)_2NH,\ (C_6H_5CH_2)_3N$$

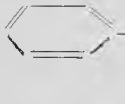
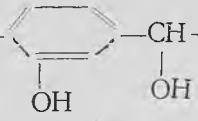
Амин группаси ён занжирда бўлган ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда унчалик кучли асос ҳисобланмайди. Бу хил аминлар каттализатор иштирокида гидрогенланганда азот атоми билан бензил ўртасидаги боғ осонгина узилади:

$$R_2N—CH_2—C_6H_5 + H_2 \xrightarrow{Ni} R_2NH + C_6H_5CH_3$$

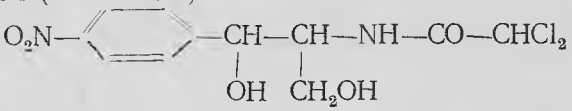
β-Фенилэтиламин ҳосилалари медицинада дори-дармон сифатида ишлатилади. Бу хил дорилар кўз қорачиғини кенгайтиради, юрак уришини тезлаштиради, қон босимини оширади ва ҳоказо. Қуйидаги моддалар ана шулар жумласидандир:

Эфедрин



бензедрин  , адреналин (буйрак усти безидаги гормон)  ,

хлоромицетан (синтомицин)



Ароматик нитробирикмалар қайтарилганда ҳосил бўладиган оралиқ бирикмалар

Юқорида айтиб ўтганимиздек, ароматик нитробирикмаларни тўлиқ қайтармасдан, молекуласида бир ёки икки азот атоми бўладиган бирикмалар ҳосил қилиш мумкин. Аминлар чала оксидланганда ҳам шундай моддалар ҳосил бўлади. Ана шу икки хил йўл билан қуйидаги синфларга оид моддалар ҳосил қилинган (бу ерда Ar-арил):

Ar—NO	нитрозобирикмалар
Ar—NH—OH	гидроксиламин ҳосилалари
Ar—N=N—Ar	азобирикмалар
Ar—N=N—Ar ↓ O	азоксибирикмалар
Ar—NH—NH—Ar	гидразобирикмалар

Энди, шу синфларга оид моддаларни кўриб чиқайлик.

Нитрозобирикмалар

Ароматик нитрозобирикмалар Ar—NO рангсиз кристалл моддалар, эритмалари ва суюқланмалари эса тўқ яшил рангда бўлади. Бунинг сабаби шуки кристалл ҳолидаги нитрозобирикмаларнинг молекулалари жуфтлашган, яъни димер ҳолида бўлади, эритилганда ёки суюқлантирилганда эса димерлар диссоциланиб оддий рангдор молекулаларга ажралади.

Ароматик нитрозобирикмалар уч хил усулда олинади: 1) нитробирикмаларни электрохимиявий усулда қайтариш; 2) анилинларни моноперсульфат кислота ёрдамида оксидлаш; 3) β-арилгидроксиламинларни хромли аралашма, ҳаво кислороди ва бошқалар ёрдамида оксидлаш:

$$C_6H_5—NH—OH + O \rightarrow C_6H_5—NO + H_2O$$

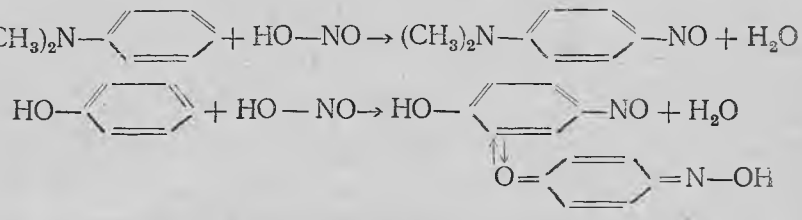
Нитрозобирикмаларни нитробирикмаларгача оксидлаш ва аминларгача қайтариш мумкин:

$$C_6H_5NH_2 \xleftarrow{[H]} C_6H_5—NO \xrightarrow{[O]} C_6H_5NO_2$$

Нитрозобирикмалар ароматик аминлар билан реакцияга киришиб азобирикмаларни ҳосил қилади:

$$C_6H_5—NO + H_2N—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N=N—C_6H_5 + H_2O$$

Учламчи аминга, масалан диметиланилинга ва фенолларга нитрит кислота таъсир эттирилганда *п*-нитрозобирикма ва *п*-нитрозофеноллар ҳосил бўлади:



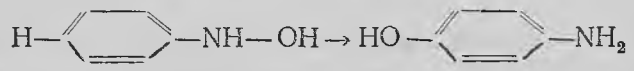
п-нитрозофеноллар *п*-хинонмоноксимларга айланиб туради (буни кейинроқ кўриб чиқамиз).

Гидроксиламиннинг ароматик ҳосилалари

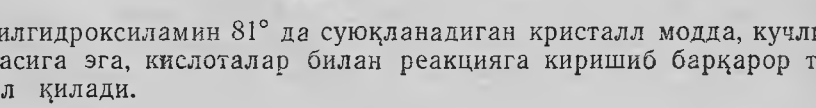
Арилгидроксиламинлар Ar—NH—OH ҳам кислота, ҳам ишқорлар таъсирига чидамсиз моддалар. Шунинг учун нитробензолларни қайтариб арилгидроксиламинлар олишда нейтрал муҳит талаб қилинади.

Арилгидроксиламинлар кучли қайтарувчилардир; ҳавода турганида, айниқса ишқорий муҳитда, оксидланиб нитрозобензолга айланиб қолади.

Арилгидроксиламинларнинг муҳим реакцияси кислота иштирокида изомерланиб *п*-аминофенолларга айланишидир:



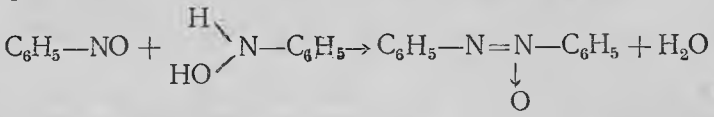
Улар альдегидлар, айниқса ароматик альдегидлар билан реакцияга киришиб нитроллар деб аталувчи моддаларни ҳосил қилади:



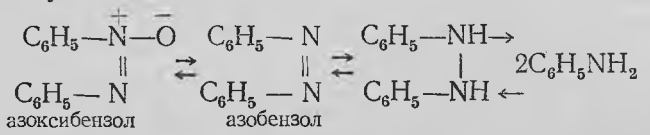
Фенилгидроксиламин 81° да суюқланадиган кристалл модда, кучли асос хоссасига эга, кислоталар билан реакцияга киришиб барқарор тузлар ҳосил қилади.

Азоксибирикмалар

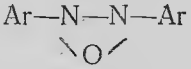
Азоксибирикмалар нитробензолларни қайтариш йўли билан олинади. Зинин нитробензолни ишқорий муҳитда қайтариб азоксибензол олган. Бунда реакцияга икки молекула нитробензол киришиб, биринчи молекула нитрозобензолгача, иккинчи молекула эса фенилгидроксибензолгача қайтарилади ва нитрозобензол билан фенилгидроксиламин ўзаро конденсатланиб азоксибензол ҳосил бўлади:



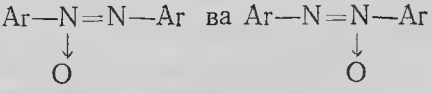
Азоксибензоллар сариқ рангли кристалл нейтрал моддалардир. Азоксибензол электрохимиявий усулда ёки темир кукуни иштирокида қиздирилса, кислородини йўқотиб азобензолга айланади; азоксибензоллар аммоний сульфид ёрдамида қайтарилса гидразобензол ва кейин анилин ҳосил бўлади:



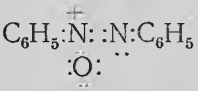
Кўп вақт давомида азоксибирикмалар қуйидагича тузилган деб, тахмин қилинган эди:



Аммо, бундай тузилиш билан носимметрик азоксибирикмаларда бўладиган изомерия ҳодисасини тушунтириб бўлмас эди. Бу ҳодиса семиполяр боғли формула билан осон тушунтирилади:

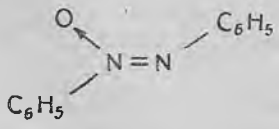


Азоксибензолнинг тузилишини электронлар символлари орқали қуйидагича ифодалаш мумкин:

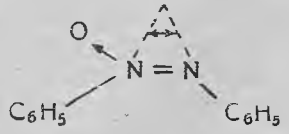


Бу формуладан кўриниб турибдики, кислород атоми азот атоми билан семиполяр боғ орқали боғланган. Бу хил тузилишга асосланиб оксибензол ҳосилаларида бўладиган изомерия ҳодисасини яхши изоҳлаш мумкин.

Азоксибирикмаларда, худди оксимлардаги каби, геометрик изомерия бўлади. Масалан, азоксибензолнинг *цис-* ва *транс-* изомери бор:



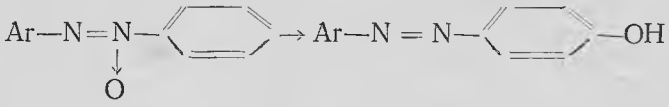
Транс шакл



Цис шакл

Цис-азоксибензолнинг α бурчаги 106—15°ни ташкил этади. Бу шакл унчалик барқарор эмас, сал қиздирилса *транс-шаклга* айланиб қолади.

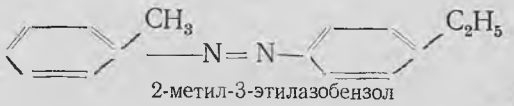
Транс-шаклнинг суюқланиш температураси ва дипол моменти *цис*-шаклникидан кам бўлади. Шуни ҳам айтиш керакки, азоксибирикмалар концентрланган сульфат кислота иштирокида сал қиздирилса, оксиазобирикмаларга айланиб кетади. Бу процесс Валлах қайта группалаши деб аталади:



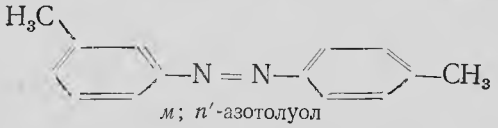
Азобирикмалар

Молекуласида азогруппа — N=N — бўлиб, у иккита углеводород радикали билан боғланган моддалар азобирикмалар деб аталади. Азогруппадаги бир азот атоми бир углерод атоми билан, иккинчи азот атоми эса бошқа элемент атоми билан боғланган моддалар (Ar—N=N—X) диазобирикмалар дейилади.

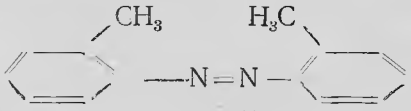
Молекуласида иккита бир хил углеводород радикали бор азобирикмаларни аташда углеводород ёки унинг ҳосиласи номи олдига «азо» сўзи қўшиб айтилади. Масалан, C_6H_5—N=N—C_6H_5 азобензол, CH_3—C_6H_4—N=N—C_6H_4—CH_3 азотолуол. Симметрик бўлмаган азобирикмаларни аташ учун иккита радикал номи ўртасига «азо» сўзи қўшиб айтилади. Масалан: C_6H_5—N=N—C_6H_4—CH_3 бензолазотолуол ва ҳоказо. Азобензол ҳосилаларини аташда радикаллардаги ўринбосарларнинг жойлашган ўрнини кўрсатиш лозим:



2-метил-3-этилазобензол



м; *п'*-азотолуол



о, *о* -азотолуол

Азобензоллар нитробирикмаларни ёки азоксибирикмаларни қайтариб ҳамда аминлар ёки гидразобирикмаларни оксидлаб олиниши мумкин. Азобензоллар тўқ қизил ёки пушти рангли кристалл моддалардир, улар суюлтирилган кислота ва ишқорларда, сувда эримайди, спирт, эфир ҳамда бензолда эрийди. Азобензоллар концентрланган кислоталар билан реакцияга киришади.

Азобензол C_6H_5—N=N—C_6H_5 1834 йилда Митчерлих томонидан кашф этилган, қизил-пушти рангли кристалл, 68° да суюқланади, 297° да парчаланмасдан қайнайди. Одатдаги азобензол кучли нур манбаига тутилса *цис*- шаклга ўтиб қолади, бунда унинг ранги янада тўқлашиб кетади ҳамда эрувчанлиги ортади, дипол моментга эга бўлиб қолади (*транс*- азобензолнинг дипол моменти йўқ). Шуни ҳам таъкидлаш керакки, азобирикмалар диазобирикмаларга қараганда барқарор моддалардир. Ҳамма азобирикмаларнинг рангдор бўлишига сабаб (диазо-бирикмалар рангсиз моддалардир) улар молекуласида азогруп-

па —N=N—нинг борлигидир. Умуман, азогруппа ва шунга ўхшаш атомлар группаси хромофорлар деб аталади. Модда молекуласида хромофор группалар бўлса, шу модда рангдор бўлади. Хромофор группалар кўз билан пайқаб бўладиган нурларнинг айни моддаларга ютилишини таъминлайди.

Гидразобирикмалар

Нитробирикмалар ёки азобирикмалар оҳисталик билан қайтарилганда гидразобирикмалар ҳосил бўлади:

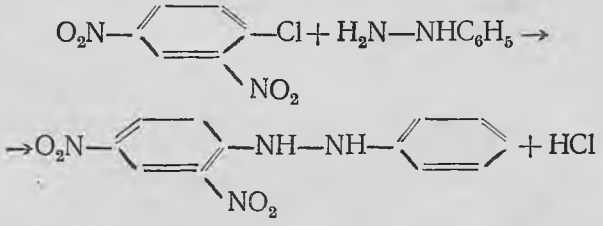
$$2C_6H_5NO_2 \xrightarrow{5H_2} C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 + 4H_2O$$

Бу реакцияда қайтарувчи модда миқдори ортиқроқ олинса гидразобирикма ўрнига амин ҳосил бўлади, шунинг учун реакцияга олинадиган қайтарувчи модда миқдори нитробирикма миқдорига эквивалент бўлиши керак. Қайтарувчи модда сифатида, кўпинча, аммоний сульфид ёки рух кукунининг ишқордаги эритмаси билан берган аралашмаси ишлатилади.

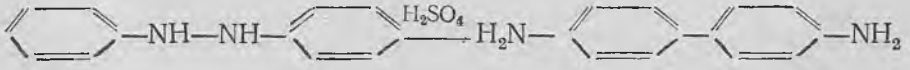
Гидразобирикмалар сувда эримайдиган рангсиз, деярли нейтрал, кристалл моддалардир. Улар ҳавода турганида ҳамда темир (III)-хлорид таъсирида оксидланиб, азобирикмаларга айланиб қолади, ҳайдалганда эса анилин билан азобирикмаларга ажралади:

$$2C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N=N—C_6H_5 + 2C_6H_5—NH_2$$

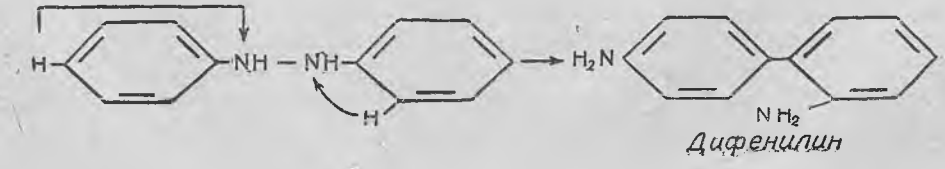
Гидразобирикмаларнинг ҳосилаларини (айниқса нитроҳосилаларини) олиш учун галогенли ароматик бирикмалар билан фенилгидразин ўртасида содир бўладиган реакциялардан фойдаланилади:



Гидразобирикмаларнинг муҳим амалий аҳамиятга эга бўлган ажойиб хоссаси шуки, улар минерал кислоталар таъсирида қайта группаланади. Масалан, гидразобензол кучли минерал кислоталар таъсирида қайта группаланиб, асосан, *бензидин* (4, 4- диаминдифенил) ҳосил қилади, яъни бу процесс вақтида иккала бензол ҳалқаси айланади:

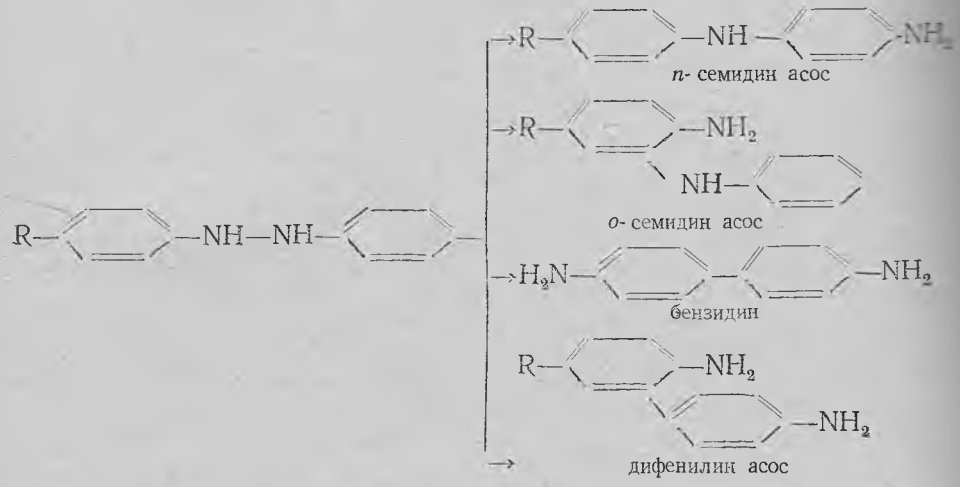


Бу реакция «*бензидинга қайта группаланиш*» дейилади. Бунда қўшимча процесс тарзида «*дифенилинга қайта группаланиш*» ҳам содир бўлади, бу вақтда бир бензол ҳалқасининг *пара*- ҳолатидаги водород билан иккинчи бензол ҳалқасининг *орто*- ҳолатидаги водород ўртасида реакция бориб *дифенилин* (4, 2- диаминдифенил) ҳосил бўлади:



Дифенилин

Агар гидразобензолнинг *пара*-ҳолати банд бўлса, у ҳолда дифенилин ва бензидин (бу модда R нинг ажралиб чиқиши натижасида ҳосил бўлади) билан бирга дифениламиннинг иккита ҳосиласи — «*п*- семидин» ва «*о*- семидин асослар» ҳам ҳосил бўлади, яъни бунда биргина бензол ҳалқаси айланади. Бу хил қайта группаланиш «семидинга қайта группаланиш» деб аталади:



Бу моддаларнинг қайси бири кўп, қайси бири кам ҳосил бўлиши ўринбосар R нинг табиатига боғлиқ. Шуни ҳам айтиш керакки, саноатда бензидин гидразобензолдан юқоридаги реакция бўйича олинади. Бунинг учун нитробензол ишқорий муҳитда гидразобензолгача қайтарилади, сўнгра реакцион масса тўғридан-тўғри кислота билан ишланади, ҳосил бўлган бензидинни сульфатли тузга айлантириб бошқа қўшимча маҳсулотлардан ажратиб олинади. Бунда бензидин сульфатнинг қийин эришидан фойдаланилади.

Бензидин оксидловчилар таъсирида бўёққа (бензидин кўкига) айланади, бу бўёқ саноатида муҳим аҳамиятли модда. Бундан ташқари, бензидин турли элементларнинг (Pb, Mn, Cu, Ce, Cr ва ҳоказоларнинг) қай даража оксидланганлигини томчи анализи орқали аниқлашда ҳам ишлатилади.

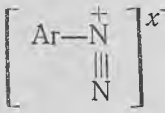
Диазобирикмалар

Молекуласида —N=N— группа бўлиб, бу группанинг бир азот атоми углеводород радикали, иккинчи азот атоми эса органик ва анорганик қолдиқ билан боғланган моддалар *диазобирикмалар* деб аталади.

Алифатик диазобирикмаларга (>C=N=N) бундай таъриф бериб бўлмайди. Улар ароматик диазобирикмалар билан бир хил реакцияларга киришгани учунгина алифатик диазобирикмалар деб аталади, холос.

1858 — 1862 йилларда Петер Грис бирламчи ароматик аминларнинг нордон тузлари эритмасига нитрит кислота таъсир эттириб, биринчи марта беқарор диазобирикмалар синтез қилган. Ароматик диазобирикмалар жумласига диазоний тузлари, диазогидратлар ва диазогидратларнинг металлар билан ҳосил қилган тузлари (диазотатлар) киради. Уларнинг тузилиши турлича бўлса-да, аммо бир-бирига осон айланиб туради. Диазогидратлар амфотер хоссага эга: уларга ишқор таъсир эт-

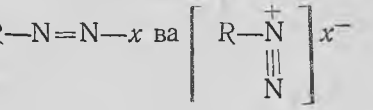
тирилса диазотатлар, кислота таъсир эттирилса диазоний тузлари ҳосил бўлади:

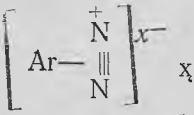


диазоний тузлари

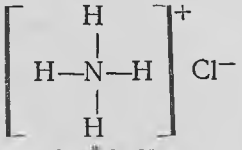
Ar—N=N—OH диазогидратлар
Ar—N=N—OMe диазотатлар

Умуман, ароматик диазобирикмалар икки хил тузилишга эга бўлади:

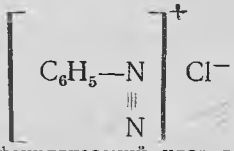


Кўп вақтларгача ҳамма ароматик диазобирикмалар фақат Ar—N=N—x тузилишга эга, деб ҳисоблаб келинди. Кейинги йилларда айниқса, Бамбергер ва Ганчларнинг қилган ишлари шуни кўрсатдики, ароматик диазобирикмалар ҳақиқий диазобирикмалар ҳолида (Ar—N=N—x) ҳам, диазоний тузлари  ҳолида ҳам бўлар экан.

Диазоний тузлари ҳам аммоний тузлари сингари тузилган, яъни диазоний тузини аммоний тузидаги битта водород атоми битта фенил радикалига, қолган учта водород атоми эса битта азот атомига алмашинишидан ҳосил бўлган модда, деб қараш мумкин:



аммоний хлорид



фенилдиазоний хлорид
ёки диазобензол хлорид

Бирламчи ароматик аминлардан диазоний тузларининг ҳосил бўлиш реакцияси *диазотирлаш* деб аталади.

Диазотирлаш учун аминнинг минерал кислотадаги эритмасига натрий нитрит таъсир эттирилади, бунда реакция қуйидаги схема бўйича боради:

$$C_6H_5NH_2 + NaONO + 2HCl \rightarrow C_6H_5N_2^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

Бу реакцияни олиб бориш учун амин билан нитрит эквимолекуляр миқдорда, минерал кислота эса ортиқча (камида 2,5 эквивалент) олиниши керак, чунки кислотадан камроқ олинса қўшимча моддалар, масалан, диазоаминобирикмалар $C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5$ ҳосил бўлади. Минерал кислотадан ортиқча олинишининг сабаби шундаки, унинг 1 эквиваленти натрий нитритдан нитрит кислота ҳосил қилишга сарф бўлса, яна 1 эквиваленти диазоний тузи ҳосил бўлишига сарфланади. Қолган ортиқча минерал кислота (0,5 эквивалент) диазоний тузини стабиллаш учун зарур. Диазобирикмалар ҳатто хона температурасида ва ундан юқори температурада беқарор моддалар бўлгани учун диазотирлаш реакцияси 0—5° температурада олиб борилади.

Ана шу реакция вақтида диазоний тузларининг сувдаги эритмаси ҳосил бўлади, чунки диазоний тузлари сувда яхши эрийдиган модда-

лардир. Диазоний тузи сувдаги эритмадан, кўпинча, ажратиб олинмайди, чунки биринчидан, улар қуруқ ҳолда портлайдиган моддалардир, иккинчидан кейинги реакцияларни сувдаги эритмада олиб бориш мақсадга мувофиқдир. Муайян мақсадлар учун қуруқ диазоний тузи олиш зарур бўлиб қолса, у ҳолда ароматик аминнинг спиртдаги ёки сирка кислотадаги эритмасига нитрит кислота эфири (амилнитрит, этилнитрит) таъсир эттирилади, бунда ҳосил бўладиган диазоний тузи спиртда (эфирда ҳам) ёмон эригани учун чўкмага тушади:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + C_5H_{11}ONO \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}_2\,Cl^- + C_5H_{11}OH + H_2O$$

Аминлардан диазобирикмалар қуйидаги механизм бўйича ҳосил бўлади: нитрит кислота кислотали муҳитда бир қанча диазотирловчи агентлар ($H_2\overset{+}{N}O_2$; N_2O_3; $\overset{+}{N}O$; NOCl) ҳосил қилади;

$$HNO_2 + \overset{+}{H} \rightleftarrows H_2\overset{+}{N}O_2 \qquad HNO_2 + \overset{+}{H} \rightleftarrows \overset{+}{N}O + H_2O$$

$$HNO_2 + \overset{+}{H} + Cl^- \rightleftarrows NOCl + H_2O$$

Бу агентларнинг қайси бири диазотирлашда иштирок этиши кислотанинг концентрациясига ва аминларнинг асос хоссаси кучли ёки кучсиз эканлигига боғлиқ. Бу ерда N_2O_3 ва NOCl иштирокида содир бўладиган диазотирлаш реакцияларини кўриб чиқамиз:

$$C_6H_5NH_2 + N_2O_3 \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}N{=}O + HNO_2$$

$$C_6H_5NH_2 + NOCl + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}N{=}O + \overset{+}{H_3}O + Cl^-$$

$$C_6H_5{-}NH{-}N{=}O \rightleftarrows C_6H_5{-}N{=}N{-}OH \overset{+HCl}{\rightleftarrows} [C_6H_5{-}\overset{+}{N}_2]Cl^- + H_2O$$

Оддий диазоний тузлари қуруқ ҳолда сал қиздирилса ёки зарба таъсиридан портлаб кетадиган рангсиз кристалл моддалардир. Шунинг учун улар эритма ҳолида сақланади. Кўпчилик диазоний тузлари сувда яхши эрийди, спирт ва сирка кислотада қийин эрийди, эфирда эса мутлақо эримайди.

Диазоний тузлари эритмаларига эквимолекуляр миқдорда ишқор ёки нам кумуш оксид солинса, диазоний асоснинг гидрати ҳосил бўлади:

$$\left[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\right]\overline{Cl} + AgOH \rightarrow \left[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\right]\overline{OH} + AgCl$$

Олинган диазоний асоснинг гидрати ишқорий хоссага эга бўлади ва электр токини ўтказади, аммо унинг ишқорий хоссаси ва электр ўтказувчанлиги тезда камайиб кетади.

Агар ишқор мўл қўшилган бўлса, у ҳолда ҳосил бўлаётган диазоний асоснинг гидрати тезда изомерланиб ишқорий *диазотатлар* (ҳақиқий диазобирикмалар) ҳосил қилади:

$$\left[Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\right]OH^- + NaOH \rightarrow Ar{-}N{=}N{-}ONa + H_2O$$

$$\left[Ar{-}N{=}N{-}\right]^+ \ldots\overset{\frown}{\ldots}\overline{O}H \longrightarrow Ar - N = N - OH$$

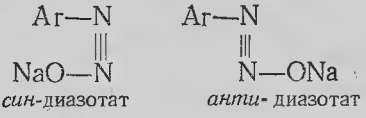
Бунда, диазокатион $[Ar—N{=}N—]^+$ билан гидроксил ион орасидаги ўзаро таъсир вақтида мусбат заряд энг четдаги азотга силжийди ва натижада мусбат заряди ортган азот билан гидроксил группа орасида ковалент боғ ҳосил бўлади. Диазогидратлар соф ҳолда ажратиб олинган эмас, улар амфотер бирикмалар бўлганидан ишқорлар билан тезда реакцияга киришиб диазотатларни ҳосил қилади:

$$Ar—N{=}N—OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{натрий диазотат}}{[Ar—N{=}N—O]^-Na^+} + H_2O$$

Шундай қилиб, диазоний тузлари билан ишқор орасида содир бўладиган реакцияни умумий ҳолда қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:

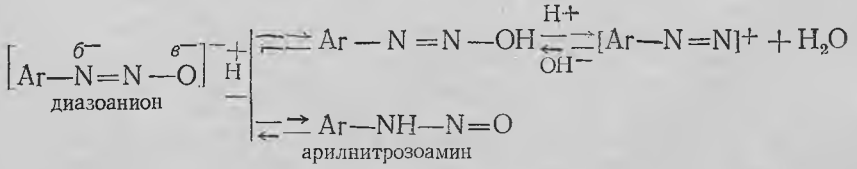
$$[Ar—N_2]^+Cl^- + 2NaOH \rightarrow [Ar—N{=}N—O]^-\overset{+}{Na} + NaCl + H_2O$$

Ганчнинг айтишига кўра, ишқорий диазотатлар, оксимлар сингари, икки стереоизомер шаклида бўлади. Аввал диазоний асоснинг гидратидан беқарорроқ *син*- диазотатлар ҳосил бўлади, кейин улар концентрланган ишқорлар таъсирида анча барқарор *анти*- диазотатларга айланади:



син-диазотат *анти*- диазотат

Диазотатларга кислота қўшилганда икки таутомер модда — диазогидрат ва нитрозоамин ҳосил бўлади:



Демак, диазогидрат ва нитрозоамин бир-бирига диазоанион орқали ўтади. Арилнитрозоамин сувда ёмон эрийди, шунинг учун чўкмага тушади. Диазогидрат эса кислотали муҳитда диазоний тузига айланиб кетади. Шундай экан, эритмада фақат диазокатион $[Ar—N_2]$ ва диазоанион $[ArN_2O]$ бўлади. Муҳитни (pH) ўзгартириб бу икки иондан бирининг концентрациясини ошириш мумкин.

Демак, диазоний асосининг гидратларини кучли асос, диазогидратларини эса кислота деб қараш мумкин экан.

Диазоний тузлари ҳамда ҳақиқий диазобирикмалар ҳаммаси беқарор моддалардир. Улар қиздирилганда портлайди, баъзилари эса оддий шароитда ҳам портлаб кетиши мумкин.

Диазоний тузлари амалий аҳамиятга эга бўлган моддалардир. Улар ёрдамида аминлардан турли синфга оид химиявий бирикмалар синтез қилса бўлади.

Химиявий хоссалари. Диазобирикмалар реакцияларини, умуман, иккига: азот ажралиб чиқиши билан борадиган ва азот ажралиб чиқмайдиган реакцияларга бўлиш мумкин.

Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар

1. Диазогруппанинг гидроксил группага алмашиниши. Диазоний тузларининг сувдаги кислотали эритмалари қиздирилса азот ажралиб чиқади ва фенол ҳосил бўлади:

$$[C_6H_5N_2]HSO_4 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + H_2SO_4$$

Бу реакцияга диазоний сульфат осон киришади, бошқа тузлар реакция вақтида қўшимча моддалар ҳам ҳосил қилиши мумкин.

2. Диазогруппанинг галогенга алмашиниши: а) Диазогруппани иодга алмаштириш учун диазоний тузи эритмасига калий иодид қўшиб қиздирилади:

$$[Ar—\overset{+}{N_2}]\overset{-}{Cl} + KI \rightarrow Ar—I + N_2 + KCl$$

б) Диазогруппани хлорга ва бромга алмаштириш учун махсус катализаторлар ишлатиш керак, акс ҳолда ҳосил бўладиган арилгалоген кам миқдорда бўлади. Гаттерман бу реакцияларда катализатор сифатида майдаланган мис ишлатишни, ушбу реакцияни мукаммалроқ ўрганган. Зандмейер эса бир валентлик мис тузлари (Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 ва ҳоказо) ишлатишни тавсия этадилар. Бу хил реакциялар Зандмейер реакцияси дейилади. Буларга бир неча мисоллар келтирамиз.

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + KBr \xrightarrow{Cu_2Cl_2} C_6H_5Br + KCl + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + \frac{1}{3}K_3[Cu(CN)_4] \rightarrow C_6H_5CN + KCl + \frac{1}{3}CuCN + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + KSCN \xrightarrow{CuSCN} C_6H_5SCN + KCl + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + NaONO \xrightarrow{CuNO_2} C_6H_5NO_2 + NaCl + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + Na_3A_sO_3 \rightarrow C_6H_5A_sO_3Na_2 + NaCl + N_2$$

в) Диазогруппани фторга алмаштириш учун бор фторидининг диазоний тузи оҳисталик билан қиздириб парчаланади:

$$[C_6H_5N_2]BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

3. Диазогруппани ароматик радикалга алмаштириш. Қуруқ диазобирикмаларни қуйидаги реакция бўйича ароматик радикалга алмаштириш мумкин, лекин реакция натижасида модда (дифенил) кам ҳосил бўлади.

$$[C_6H_5N_2]Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + HCl + N_2$$

4. Несмянов диазореакцияси. А. Н. Несмянов диазонийнинг қўш тузларига металл кукунлари таъсир эттириб металл-органик бирикмалар ҳосил қилиш усулини ишлаб чиққан. Масалан:

$$[C_6H_5N_2]Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5HgCl + Cu_2Cl_2 + N_2$$

$$\{[C_6H_5N_2]Cl\}_2SnCl_4 + 2Sn \rightarrow (C_6H_5)_2SnCl_2 + 2SnCl_2 + 2N_2$$

$SbCl_3$, $BiCl_3$ ва ҳоказоларнинг диазоний билан ҳосил қилган қўш тузлари ҳам шу хилдаги реакцияларни беради.

5. Диазогруппани водородга алмаштириш. Диазоний тузларига қайтарувчилар таъсир эттириб диазогруппани водородга алмаштириш мумкин. Масалан:

$$I\ [Ar{-}\overset{+}{N_2}]OSO_3H + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow ArH + N_2 + H_2SO_4 + H_3PO_3$$

$$II\ [Ar{-}N_2]^+OSO_3H + HCHO + 3NaOH \rightarrow ArH + Na_2SO_4 + HCOONa + 2H_2O$$

$$III\ [Ar{-}\overset{+}{N_2}]Cl + CH_3{-}CH_2OH \begin{cases} \rightarrow Ar{-}OC_2H_5 + N_2 + HCl & (а) \\ \rightarrow ArH + N_2 + HCl + CH_3CHO & (б) \end{cases}$$

III реакция вақтида қўшимча реакция (а) ҳам содир бўлади.

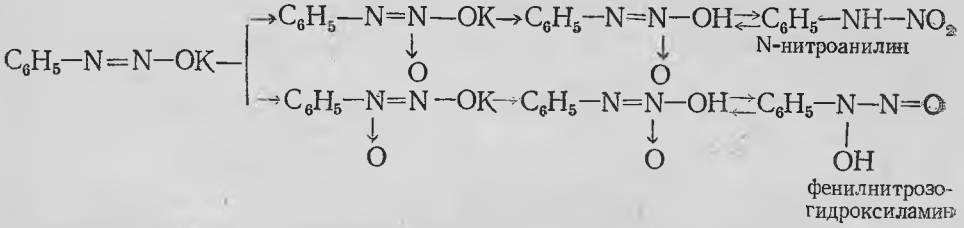
Азот ажралиб чиқмайдиган реакциялар. Диазобирикмаларнинг азот ажралиб чиқмайдиган реакцияларига қайтарилиш, оксидланиш ва қўшилиш (сочетание) реакциялари киради.

1. Қайтарилиш. Диазобирикмаларга қўрғошин хлориднинг хлорид кислотадаги эритмаси ёки сирка кислотага солинган рух кукуни таъсир эттирилса арилгидразинлар ҳосил бўлади:

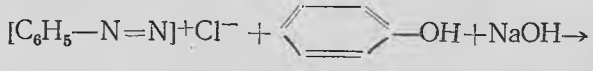
$$[C_6H_5N_2]Cl + 4H \rightarrow C_6H_5NH{-}NH_2 + HCl$$

Арилгидразинлар бўёқ ва дори-дармон сифатида ишлатилади, шунинг учун ҳам бу реакциянинг аҳамияти каттадир.

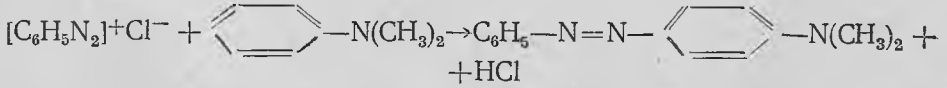
2. Оксидланиш. Ишқорий диазотатлар водород пероксид ёрдамида оксидланса нитроаминлар ва нитрозогидроксиламинлар ҳосил бўлади:



3. Азоқўшилиш. Диазоний тузларига кучсизроқ ишқорий эритмада феноллар ёки кучсизроқ кислотали эритмада учламчи ароматик аминлар таъсир эттирилганда $Ar{-}N_2$ қолдиқ амин ёки фенолнинг ароматик ҳалқасига бирикади ва оксиазобирикма ёки аминоазобирикма ҳосил бўлади. Ана шу реакциялар азоқўшилиш реакциялари дейилади:



n- оксиазобензол



Нитролаш, сульфолаш ва галогенлаш сингари, азоқўшилиш реакцияси ҳам электрофиль алмашиниш реакциялари жумласига киради. Бунда диазокатион $Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N$ актив реагент ҳисобланади. У ароматик ядродаги амин ёки

гидроксил группалар таъсиридан активланган водород атомигагина алмашинади.

Агар реакция кучли кислота эритмасида олиб борилса, у ҳолда, азоқўшилиш содир бўлмайди, чунки аминогруппа аммоний группага айланиб қолади ва бу группа ароматик ҳалқадаги водородни пассивлаб қўяди. Феноллар билан азоқўшилиш реакцияси кучсиз ишқорий эритмада ўтказилишига сабаб шуки, фенолга қараганда фенолят ион анча активроқ.

Азоқўшилиш вақтида Ar—N_2 группа ҳалқадаги *пара-* ҳолатга, бу ҳолат банд бўлганда эса *орто-* ҳолатга келиб бирикади.

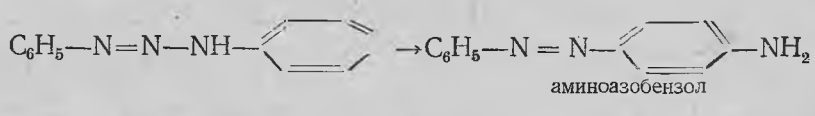
Диазоний тузларига нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳитда бирламчи ва иккиламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса азогруппа ароматик ҳалқадаги водород билан эмас, амин группадаги водород билан ўрин алмашинади ва натижада *диазоаминобирикмалар* ҳосил бўлади:

$$\left[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\right]\overset{-}{Cl} + H_2N-C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{диазоминобензол}}{C_6H_5-N=N-NHC_6H_5} + HCl$$

Диазоаминобирикмаларга ортиқча минерал кислота қўшилса кайтадан диазоний тузи ва ароматик аминнинг хлорид тузи ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-N=N-NHC_6H_5 + 2HCl \rightarrow C_6H_5N_2Cl + [C_6H_5NH_3]Cl$$

Диазоаминобирикмалар қиздирилганда парчаланиб кетадиган сариқ кристалл моддалардир. Уларга ароматик аминларнинг тузларидан қўшиб қиздирилса, азобўёқларга мансуб бўлган моддалар — *аминоазобирикмалар* олинади:



аминоазобензол

Диазоаминобирикмаларнинг аминоазобирикмаларга бу хил айланиши илгари кўриб ўтилган анилин ҳосилаларининг изомерланишига ўхшамайди; бунда молекулалараро ўзгариш вужудга келади, яъни аввал оралик модда сифатида диазоний тузи ва анилин ҳосил бўлади, кейин бу анилин бошқа томони билан келиб азогруппага бирикади ва натижада аминоазобирикма ҳосил бўлади.

Гидразинлар

Ароматик гидразинлар гидразин ($NH_2—NH_2$) молекуласидаги водород атомларининг ароматик радикалларга алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмалардир.

$$Ar—NH—NH_2, \qquad \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>\!N—NH_2$$

ва ҳоказо.

Гидразобирикмалар ароматик гидразин ҳосиласидир. Бирламчи ароматик гидразинлар диазобирикмаларни қайтариб олинади. Одатда, диазоний тузи қўрғошин (II)-хлорид ва хлорид кислота ёрдамида қайтарилади. Фенилгидразин, кўпинча, диазобензолсульфокислотани рух ва сирка кислота таъсирида қайтариш йўли билан олинади (диа-

зобензолсульфокислота олиш учун диазоний тузига натрий сульфат таъсир эттирилади):

$$2SnCl_2 + 4HCl \rightarrow 2SnCl_4 + 4H$$

$$\left[C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\right]Cl^- + 4H \rightarrow C_6H_5NH-NH_2\cdot HCl \xrightarrow{\text{ишқор}} C_6H_5NH-NH_2$$

$$C_6H_5-N=N-SO_3Na + 2H \rightarrow C_6H_5-NH-NH-SO_3Na \xrightarrow{H_2O} \rightarrow C_6H_5-NH-NH_2 + NaHSO_4$$

Иккиламчи ароматик гидразинлар иккиламчи нитрозоаминларни қайтариш орқали олинади:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-NO + 4H \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-NH_2 + H_2O$$

Ароматик гидразинлар сувда қийин, спирт ва эфирда осон эрийдиган суюқ ёки қаттиқ заҳарли моддалардир. Улар кучли асос ҳисобланади, шунинг учун бир эквивалент кислота таъсирида барқарор туз ҳосил қилади. Кучли қайтарувчилар таъсирида гидразин молекуласида икки азот атоми орасидаги боғ узилиб, тегишли моддалар ҳосил бўлади. Масалан:

$$C_6H_5-NH-NH_2 + 2H \rightarrow C_6H_5-NH_2 + NH_3$$

Бирламчи гидразинлар жуда кучли қайтарувчилардир. Шунинг учун ҳавода турганидаёқ секин-аста оксидланиб қорайиб қолади. Улар кўпчилик кучсиз оксидловчилар, чунончи, мис (II)-оксид, темир (III)-оксид таъсирида ароматик углеводородларга қадар оксидланади:

$$C_6H_5NH-NH_2 + O \rightarrow C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

Бирламчи гидразинлардаги ArNH группанинг водород атомини Na га алмаштириш мумкин. Ана шу натрийли тузга ацетилловчи модда таъсир эттирилса α-гидразидлар, гидразинларнинг ўзига ацетилловчи модда таъсир эттирилганда эса β-гидразидлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-NNa-NH_2 + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5-N(CH_3CO)-NH_2 + NaCl$$
$$C_6H_5-NH-NH_2 + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5-NH-NH(CH_3CO) + H_2O$$

α- ва β-гидразидлар бир-бирига изомер моддалардир.

Молекуласида NH_2 группа бўладиган гидразинларнинг карбонил группа билан ўзаро таъсиридан сув ажралиб чиқиб гидразонлар ҳосил бўлиши гидразинларга хос реакция ҳисобланади. Ана шу реакцияларидан фойдаланиб, гидразинларнинг баъзилари (*n*-хлорфенилгидразин, *n*-бромфенилгидразин, *n*-нитрофенолгидразин ва ҳоказолар) карбонил группали моддаларни идентификациялашда ишлатилади.

Фенилгидразин $C_6H_5-NH-NH_2$ 19,6° да суюқланади, 243,5° да қайнайди, саноат миқёсида кўплаб ишлаб чиқарилади. Унинг кўпи бўёқ ва дори-дармон ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Дифенилгидразин $(C_6H_5)_2N-NH_2$ ~34,5° да суюқланади. Унинг ўзига хос хусусияти шундаки, альдозалар билан реакцияга киришиб гидразонлар ҳосил қилади, аммо кетозалар таъсирида гидразонлар ҳосил қилмайди.

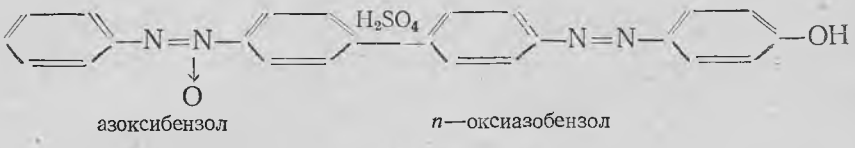
Тетрафенилгидразин $(C_6H_5)_2-N-N(C_6H_5)_2$ икки валентли азот атоми (дифенилазот) $(C_6H_5)_2N$ га осон диссоциланувчи органик модда.

Азобўёқлар

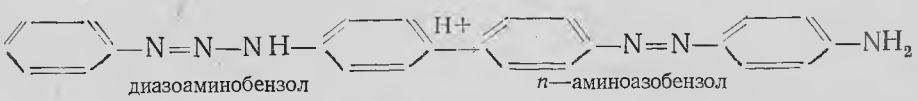
Молекуласида азогруппа (—N=N—) дан ташқари яна гидроксил ёки бирламчи, иккиламчи ёхуд учламчи амин группаси бўладиган азобирикмалар азобўёқлар дейилади. Бу синф моддаларнинг энг оддий вакиллари аминоазобирикмалар ва оксиазобирикмалардир.

Амино- ва оксиазобирикмаларни юқорида кўриб ўтганимиздек, уч хил йўл билан олиш мумкин:

1. Ички молекуляр қайта группалаш:

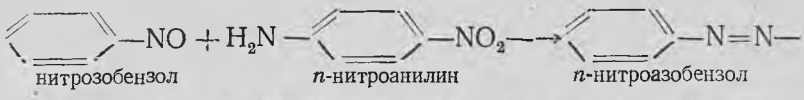


азоксибензол *п*—оксиазобензол

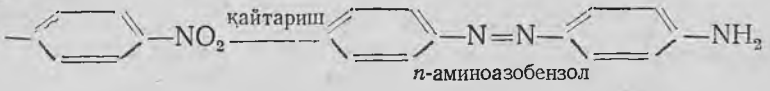


диазоаминобензол *п*—аминоазобензол

2. Нитрозобирикмаларни бирламчи ароматик аминлар билан конденсатлаш:

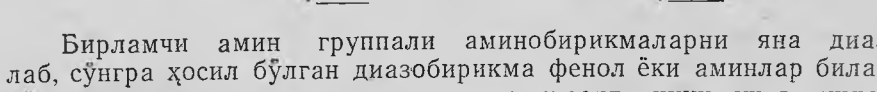


нитрозобензол *п*-нитроанилин *п*-нитроазобензол



п-аминоазобензол

3. Ароматик диазобирикмаларни феноллар ва аминлар (y=NH_2, NHR ёки NR_2) билан азоқўшилиш реакциясига киритиб азобирикмалар ҳосил қилиш азобўёқлар олишнинг энг муҳим усули ҳисобланади:



Бирламчи амин группали аминобирикмаларни яна диазотирлаб, сўнгра ҳосил бўлган диазобирикма фенол ёки аминлар билан азоқўшилиш реакциясига киритилса молекуласида икки, уч ва ундан кўп азогруппа бўладиган бўёқлар олиш мумкин. Бу хил бўёқлар *бис-* азобўёқлар, *трис-* азобўёқлар ва *полиазобўёқлар* деб аталади.

Азобўёқ таркибидаги диазотирланган аминобирикма бўёқнинг *диазо ташкил этувчиси,* диазобирикма билан қўшилган амин ёки фенол бўёқнинг азо ташкил этувчиси деб аталади.

Азобўёқларни рационал ном билан аташ учун олдин ташкил этувчилардан бирининг номи айтилиб, бу номдан кейин «азо» сўзи қўшилади ва сўнгра иккинчи ташкил этувчининг номи айтилади. Масалан, CH_3—C_6H_4—N=N—C_6H_4—NH_2 бўёқ толуоламиноазобензол деб аталади. Агар иккала ташкил этувчи бир хил углеводороддан иборат бўлса, у ҳолда бу углеводородларнинг номи бир марта айтилади, холос. Масалан, C_6H_5—N=N—C_6H_4—OH оксиазобензол. Азобўёқларнинг тузилиши мураккаб бўлгани учун улар рационал ном билан камдан-кам аталади, одатда, улар саноат маркаси билан номланади. Масалан, *тўғри қора* 3, *кислотали қизил* 3 С ва ҳоказо. Азогруппанинг гидроксил ёки амин группага нисбатан *орто-* ёки *пара-* ҳолатда туришига қараб

азобўёқлар *орто-* ёки *пара-* аминоазобирикма (*пара-* ва *орто-* оксиазобирикма) бўлиши мумкин.

Аминоазобирикмалар кислоталар билан реакцияга киришиб барқарор тузлар ҳосил қиладиган асос модда, оксиазобирикмалар эса бир вақтда ҳам фенол, ҳам кучсиз асос хоссасига эга бўлган моддалардир.

Аминоазобирикмалар ишқорий бўёқлар синфини, уларнинг сульфокислоталари ва оксисульфокислоталари эса кислотали бўёқлар синфини ташкил этади.

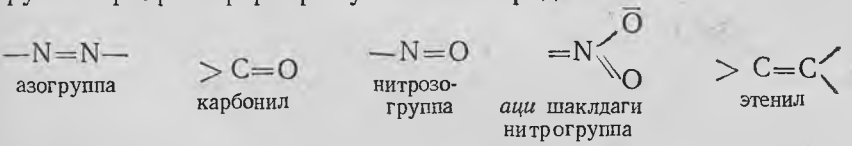
Азобўёқлар оқисталик билан қайтарилса рангсиз моддалар — гидразобирикмалар (азобўёқларнинг лейкоасослари) ҳосил бўлади, аммо бу моддалар ҳавода турганида кислород таъсиридан осон оксидланиб қайтадан азобўёққа айланиб қолади. Азобўёқлар шиддатли қайтарилганда эса тегишли аминлар ёки аминларнинг аминофеноллар билан аралашмаси ҳосил бўлади; азобўёқ молекуласи қандай таркибий қисмлардан иборат эканлигини аниқлашда ана шу реакциядан фойдаланилади.

Ҳар хил диазо ташкил этувчи ва азо ташкил этувчиларни ишлатиб турли рангдаги бўёқлар олинади.

Азобўёқларнинг эрувчанлигини ошириш мақсадида уларнинг молекуласига сульфогруппалар киритилади. Бунинг учун, масалан, сульфанил кислота диазотирланади, ҳосил бўлган диазоний тузи амин ёки фенол билан қўшилиш реакциясига учратилади.

Ҳар хил органик бўёқлар таркибида *хромофорлар* ва *ауксохромлар* бўлади. Витт назариясига кўра, органик бўёқ модда таркибида хромофор ва *ауксохромлар* бўлиши шарт.

Хромофорлар бўёқнинг рангини келтириб чиқарувчи атомлар группаларидир (грекча chroma — ранг, phoros — ташувчи). Қуйидаги группалар хромофорлар жумласига киради:



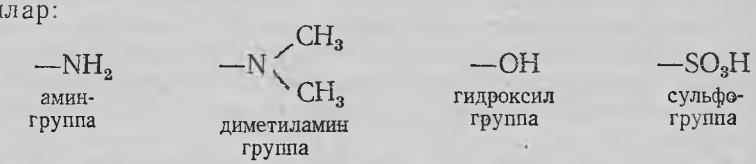
Бу хромофорлар ичида азогруппа билан нитрозогруппа энг кучлиси ҳисобланади. Бирор модда молекуласида шу икки группадан биттаси бўлса ҳам у модда рангдор бўла олади. Қолган группалар, масалан, карбонил ва этенил анча кучсиз хромофордир, молекулада шу группадан бири бўлса айни модда рангдор бўлмайди. Масалан, ацетон ва этилен рангсиз моддалардир. Модда молекуласида кучсиз хромофорлардан бир нечтаси бўлсагина, айни модда рангдор бўлади. Масалан, хинон молекуласида иккита карбонил, иккита этенил бор, шунинг учун у рангдор.

Кейинчалик мураккаб хромофорлар ҳам топилди. Улар орасида қўшбоғлари конъюгирланган ациклик ва циклик тузилишга эга бўлган моддалар диққатга сазовордир. Модда молекуласида коньюгирланган занжир қанчалик узун бўлса, шу модда тўлқин узунлиги катта нурларни шунчалик кўп ютади, масалан дифенилгексадекаоктаен C_6H_5—$(CH=CH)_8$—C_6H_5 қизил модда.

Бензол ҳалқаси ва конденсирланган (туташ) ҳалқадан иборат ароматик углеводородлар ҳам мураккаб хромофор системани ташкил этади. Бензол ва нафталин рангсиз моддалардир, аммо улар бошқа хромофорлар билан бирикканда рангдор моддалар ҳосил бўлади.

Ауксохромлар. Моддаларга хромофорлар иштирокисиз ранг бера олмайдиган, аммо хромофорлар бўлганда рангни кучайтирадиган ва

модданинг тусини ўзгартирадиган атомлар группаси *ауксохромлар* («ауксо» грекча кучайтирувчи демакдир) дейилади. Ауксохромларга қуйидагилар:



ва бошқа баъзи группалар киради. Бу группалар асос ёки кислота характерига эга. Демак, азобўёқ молекуласида кислота ва асос хусусиятига эга группалар бўлади. Агар азобўёқ молекуласида асос хоссали ауксохром группалар кўпроқ бўлса, у ҳолда ушбу азобўёқ асосли азобўёқ, кислота хоссали ауксохром группалар кўпроқ бўлса кислотали азобўёқ деб аталади.

Азобўёқлар туси муҳитнинг кислотали ёки ишқорийлигига қараб ўзгариб туради. Бу хил ўзгариш баъзи азобўёқларда жуда кучли намоён бўлади. Буларга *метилоранжнинг* индикатор сифатида ишлатилишини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

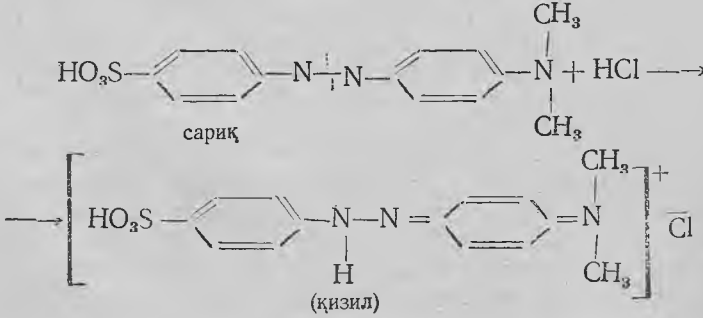
Ҳозирги вақтда синтетик азобўёқларнинг хиллари жуда кўп. Ишлаб чиқариладиган барча бўёқларнинг 50 процентчасини синтетик бўёқлар ташкил этади. Биз бу ерда айрим бўёқларни кўрсатиб ўтамиз холос.

Моноазобўёқлар. Моноазобўёқларга аминоазобензол $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$, метилоранж (ёки гелиантин) $HO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N-(CH_3)_2$, метил қизили $HOOC-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N-(CH_3)_2$ ни мисолга келтириш мумкин.

Аминоазобензол сариқ рангли кристалл модда, 360° да парчаланмасдан ҳайдалади. Унинг тузлари илгари вақтларда анилин сариғи дейилиб бўёқ сифатида ишлатилиб келинган эди, ҳозир аминоазобензол бошқа мураккаб азобўёқлар синтез қилишда хом ашё сифатида ишлатилади.

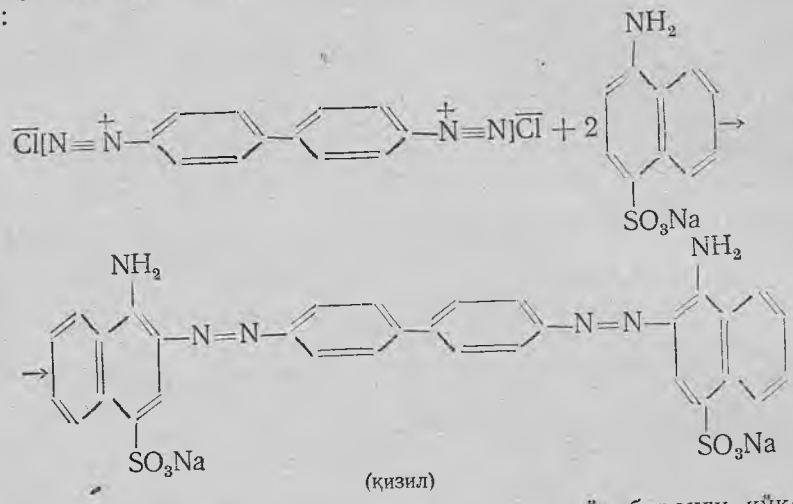
Метилоранж ва метил қизили аналитик лабораторияларда индикатор сифатида ишлатилади. Метилоранж тузилиши жиҳатдан юқорида кўриб ўтилган диметиламиноазобензолга жуда ўхшайди. Ундан молекуласида азогруппага нисбатан *пара*-ҳолатда жойлашган сульфогруппа борлиги билан фарқ қилади, яъни метилоранж сульфодиметиламиноазобензолдир.

Метилоранж ишқорий ва нейтрал муҳитда сариқ бўлади, аммо кислотали муҳитда пушти-қизил рангга киради. Метилоранж рангининг ўзгаришига сабаб шуки, кислотали муҳитда водород иони азогруппанинг қўшбоғига бирикади ва қўшбоғлар ўзгариши натижасида битта бензол ҳалқаси хиноид тузилишига эга бўлиб қолади:



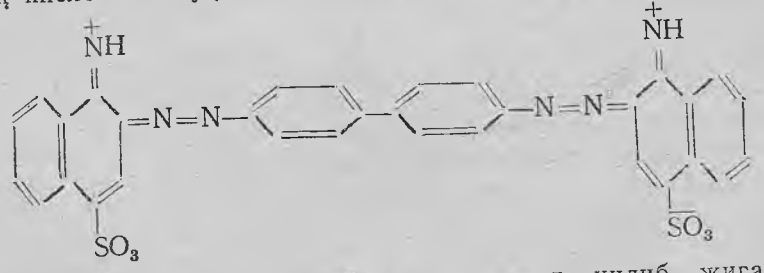
Демак, ранг ўзгарганда қизил битта хромофор группа — азогруппа — N=N — йўқолади, аммо иккинчи хромофор группа — хиноид ҳалқаси пайдо бўлади. Бу қайтар реакциядир: қизил метилоранжга ишқор қўшилганда яна сариқ метилоранж ҳосил бўлади.

Бис-азобўёқлар. Бис-азобўёқларга мисол қилиб *конго қизилини* кўрсатиш мумкин. Бу модда ҳам индикатор сифатида ишлатилади. Уни олиш учун диазотирланган бензидинга нафтион кислота таъсир эттирилади:

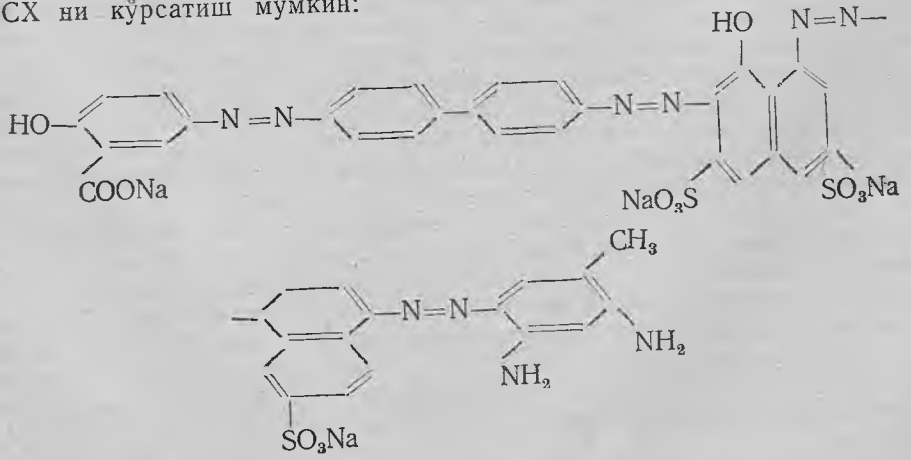


(қизил)

Бу бўёқ кислотали муҳитда хиноид структурага ўтиб ранги кўкаради:

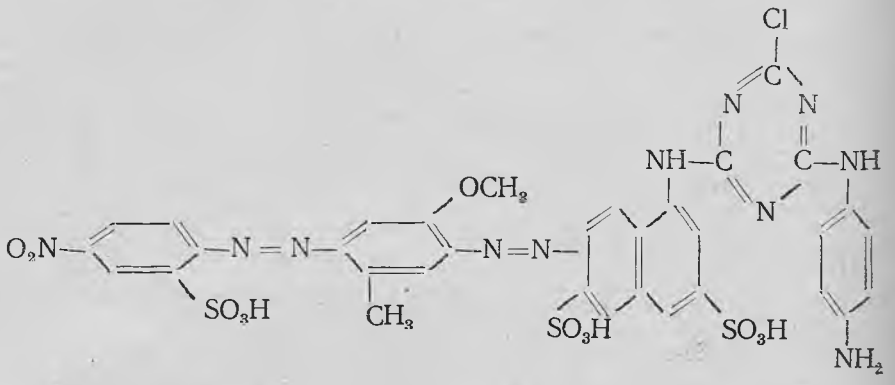


Полиазобўёқлар. Полиазобўёқларга мисол қилиб жигар ранг ЗСХ ни кўрсатиш мумкин:



Актив азобўёқлар

Яқин вақтлардан бошлаб актив азобўёқлар ишлатила бошланди. Бу бўёқлар молекуласида актив группалар ва атомлар бўлади. Бу хил бўёқларнинг хусусияти шундаки, уларнинг актив группа ва атомлари целлюлозанинг гидроксил группалари, жун, шойи ва полиамид толаларининг амин группалари билан ковалент боғлар ҳосил қилади. Таркибида цианур хлорид (бу модда таркибида актив хлор атоми бўлади) қолдиғи бор актив азобўёқлар энг аҳамиятлидир. Бундай бўёқ олиш учун цианур хлорид амингруппали икки хил бўёқ билан бириктирилади. Агар бу икки бўёқдан бири сариқ, иккинчиси кўк бўлса уларнинг цианур хлорид билан ҳосил қилган актив бўёғи яшил рангда бўлади. Олинган яшил бўёқнинг цианур хлорид қолдиғида боғланмаган хлор атоми бўлади. Бу типдаги актив бўёқларга мисол қилиб нуртаъсирига чидамли ҳаво ранг хлорантан 8Г ни кўрсатиш мумкин:



Актив бўёқлар ювилишга, органик эритувчилар таъсирига ва ишқаланишга, одатдаги бўёқларга қараганда бир неча марта кўпроқ чидамли.

Актив бўёқларнинг кашф этилиши ва ишлатилиши анилин-бўёқ саноати тараққиётида энг муҳим босқич ҳисобланади.

Бўяш

Толани бўяш процесси ва бўялган модда совунли сувда ювилганда рангининг ўчмаслиги ҳали ҳам тўлиқ ҳал қилинмаган муаммодир. Кўпчилик бўёқлар сув билан коллоид эритмалар ҳосил қилади, шунинг учун ҳам бўёқ толага адсорбиланса керак деб тахмин қилинади. Баъзан бўёқ тола билан химиявий боғ ҳосил қилади. Материални тўғридан-тўғри бўёқ эритмасига тушириш орқали бўяш ҳам мумкин. Бу хил бўёқлар тўғри бўёқлар деб аталади. Табиий шойи ва жун кислота хусусиятли (таркибида SO_3H, COOH ва ҳоказо группалар бўладиган) бўёқлар билан тўғридан-тўғри бўялади.

Бошқа ҳолларда эса бўёқ толага мустаҳкам ўтирсин учун баъзи моддалар қўшилади. Бу қўшиладиган моддалар маҳкамловчилар (протравалар) деб аталади. Маҳкамловчиларнинг хизмати шуки, улар бир вақтда ҳам бўёқ, ҳам тола билан боғ ҳосил қилади. Кўпинча, бундай моддалар сифатида оғир металларнинг тузлари ва оксидлари, масалан, алюминий ацетат, темир, хром, қўрғошин оксидлари ва бошқалар ишлатилади. Шу хил мустаҳкамловчилар билан бўёқларнинг тола атрофида ҳосил қиладиган эримайдиган бирикмалари локлар

деб аталади. Бир хил бўёқ билан бўялаётганда турли маҳкамловчилар ишлатиш орқали газламани ҳар хил рангга бўяш мумкин.

Баъзан, масалан толани индиго билан бўяшда аввал бўёқни қайтариб эрийдиган ҳолга келтирилади (бунда бўёқ рангсиз бўлади); шундан кейин бу эритмага маълум вақтгача тола солиб қўйилади, сўнгра толани эритмадан олиб очиқ ҳавода қолдирилади. Бунда толага шимилган бўёқ ҳаво кислороди ёрдамида оксидланиб тола сиртида эримайдиган ҳолатга ўтиб қолади, шу вақтда ранг ҳам пайдо бўлади. Бу хил бўяш процесси к у б б ў я ш*, ишлатиладиган бўёқлар эса к у б б ў ё қ л а р деб аталади.

Органик бирикмаларнинг ранги билан тузилиши орасидаги боғлиқлик

Органик бирикмалар рангли ва рангсиз бўлади. Бунинг сабабини олимлар кўпдан бери текшириб келганлар. Биз бу ерда органик моддаларнинг тузилиши билан ранги ўртасидаги боғлиқликни тушунтириб бериш учун таклиф этилган кўпдан-кўп тарихий гипотеза ва назариялар тўғрисида тўхталиб ўтирмасдан, бу борадаги ҳозирги замон назарияси билан танишиб чиқамиз. Бунинг учун ёруғликнинг табиати ҳақидаги баъзи асосий физикавий тушунчаларни эслашга тўғри келади.

Бирор жисмга нур тушганда унинг бир қисми шу жисмга ютилади, бир қисми эса ундан қайтади. Худди ана шу қайтган нурлар жисмнинг қайси рангда бўлишини таъминлайди. Масалан, айни жисм ёруғлик нурларидан сариқ нурни ютса, ундан қайтаётган нурлар киши кўзига кўк бўлиб кўринади. Бунинг сабаби шуки, бу қайтадиган ва ютиладиган нурлар оқ ёруғликда бир-бирини тўлдиради. Улар *тўлдирувчи нурлар* дейилади. Тўлдирувчи нурларнинг ҳаммаси қўшилганда оқ нур пайдо бўлади. Агар жисм ўзига тушаётган ҳамма нурларни (тўлқин узунлиги ҳар хил бўлган ҳамма нурларни) ютса қора, қайтарса оқ бўлиб кўринади.

Демак, ҳар хил жисм ҳар хил тўлқин узунликдаги нурларни ютади ва шунинг учун турли рангда кўринади. Бунинг сабаби нима? Физикадан маълумки, ёруғликнинг монохроматик нури (бир хил рангдаги нурлар) фотонлар оқимидан иборат. Энергиянинг айрим порциялари (квантлари) фотонларни ташкил этади. Фотонлар энергияси ёруғлик оқимининг тўлқин узунлигига тескари пропорционалдир. Демак, ёруғлик оқимининг тўлқин узунлиги қанча катта бўлса, квант энергияси шунча кичик бўлади. Шунинг учун гунафша рангдан то қизил рангга қадар квантлар энергияси камаяди, ёруғлик оқимининг тўлқин узунлиги эса ортиб боради.

Ҳар хил жисм фақат муайян энергияли фотонларни ютади, бу ҳол ҳар хил жисм атомлари ва молекулаларининг ўзига хос хусусиятлари билан тушунтирилади. Демак, моддага ютиладиган фотонлар энергиясига қараб айни модда тегишли рангда бўлади.

Энди органик модда молекулаларининг ҳар хил қийматга эга бўлган ёруғлик квантларини ютишига шу модда тузилишининг қайси факторлари таъсир этади, деган савол туғилади. Бу саволга жавоб бериш учун турли органик моддаларнинг электрон тузилиши турлича бўлишини тасаввур қилиш керак.

---

* Илгари вақтларда материал тўртбурчак шаклидаги (куб) чанларда бўялган, куб бўяш деган ном шундан келиб чиққан.

Ёруғлик кванти моддага ютилганда унинг молекуласи қўзғалувчан (актив) ҳолатга ўтиб колади, яъни валент электронлар юқорироқ энергетик поғонага ўтади. Маълумки, π- боғлар электронлари қўзғалувчан бўлади. Шу сабабли π- боғлар электронларини юқорироқ энергетик поғонага ўтказиш учун σ- боғлар электронларини шундай поғонага ўтказишга қараганда камроқ ёруғлик кванти энергияси сарф бўлади.

Конъюгирланган қўшбоғли органик бирикмалар молекулаларидаги π- электронлар янада қўзғалувчандир. Конъюгирланган қўшбоғлар занжири қанчалик узун бўлса, π- электронлар шунчалик кўп қўзғалувчан ва молекулани актив ҳолатга ўтказиш учун шунчалик кам ёруғлик кванти энергияси керак бўлади. Агар органик моддада конъюгирланган қўшбоғлар занжирининг икки учида электронодонор ўринбосарлар (NH_2, OH ва бошқалар) бўлса, у ҳолда бу модда молекулаларидаги электрон зичлиги бутун занжир бўйлаб силжиган бўлади, чунки, бу хил ўринбосарлар ўзидаги жуфтланмаган ҳаракатчан электронлари билан конъюгирланган қўшбоғларнинг π- боғларига таъсир этади. Занжир четларида электроноакцептор группалар ($-NO_2$, C=O ва бошқалар) турган бўлса, π- электронларни ўзига тортади, натижада бунда ҳам электрон зичлигининг силжиши тезлашади.

Электрон зичлиги силжиган бу хил молекулалар ёруғлик таъсирида осонгина актив ҳолатга ўтади. Бу вақтда ёруғлик квантларининг ютилиш интенсивлиги ошади ва бу нарса, ўз навбатида, шу молекула ташкил этган модда рангининг тўқлашишига олиб келади. Шундай қилиб, электронодонор ва электроноакцептор группалар ёруғлик квантларининг ютилишини оширар экан, шунинг учун улар *ауксохром группалар* деб аталган.

Ауксохром группалар органик бирикмалар молекулаларининг ионланишига ҳам кучли таъсир кўрсатади.

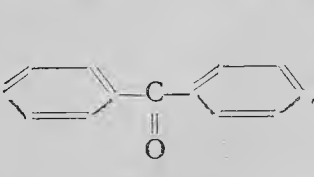
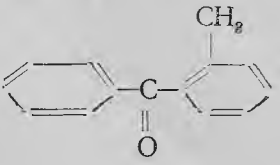
Органик бирикмалар рангли бўлишининг яна кўпдан-кўп сабаблари бор, аммо биз улар ҳақида тўхталиб ўтирмаймиз.

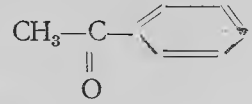
28-БОБ

АРОМАТИК АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

Ароматик альдегид ва кетонларда карбонил группа $>C=O$ ҳалқадаги ёки ён занжирдаги углеродга бириккан бўлади. Карбонил группа ҳалқадаги углеродга бириккан ароматик альдегидларнинг номи ароматик кислоталарнинг номидан келтириб чиқарилади. Масалан, $C_6H_5-C(=O)H$ бензой альдегид, $H_3C-C_6H_4-C(=O)H$ *п*-толуил альдегид деб аталади. Карбонил группаси ён занжир углеродига бириккан ароматик альдегидлар алифатик альдегидларнинг арилалмашинган ҳосиласи деб қаралади. Масалан, $C_6H_5-CH_2-C(=O)H$ фенилсирка альдегид, $H_3C-C_6H_4-CH_2-C(=O)H$ *п*-толилсирка альдегид дейилади.

Кетонлар соф ароматик ёки аралаш (алифатик ва ароматик) бўлиб, уларнинг номи радикаллар номидан ҳосил қилинади. Масалан,


дифенилкетон ёки бензофенон,


фенилортотолилкетон,  метилфенилкетон ёки ацетофенон.

Ароматик альдегидлар

Олиниш усуллари. Карбонил группаси ҳалқа ёки занжирга бириккан ароматик альдегидларни алифатик альдегидларнинг олиниш усуллари орқали олиш мумкин. Масалан, бирламчи спиртларни оксидлаб, кислота ёки кислота хлорангидридларини қайтариб, ароматик кислота ва чумоли кислоталарнинг кальцийли тузларини қуруқ ҳайдаб ва, ниҳоят, магний-органик бирикмалар орқали ароматик альдегидлар ҳосил қилса бўлади. Бу усуллардан ташқари махсус усуллар ҳам бор. Шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз.

1. Углеводородларни оксидлаш. Метил группали ароматик углеводород оҳисталик билан оксидланганда ароматик альдегид ҳосил бўлади. Масалан, толуолни ванадий оксид катализаторлигида ҳаво кислороди ёрдамида оксидлаб бензой альдегид (бензальдегид) олинади:

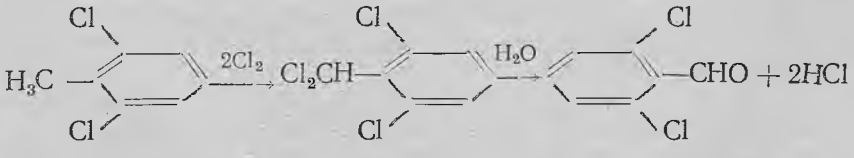
$$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[O_2]{V_2O_5} C_6H_5CHO$$

Саноатда бензальдегид толуолни марганец (IV)-оксид ва 65 процентли сульфат кислота ёрдамида 40° да оксидлаб олинади.

2. Галогенли ҳосилалардан олиш. Бензальдегид, кўпинча, қуйидаги усулда толуолдан олинади: толуол нур ёрдамида хлорланади, ҳосил бўлган бензилиден хлорид темир катализаторлигида 25—100° да сув билан гидролизланади:

$$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{2Cl_2} C_6H_5—CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5—CHO + 2HCl$$

Бу усул орқали бензальдегиднинг турли хил ҳосилаларини ҳам олиш мумкин. Масалан, дихлортолуолдан дихлорбензальдегид олинишини кўриб чиқайлик.



Ароматик $Ar—CHCl_2$ ни гидролизлаб ароматик альдегидлар олиш алифатик $R—CHCl_2$ ни гидролизлаб алифатик альдегидлар олишга қараганда муҳим аҳамиятга эга, чунки бу реакция учун ишлатиладиган ароматик бошланғич моддалар алифатик бошланғич моддаларга қараганда арзонга тушади.

Моногалогенли ҳосилалар гидролизланаётганда бир вақтнинг ўзида оксидланса ҳам ароматик альдегидлар ҳосил бўлади. Одатда, бу реакция учун оксидловчи сифатида қўрғошин нитрат ёки суюлтирилган нитрат кислота ишлатилади:

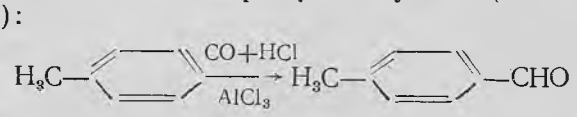
$$2C_6H_5—CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2C_6H_5CHO + PbCl_2 + NO_2 + NO + H_2O$$

3. Ароматик ҳалқага тўғридан-тўғри карбонил группа киритиш. Бу фақат ароматик альдегидлар учун хосдир.

Галоген ангидридлар ($Cl—C(=O)—R$) ароматик углеводородлар билан конденсатланиб ароматик кетонлар ҳосил қилади (ацетофенон синтезига қаранг). Демак масалан формил хлорид ҳам ароматик углеводородлар билан конденсатланиб ароматик альдегидлар ҳосил қилиши керак. Аммо формил хлорид эркин ҳолда мавжуд эмас, у анча беқарор модда—тезда углерод (II)-оксид билан водород хлоридга ажралиб кетади.

$$Cl—C(=O)—H \rightleftarrows CO + HCl$$

Ароматик углеводородларга алюминий хлорид ва бошқа катализаторлар иштирокида углерод (II)-оксид билан водород хлорид таъсир эттирилса ароматик альдегидлар ҳосил бўлади (Гаттерман-Кох реакцияси):



Бу реакция вақтида оралиқ модда сифатида формил хлорид ҳосил бўлади, деб фараз қилинади. Шуни ҳам айтиш керакки, А. Н. Несмянов барқарор формил фторидни синтез қилган. Бу модда ёрдамида кўпчилик ароматик углеводородларга карбонил группа киритиш мумкин. Гаттерман-Кох реакцияси бензолнинг ўзи билан эмас, унинг гомологлари билан осон кетади, чунки бу хил гомологларда орто ва пара-ҳолатдаги водород атомлари қўзғалувчандир.

4. Соммле реакцияси. Арилгалогенидлар гексаметилентетрамин иштирокида қиздирилса ароматик альдегидлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—CH_2—Cl \longrightarrow C_6H_5—CHO$$

Бу реакциянинг механизми қуйидагича: арилгалогенид аввал ариламинга айланади. Гексаметилентетрамин ёки ундан ҳосил бўладиган альдимин $CH_2=NH$ ариламиндан водородни тортиб олади ва натижада ариламин арилиминга айланади, альдимин эса метиламинга қадар қайтарилади. Шунинг учун ҳам бу реакция вақтида оралиқ модда сифатида аминлар ҳосил бўлади.

$$Ar—CH_2Cl \rightarrow Ar—CH_2NH_2 \xrightarrow{(CH_2=NH)_3} Ar—CH=NH + CH_3NH_2$$
$$\xrightarrow{H_2O} Ar—CHO + NH_3$$

Физикавий хоссалари. Ароматик альдегидларнинг кўпчилиги сувда кам эрийдиган суюқликлардир. Улардан аччиқ бодом ҳиди келади, айниқса карбонил группаси ҳалқадан узоқроқ турган альдегидларнинг ҳиди ўткир бўлади.

Химиявий хоссалари. Карбонил группаси ён занжирда бўлган ароматик альдегидлар алифатик альдегидларнинг ҳамма реакцияларини беради. Карбонил группаси бензол ҳалқасига бириккан ароматик альдегидлар эса алифатик альдегидлар реакцияларидан ташқари ўзига хос реакцияларга ҳам киришади. Улар алифатик альдегидлар сингари кумуш оксид таъсирида оксидланиб кислота ҳосил қилади, цианид кислота ва натрий бисульфитни бириктириб олади, гидроксиламин, гидрозин ва унинг ҳосилалари билан реакцияга киришиб кристалл моддалар ҳосил қилади. Ароматик альдегидлар альдол конденсатланиш реакциясига киришмайди.

Ароматик альдегидлар учунгина хос бўлган реакцияларни кўриб чиқайлик.

1. Аутооксидланиш (ўз-ўзидан оксидланиш). Ароматик альдегидлар турган жойида ўз-ўзидан оксидланиб кислотага айланиб қолади. Бу процессни Байер муфассал ўрганиб чиққан. Маълум бўлишича, ароматик альдегид, айниқса, бензальдегид бир молекула кислородни бириктириб олиб пербензой кислота ҳосил қилади. Бу кислота беқарор бўлганлигидан одатдаги шароитда бензой кислота билан актив кислородга ажралади. Бу актив кислород навбатдаги бензальдегид молекуласини ёки бошқа тегишли моддани оксидлайди. Байернинг кузатишларига кўра, одатдаги шароитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланмайдиган индигосульфокислота бензальдегид иштирокида оксидланар экан. Демак, бензальдегид «активатор» ёки, бошқача айтганда, кислород ташиб берувчи бўлиб хизмат қилади.

Оксидланиш нур ва катализаторлар (масалан, темир тузлари) таъсирида тезлашади. Бу реакция занжир механизми бўйича боради ва оралиқ модда сифатида гидропероксидлар ҳосил бўлади. Оксидланган бензальдегид таркибида бу пероксидларни аниқлаш осон:

$$\mathrm{Ar{-}CHO \xrightarrow{h\nu} Ar{-}CHO \xrightarrow{Ar-CHO} Ar{-}\dot{C}O + Ar{-}\dot{C}H{-}OH}$$

$$\mathrm{Ar{-}\dot{C}O + O_2 \rightarrow Ar{-}CO{-}O{\cdot}O \xrightarrow{Ar-CHO} Ar{-}CO{-}OOH + Ar{-}CHO^{\cdot}}$$

$$\mathrm{Ar{-}CO{-}OOH + Ar{-}CHO \rightarrow 2Ar{-}CO{-}OH}$$

Ароматик альдегидларга ингибиторлардан озроқ қўшиб қўйилса альдегидлар оксидланмайди. Масалан, 0,001 процент гидрохинон қўшилган бензальдегид оксидланмай сақланади. Бу айтилганлар аутооксидланиш занжирли реакция бўйича содир бўлишини кўрсатади.

2. Ароматик альдегидлар, алифатик альдегидлардан фарқли ўлароқ, аммиак билан реакцияга киришиб гидрамидлар деб аталувчи моддаларни ҳосил қилади:

$$\mathrm{3Ar{-}CHO + 2NH_3 \rightarrow \begin{matrix} Ar{-}CH{=}N\diagdown \\ \\ Ar{-}CH{=}N\diagup \end{matrix}\!\!CH{-}Ar + H_2O}$$

Шу реакция бўйича бензой альдегиддан гидробензамид олинади. Бу модда кислота иштирокида қиздирилса, амаринга айланади:

$$\mathrm{\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{=}N\diagdown \\ \\ C_6H_5{-}CH{-}N\diagup \end{matrix}\!\!CH{-}C_6H_5 \xrightarrow{\text{қиздириш}} \begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}NH\diagdown \\ \parallel \\ C_6H_5{-}C{-}NH\diagup \end{matrix}\!\!CH{-}C_6H_5}$$

3. Канниццаро реакцияси. Ароматик альдегидларга ўювчи ишқорларнинг спиртдаги ёки баъзан сувдаги эритмаси таъсир эттирил-

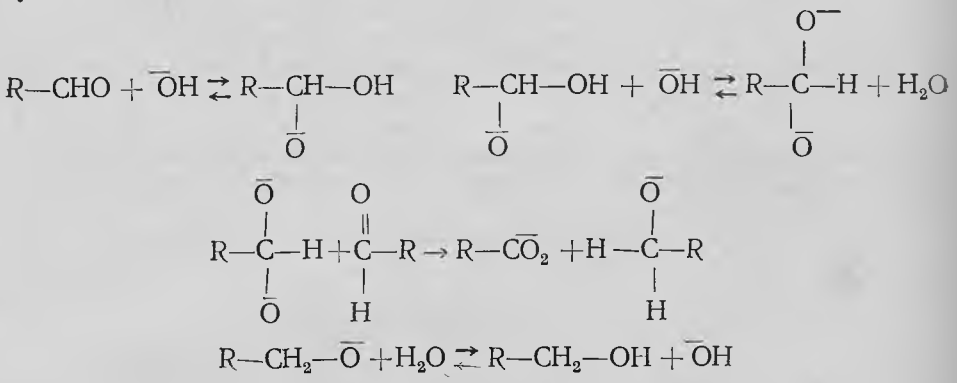
ганда альдегиднинг бир молекуласи қайтарилиб спирт, бошқа молекуласи эса оксидланиб кислотага айланади:

$$2C_6H_5—CHO + KOH \rightarrow C_6H_2—CH_2OH + C_6H_5—COOK$$

Реакция ишқорий муҳитда олиб борилгани учун, равшанки, кислота эмас, балки унинг тузи ҳосил бўлади. Алифатик альдегидлар Канницаро реакцияси шароитида смолага айланиб кетади, аммо α- ҳолатда водородлари бўлмаган алифатик альдегидлар ушбу реакцияга осон киришади ва тегишли спирт ҳамда туз ҳосил бўлади:

$$2HCHO + NaOH \rightarrow H—CH_2—OH + HCOONa$$
$$2(CH_3)_2C—CHO + NaOH \rightarrow (CH_3)_3C—CH_2OH + (CH_3)_3C—COONa$$

Канницаро реакциясининг механизмини қуйидагича тасаввур этиш мумкин:



Агар ароматик альдегидга ортиқча чумоли альдегид қўшиб натрий гидроксиднинг концентрланган эритмаси иштирокида қиздирилса, ароматик альдегид тегишли спиртга қадар тўлиқ қайтарилади, чумоли альдегид эса оксидланиб чумоли кислотага айланади. Бу реакция аралаш Канницаро реакцияси дейилади:

$$C_6H_5—CHO + H—CHO + NaOH \rightarrow C_6H_5—CH_2OH + H—COONa$$

5. К о д е н с а т л а н и ш р е а к ц и я л а р и. Ароматик альдегидлар кетонлар, алифатик кислоталарнинг эфирлари ва ангидридлари билан осон конденсатланади.

Кляйзен конденсатланиш реакцияси:

$$C_6H_5—CHO + H_2CH—CHO \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{долчин альдегид}}{C_6H_5—CH=CH—CHO}$$

$$C_6H_5—CHO + CH_3—CO—CH_3 \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{бензальацетон}}{C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3} \\ \rightarrow \underset{\text{дибензальацетон}}{C_6H_5—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_5} \end{cases}$$

$$C_6H_5—CHO + CH_2—COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5—CH=CH—COOC_2H_5$$

Перкин реакцияси:

$$C_6H_5—CHO + (CH_3—CO)_2O \xrightarrow[175—180^\circ]{CH_3COOK} C_6H_5—CH=CH—COOH$$

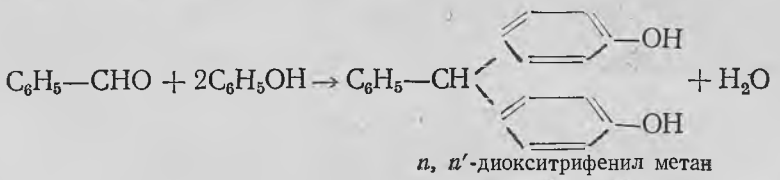
Бу реакцияларнинг ҳаммасида катализатор сифатида ишқорий реагентлар ишлатилади. Перкин реакциясининг механизми қуйидагича:

$$CH_3—\bar{C}OO + CH_3—CO—O—CO—CH_3 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons CH_3—COOH + \bar{C}H_2—CO—O—CO—CH_3$$

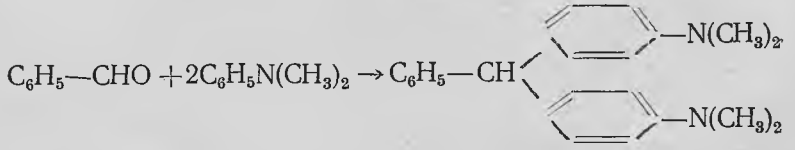
$$\bar{C}H_2—CO—O—CO—CH_3 + C_6H_5—C(=O)H \rightarrow C_6H_5—CH(O^-)—CH_2—CO—O—CO—CH_3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[(CH_3COOH)]{-H_2O} C_6H_5—CH=CH—CO—O—CO—CH_3 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5—CH=CH—COOH +$$
$$+ CH_3COOH$$

6. Молекуласида қўзғалувчан водород атомлари бор ароматик бирикмаларнинг ароматик альдегидлар билан реакцияси конденсатланиш реакциясининг бир кўринишидир. Бунга бўёқлар синтез қилишда муҳим аҳамияти бор ва ароматик альдегидлар билан феноллар ҳамда ароматик аминлар ўртасида содир бўладиган реакцияларни кўрсатиш мумкин. Трифенилметан қаторига оид бўлган бўёқлар шу реакция орқали синтез қилинади:



n, n′-диокситрифенил метан



N,-N′-тетраметил-*n, n′*-диаминтрифенилметан

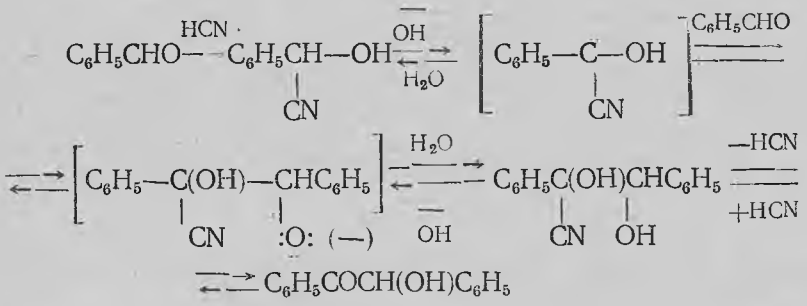
Ароматик альдегидлар бирламчи аминлар билан реакцияга киришиб азометинлар ҳосил қилади.

7. Бензоин конденсатланиш (Н. Н. Зинин). Бензальдегид ёки унинг ҳосилаларига цианид тузлари эритмасидан қўшиб қиздирилса α- оксикетонлар, бензальдегиднинг ўзи қиздирилганда эса бензоин ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—CH=O + C_6H_5—CH=O \rightarrow \underset{\text{бензоин}}{C_6H_5—CH(OH)—CO—C_6H_5}$$

Лэпуорс цианид ионнинг катализатор сифатида таъсир этишини қуйидагича тушунтиради: Альдегид билан цианид кислота бирикиб циангидрингга айланади, циангидриннинг нитрил группасига нисбатан α-ҳолатда турган водород атоми гидроксил ион билан бирикиб сув ҳосил қилади; бу вақтда ҳосил бўлган карбоний иони навбатдаги альдегид молекуласи билан конденсатланиб бензоин циангидрин ҳосил қилади, сўнгра

бензоин цианидриндан цианид кислота ажралиб чиқади ва бензоин олинади:



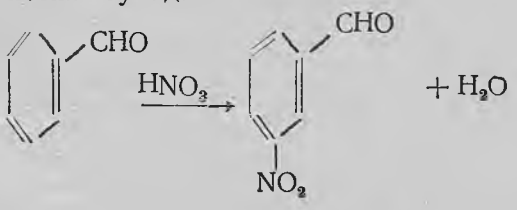
Алифатик альдегидларда бензоин конденсатланиш фақат энзимлар таъсирида содир бўлади.

Шуни ҳам айтиш керакки, модда карболигаза деб аталувчи энзим иштирокида бижғитилганда ҳосил бўлаётган сирка альдегид шу бижғиган суюқликка солинган ароматик альдегид, масалан, бензальдегид билан бензоин конденсатланишига учраб фенилацетил карбинолни ҳосил қилади.

8. Хлорлаш. Бензальдегидга хлор таъсир эттирилса бензой кислотанинг хлор ангидриди ҳосил бўлади:

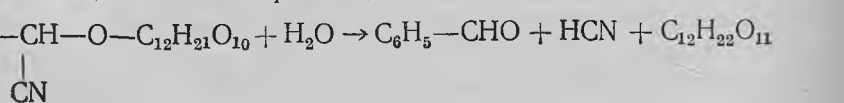
$$C_6H_5—CHO + Cl_2 \rightarrow C_6H_5—CO—Cl + HCl$$

9. Ароматик альдегидларда электрофиль ўрин олиш реакциялари вақтида альдегид группа келаётган ўринбосарни, асосан, мета- ҳолатга йўналтиради. Масалан, бензальдегид нитроланганда асосан, *м*-нитробензальдегид хосил бўлади:



Шуни айтиш керакки, бу реакция вақтида мета- изомердан ташқари маълум миқдорда *п*- ва *о*- изомерлар ҳам ҳосил бўлади. Бунинг сабаби альдегид группанинг унчалик кучли ориентирловчи группа эмаслигидир.

Айрим вакиллари. Ароматик альдегидлар ичида энг муҳими бензальдегиддир. Бензальдегид 179° да қайнайдиган аччиқ бодом ҳидли суюқлик. У ҳавода турганида тезда оксидланиб бензой кислотага айланади, шунинг учун бензальдегидни сақлашда идишни бўғзигача тўлғазиб қўйиш керак. Бензальдегид табиатда амигдалин деб аталувчи глюкозид ҳолида ўриклар, шафтолилар ва бошқалар данагининг аччиқ мағзида ва пўчоқларида учрайди. Шунинг учун ҳам бензальдегид илгари вақтларда аччиқ мағиз мойи дейилар эди. Амигдалин энзимлар таъсирида гидролизланиб бензальдегид, цианид кислота ва генцибиозага ажралади:



Бензальдегид трифенилметан қатори бўёқлари (масалан, малахитяшили) синтез қилишда асосий хом ашё бўлиб хизмат қилади, атир-упачилик саноатида ундан ҳидли модда сифатида фойдаланилади.

Долчин альдегид $C_6H_5—CH=CH—CHO$, асосан, долчин мойи таркибида бўлади. Долчиндан келадиган ҳид долчин альдегиднинг ҳидидир. У 259°да қайнайдиган сариқ суюқлик, атир-упачилик саноатида ҳидли модда сифатида ишлатилади. Синтетик долчин альдегид бензальдегидни ишқор иштирокида сирка альдегид билан конденсатлаб олинади.

Анис альдегид $CH_3O—C_6H_4—CHO$ 237° да қайнайдиган рангсиз, хушбўй суюқ модда. Атир-упачилик саноатида ишлатилади.

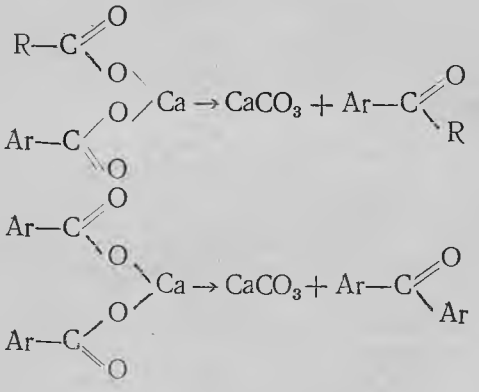
Ароматик кетонлар

Олиниш усуллари. Ароматик кетонлар олиш учун алифатик кетонларнинг олиниш усулларидан баъзиларини қўлласа бўлади. Чунончи:

1. Ароматик карбон кислоталар хлор ангидридларига алкилрух ёки алкилмагний тузлар таъсир эттириш:

$$C_6H_5COCl + CH_3MgCl \rightarrow C_6H_5COCH_3 + MgCl_2$$

2. Ароматик ва бошқа кислоталарнинг кальцийли тузини қуруқ ҳайдаш:



ва бошқалар.

Ароматик кетонлар учунгина хос бўлган усул Фридел-Крафтс реакциясидир. Бу реакция буйича ароматик кетонлар ҳосил қилиш учун ароматик углеводородларга сувсиз алюминий хлорид иштирокида кислоталарнинг хлорангидридлари таъсир эттирилади:

$$C_6H_5H + Cl—CO—R \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CO—R + HCl$$

бу ерда R — арил ёки алкил радикаллар.

Бу реакция учун олинадиган алюминий хлориднинг миқдори (хлорангидриддан 1 *моль* олинганда) 1 *моль* дан ортиқ бўлиши керак. Алюминий хлорид кислота хлорангидриди билан комплекс ҳосил қилади, бу комплекс ортиқча алюминий хлорид таъсиридан активлашиб қолади ва асосий реакцияни бошлаб беради:

$$R—COCl + AlCl_3 \rightarrow [R—CO]^+[AlCl_4]^-$$

$$[R-\overset{+}{C}O]\overline{AlCl_4} + AlCl_3 \rightarrow [R-CO\cdot AlCl_3]^{+}\cdot\overline{AlCl_4}$$

$$[R-CO\cdot AlCl_3]^{+}\cdot\overline{AlCl_4} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-CO-R\cdot AlCl_3 + HCl + AlCl_3$$

$$\downarrow H_2O$$

$$C_6H_5CO-R + Al(OH)_3 + 3HCl$$

Демак, юқорида айтганимиздаги каби фазовий қийинчилик бўлмаса, у ҳолда ароматик кетонлар алифатик кетонларнинг реакцияларини берар экан. Масалан:

$$(Ar)_2C=O + HNO_3 \rightarrow H_2O + \underset{\text{кетоксимлар}}{(Ar)_2C=NOH}$$

$$(Ar)_2C=O + H_2N-NH-C_6H_5 \rightarrow H_2O + \underset{\text{фенилгидразонлар}}{(Ar)_2-C=N-NH-C_6H_5}$$

Ароматик кетонларнинг азотли ҳосилаларидан энг аҳамиятлиси унинг оксимларидир. Булар тўғрисида кейинроқ тўхталиб ўтамиз.

Ароматик кетонлар турли шароитда водородни турлича бириктириб олади ва натижада турли хил моддалар ҳосил бўлади.

а) Ароматик кетонлар ишқорий металларнинг спиртдаги эритмаси ёрдамида қайтарилганда пинаконлар ҳосил бўлади ва улар кислота таъсирида пинаколинларга айланиб кетади:

$$2(C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2-\underset{\displaystyle (C_6H_5)_2-C-OH}{\overset{\displaystyle CH_3COOH}{C-H}} \longrightarrow (C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5 \rightarrow$$

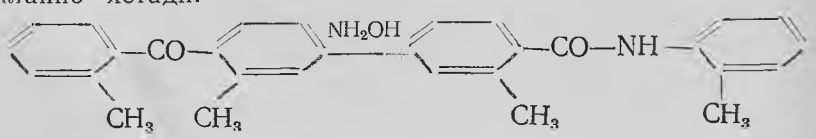
б) Карбонил группаси бензол ҳалқасига нисбатан α- ҳолатда турган ароматик кетонлар каталитик усулда қайтарилганда углеводородлар ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CO-CH_3 \overset{H_2}{\underset{Ni}{\rightarrow}} C_6H_5-CH_2-CH_3$$

Реакция учун бошланғич модда сифатида бензолдан бошқа углеводородлар ва фенолларнинг эфирларидан ҳам фойдаланса бўлади.

Физикавий хоссалари. Ароматик кетонлар суюқ ва қаттиқ хушбўй моддалардир. Улар сувда эримайди.

Химиявий хоссалари. Кўпчилик ароматик кетонлар алифатик кетонлар сингари фенилгидразин, семикарбазид, гидросиламин кабилар билан реакцияга киришиб, тегишлича гидразон, семикарбазон ва оксимларни ҳосил қилади. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, агар карбонил группа икки ароматик ядро орасида турган бўлса, у ҳолда бу группанинг реакцияга киришиш хусусияти анча заиф бўлади. Масалан, бензофеной $C_6H_5-CO-C_6H_5$ оксим ва гидразон ҳосил қилса-да, бисульфит билан реакцияга киришмайди. Агар орто ҳолатларда икки ўринбосар турган бўлса (масалан, *о, о*- диметилбензофенон) бу хил ароматик кетонлар оксим ҳам ҳосил қилмайди, чунки бунда оксим ҳосил бўлишига карбонил группага нисбатан орто ҳолатларда турган ўринбосарлар халақит беради, яъни фазовий қийинчилик карбонил группанинг реакцияга киришишига йўл қўймайди. Мабодо реакция кетиб оксим ҳосил бўлганда ҳам, бу оксим тезда қайта группаланиб кислота амидига айланиб кетади:



Соф ароматик кетонларга ишқорий металлар бирикади ва натижада қуйидагича тузилган тўқ рангли моддалар ҳосил бўлади:

$$(C_6H_5)_2—CO + Na \rightarrow (C_6H_5)_2—C—ONa$$

Арилалифатик кетонларда карбонил группа ёнида турган водород атомлари анча қўзғалувчан бўлгани учун улар осон галогенланади, оксидланади, конденсатланади ва ҳоказо. Ана шу реакцияларга мисоллар келтирамиз:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{бромацетофенон}}{C_6H_5—CO—CH_2Br} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{дибромацетофенон}}{C_6H_5—CO—CHBr_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{трибромацетофенон}}{C_6H_5—CO—CBr_3}$$

SeO_2 ёрдамида оксидланганда альдегидокетон ва дикетонлар ҳосил бўлади.

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{SeO_2} C_6H_5—CO—CHO$$

$$C_6H_5—CO—CH_2—CH_3 \xrightarrow{SeO_2} C_6H_5—CO—CO—CH_3$$

Кучли оксидловчилар таъсирида ароматик кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_5—CO—CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5—COOH + CO_2$$

Клайзен конденсатланиши:

$$C_6H_5—CO—CH_3 + CHO—C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{фенилбензолэтилен}}{C_6H_5—CO—CH=CH—C_6H_5}$$

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CO}} + CH_3—CO—C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{дипкон}}{C_6H_5—C(CH_3)=CH—CO—C_6H_5}$$

$$C_6H_5—CO—CH_3 + CH_3O—CO—CH_3 \rightarrow C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3 + CH_3OH$$

Манних реакцияси:

$$C_6H_5—CO—CH_3 + CH_2O + [NH(C_6H_5)_2]HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5—CO—CH_2—CH_2N(C_6H_5)_2 \cdot HCl + H_2O$$

Айрим вакиллари. Ацетофенон (метилфенилкетон $C_6H_5COCH_3$ 20° да суюқланади, 202° да қайнайди, сувда эримайди, тошкўмир смоласида учрайди. Ацетофенон ҳозирги вақтда саноатда этилбензолни ҳаво кислороди ёрдамида каталитик йўл билан оксидлаб олинади:

$$C_6H_5—CH_2—CH_3 + O_2 \xrightarrow[130°;\ 3—5\ атм]{Mn(OCOCH_3)_2} C_6H_5—CO—CH_3$$

Ацетофенонниng галогенли ҳосилалари—хлорацетофенон $C_6H_5—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_2Cl$ ва бромацетофенон $C_6H_5—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_2Br$ қаттиқ моддалар бўлиб, улар атир-упачилик саноатида ишлатилади. Уларнинг кукуни ёш оқизиш хусусиятига эга. Бу моддалар биринчи жаҳон урушида ёш оқизувчи, заҳарловчи модда — лакриматор сифатида ишлатилган эди.

Бензофенон $C_6H_5—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—C_6H_5$ ҳам атир-упачиликда ишлатилади.

Оксимлар стереохимияси

Молекуласида $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}N-$ группа бор рганик моддалар икки стереоизомер шаклида мавжуд бўлади. Бу изомерлардан суюқланиш температураси юқорироқ бўлгани сирка ангидрид таъсирида осонгина сувини йўқотиб нитрилга айланади.

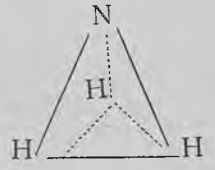
$$C_6H_5{-}CH{=}N{-}OH \rightarrow C_6H_5{-}C{\equiv}N + H_2O$$

Суюқланиш температураси пастроқ бўлгани сирка ангидрид таъсирида ацетил бирикма ҳосил қилади:

$$C_6H_5{-}CH{=}N{-}OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}N{-}OOC{-}CH_3 + CH_3COOH$$

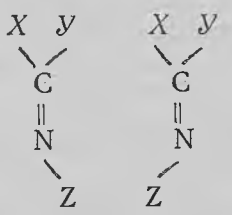
Карбонил группасига икки хил радикал боғланган соф ароматик кетонларнинг оксимларигина икки хил изомер шаклида мавжуд бўлади. Масалан, бензафенон $(C_6H_5)_2CO$ фақат бир кетоксим ҳосил қилади. агар фенил группалардан бирига бирор ўринбосар киритилган бўлса, масалан, $CH_3{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_5$ ёки $Br{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_5$ бундай кетонлардан ҳосил қилинган кетоксимлар икки изомер ҳолида бўлади.

Уч валентли азот бошқа атомлар билан оддий боғлар орқали боғланган бирикмаларида тўғри тетраэдрнинг учида азот, тетраэдрнинг қолган учта бурчагида эса бошқа атомлар жойлашган бўлади, яъни молекула бир текисликда ётмайди. Масалан, аммиакнинг тузилиши қуйидагича:

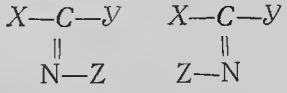


Агар молекулада $\diagdown\!\!>C{=}N-$ группа бўлса (бунда C ва N қўшбоғ орқали бириккан) у ҳолда учала ўринбосар (X, $У$, Z) ҳам бир текисликда ётиши лозим.

Молекуласи бир текисликда ётадиган бу хил моддаларнинг молекулалари икки хил фазовий конфигурацияга эга бўлиши мумкин:

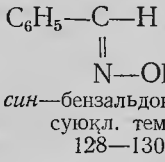


буни қуйидагича проекцион формула билан тасвирласа ҳам бўлади:

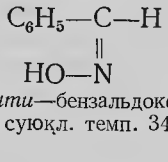


Бу формулалардан кўриниб турибдики, Z олдинги конфигурацияда $У$ га, кейинги конфигурацияда эса X га фазовий яқин туради. Вернер ва Ганч фазовий яқинликни *син,* фазовий олисликни *анти* олд қўшимчалари билан белгилашни таклиф этганлар. Масалан, *син*-бензальдоксимдаги

син олд қўшимча гидроксилнинг водород атомига яқинлигини билдиради:



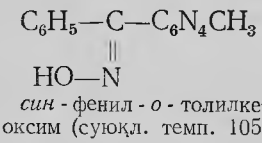
син—бензальдоксим
суюқл. темп.
128—130°



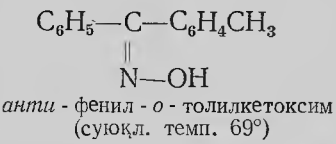
анти—бензальдоксим
суюқл. темп. 34°

Илгари келтирган мисолимизда бензальдоксимга сирка ангидрид таъсир эттирилганда сув ажралиб чиқиши *син*-бензальдоксимда гидроксилнинг водород атомига яқинлиги билан тушунтирилади.

Кетоксимлар конфигурацияси ҳам қуйидагича ёзилади:

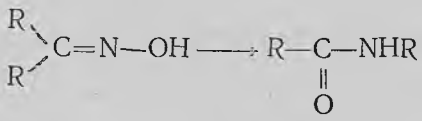


син - фенил - *о* - толилкетоксим (суюқл. темп. 105°)



анти - фенил - *о* - толилкетоксим (суюқл. темп. 69°)

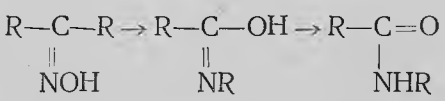
Кетоксимлар фосфор (V)-хлорид, сульфат кислота, бензол сулфохлорид ёки ацетил хлорид ва бошқалар таъсирида қайта группаланиб кислота амидларига айланади:



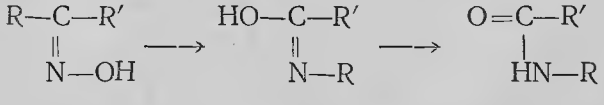
Бу қайта группаланишни Бекман кашф этганлиги учун Бекман қайта группаланиши деб аталади.

Носимметрик кетоксимларнинг қайта группаланиб кислота амидларига айланишидан уларнинг *син* ёки *анти* изомер эканлигини аниқлаш мумкин.

Бекман қайта группаланишининг биринчи босқичида гидроксил группа радикалларнинг бирортаси билан ўрин алмашинади, бунда кислота амидининг енол шакли ҳосил бўлади, иккинчи босқичида эса ана шу енол шакли изомерланиб кислота амидига айланади:



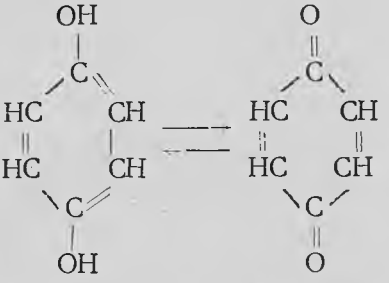
Илгари гидроксил группа энг яқин радикал билан ўрин алмашинади, деб тахмин қилинар эди. Кейинчалик, Мейзенгеймернинг кўрсатишича, бу фикр тескари бўлиб чиқди. Мейзенгеймер Бекман қайта группаланиши вақтида ОН группа, кўпинча, *цис* ҳолатдаги радикал билан эмас, *транс* ҳолатдаги радикал билан ўрин алмаштиришини исботлади:



Шуни ҳам айтиш керакки, бошқа усуллар билан олиб бўлмайдиган кислота амидларини Бекман қайта группаланиши орқали олиш мумкин.

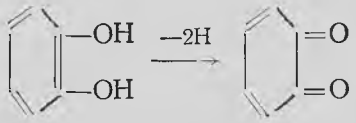
Хинонлар

Хинонлар циклик дикетонларнинг ўзига хос синфини ташкил этади. Улар ароматик бирикмалар ҳам эмас, хинон ядросида ароматик хусусият йўқ. Аммо хинонлар ароматик бирикмалардан осон ҳосил бўлади ва осонгина ароматик бирикмаларга айланади:



Шу сабабли хинонларнинг хоссалари тўйинмаган кетонларнинг хоссаларидан фарқ қилади ва улар тўйинмаган кетонлар бобида эмас, ароматик бирикмалар бобида кўриб чиқилади.

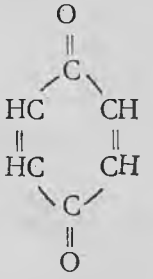
Икки C=C қўшбоғ ва икки C=O қўшбоғдан иборат хинон молекуласи *о*-бензохинон ҳолида ҳам мавжуд. Бу хил хинон пирокатехинни дегидридлаганда ҳосил бўлади.



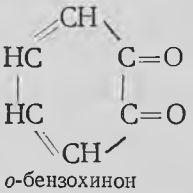
Аммо *м*-бензохинонниng формуласини ёзиб бўлмайди, ҳақиқатан ҳам резорцин оксидланганда *м*-бензохинон, ёки *м*-хинон ҳосил бўлмайди.

Шундай қилиб хинонлар икки синфга: *п*-хинонлар ва *о*-хинонларга бўлинади. *п*-хинонлар осон ҳосил бўлгани сабабли тўлиқроқ ўрганилган.

Оддий хинонларнинг формуласи қуйидагичадир:



п-бензохинон (одатдаги хинон)



о-бензохинон

п-бензохинон 1838 йилда А. А. Воскресенский томонидан хин кислотани оксидлаб олинган, хинонлар деб аташ ҳам шундан келиб чиққан.

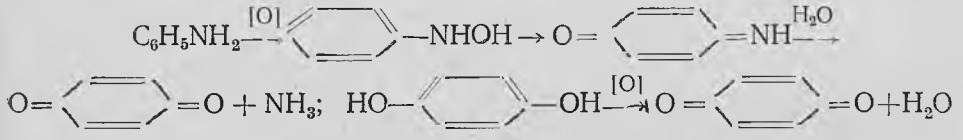
Яқин вақтларгача хинонларнинг тузилиши тўғрисида аниқ бир фикр йўқ эди. Кейинчалик хинонлар карбонил группага ва қўшбоғга хос реакцияларга киришгани учун уларни тўйинмаган дикетонлар сифатида ёзиш қабул қилинди.

Хинониниг формуласи ҳозирги замон физик усуллари ёрдамида аниқса, хинон кристалларининг Фурье анализи ва электронлар дифрак-

цияси усули билан тасдиқланган. Бу усуллар билан аниқланган C=C, C=O ва C—C боғлар орасидаги масофа, алифатик бирикмалардаги шу хил боғлар орасидаги масофага деярли яқин эканлиги маълум бўлди. Хинон цикли тўғри олтибурчакдан иборат эмас (бензол ҳалқасининг тўғри олтибурчакдан иборатлигини эсга олинг), аммо бензол ҳалқаси каби бир текисликда ётади, чунки уни ташкил этган атомларининг ҳаммаси коньюгирланган қўшбоғлар билан боғланган. Демак хинон фенолдан ҳосил бўлишига қарамай, ароматик хоссага эга бўлмайди.

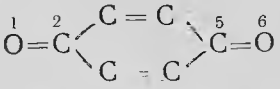
Хинонларнинг ҳосилалари табиатда пигментлар шаклида ўсимликларда, ҳатто, бактерия ва замбуруғларда ҳам учрайди.

Олиниш усуллари. Икки атомли фенолларни оксидлаб хинон олиш энг оддий усул ҳисобланади. Умуман бензолнинг *о-* ёки *п-* диҳосилаларини, айниқса, окси ва аминогруппали ҳосилаларини оксидлаб хинонлар олиш мумкин. Хинон осон ҳосил бўлади, чунки у барқарор модда, *о-* хинонлар сувсиз шароитда ҳосил бўлади, чунки сув иштирокида парчаланиб кетиши мумкин. Саноатда *п-*бензохинон анилинни хромат кислота ёрдамида оксидлаб олинади:



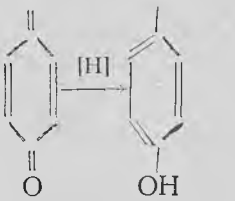
Физикавий хоссалари. Хинонлар қаттиқ ва тўқ рангли моддалардир. *п-* хинонлар сариқ, *о-* хинонлар пушти ёки қизил бўлади. Улар сув буғи билан бирга ҳайдалади ва кўпчилигидан хлор ҳидига ўхшаш ўткир ҳид келади.

Химиявий хоссалари. Хинонлар кўпчилик реакциялар вақтида бензоид ҳолатга ўтиб қолади. Бензоид ҳолатга ўтиб қолиш бириктириб олиш реакциялари вақтида содир бўлади. Бириктириб олиш реакцияси 1, 6-ҳолатда (иккала кислородга бирикиш), 1, 4-ҳолатда ва 3, 4-ҳолатда (C=C боғга бирикиш) содир бўлиши мумкин.



Булардан ташқари, хинонлар карбонил группага хос бўлган кўпчилик реакцияларга ҳам киришади.

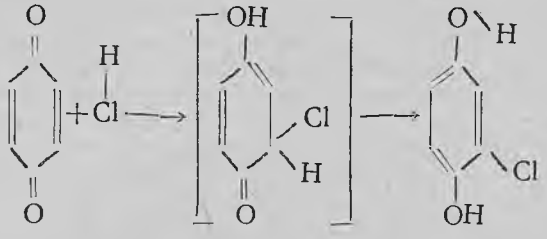
1. 1, 6-ҳолатга бирикишга мисол қилиб хинонларнинг қайтарилишини кўрсатиш мумкин:



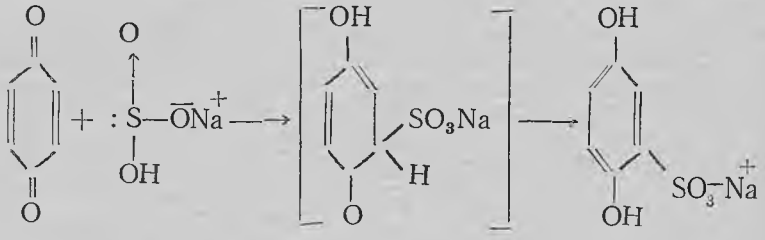
хинон гидрохинон

2. 1, 4-ҳолатга бирикиш реакциялари вақтида оралиқ модда ҳосил бўлади, бу моддадаги протон миграцияланиб, бензоид структурали изомер ҳосил қилади. Буларга қуйидаги реакцияларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

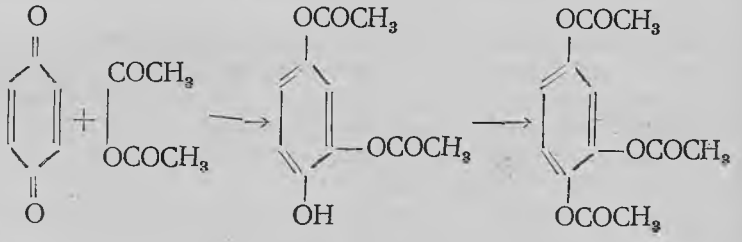
а) *п*-бензохинонга водород хлорид таъсир эттирилганда хлоргидрохинон олинади:



б) Хинонларга ишқорий бисульфитлар таъсир эттирилганда икки атомли фенолларнинг тегишли сульфокислоталари ҳосил бўлади:

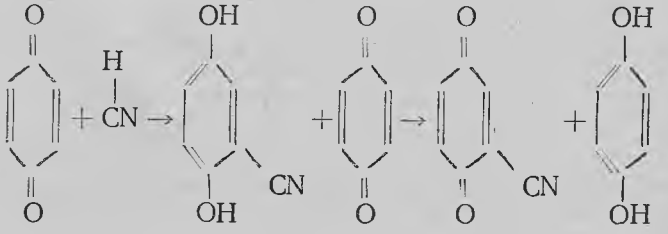


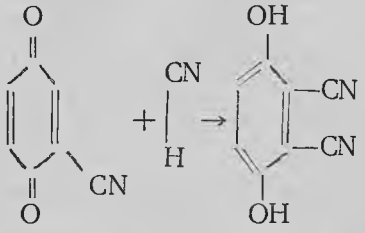
в) Сирка ангидрид озгина сирка кислота иштирокида 1, 4-ҳолатга бирикади, ҳосил бўлган оралиқ модда тезда ацетилланади ва натижада триацетилоксигидрохинон олинади:



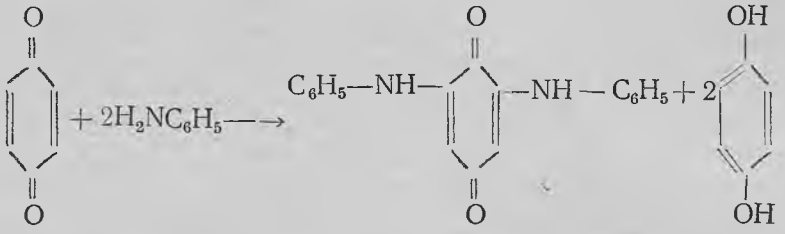
Триацетилоксигидрохинон гидролизланса оксидрохинон ҳосил бўлади.

г) *п*- бензохинонга цианид кислота таъсир эттирилганда 3, 6- диоксифталдинитрил ва гидрохинон ҳосил бўлади. Бунда аввал цианид кислота хиноннинг 1,4- ҳолатига бирикади ва ҳосил бўлган цианогидрохинон навбатдаги хинон молекуласи билан оксидланиб циан *п*- бензохинонга айланади; бу модда янги цианид кислота билан реакцияга киришиб 3, 6- диоксифталидинитрил ҳосил қилади. 3, 6- диоксифталдинитрилнинг тузилиши уни гидролизлаб аниқланган. Бу модда гидролизланганда 3, 6- диоксифтал кислота ва унинг ангидриди ҳосил бўлади.

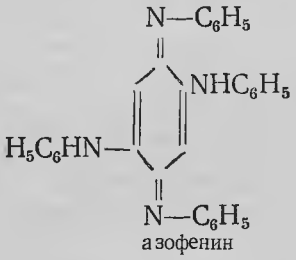




д) Анилин билан ҳам шу хил реакция содир бўлади, аммо анилин бошқа ҳолатларга бирикади. Бунда, 2, 5- дианилинхинон ҳосил бўлади.

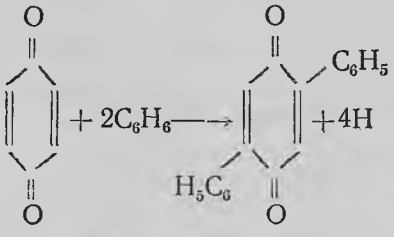


Дианилинхинонниng баъзи ҳосилалари саноатда бўёқ сифатида ишлатилади. Масалан, дихинон (*n*-хлоранилин) куб бўёқ ҳисобланиб, г е л и н д о н с а р и ғ и деб аталади. Дианилинхинон анилин иштирокида 180—200° да қиздирилса, *азофенин* деб аталувчи қизил рангли модда ҳосил бўлади:

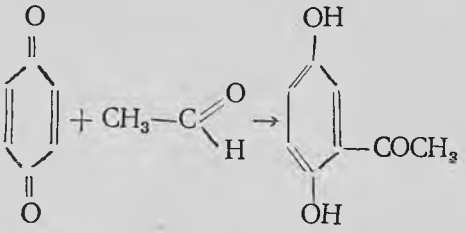


азофенин

е) Хинон алюминий хлорид иштирокида бензол билан реакцияга киришиб 2, 5- дифенилхинонни ҳосил қилади. Бу реакция вақтида аввал дифенилгидрохинон ҳосил бўлса керак, кейин у ортиқча хинон ёки ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб дифенилхинонга айланади:

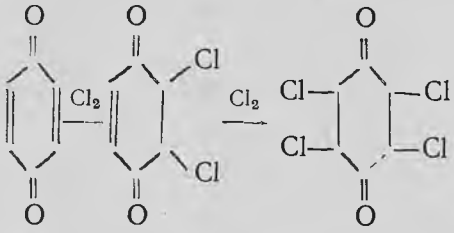


ж) Сирка альдегид қуёш нури таъсирида хинонга бирикиб, диоксиацетофенон (хинацетофенон) ҳосил қилади:

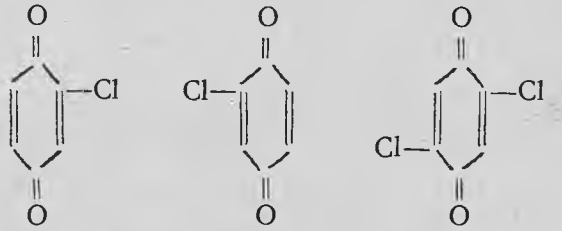


Бензальдегид ҳам хинон билан шу хилда реакцияга киришади.

3. C=C қўшбоғга бирикиш реакциялари. а) Хинонга совуқда хлор таъсир эттирилса дихлорид ва тетрахлоридхинонлар ҳосил бўлади:

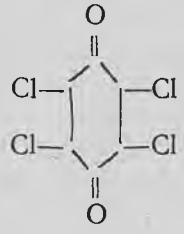


Хиноннинг хлорли ҳосилалари рангсиз моддалардир, улар қиздирилганда водород хлорид ажралиб чиқади, бунда дихлорид хлорхинонга, тетрахлорид 2, 5- ва 2, 6- дихлорхинонга айланади:



монохлорхинон 2, 6- дихлорхинон 2, 5- дихлорхинон

Хинон билан хлор ўртасида содир бўладиган бу реакция шиддатлироқ олиб борилса, тетрахлорхинон (*хлоранил*) ҳосил бўлади:

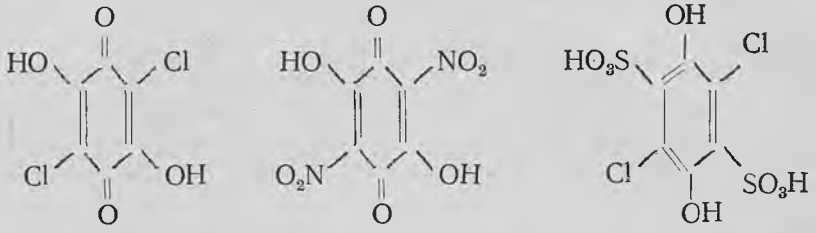


хлоранил

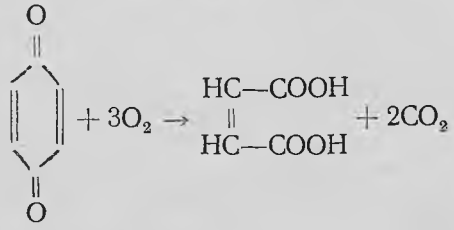
Фенол, анилин, салицил кислота ва бошқа ароматик бирикмалар калий хлорат ва хлорид кислота ёрдамида шиддатли хлорланганда ҳам хлоранил ҳосил бўлади.

Хлоранил қийин эрийдиган тилла ранг кристалл моддадир. У кучли оксидловчилар таъсирига чидамли, ҳатто зар сувида ҳам оксидланмайди. Хлоранил саноатда баъзи бўёқларни оксидлашда ишлатилади. Хлоранилдаги хлор атомлари реакцияга осон киришади. Хлоранилга ишқорлар таъсир эттирилганда 2, 5- дихлор- 3, 6- диоксихинон, бошқа-

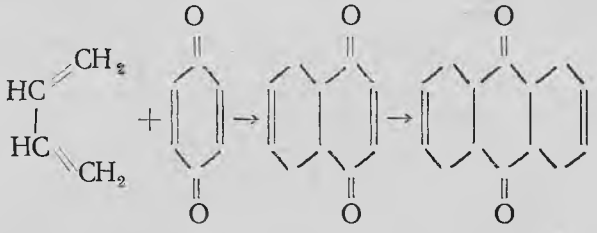
ча айтганда *хлоранил кислота,* натрий нитритнинг сувдаги тўйинган эритмаси таъсир эттирилганда *нитранил кислота,* калий бисульфат таъсир эттирилганда эса 2, 5- дихлоргидрохинон- 3, 6- дисульфокислота ҳосил бўлади:



б) Хинон калий персульфат ёрдамида кумуш оксид иштирокида оксидланса малеин кислотага айланади. Бу реакция вақтида ҳам аввал С=С қўшбоғга бирикиш кетади, сўнгра малеин кислота ҳосил бўлади:

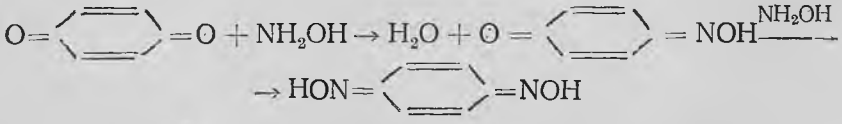


в) Хинон Дильс-Альдернинг диенлар синтези реакциясига осон киришади. Масалан, хинон уй температурасидаёқ бир ёки икки молекула бутадиенни осон бириктириб олади:



Бу реакциянинг амалий аҳамияти катта, чунки бўёқлар ва дорилармон (масалан, метинон) синтез қилишда ишлатиладиган оралиқ бирикмалар шу реакция орқали ҳосил қилинади.

4. Хинонлар карбонил группаларининг реакциялари. Хинонлар гидроксиламиннинг хлоргидрати билан реакцияга киришиб моно- ва диоксимлар ҳосил қилади:

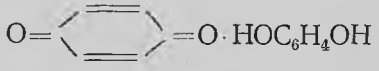


Хинонмоноксим тўқ сариқ кристалл, хинондиоксим эса рангсиздир.

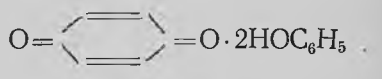
Хингидронлар. Хинонлар тегишли гидрохинонлар ва бошқа ароматик бирикмалар билан бирикиб (1 : 1 нисбатда) кўпчилик ҳолларда хингидронлар деб аталувчи қийин эрийдиган тўқ рангли молекуляр комплекслар ҳосил қилади. Масалан, *п*- бензохинонниng сувдаги ёки спиртдаги эритмасига (сариқ ранг) гидрохинон эритмаси (рангсиз) қўшилса

тўқ яшил хингидрон кристаллари ҳосил бўлади. Гидрохинонни хинонгача оксидлаш ва хинонни гидрохинонга қадар қайтариш жараёнида ҳам оралиқ модда сифатида хингидронлар хосил бўлади.

Агар 1 молекула хинонга 2 молекула фенол бириккан бўлса қизил рангли модда — «фенохинон» олинади:

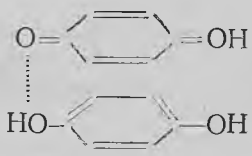


хингидрон

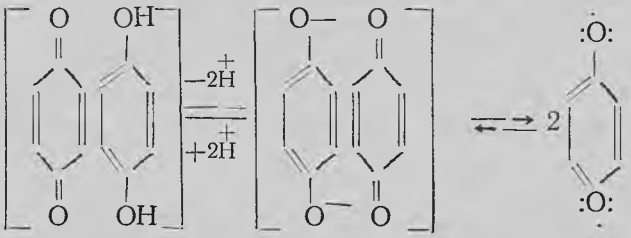


финохинон

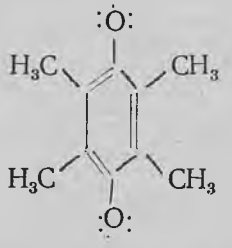
Хингидронларда хинонлар билан гидрохинонлар орасидаги боғ кўпдан бери текширилса ҳам, бу боғнинг характери ҳали тўлиқ аниқланган эмас.

Хингидрон  ҳозирги вақтда эритмадаги водород ионларининг концентрациясини аниқлашда ишлатилади.

Семихинонлар. Гидрохинон кучли ишқорий муҳитда оксидланганда вақт-вақти қуюқ кўк ранг пайдо бўлиб туради. Бу рангнинг пайдо бўлишига сабаб семихинон деб аталувчи радикал-ионнинг ҳосил бўлишидир. Бу радикал-ион хингидронга натрий метилатнинг метанолдаги эритмаси ёки кристалл барий гидроксид $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади. Семихинон гидрохинон анионидан хинонга электрон ўтиши натижасида ҳосил бўлади:

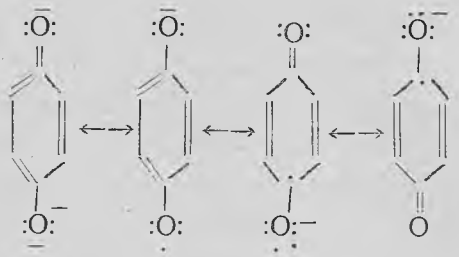


Семихиноннинг қисқа вақт ичида мавжуд бўлишига сабаб шуки, ишқор семихинон билан мувозанатда турган хинонни тезда парчалаб юборади. Ўринбосарларининг ҳажми катталигидан хингидрон ҳосил қила олмайдиган хинонлар масалан, тетраметилбензохинон (дурохинон) қайтарилганда ишқорий муҳитда ҳам барқарор семихинон ҳосил бўлади:

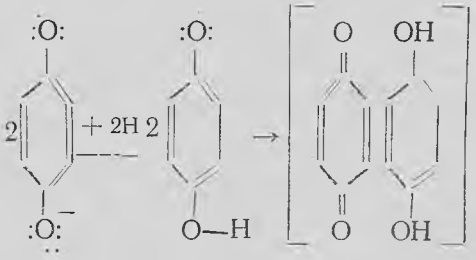


Бу семихиноннинг эритмаси жигар ранг бўлади. Семихинон радикал-ионларнинг бирмунча барқарор бўлишига сабаб шуки, якка электрон молекуладаги бошқа жуфтланмаган электронлар ва

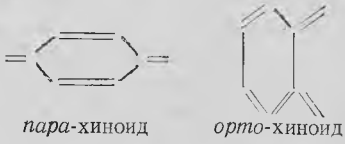
π электронлар билан коньюгирланган бўлади. Бу айтилганларни қуйидаги схемалар билан ифодалаш мумкин:



Семихинон нейтрал ёки кислотали эритмада мавжуд бўла олмайди, чунки эритувчидан протон тортиб олиб ҳосил бўлган радикал тезда хингидронга айланади:



Бензоид-хиноид таутомерия. Молекуласидаги оддий ва қўшбоғлар хинонлардаги каби жойлашган бирикмалар химоид бирикмалар, уларнинг тузилиши хиноид тузилиш дейилади. Хиноид бирикмалар *орто* ва *пара*- хиноид тузилишида бўлиши мумкин:



пара-хиноид *орто*-хиноид

пара- хиноид тузилиш, одатда, тўғридан-тўғри хиноид тузилиш деб аталаверади.

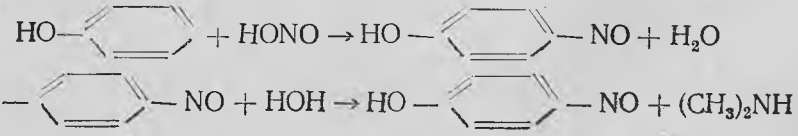
Айрим ароматик бирикмалар муайян шароитда хиноид тузилишдан бензоидга ва аксинча, бензоид тузилишдан хиноидга ўтиши мумкин. Баъзан бу ўзгариш бир томонлама ёки икки томонлама бўлади:

Хиноид шакл → бензоид шакл.

Хиноид шакл ⇄ бензоид шакл.

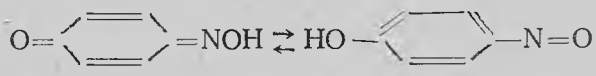
Бундай ўзгариш, кўпинча, ҳақиқий таутомерия характерига эга бўлади ва хиноид ёки хинон таутомерия дейилади. Мисол тариқасида нитрозофеноллар билан хинооксимлар таутомериясини кўриб чиқамиз.

Фенолга нитрит кислота таъсир эттирилганда ва нитрозодиметиланилин ишқорлар ёрдамида гидролизлаганда *п*- нитрозофенол ҳосил бўлиши кўриб ўтилган эди:



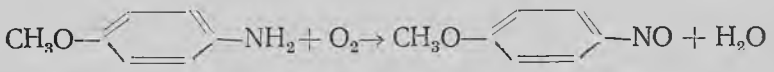
Хинонга гидроксиламин таъсир эттирилганда фақат хинонмооноксим  ҳосил бўлиши ўрнига *п*-нитрозофенол ҳосил бўлади.

Шунинг учун нитрозофенол билан хиноноксим бир-бирига айланиб туради, яъни бунда таутомерия ҳодисаси мавжуд деган хулосага келинган:

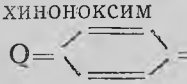


Хиноноксим оксидланганда *п*- нитрофенол, қайтарилганда *п*- аминофенол ҳосил бўлади. Демак бу реакциялар вақтида хиноноксим нитрозофенол шаклида реакцияга киришади. Хиноноксимга гидроксиламин таъсир эттирилса хинондиоксим ҳосил бўлади, яъни бунда хиноноксим хиноид шаклда реакцияга киришади. Шундай қилиб, реакция хили ва шароитига қараб хиноноксим ҳам ўз шаклида, ҳам нитрозофенол шаклида реакцияга киришар экан.

Бензоид шакл ҳам, хиноид шакл ҳам барқарор эфирлар ҳосил қилади: *п*- анизидин оксидланганда нитрозофенолнинг метил эфири



нитрозофенолга ишқорий муҳитда метил иодид таъсир эттирилса метилхиноноксим

 ҳосил бўлади.

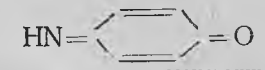
Хинонларнинг айрим вакиллари

***п*-Хинон** 116°да суюқланувчи ўткир ҳидли сариқ кристалл модда. 1838 йилда А. А. Воскресенский циклогексан ҳосиласини — хин кислотани оксидлаб биринчи марта *п*- хинон олган. Саноатда *п*- хинон анилинни оксидлаб олинади. *п*- хинон жуда учувчан модда, хона температурасида ҳам учиб ўзи турган идишнинг юқори қисмларига ўтириб қолади. У сув буғи билан бирга ҳам ҳайдалади. Бўёқлар, гидрохинон оралиқ моддалар ва бошқалар синтез қилишда ишлатилади. Айниқса, унинг тўрт хлорли ҳосиласи — хлоранил бўёқлар ишлаб чиқаришда оксидловчи сифатида кўплаб ишлатилади.

о- Хинон 1908 йилда Вилльштетер томонидан пирокатехинни сувсиз шароитда кумуш оксид иштирокида оксидлаб олинган. Анча беқарор модда, тоза ҳолда жуда кам вақт туриши мумкин. У 60° да парчаланиб кетадиган қизил кристалл, учувчан эмас, шунинг учун ҳам ҳиди йўқ.

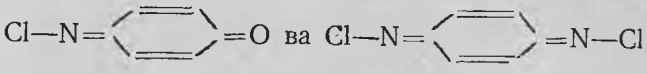
Метил-*п*-хинон ёки толухинон  *о*-ёки *м*-толуидинни калий бихромат ва сульфат кислота ёрдамида оксидлаб олинади. Витамин K_3 (метинон) синтез қилишда оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

Хинониминлар. *п*- аминофенол ва *п*- фенилдиамин оҳисталик билан оксидланса хинонмоноимин ва хинондиимин ҳосил бўлади:

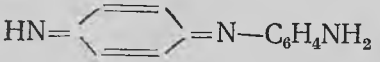

хинонмоноимин


хинондиимин

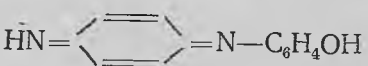
Аминофенол ва диаминларга гипохлорит кислота тузларидан эҳтиётлик билан таъсир эттирилса хинонхлоримидлар ҳосил бўлади:



Хининиминларнинг муҳим ҳосилалари индаминлар ва индофеноллардир. Улар *n*-диаминлар билан аминлар ёки феноллар аралашмасини оксидлаб олинади:



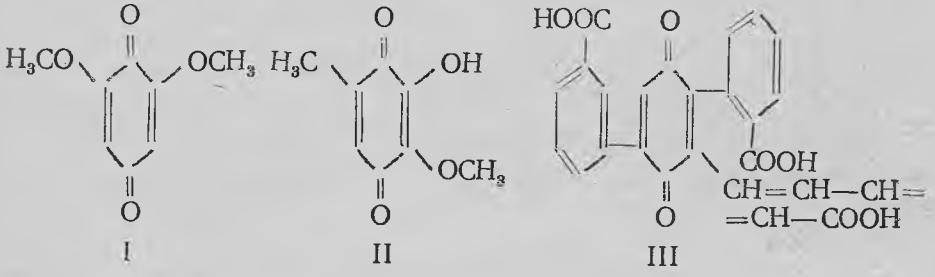
индамин



индофенол

Индамин ва индофеноллардан кўпчилиги кўк рангли бўёқлардир. Аммо уларнинг ўзи бўёқ сифатида кам ишлатилади, асосан, мураккаброқ бўёқлар олишда бошланғич маҳсулотлар сифатида ишлатилади.

Хининнинг кўпчилик ҳосилалари табиатда ҳам учрайди. Масалан, диметоксихинон (I) Adonis vernalis деб аталувчи доривор ўсимликда, фумигатин (II) моғорнинг ранг берувчи моддасида, 2,5-дифенилбензохинон ҳосилалари (III) замбуруғлар пигментида учрайди:



I II III

29-БОБ

АРОМАТИК КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Ароматик карбон кислоталарда карбоксил группа бензол ҳалқасидаги углеродга бевосита боғланган бўлади. Улар карбоксил группасининг сонига қараб бир, икки ва кўп асосли бўлиши мумкин. Бу кислоталарни номлаш учун аввал ароматик углеводород номи айтилиб, сўнгра кислота сўзи қўшилади.

Масалан, C_6H_5-COOH бензой кислота, $H_3C-C_6H_4-COOH$ *n*-толуол кислота, $HOOC-C_6H_4-COOH$ *o*-фтал кислота, $HOOC-C_6H_4-COOH$ *m*-фтал ёки изофтал кислота ва $HOOC-C_6H_4-COOH$ *n*-фтал ёки терефтал кислота.

Карбоксил группаси ён занжирда бўлган кислоталар арилалифатик кислоталар деб қаралади. Бу хил кислоталарни аташда алифатик қатор номи-

дан келиб чиқилади. Масалан, $C_6H_5-CH_2COOH$ — фенилсирка кислота, $C_6H_5-CH(CH_3)-COOH$ — фенилметилсирка ёки α-фенилпропион кислота дейилади.

А. БИР АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Олиниш усуллари. Ароматик кислоталар табиатда ўсимлик смолаларида, асосан, мураккаб эфир ҳолида учрайди. Бир асосли ароматик кислоталарни алифатик кислоталар каби умумий усуллар орқали олиш мумкин. Бу усуллардан, асосан, қуйидагилар қўлланилади:

1. Бензол гомологларининг алкил группасини оксидлаш. Ароматик кислоталар, кўпинча, ана шу усулда олинади:

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{3O} C_6H_5-C(OH)_3 \rightarrow C_6H_5-C(=O)OH$$

Бу реакцияларда оксидловчи сифатида нитрат кислота, хромат ангидрид ёки калий перманганат ишлатилади. Бу усул анча қулай бўлишига қарамай, баъзи ҳолларда бензол ҳалқаси ҳам оксидланиб кетиб ишни мураккаблаштириб юборади.

Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш зарурки, битта ён занжири бор ҳар қандай бензол гомологлари оксидланганда ҳамма вақт бензой кислота ҳосил бўлаверади.

Ароматик углеводородларга қараганда ацето ҳосилалар осон оксидланади. Масалан, метилфенилкетон гипохлоритлар таъсирида оксидланганда бензой кислота ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-C(=O)CH_3 + 4NaOCl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5-COOH + 4NaCl + H_2O + CO_2$$

2. Ароматик углеводородларнинг бир углерод атомида учта галогени бўлган ҳосилаларини гидролизлаш. Техникада толуол галогенланганда уч хил хлорли ҳосила: бензил хлорид, бензилиден хлорид ва бензотрихлорид ҳосил бўлади. Бу бензил хлориддан бензил спирт, бензилиден хлориддан бензой альдегид олинади, бензотрихлоридни гидролизлаб эса бензой кислота ҳосил қилинади:

$$C_6H_5-CCl_3 \xrightarrow{2H_2O} C_6H_5COOH + 3HCl$$

3. Бензосульфокислотанинг натрийли тузи билан натрий формиатни бирга қўшиб қиздириш:

$$C_6H_5SO_3Na + HCOONa \rightarrow C_6H_5COOH + Na_2SO_3$$

4. Магний органик бирикмаларга карбонат ангидрид таъсир эттириш:

$$C_6H_5MgBr + CO_2 \rightarrow C_6H_5-COOMgBr \rightarrow C_6H_5COOH$$

5. Бензолнинг галогенли ҳосилаларига карбонат ангидрид ва натрий таъсир эттириш:

$$C_6H_5Cl + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaCl$$
$$C_6H_5Na + CO_2 \rightarrow C_6H_5COONa$$

6. Ароматик углеводородга карбонат кислотанинг галоген ангидридларини таъсир эттириш. Бу реакция алюминий хлорид иштирокида содир бўлиб, кетон синтез қилишдаги Фридель — Крафтс реакциясига ўхшайди:

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—COCl + HCl$$

$$C_6H_6 + Cl—CO—CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—COOCH_3 + HCl$$

7. Ароматик нитрилларни гидролизлаш.

$$C_6H_5CN + 2H_2O \rightarrow C_6H_5—COONH_4 — \begin{cases} \xrightarrow{\text{кислота}} C_6H_5—COOH + NH_4Cl \\ \xrightarrow{\text{ишқор}} C_6H_5—COONa + NH_3 \end{cases}$$

Физикавий хоссалари. Бир асосли ароматик кислоталар суюқланиш температураси 100°дан юқори бўлган рангсиз кристалл моддалардир. Монокарбон кислоталар совуқ сувда қийин, иссиқ сувда осон эрийди, спирт ва эфирларда ҳам яхши эрийди. Қуйи кислоталар сув буғи билан бирга ҳайдалади.

Ароматик монокарбон кислоталар сувдаги эритмада алифатик кислоталарга қараганда яхши диссоциланади. Масалан, бензой кислотанинг диссоциланиш даражаси $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ бўлса, сирка кислотаники $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ёки бошқача қилиб айтганда, углерод атомлари сони бир-бирига тенг бўлган ароматик ва алифатик кислоталар ичида ароматик кислота кучлироқдир. Бунинг сабаби шундаки, бензой кислотадаги бензол ҳалқаси электрофиль характерга эга бўлгани учун электрон бензол ҳалқаси томон силжийди:



21-жадвалда ароматик монокарбон кислоталарнинг баъзи физикавий кўрсаткичлари келтирилган.

21-жадвал

Ароматик бир асосли кислоталарнинг физикавий хоссалари

Номи	Формуласи	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Диссоциланиш константалари, $K_{25°} \cdot 10^{-5}$
Бензой кислота	C_6H_5COOH	122,4	250	6,0
Толуил кислота	$CH_3C_6H_4COOH$			
орто		103,7	259	13,5
мета		111,7	263	5,6
пара		181	275	4,3
Фенилсирка кислота . . .	$C_6H_5CH_2COOH$	76,9	266,5	6,0
β-фенилпропион кислота .		48,6	280	2,3
α-фенилпропион кислота .		суюқлик	265	4,25

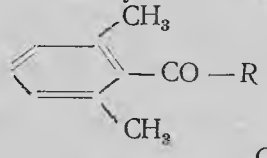
Химиявий хоссалари

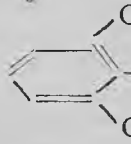
Карбоксил группанинг реакциялари. Алифатик кис-

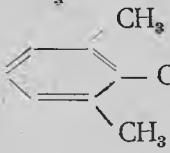
лоталарнинг карбоксил группаси ҳисобига содир бўладиган деярли ҳамма реакцияларни ароматик кислоталар билан ҳам олиб бориш мумкин. Чунончи:

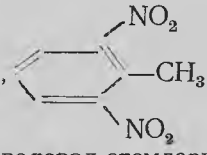
1. Ишқорлар таъсир эттирилганда, масалан, натрий бензоат ҳосил бўлади.

2. Спирт қўшиб минерал кислоталар иштирокида қиздирилса эфир, масалан, этилбензоат ҳосил бўлади. *Орто-* ҳолатда ўринбосари бўлмаган ароматик кислота алифатик кислота каби осон этерификацияланади. Агар бир ортоҳолат бирор ўринбосар билан банд бўлса, этерификация тезлиги жуда камайиб кетади, иккала *орто-* ҳолат банд бўлганда эса этерификация мутлақо кетмайди. Аммо икки *орто-* ҳолати ўринбосар билан банд бўлган кислотанинг эфирлари бор. Уларни олиш учун бошқа усуллардан, масалан кумушли тузга галогеналкил таъсир эттириш усулидан фойдаланилади. Бу хил эфирлар бевосита этерификациялаш орқали ҳосил бўлмаслиги билан бирга қийин гидролизланади ёки мутлақо гидролизланмайди ҳам. Бундай ҳодиса икки *орто-* ҳолати ўринбосарлар билан банд бўлган бошқа моддаларда ҳам содир бўлади.

Масалан,  типидаги кетонлар гидроксиламин билан

реакцияга киришмайди,  тузилишли ксилидин метил иодид

билан реакцияга киришмайди,  каби тузилишли нитриллар

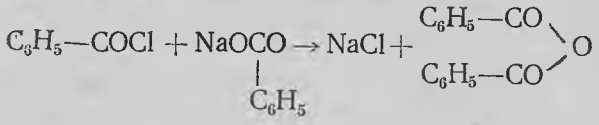
гидролизланмайди, ва, ниҳоят,  тузилишли динитротолуолнинг метил группасидаги водород атомлари хлор ва шунга ўхшашларга алмашинмайди.

Ана шу ҳодисалар ф а з о в и й қ и й и н ч и л и к ҳ о д и с а с и деб аталади. Юқорида келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, реакцияга киришадиган функционал группа икки ўринбосар билан ўралгандир. В. Мейер бу ҳодисани қуйидагича тушунтиради: функционал группанинг икки ёнида турган радикаллар функционал группага реагент молекуласини яқинлаштирмайди, натижада реакция содир бўлиши қийинлашади. Фазовий қийинчилик тўғрисидаги тушунчалар янгидан-янги стереохимиявий тадқиқотлар асосида тасдиқланмоқда.

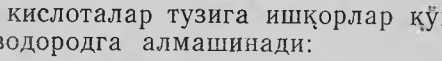
3. Ароматик бир асосли кислоталарнинг хлор ангидридларини ҳосил қилиш учун кислотага тионил хлорид ёки фосфор (V)-хлорид таъсир эттирилади:

$$C_6H_5—COOH + SOCl_2 \rightarrow HCl + SO_2 + C_6H_5—C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

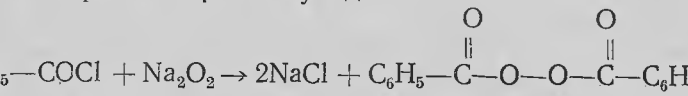
4. Ангидридлари кислота билан сирка ангидрид аралашмасини фосфат кислота иштирокида қиздириш орқали ёки хлор ангидридига тузини таъсир эттириш йўли билан олинади:



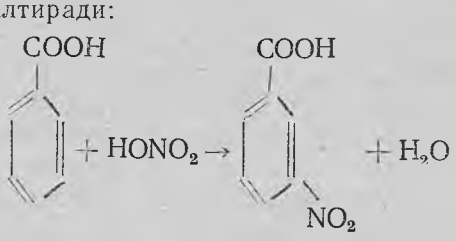
5. Ароматик кислоталар тузига ишқорлар қўшиб қиздирилса карбоксил группа водородга алмашинади:



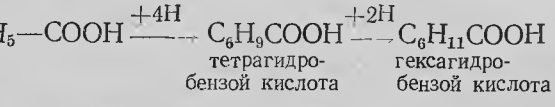
6. Бензоил хлоридга натрий пероксид таъсир эттирилганда кристалл бензоил пероксид ҳосил бўлади:



Бензол ядросида содир бўладиган ўрин алмашиниш реакциялари. Бензол ядросидаги водород атомларини галогенларга, нитрогруппага, сульфогруппага ва ҳоказоларга алмаштириш мумкин. Бу реакциялар вақтида карбоксил группа ўринбосарларни *мета*-ҳолатга йўналтиради:



Орто- ёки *пара-* нитробензой кислота олиш керак бўлса бошқа усулдан фойдаланилади, яъни аввал толуолни нитролаб *орто-* ва *пара-* нитротолуол олинади. Кейин улар оксидланса *орто-* ва *пара-* нитробензой кислота ҳосил бўлади. Ароматик кислоталарнинг бензол ҳалқасини гидрогенлаш ароматик углеводородларни гидридлашга қараганда осон. Гидрогенланганда шароитга қараб бензол ядросига 4 ёки 6 водород атоми бирикиши мумкин:



Айрим вакиллари. Бензой кислота C_6H_5COOH 121,5° да суюқланувчи, ҳидсиз кристалл (совуқда) модда. 90°ли сувда 11 процент атрофида эрийди, қолган қисми (89 процент) шу сувда суюқланади, спирт, эфирда жуда осон эрийди.

Бензой кислота табиатда баъзи бальзамлар (перуан ва толуан бальзамлари) таркибида, айниқса бензой смоласи таркибида боғланган ҳолда (12—18 процент) учрайди. Бензой кислотанинг ҳосиласи — *гиппур кислота* ($C_6H_5CONHCH_2COOH$) айниқса от сийдигида ва қисман қорамоллар сийдигида бўлади.

Бензой кислота, асосан, толуолни оксидлаб ва фтал кислотани декарбоксиллаб олинади.

Ҳозирги вақтда бензой кислота саноатда бўёқлар синтез қилиш-

да (масалан, анилин кўки ва антрахинон бўёқлари олишда), антисептик бўлганлигидан медицинада (ундан мой дори тайёрланади) ва озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади. Ундан ташқари, полимерланиш процессининг бошланиши учун зарур бўлган инициатор — бензоил пероксид синтез қилишда бошланғич модда бўлиб хизмат қилади.

Этил бензоат $C_6H_5—COOC_2H_5$ 211°да қайнайдиган ўзига хос, ўткир ҳидли суюқлик. Бу эфирнинг ҳосил бўлиш реакциясидан этил спиртни аниқлашда фойдаланиш мумкин. Бунинг учун текширилувчи суюқликка бензоил хлорид ва ишқор қўшиб чайқатилади, шунда агар суюқлик таркибида спирт бўлса этил бензоат ҳосил бўлади, уни ҳидидан билиш мумкин:

$$C_2H_5OH + NaOH + Cl—CO—C_6H_5 \rightarrow C_2H_5—O—CO—C_6H_5 + NaCl + H_2O$$

Бензоил хлорид $C_6H_5—COCl$ 198°да қайнайдиган қўланса ҳидли суюқлик (сол. оғир. 1,2) буғи кўздан ёш оқизади. У бензой кислотага фосфорнинг хлорли бирикмалари ёки бензальдегидга хлор таъсир эттириб олинади. Бензоил хлорид алифатик кислоталар ангидридлари учун хос бўлган барча реакцияларга кириша олади, аммо алифатик қуйи кислоталарнинг ангидридларига қараганда сустроқ реакцияга киришади. Масалан, сув таъсирида анча секин парчаланади ва бензой ҳамда хлорид кислоталар ҳосил қилади. Бензоил хлорид бошқа моддаларга бензоил группа киритишда, яъни бензоиллашда кўплаб ишлатилади.

Гидроксил группа ўрнига бензоил группа киритишда Шоттен — Бауман усули кенг қўлланилади. Бунга этил спирт, ишқор ва бензоил хлорид ўртасида содир бўладиган юқорида келтирилган реакция мисол бўла олади. Бундан ташқари, аминлар ҳам бензоил хлорид таъсирида осон бензоилланади. Реакцияларни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$R—OH + NaOH + ClCO—C_6H_5 \rightarrow RO—CO—C_6H_5 + NaCl + H_2O$$
$$2RNH_2 + ClCOC_6H_5 \rightarrow RNHCOC_6H_5 + RNH_2 \cdot HCl$$

Бензой кислота ангидриди (бензой ангидрид $C_6H_5(CO)_2O$) бензоил хлоридга бензой кислотанинг қуруқ кукун ҳолидаги натрий тузини таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5COONa + ClCOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO—O—CO—C_6H_5 + NaCl$$

Бензой ангидрид ҳам бензоилловчи модда сифатида ишлатилади, аммо унинг бензоиллаш хусусияти бензоил хлоридникидан камроқ. У уй температурасидаги сувда жуда суст, қайноқ сувда эса тез гидролизланиб бензой кислотага айланади.

Бензоил пероксид $(C_6H_5CO)_2O_2$ натрий пероксид ёки водород пероксидни Шоттен — Бауман реакцияси бўйича бензоилланганда осон ҳосил бўлади (бу реакцияни юқорида ёзган эдик). У анча барқарор рангсиз кристалл модда, 106—108°да суюқланади.

Бензоил пероксид саноат миқёсида ва лабораторияларда винил мономерларни полимерлаш учун инициатор сифатида ишлатилади. Бу модда парчаланганда эркин радикаллар ҳосил бўлади, ана шу эркин радикаллар винил мономерларнинг полимерланишини бошлаб беради:

$$C_6H_5CO—O—O—OC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5CO—O^0$$

Бензоил гидропероксид (пербензой кислота $C_6H_5CO—O—OH$) 35°да суюқланадиган ва қиздирилганда парчаланадиган модда. Бу моддани олиш учун бензоил пероксидга натрий алкоголят таъсир эттирилади:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO—O \\ | \\ C_6H_5CO—O \end{matrix} + NaOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5—CO—O—ONa + C_6H_5COOC_2H_5$$

Шундан кейин ҳосил бўлган туз кислотага айлантирилади. Пербензой кислота жуда кучсиз кислота. У кучли оксидловчидир, айниқса эритмада тез парчаланиб кетади, унинг озон ёки гипохлоритлар ҳидига ўхшайдиган ўткир ҳиди бор. Турли моддалар синтез қилишда оксидловчи сифатида ишлатилади. Бензоил гидропероксид этилен ҳосилаларини эпоксид ҳосилаларига қадар оксидлайди:

$$C_6H_5CO—O—OH + R—CH=CH—R \rightarrow R—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—CH}—R \xrightarrow{H_2O} \underset{OH\ \ OH}{R—CH—CH—R}$$

Бу реакцияни 1912 йилда Н. А. Прилежаев кашф этган, шунинг учун Прилежаев реакцияси дейилади.

Толуил кислоталар. Метилбензой кислоталар толуил кислоталар ҳам дейилади. Бу кислоталар *о- м- п-* ксилолларни қисман оксидлаб олинади. *о-* толуил кислотанинг диссоциланиш константаси қолган изомерларининг ва бензол кислотанинг диссоциланиш константасидан икки марта кўпдир. *о-* толуил кислота 105°да, *м-* толуил кислота 111°да, *п-* толуил кислота эса 180°да суюқланади.

п- Учламчи бутил бензой кислота саноат миқёсида учламчи бутилтолуолни оксидлаб олинади ва полиэфир смолалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Фенилсирка кислота $C_6H_5CH_2COOH$ олиш учун аввал бензил хлорид нитрилга айлантирилади ва сўнгра унга сув таъсир эттирилади:

$$C_6H_5—CH_2Cl \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH_2COOH$$

Бу кислота 76°да суюқланади, 265°да қайнайди, бензой кислотадан кучсизроқ. Ундаги метилен группанинг водород атомлари анча қўзғалувчан, шундан фойдаланиб турли конденсатланиш реакциялари олиб борилади. Фенилсирка кислота ва унинг эфирлари атир-упачилик саноатида ишлатилади.

Долчин кислота $C_6H_5—CH=CH—COOH$ тўйинмаган бир асосли кислоталар ичида энг муҳимидир. Бу кислота қисман эркин ҳолда ва, асосан, эфир ҳолида эфир мойларда, смолаларда учрайди. Перкин—Клейзен реакциялари орқали олинади. Саноатда долчин кислота бензилиденацетон $C_6H_5CH=CHCOCH_3$ ни (бензилиденацетон бензальдегидни ацетон билан конденсатлаб олинади) оксидлаб олинади.

Долчин кислота икки изомер — *цис-* ва *транс-* изомер ҳолида бўлади:

$$\begin{matrix} H—C—C_6H_5 \\ \| \\ H—C—COOH \end{matrix}$$
цис—шакл

$$\begin{matrix} H—C—C_6H_5 \\ \| \\ HOOC—C—H \end{matrix}$$
транс—шакл

Цис- изомери 133°да, *транс-* изомери 57°да суюқланади. Ундан ташқари, долчин кислотанинг яна икки полиморф шакллари ҳам бор. Бу хил долчин кислотанинг бири 68°, иккинчиси 38°да суюқланади.

Юқорида айтиб ўтилган усулларда долчин кислотанинг транс-изомери ҳосил бўлади. Бу изомер совуқ сувда жуда кам эрийди, ҳайдалганда стирол ва карбонат ангидридга ажралиб кетади.

Долчин кислотанинг саноатда аҳамияти катта. Чунончи, унинг метил, бензил эфирлари ҳидли моддалар сифатида ишлатилади. Ундан ташқари, атир-упачиликда муҳим аҳамиятга эга бўлган бромстирол $C_6H_5CH=CHBr$ ва фенилацетальдегид ҳам долчин кислотадан синтез қилинади.

Бир асосли ароматик кислоталарнинг бензол ҳалқасидаги водороди алмашинган ҳосилалари

Галогенбензой кислоталар. Бензой кислота тўғридан-тўғри хлорланганда, асосан, *м-* хлорбензой кислота ҳосил бўлади. Аммо тўғридан-тўғри галогенланганда соф модда олиб бўлмайди, ҳосил бўладиган моддалар моно-ва полигалогенли бензой кислоталар аралашмасидан иборат бўлади. Соф галогенбензой кислоталарни аминобензой кислоталардан диазореакция орқали ёки хлортолуолни оксидлаб олса бўлади. Галогенбензой кислоталар бензой кислотадан кучлироқ кислоталардир.

Нитробензой кислоталар. Бензой кислота нитроланганда, асосан, мета-бирикма, 18 процент *орто-* изомер ва 2 процент чамаси *пара-* изомер ҳосил бўлади. *Орто-* ва *пара-* нитробензой кислоталар, асосан *орто* ва *пара-* толуолларни оксидлаб олинади.

о- Нитробензой кислотанинг таъми ширин. Нитробензой кислоталар галогенбензой кислоталардан ҳам кучли кислоталардир.

22- жадвалда бензой кислотанинг ана шундай ҳосилаларидан баъзиларининг диссоциланиш константлари келтирилган.

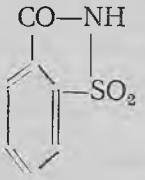
22- жадвал

Бензой кислота ҳосилаларининг диссоциланиш константлари

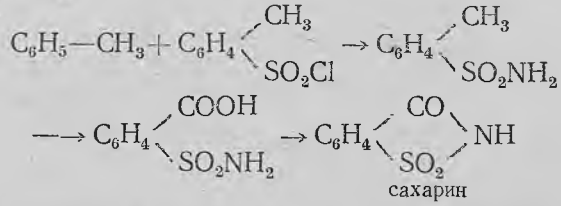
Ҳалқадаги ўринбосар	Ҳолатлар		
	орто	мета	пара
H	$6{,}6\cdot10^{-5}$	$6{,}6\cdot10^{-5}$	$6{,}6\cdot10^{-5}$
CH_3	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$5{,}3\cdot10^{-5}$	$4{,}2\cdot10^{-5}$
OH	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$8{,}3\cdot10^{-5}$	$3{,}3\cdot10^{-5}$
OCH_3	$8{,}0\cdot10^{-5}$	$8{,}2\cdot10^{-5}$	$3{,}4\cdot10^{-5}$
Br	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$
Cl	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$
NO_2	$6{,}7\cdot10^{-3}$	$3{,}1\cdot10^{-4}$	$3{,}7\cdot10^{-4}$

Сульфобензой кислоталар. *о-* ва *п-* толуолсульфокислота оксидланганда *о-* ва *п-* сульфобензой кислоталар, бензой кислотани сульфолаганда эса м- сульфобензой кислота ҳосил бўлади.

Сульфобензой кислоталар орасида *м*-сульфобензой кислота муҳим аҳамиятга эга. Сульфобензой кислотанинг имиди — сульфимиди сахарин деб аталади:

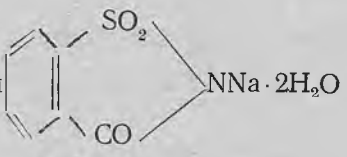


Сахарин олиш учун толуолга хлорсульфон кислота таъсир эттирилади. Бунда *о*- ва *п*- толуолсульфокислоталар хлорангидридларининг аралашмаси ҳосил бўлади. Бу аралашма қаттиқ совитилса *пара*-изомер кристалланиб чўкади. Суюқликда қолган *орто*-изомерга аммиак таъсир эттириб *о*-толуолсульфамид, уни калий перманганат ёрдамида оксидлаб *о*-бензой кислота сульфамиди ҳосил қилинади, кейин бу сульфамидни қиздириб сахарин олинади:



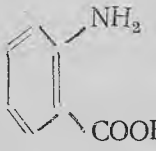
сахарин

Сахарин 224°да суюқланадиган, жуда ширин, сувда қийин эрийдиган оқ кукун кристалл модда. Сахарин киши организмида ҳазм бўлмайди. У кучли кислота хоссасига эга. Сув қўшиб қиздирилганда, айниқса, кислоталар иштирокида тезда гидролизланиб, аммиак ва *о*-сульфобензой кислотага ажралади.

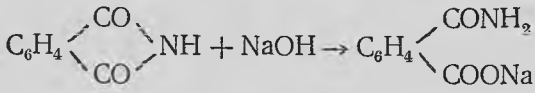
Сахариннинг натрийли тузи 

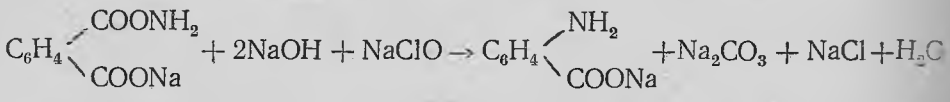
кристаллоза деб аталади. Кристаллоза шакарга қараганда 400 марта ширин модда. У сувда осон эрийди. Бу модда магазинларда сахарин номи билан сотилади. Сахариннинг аммонийли тузи сукрамин дейилади, у кристаллозадан ҳам ширин модда. Сахаринни 1879 йилда Ремзен ва Фальберг кашф этган.

Аминобензой кислоталар. Аминобензой кислоталар ичида *о*-аминобензой ёки антранил кислота энг муҳимидир.



Антранил кислотани биринчи марта 1841 йилда Фрицш индигони ишқор иштирокда парчалаш йўли билан ҳосил қилган. У индиго бўёғи ишлаб чиқаришда бошланғич модда сифатида кўплаб ишлатилади. Саноатда антранил кислота Гофман реакцияси бўйича, яъни фталимидга ишқорий муҳитда гипохлорид ёки гипобромид таъсир эттириб олинади:

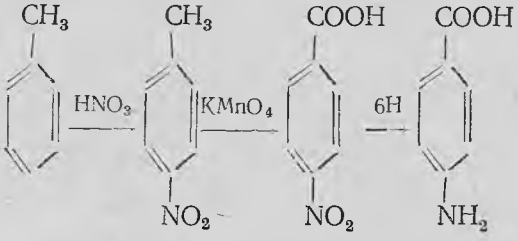




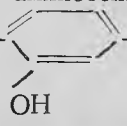
Антранил кислота 145°да суюқланадиган, сувда осон эрийдиган модда. Антранил кислотанинг метил эфири табиатда жасмин, померанц, туберозлар деб аталувчи гулларнинг мойида учрайди.

м-Аминобензой кислота ҳам бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

п-Аминобензой кислота $NH_2-C_6H_4-COOH$ рангсиз кристалл модда. У қуйидаги реакция орқали толуолдан синтез қилинади:

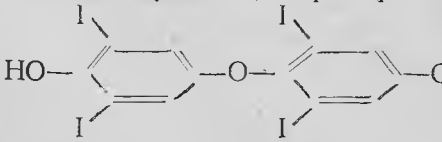


Аминобензой кислотанинг ҳосилалари оғриқ қолдирувчи таъсир кўрсатади. Медицинада *п*-аминобензой кислотанинг этил эфири $C_2H_5OOC-C_6H_4-NH_2$ анестезин, диэтиламиноэтил эфирнинг хлорид кислота билан ҳосил қилган тузи $H_2N-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2\cdot HCl$ новокаин дейилади. Ундан ташқари, *п*-аминобензой кислотанинг ҳосиласи бўлган *п*-аминосалицил кислота



„ПАСК“ дейилади ва сил касаллигини даволашда ишлатилади.

Амин ва карбоксил группалари ён занжирида бўлган ароматик аминокислоталар ҳам табиатда муҳим роль ўйнайди. Чунончи, фенилаланин $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, тирозин $HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ оқсил моддалар гидролизланганда ажралиб чиқади, тироксин



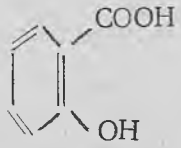
организмда модда алмашинувини тартибга солиб турадиган гормондир.

Ароматик оксикислоталар

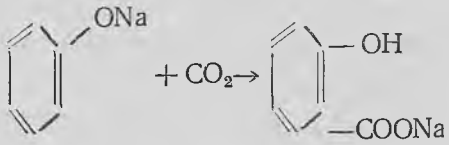
Ароматик оксикислоталар икки хил: гидроксил группаси ҳалқага жойлашган (фенолокислоталар) ва гидроксил группаси ён занжирга жойлашган бўлиши мумкин.

Фенолокислоталар

Фенолокислоталардан энг муҳими *о*-оксибензой кислота ёки бошқача айтганда, салицил кислотадир:

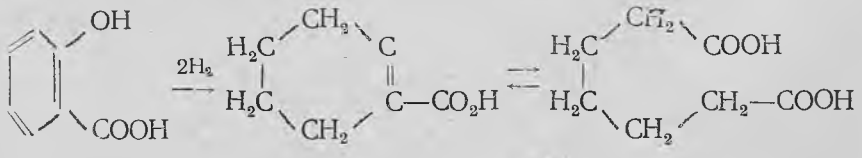


Салицил кислотани ҳам кислота, ҳам фенол деб қараса бўлади. Салицил кислотанинг ҳосилалари баъзи ўсимликларда, масалан, тол барги ва илдизида учрайди. Тол лотинча salix деб аталади. Салицил деган ном ана шундан келиб чиққан. Саноатда салицил кислота Кольба-Шмид усулида, яъни натрий фенолятни карбонат ангидрид билан автоклавда босим остида 150° гача қиздириб ҳосил қилинади.

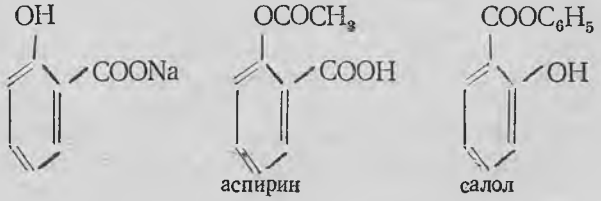


Ҳосил бўлган тузга хлорид кислота таъсир эттирилса, салицил кислота олинади. Салицил кислота сувда осон эрийдиган, 159°да суюқланувчи рангсиз модда бўлиб, бензой кислотадан анча кучли (K_{25}—1,0,6 · 10^{-3}) кислотадир. Секинроқ қиздирилса ҳайдалади, қаттиқ қиздирилганда эса фенол ва карбонат ангидридга ажралади, бироқ бунда фенол билан салицил кислота ўзаро таъсирланиб салол деб аталувчи мураккаб эфир ($HO—C_6H_4—CO—OC_6H_5$) ҳосил қилади. Аслида салол олиш учун фенол билан салицил кислота аралашмасига фосфор хлороксид таъсир эттирилади.

Салицил кислотанинг антисептик таъсири бор, шунинг учун у мевалар, озиқ-овқат маҳсулотлари, оқсиллар, винолар ва шу сингариларни консервалашда ишлатилади. Салицил кислота темир хлорид таъсирида бинафша ранг ҳосил қилади. Қайтарувчилар таъсирида осон қайтарилиб пимелин кислотага айланади:



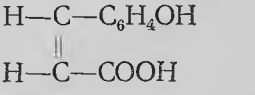
Салицил кислота медицинада ва анилин-бўёқ саноатида ишлатилади. Медицинада натрий салицилат иссиқни туширадиган дори сифатида салицил ацетат — аспирин, дезинфекцияловчи дори сифатида эса салол кўплаб ишлатилади:



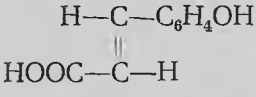
м-оксибензой кислота *м*-сульфобензой кислотага ишқор қўшиб қиздириш орқали ҳосил қилинади. Бу оксикислота бўёқлар тайёрлашда ишлатилади.

п-оксибензой кислота калий фенолятга карбонат ангидрид таъсир эттириб олинади. Бу кислотанинг ўзи ва эфирлари антисептик хоссага эга, шунинг учун озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади.

о-оксидолчин кислоталар. Долчин кислота сингари, о-оксидолчин кислотанинг ҳам икки хил изомери бор. Унинг *цис*-изомери кумарин кислота, *транс*-изомери *о*-кумар кислота деб аталади:

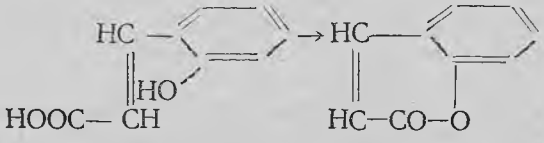


кумарин кислота



о-кумар кислота

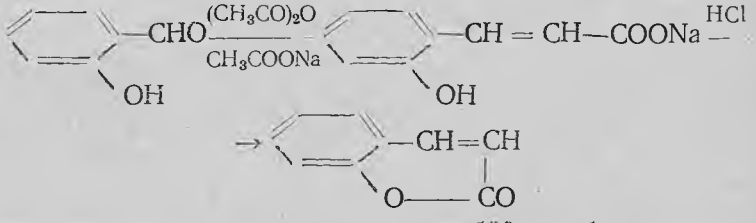
Кумар кислота соф ҳолда мавжуд. Кумарин кислота эса соф ҳолда мавжуд эмас, у фақат тузлари ва бошқа ҳосилалари тарзида учрайди. Унинг тузларидан соф кумарин кислота олиб бўлмайди, чунки туздан кислота ҳосил бўлиш вақтида (тузига кислота қўшиб қиздирилганда) сув ажралиб чиқиб кислота лактонга — кумаринга айланади. Бу лактонга ишқор қўшиб қиздирилса яна туз ҳосил бўлади:



Худди ана шундай осонгина ангидрид ҳосил бўлиш — кумарин кислотанинг *цис*-изомер *о*-кумар кислотанинг эса *транс*-изомер эканлигидан далолат беради.

о-оксидолчин кислотанинг изомерлари мукаммал ўрганилган стереоизомер бирикмалардандир.

Кумарин кўпчилик ўсимликларда бўлади. У 68° да суюқланадиган хушбўй модда. Бедадан кумарин ҳиди келади. Саноатда кумарин Перкин реакцияси орқали олинади:

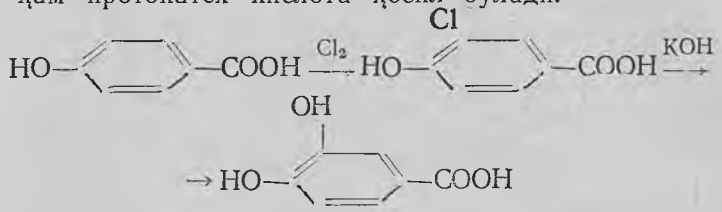


Кумарин печенье ва лимонадларга хушбўй ҳид берувчи сифатида ва ҳўл меваларнинг эссенцияларини тайёрлашда кўплаб ишлатилади.

Диоксикарбон кислоталар. Диоксикарбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари табиатда кенг тарқалган. Бу хил кислоталардан энг муҳимлари протокатех, арселлин кислоталар ҳисобланади.

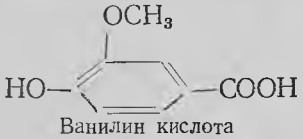
Протокатех кислота (3,4-диоксибензой кислота) кўпчилик табиий моддалар — катехинлар, смолалар ва антоцианларни ишқор иштирокида қиздирилганда ҳосил бўлади. Синтетик усулда протокатех кислота олиш учун пирокатехин аммоний карбонат иштирокида 140° гача қиздирилади. Бундан ташқари, *п*-оксибензой кислотани авval

хлорлаб, сўнгра олинган маҳсулот ўювчи калий иштирокида қиздирилганда ҳам протокатех кислота ҳосил бўлади.



Протокатех кислота кристалл модда, темир (III)-хлорид эритмасини яшил рангга бўяйди, кучли қайтарувчи, қаттиқ қиздирилса прокатехин ва карбонат ангидридга ажралиб кетади.

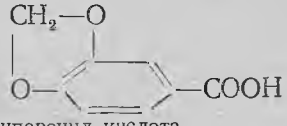
Протокатех кислота ҳосилаларидан ванилин кислота, вератр кислота ва пиперонил кислота аҳамиятлидир:



Ванилин кислота
(суюқл. темп. 207°)



Вератр кислота
(суюқл. темп. 181°)



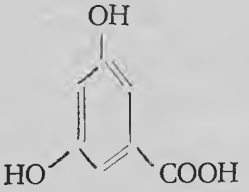
пиперонил кислота
(суюқл. темп. 228°)

Ванилин кислота тегишли альдегид — ванилинни, изоэвгенол ва конифериl спиртни оксидлаб олинади. Ундан ташқари, пион гулларнинг ранг бериб турувчи моддаси — пионин ишқор иштирокида парчаланганда ҳам ванилин кислота ҳосил бўлади.

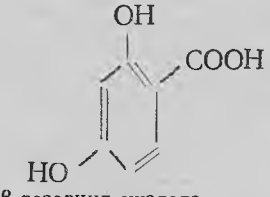
Вератр кислота Sabodilla veratum деб аталадиган ўсимлик уруғларида эркин ҳолда учрайди ҳамда кўпчилик алкалоидлар парчаланганда ҳосил бўлади.

Пиперонил кислота тегишли альдегид — пиперонални ва пиперин кислотани оксидлаганда ҳосил бўлади.

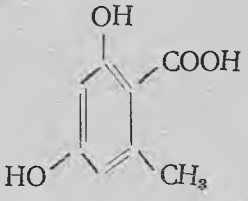
Резорцин ҳосилалари бўлган кислоталардан қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:



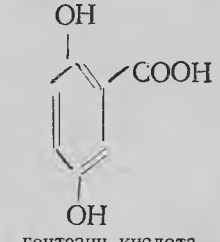
α-резорцил кислота
(суюқл. темп. 232°)



β-резорцил кислота
(суюқл. темп. 213°)



орселлин кислота
(суюқл. темп 176°)

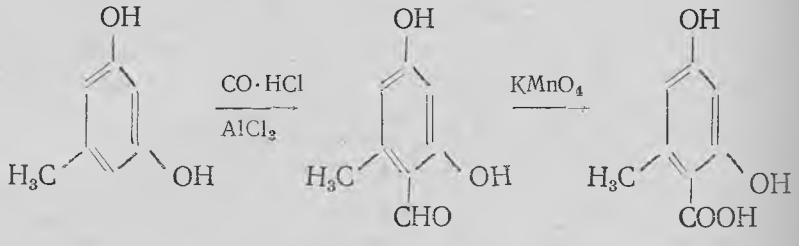


гентезин кислота
(суюқл. темп. 200°)

α-Резорцин кислота 3,5-бензолдисульфокислотани ишқор иштирокида суюлтирилганда ҳосил бўлади, ундан баъзи азобўёқлар синтез қилишда фойдаланилади.

β-Резорцил кислота резорцинга аммоний карбонат эритмасида қўшиб қиздирилганда ҳосил бўлади. У темир (III)-хлорид эритмаси таъсирида қизил ранг ҳосил қилади.

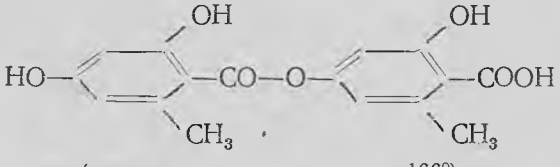
Орсиллин кислота, ёки β-резорцин кислотанинг метил группали гомологи, суюқланиш температурасидан юқорида қиздирилганда карбонат ангидрид ва орсинга ажралиб кетади. У темир (III)-хлорид билан реакцияга киришиб тўқ бинафша ранг ҳосил қилади. Орсиллин кислотани қуйидаги реакция бўйича орсиндан олиш мумкин:



орсин орсин альдегид орсиллин кислота

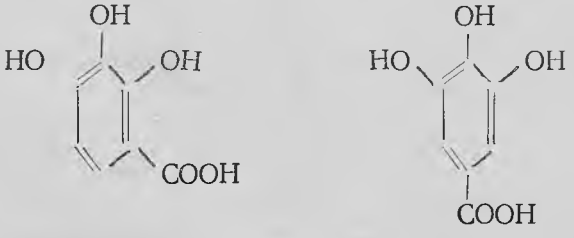
Орсиллин кислота лишайниклар таркибидаги кўпчилик моддалар (бу хил моддаларни «лишайник моддалари» деб аташади) молекулаларининг ҳосил бўлишида иштирок этади. «Лишайник моддалари» ароматик оксикарбон кислоталарнинг эфирларидир. Фишер бу хил моддаларни д е п с и д л а р («депсис»грекча ошлаш демакдир) деб аташни таклиф этган.

Кўпчилик лишайниклар таркибида, масалан, Lecanora, Roccella ва Verioba деб аталувчи лишайникларда э р и т р и н дейиладиган модда учрайди. Эритрин тўрт атомли спирт — эритрит билан леканор кислотанинг мураккаб эфири ҳисобланади. Леканор кислотанинг ўзи икки молекула арселлин кислотадан ташкил топган депсиддир:



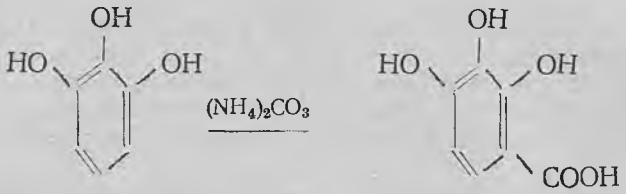
(леканор кислота, суюқл. тем. 166°)

Триоксикарбон кислоталар. Триоксикарбон кислоталардан энг муҳимлари пирогаллол ҳосилаларидир. Пирогаллол иккита монокарбон кислота ҳосил қилади: 3-пирогаллолкарбон кислота ва 4-пирогаллолкарбон кислота ёки галл кислота:



3-пирогаллолкарбон кислота галл кислота

3-пирогаллол кислота пирогаллолни амоний карбонат иштирокида қиздириб олинади:

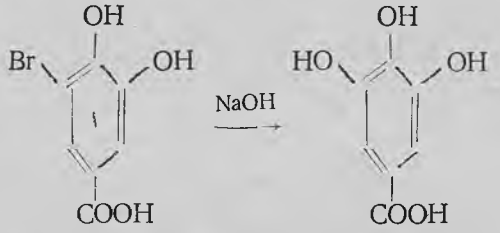


Бу кислота 195—200° да қиздирилгандаёқ осонгина карбонат ангидрид ва пирогаллолга парчаланиб кетади.

Галл кислота ўсимликларда жуда кўп тарқалган кислоталардан биридир. Бу кислота биринчи марта Франция виносидан ажратиб олинган. Францияниинг илгариги номи Галлия бўлганлиги сабабли, «Галл кислота» деб аташ шундан келиб чиққан. У эркин ҳолда ёки дигалл кислота ва глюкозидлар ҳолида ошловчи моддаларнинг ёнғоқ пўстлоғи, чой барги, дуб дарахти пўстлоғи, анор пўсти ва баъзи таннинларнинг асосий таркибий қисмини ташкил этади.

Саноатда галл кислота олиш учун барг ғуддаларининг (геркильные орешки) таннинга бой бўлган сувли экстрактига суюлтирилган сульфат кислота ёки танназа деб аталувчи ферментли моғор (Penicilium glaucum ва Aspergilens niger) таъсир эттирилади. Бунда таннин гидролизланиб галл кислота ва углеводлар (шакар) ҳосил қилади.

Лабораторияда галл кислота олиш учун протокатех кислотанинг галогенли ҳосилалари ишқор иштирокида қиздирилади:



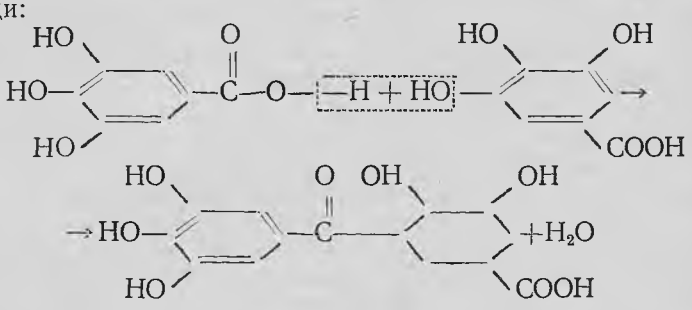
Галл кислота 222° да суюқланадиган нинасимон кристаллардан иборат рангсиз модда, қайноқ сувда, спиртда ва эфирда осон эрийди, совуқ сувда қийин эрийди. Шуни ҳам айтиш керакки, бу кислота суюқланаётганда карбонат ангидрид ажралиб чиқиб, пирогаллолга айланиб қолади.

Галл кислотанинг ишқорлар билан ҳосил қилган тузлари ҳавода турганида оксидланиб қорайиб қолади. Галл кислота пирогаллол сингари кучли қайтарувчидир. У олтин ва кумуш тузларини эритмаларидан қайтариб чўкмага туширади, ана шу хусусиятидан фойдаланиб галл кислотадан фотографияда ҳам фойдаланилади. Галл кислота эритмасига темир (III)-хлорид таъсир эттирилганда кўкимтир — қора чўкма ҳосил бўлади. Ана шу реакцияга асосланиб илгари қора сиёҳ тайёрланар эди. Бундай сиёҳ тайёрлаш учун галл кислота ёки таннининг сувдаги эритмасига темир (III)-сульфат, гуммиарабик ва озгина сульфат кислота* қўшилади. Ҳозирги вақтда ишлатиладиган сиёҳлар органик бўёқлардан иборат.

* Сульфат кислота қўшилганда икки валентли темир тузи ҳаво кислороди таъсирида оксидланмай туради. Фақат сиёҳ қоғозга ёзилгандагина сульфат кислота қоғоздаги кул заррачалари (гил тупроқ ва бошқалар) таъсирида нейтралланади, шундан кейин икки валентли темир тузи оксидланади ва ниҳоят қоғозда ёзилган ёзув қорайиб кетади.

Шуни ҳам айтиш керакки, галл кислотанинг икки валентли темир билан ҳосил қилган тузлари рангсиз ва сувда эрийди, уч валентли темир тузлари эса тўқ рангли ва эримайдиган моддалардир.

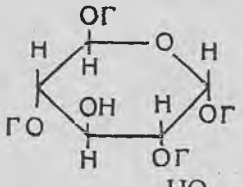
Галл кислота молекулалари ўзаро реакцияга киришиб мураккаб эфир ҳосил қилади. Бунга дигалл кислотанинг ҳосил бўлиши мисол бўла олади:

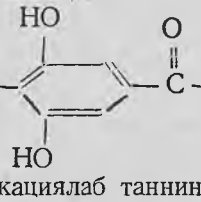


дигалл кислота

Бу кислота метадигалл кислота ҳам дейилади, чунки карбоксил группага нисбатан *мета*-ҳолатда турган гидроксил этерификацияланган.

Хитой таннини глюкоза, дигалл кислота ва галл кислоталар эфирларининг аралашмасидан иборат:



Бу ерда Г — галл кислота қолдиғи  — дир. Э. Фишер глюкоза билан дигалл кислотани этерификациялаб таннинниг асосий хоссаларига эга бўлган пентаэфир синтез қилишга муваффақ бўлган.

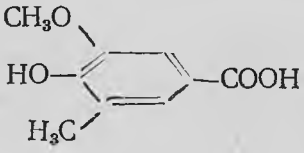
Галл кислота бўёқ саноатида кўплаб ишлатилади. Баъзи антрахинон бўёқлар (антрагаллол, руфигалл кислота), оксазанлар (галлоцианин, галламин зангориси) ва бошқа бўёқлар галл кислотанинг ҳосилаларидир.

Галл кислотанинг асосли висмут тузи медицинада дерматол дейилиб, ҳидсиз антисептик дори сифатида ишлатилади:

$$(HO)_3—C_6H_2COOBi(OH)_2$$

дерматол

Галл кислотанинг диметил эфири — сирень кислота глюкозид кўринишида оқ акация пўстлоғида учрайди:



Ошловчи моддалар

Ўсимликлардан олинадиган кўпчилик моддалар терига осон ютилади ва терини сув шиммайдиган ҳамда газ ўтказмайдиган қилиб қўяди, яъни терини ошлайди. Бундай моддалар ошловчи моддалар деб аталади.

Ошловчи моддалар таъми тишни қамаштирадиган бўлиб, темир-(III)-хлорид билан тўқ кўк ва тўқ сариқ ранг ҳосил қилади, сувда осон эрийди, оқсилни коагуллайди (чўктиради).

Ошловчи моддалар кўпчилик ўсимликларда, масалан, тол ва дубнинг пўстлоғида бўлади, айниқса, тропик ўсимликлардан кабеху, акация, квабрахо-колорадода ошловчи моддалар кўп бўлади.

Ошловчи моддаларга типик мисол қилиб таннинни кўрсатиш мумкин. Таннин дуб барги ғуддаларидан олинади. Таннин чой ва кофеларда ҳам бўлади, уларга аччиқ маза бериб туради. Таннин сувда осон эрийдиган оқ кукун модда. Хлорид кислота иштирокида қиздирилса бутунлай галл кислота ва глюкозага парчаланиб кетади.

Турли ўсимликдан олинган таннининг таркиби турлича бўлади. Юқорида келтирилган формуладан кўриниб турибдики, хитой таннини тўртта дигалл кислота қолдиғи билан битта галл кислота қолдиғидан ташкил топган ва улар глюкозанинг бешта гидроксили билан этерификацияланғандир. Туркия таннинида эса глюкозанинг учта гидроксили учта галл кислота билан, битта гидроксили битта дигалл кислота билан этерификацияланган, бир гидроксили эса этерификацияланмаган.

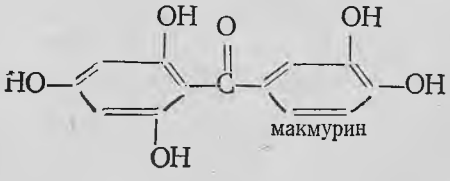
Таннин ип газламаларни оҳорлашда ва медицинада ишлатилади.

Ошловчи моддалар химиявий тузилиши жиҳатидан ароматик оксикислоталарга яқин туради.

Фрейденберг ошловчи моддаларни химиявий жиҳатдан икки группага бўлган:

1) Мураккаб эфир характерига эга бўлган ошловчи моддалар. Бу моддалар гидролизланганда ташкил этувчиларигача парчаланади ва кўпинча, галл кислота ҳосилаларидан (ҳамма вақт эмас) иборат бўлади. Бу хил ошловчи моддалар хитой таннини, турк таннини ва бошқаларда учрайди. Юқорида кўриб ўтилган леканор кислота, метадигалл кислота ва бошқалар ҳам шу хил ошловчи моддалар группасига киради.

2) Молекуласида конденсирланган бензол ҳалқаси бор ошловчи моддалар. Бу группа моддалар гидролизланмайди, чунки улардаги бензол ҳалқалари эфир боғлари орқали эмас, балки углерод атомлари орқали боғлангандир. Улар гидролизланадиган ошловчи моддаларга қараганда кам ўрганилган. Конденсирланган ҳалқали ошловчи моддаларга мисол тариқасида дуб пўстлоғидан ва Жанубий Америкада ўсадиган квебрахо дарахтининг пўстлоғидан олинадиган ошловчи моддаларни кўрсатиш мумкин. Бу группа моддаларнинг энг оддийси *макмурин* дейилиб, у 220°да суюқланадиган пентаоксибензофенондан иборатдир:



макмурин

Кейинги йилларда сунъий ошловчи моддалар ҳам олинди. Масалан, фенолсульфокислота қолдиғидан ташкил топган қуйидаги сунъий ошловчи модда:

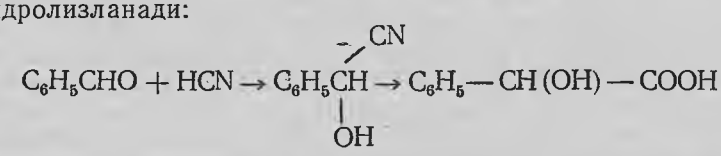


тузилиши жиҳатидан депсидларни эслатади. Фенолсульфокислоталарга формальдегид таъсир эттириб олинадиган сунъий ошловчи моддалар — нерадоллар ҳам амалий аҳамиятга эгадир. Бу хил янги ошловчи моддалар терини ошлашда ишлатилмоқда.

Гидроксил группаси ён занжирида жойлашган оксикислоталар

Бу хил кислоталар ичида бодом кислота $C_6H_5—CH(OH)—COOH$ энг кўп тарқалган ва аҳамиятлидир. Бу кислота аччиқ бодомда учрайдиган амигдалин деб аталувчи глюкозид хлорид кислота иштирокида гидролизланганда ҳосил бўлади.

Синтетик усулда бодом кислота олиш учун бензальдегидга водород цианид таъсир эттирилади ва ҳосил бўлган бодом кислота нитрили гидролизланади:



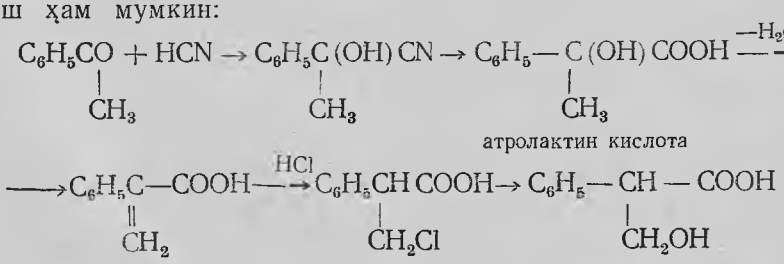
Бодом кислотада асимметрик углерод атоми бор. Стереохимиянинг кўпчилик масалалари, хусусан асимметрик синтез ҳодисаси ана шу кислота мисолида ўрганилган.

Юқоридаги реакцияни олиб боришда, эмульсин деган энзим ишлатилса чапга бурувчи кислота, хинидин алкалоиди ишлатилганда эса ўнгга бурувчи кислота ҳосил бўлади. Шуни ҳам айтиш керакки, бу иккала ҳолда ҳам кислоталарнинг соф шакли ҳосил бўлмайди. Қўшиладиган энзим ҳам алкалоид, ҳам водород цианид билан комплекс оралиқ модда ҳосил қилади. Ана шу комплексга қараб реакция асимметрик содир бўлади, деб тахмин қилинади.

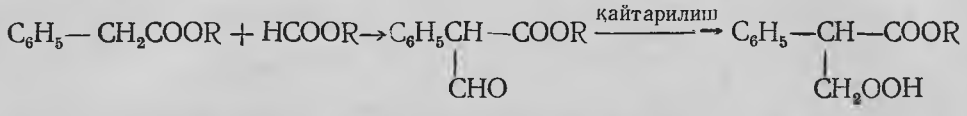
Бодом кислота антисептик хоссага эга.

Гидроксил группаси ён занжирда жойлашган муҳим оксикислоталардан тропан кислота $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$ ни ҳам айтиб ўтиш керак. Кўпчилик алкалоидлар (тропин, гиосциамин) тропан кислотанинг эфирларидир. Атропин алкалоид гидролизланса тропан кислота ҳосил бўлади.

Бу кислотани қуйидаги реакциялар орқали ацетофенондан синтез қилиш ҳам мумкин:



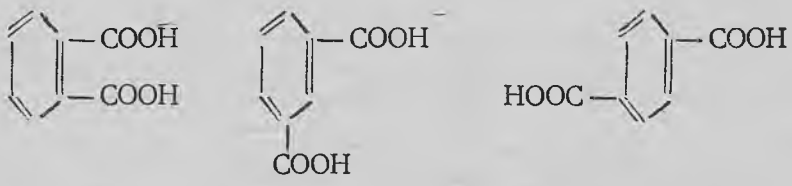
Фенилсирка эфирга натрий алкоголят иштирокида чумоли кислота эфири таъсир эттирилганда ҳам тропан кислота ҳосил бўлади:



Бу иккала синтез тропан кислота учун ёзилган формуланинг тўғрилигини тасдиқлайди. Рацемат тропан кислота 117° да, оптик актив тропан кислота эса 127° да суюқланадиган кристалл модда. Тропан кислотага сувни тортиб олувчи моддалар таъсир эттирилганда у атропан кислотага айланиб кетади, шунингдек, атролактин кислота ҳам сув йўқотиб атропан кислотага айлана олади.

В. КЎП АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Бензолдикарбон кислоталарнинг уч хил изомери бор: фтал кислота (*о*-изомер), изофтал кислота (*м*-изомер) ва терефтал кислота (*п*-изомер):



фтал кислота изофтал кислота терефтал кислота

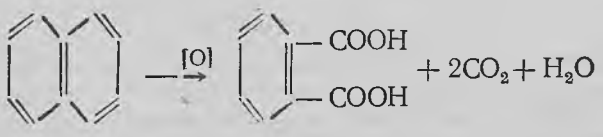
Кўп асосли ароматик кислоталардан гемимеллит кислота (1,2,3-бензолтрикарбон кислота ва меллит кислота (бензолгексакарбон кислота) диққатга сазовордир.

Олиниш усуллари. Икки асосли кислоталарни бир асосли кислоталарнинг олиниш усуллари орқали олиш мумкин. Бунда фарқи шуки, бир асосли кислоталар олишда бир атом ёки битта группа реакцияга киришадиган бўлса, икки асосли кислоталарни олишда икки атом ёки иккита группа реакцияга киришади. Қуйида икки асосли кислоталар олишнинг баъзи усулларини кўриб чиқамиз:

1. Икки асосли кислоталарнинг учала изомери ҳам ксилолларни ва, умуман, тегишли бензол гомологларини оксидлаб олиниши мумкин.

о-ксилол оксидланганда фтал кислота учувчан ангидрид ҳолида ажралиб чиқади. Терефтал кислота илгари терпентинни оксидлаб олинган, унинг номи ана шундан келиб чиққан.

2. Фтал кислота саноатда нафталинни молибден ёки ванадий оксидлари (катализатор) иштирокида ҳаво кислороди ёрдамида оксидлаб олинади:

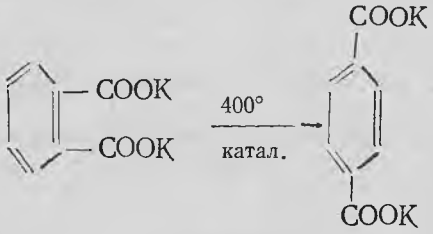


Кейинги йилларда фтал кислота олишнинг янги усули ҳам ишлаб чиқилди. Бу усулга кўра, хлорбензол ёки бромбензолга никелтетракарбонил (катализатор) иштирокида углерод (II)-оксид ва ишқорий металл карбонати таъсир эттирилади. Бу реакция 250—375° да ва 300—600

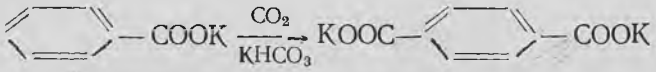
атм. босимида олиб борилади. Бунда 75 процент миқдорда фтал кислота ҳосил бўлади:



3. Фтал кислотанинг калийли тузини 400° да карбонат ангидрид атмосферасида рух ва кадмий фталатлар иштирокида изомерлаб терефтал кислота олиш мумкин. Бу усул терефтал кислота олишнинг энг мукаммал усули ҳисобланади, чунки реакция натижасида 95 процент терефтал кислота ҳосил бўлади:

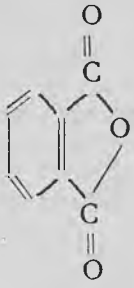


Бензой кислотанинг калийли тузи карбоксилланганда ҳам 60 процент миқдорда терефтал кислота ҳосил бўлади. Бу реакция 340° да 300 *атм.* босимда ва калий бикарбонат иштирокида олиб борилади:



Физикавий хоссалари. Кўп асосли кислоталар суюқланиш температураси юқори бўлган кристалл моддалардир. Икки асосли кислоталар, айниқса терефтал кислота, сувда қийин эрийди.

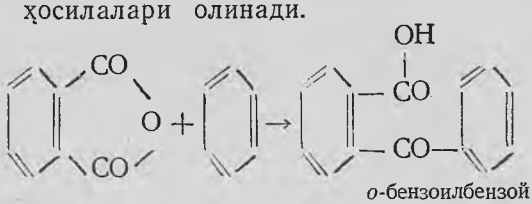
Фталь кислота. Фталь кислота бензой кислотага қараганда анча кучли кислота. Унинг бир карбоксил группасининг диссоциланиш константаси $1{,}22 \cdot 10^{-3}$, бензой кислотаники эса $6{,}05 \cdot 10^{-5}$. Фталь кислота қайноқ сувда, спиртда ва эфирда осон эрийдиган япроқсимон ялтироқ кристалл модда. У қиздирилганда суюқланмай туриб сувини йўқотади ва фталангидридга айланади:



Ана шунинг учун ҳам фталь кислота юқорида келтириб ўтилган синтезлар вақтида ангидрид ҳолида ҳосил бўлади. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, фталь кислотанинг бошқа изомерлари ангидрид ҳосил қилмайди, чунки уларда карбоксил группалар бир-бирига фталь кислоталардаги каби яқин турмайди.

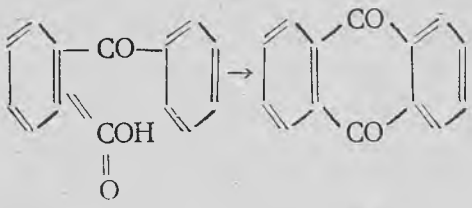
Фталь ангидрид 130° да суюқланадиган, 285° да қайнайдиган ялтироқ игнасимон ёки призма шаклидаги модда. Бу ангидрид ўзининг

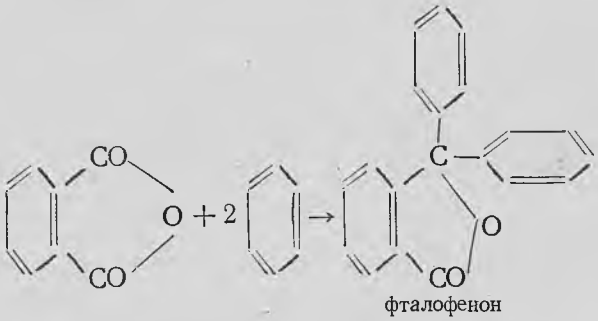
бир карбонил группаси ҳисобига конденсатланиш реакцияларига жуда осон киришади. Бензол ва унинг окси-ҳамда амино ҳосилалари билан фталь ангидрид осон реакцияга киришади, бунда дифенилметан ва трифенилметан ҳосилалари олинади.



о-бензоилбензой кислота

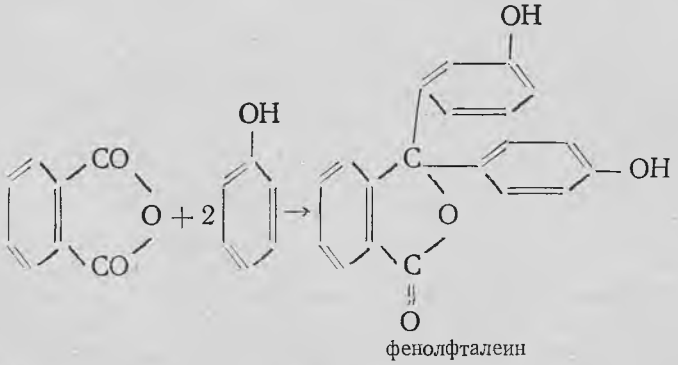
о-бензоилбензой кислота осонгина цикл ҳосил қилиб антрохинонга айланади:





фталофенон

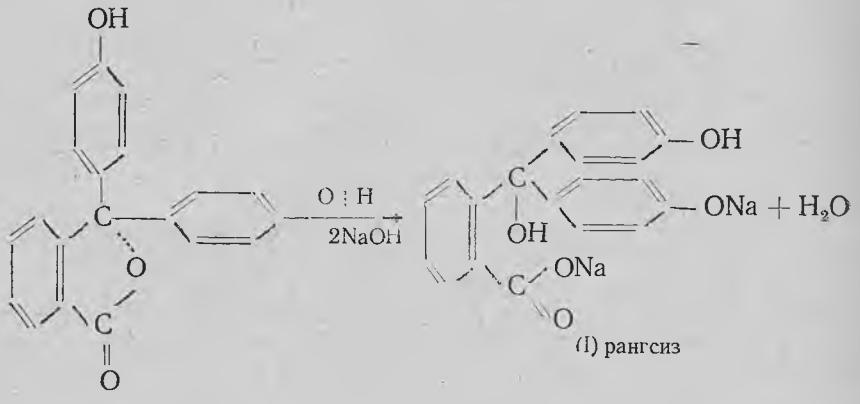
Фталь ангидриднинг феноллар билан конденсатланиб ҳосил қиладиган бирикмалари *фталеинлар* деб аталади. Айниқса, 2 молекула фенол билан жуда осон конденсатланади ва натижада фенолфталеин ҳосил бўлади:



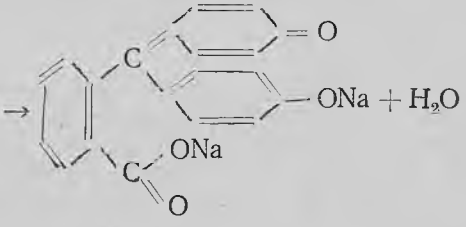
фенолфталеин

Фенолфталеин химияда доимий ишлатилиб келинаётган индикатордир. У рангсиз модда. Агар унга ишқор, масалан, ўювчи натрий эритмаси қўшилса беш аъзоли цикл пайдо бўлиб аввал рангсиз модда →

молекуласида иккита натрий атоми бор модда (I) олинади, кейин бу модда молекуласида хиноид ядро = ⬡ = ҳосил бўлади (II). Ана шу хиноид ядро ҳосил бўлиши билан фенолфталеин қизил ранг беради. Бу химиявий реакцияларни қуйидагича ёзиш мумкин:

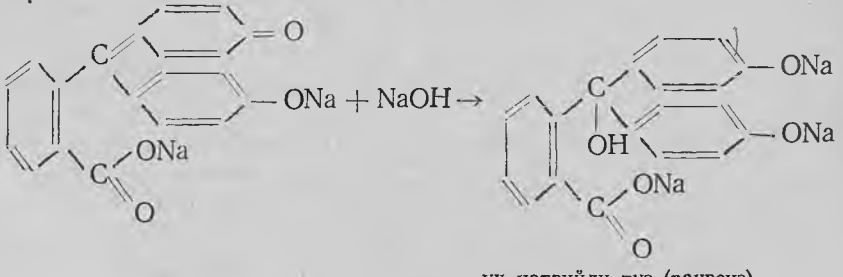


(I) рангсиз



(II) қизил

Ишқор мўлроқ қўшилса қизил ранг йўқолиб кетади, чунки бунда уч натрийли туз ҳосил бўлади-да, хиноид ҳалқа бензол ҳалқасига айланиб қолади:

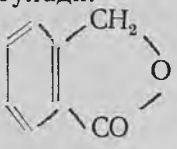


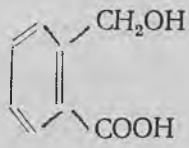
уч натрийли туз (рангсиз)

Фенолфталеин медицинада сурги дори (пурген) сифатида ҳам ишлатилади.

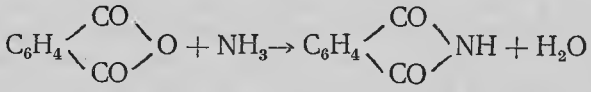
Фталеинлар қаторини ташкил этувчи моддалар бўёқлар сифатида ишлатилади. Бу хил бўёқларда учта фенил группа биргина углерод атомига бирикканлиги учун улар трифенилметан қатори бўёқлари дейилади.

Фталь ангидрид қайтарилганда фталид (74° да суюқланади, 290° да қайнайди) ҳосил бўлади:



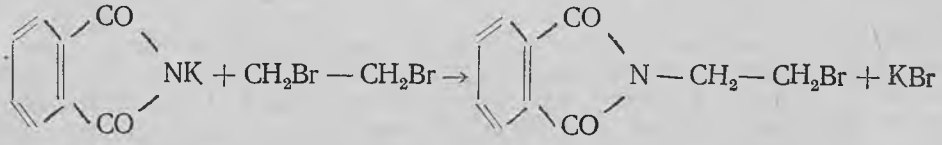
Фталид γ-оксикислота  нинг лактонидир.

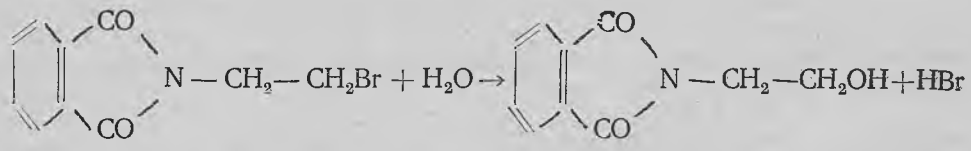
Фталь ангидридни қиздириб туриб устидан қуруқ аммиак ўтказилса фталь кислотанинг имиди — фталимид ҳосил бўлади:



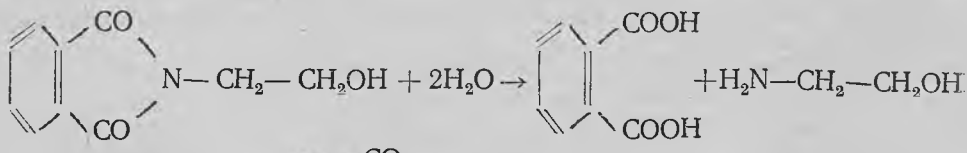
Фталимид 238° да суюқланувчи кристалл модда. Ундаги имид группанинг водороди металларга алмашиниш хусусиятига эга. Фталимиднинг металли ҳосилалари техника учун зарур бўлган баъзи синтезларни олиб боришда муҳим роль ўйнайди.

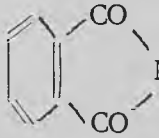
Фталимидга калий гидроксиднинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса калий фталимид ҳосил бўлади. Калий фталимид бирламчи аминлар, айниқса, аралаш функцияли аминлар синтез қилишда (Габриэл синтези) муҳим аҳамиятга эга. Бу хил синтезлар вақтида содир бўладиган реакцияларни қуйидаги мисолда кўрсатиш мумкин:



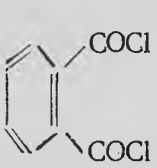


Олинган модда гидролизланса этаноламин ва фталь кислота ҳосил бўлади:

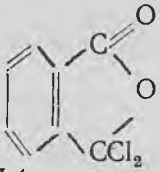


Ҳосил қилинадиган  каби моддаларга калий цианид, натриймалон эфири, натрийацетосирка эфир ва ҳоказолар таъсир эттириб аминокислоталар, диаминокислоталар ва ҳоказолар олиш мумкин.

Фталилхлорид (фталь кислотанинг хлор ангидриди) фталь кислотага фосфор (V)-хлорид таъсир эттириб олинади. Фталилхлориднинг икки хил изомери: симметрик (I) ва носимметрик (II) фталилхлорид бор.



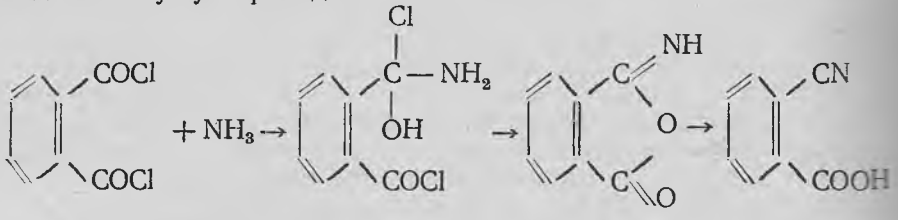
I (суюқл. темп. 16°)



II (суюқл. темп. 89°)

Симметрик фталилхлорид алюминий хлорид таъсирида носимметрик фталилхлоридга, носимметрик фталилхлорид қиздирилганда эса симметрик фталилхлоридга айланади.

Симметрик фталилхлоридга алюминий хлорид иштирокида фенеллар таъсир эттирилганда ҳамма вақт носимметрик ҳосилалар олинишига сабаб шуки, бунда фталилхлорид алюминий хлорид таъсирида аввал изомер ҳолатга ўтиб олади. Симметрик фталилхлоридга аммиак таъсир эттирилганда носимметрик ҳосила пайдо бўлишининг сабаби қуйидагича тушунтирилади:



Симметрик фталилхлоридга қараганда носимметрик фталилхлорид реакцияларга анча суст киришади.

Изофтал кислота, юқорида айтганимиздек, *м*-ксилолни калий перманганат ёрдамида оксидлаб олинади. У ангидрид ҳосил қилмайди, 348° да суюқланадиган нозик игнасимон кристалл, сувда фталь кислотага қараганда ҳам ёмон эрийди. Изофтал кислотанинг ўзи саноатда унчалик аҳамиятга эга эмас, аммо унинг эфирлари пластификаторлар сифатида ишлатилади.

Терефтал кислота баъзан *п*-толуил кислотани, асосан эса *п*-ксилолни оксидлаб олинади. У 300° да суюқланмай туриб ҳайдаладиган аморф кукун модда, ангидрид ҳосил қилмайди. Терефтал кислота ва унинг эфирлари саноат аҳамиятига эга бўлган моддалардир.

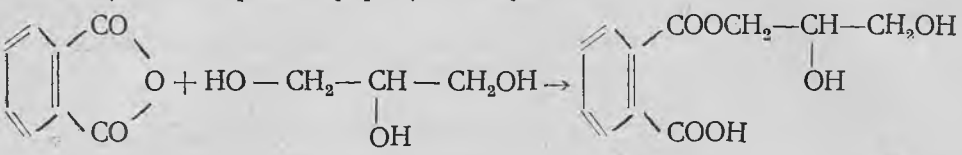
Ишлатилиши. Фталь кислота техникада, асосан, фталь ангидрид ҳолида ишлатилади.

Ишлаб чиқарилаётган барча фталь ангидриднинг қарийб ярмига фталь кислотанинг метил, этил, бутил ва юқори алкил эфирларини синтез қилишга сарфланади. Бу эфирлар синтетик полимерлар, айниқса поливинилхлорид учун пластификатор сифатида ишлатилмоқда.

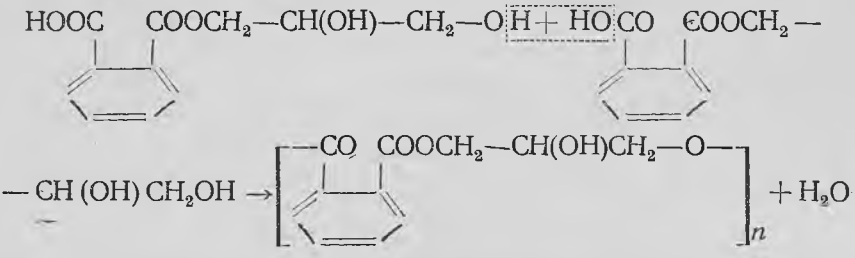
Диметилфталат чивин (пашша)ни йўқотадиган кучли дори сифатида ҳам ишлатилади. Бу хил дори моддалар репеллентлар дейилади.

Фталь ангидриднинг кўпгина миқдори полиэфир смолалар ишлаб чиқаришда ҳам ишлатилади. Глицерин билан фталь ангидриднинг конденсатланишидан ҳосил бўладиган смола — глифталь бу хил смола-

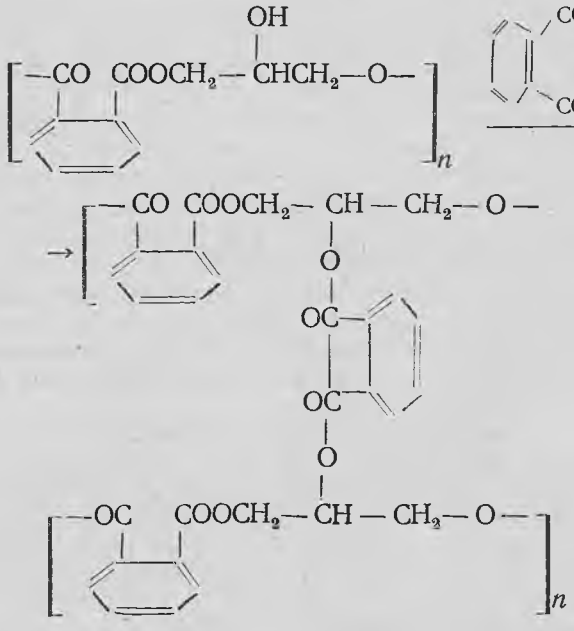
ларнинг энг кўп тарқалган намояндасидир. Глифталь олишнинг биринчи босқичида нордон эфир ҳосил бўлади:



Реакциянинг иккинчи босқичида нордон эфир молекулалари ўзаро реакцияга киришиб суюқланувчан смола — полимер ҳосил қилади:



Бунда аввал қуйи молекуляр суюқланувчан смола ҳосил бўлади. Кейинчалик 150—180° да узоқроқ вақт қиздирилганда бу суюқланувчан смола суюқланмайдиган ва эримайдиган қаттиқ ҳолатга ўтиб қолади:



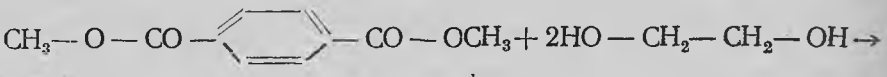
Соф глицерин-фталь смола ишлатилмайди, чунки у мўрт ва сув таъсирига чидамсиз бўлади. Уни сувга чидамли, эластик қилиш учун баъзи моддалар (масалан, мой кислоталар) қўшилади.

Глифтал смолалардан ҳаво таъсирида ўзгармайдиган локлар тайёрланиб, бу локлар, асосан, электро изоляция буюмлари ишлаб чиқаришга сарфланади.

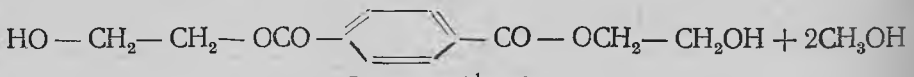
Фталь ангидрид, булардан ташқари, баъзи синтетик бўёқлар ишлаб чиқаришда ҳам ишлатилади: Изофтал ва терефтал кислоталар

1950 йилдан бошлаб техникада ишлатиладиган бўлди. Терефтал кислотани этиленгликол билан конденсатлаб тола ҳосил қилувчи полиэтилентерефталат олинади.

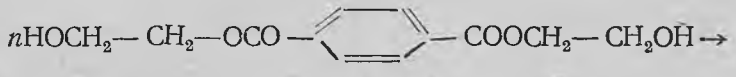
Техникада соф терефтал кислота олиш қийин бўлганлигидан полиэтилентерефталат диметилтерефталатдан олинади:



диметилтерефталат



диметилтерефталат





полиэтилентерефталат

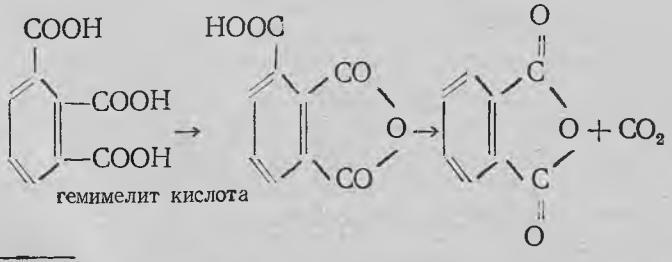
Полиэтилентерефталатдан тайёрланадиган полиэфир толалар СССРда лавсан*, Англияда терилен, АҚШда дакрон дейилади. Бу тола анча пишиқ бўлиб, сув таъсирига ҳам чидамли. Ҳозирги вақтда табиий тола (жун, пахта) билан лавсанни аралаштириб газламалар тайёрланмоқда. 30—50 процент лавсан қўшиб тайёрланган газмоллар пишиқ ва ғижимланмайдиган бўлади.

Полиэтилентерефталатдан тайёрланган ва фотографияда ишлатиладиган шаффоф пардалар кронар деб аталади.

Бензолполикарбон кислоталар. Бензолполикарбон кислоталарнинг кўпчилиги сувда эрувчан моддалардир. Молекуласида карбоксил группаларнинг сони ортиб борган сари уларнинг эрувчанлиги ҳам ортиб боради. Бу кислоталарга минерал кислоталар (хлорид ва нитрат кислоталар) қўшилса эрувчанлиги камаяди. Калийли, натрийли ва аммонийли тузлари сувда осон эриса-да, бошқа металлар билан ҳосил қиладиган тузлари мутлақо эримайди ёки эриса ҳам кам эрийди.

Карбоксил группалари ёнма-ён жойлашган поликарбон кислоталар осон ангидрид ҳосил қилади.

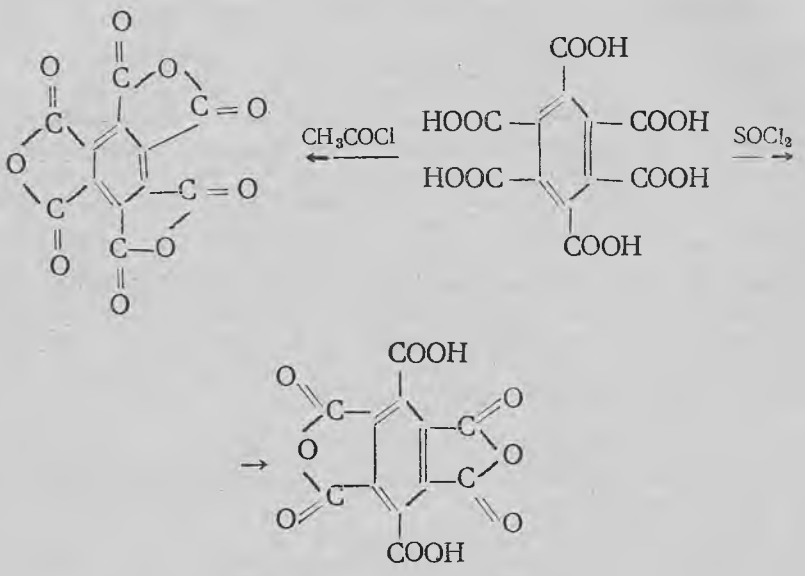
Гемимелит кислота (суюқл. темп. 194°) 200° гача қиздирилганда ангидрид ҳосил қилади, 300° гача қиздирилганда эса бу ангидриди углерод (IV)-оксид ажратиб чиқариб фтал ангидридга айланади:



гемимелит кислота

* Лавсан қисқартирилган сўздир; ла (лаборатория), в (высокомолекулярных), с (соединений), а (академии), н (наук).

Меллит кислота CH_3COCl билан ишланганда триангидрид, тионилхлорид билан ишланганда эса диангидрид ҳосил қилади.



Меллит кислота қуруқ ҳайдалганда икки молекула сув ва карбонат ангидрид ажралиб чиқиб пиромеллит кислота (1, 2, 4, 5-бензолтетракарбон кислота)нинг диангидридига айланади, натрон оҳак иштирокида қиздирилганида эса бензол ҳосил бўлади.

Меллит кислота графит, қоракуя, тошкўмир ҳамда қўнғир кўмирни нитрат кислота ва ҳоказолар ёрдамида оксидлаб олинади.

Меллит кислота 286—288° да суюқланади.

30-БОБ

КЎП ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Молекуласида ўзаро боғланган икки ва ундан ортиқ бензол ҳалқаси бор моддалар кўп ҳалқали ароматик бирикмалар дейилади.

Кўп ҳалқали ароматик бирикмалар икки группага бўлинади: 1) бензол ҳалқалари бир-бири билан бевосита ёки углерод атомлари орқали боғланган ароматик бирикмалар. Бу хил моддаларни конденсирланмаган бензол ҳалқаларидан ташкил топган бирикмалар деб қараш мумкин;

2) бу группа бирикмаларда бензол ҳалқалари бир-бири билан шундай боғланганки, уларда баъзи углерод атомлари умумий ҳисобланади. Бундай моддалар конденсирланган бензол ҳалқаларидан ташкил топган бирикмалар дейилади.

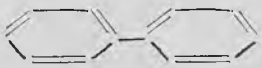
Энди ҳар иккала группа моддаларни айрим-айрим кўриб чиқамиз.

Конденсирланмаган бензол ҳалқалардан ташкил топган бирикмалар

Бу хил бирикмаларнинг энг муҳимлари дифенил, дифенилметан, трифенилметан ва дифенилэтан группасига кирувчи моддалардир.

1. ДИФЕНИЛ ГРУППАСИ

Бу группага оид моддаларда иккита бензол ҳалқаси (иккита фенил радикали) ўзаро бевосита боғланган бўлади. Уларнинг энг оддий вакили дифенил қуйидагича тузилган:



Дифенил 70° да суюқланадиган, 254° да қайнайдиган, спирт ва эфирда эрийдиган рангсиз кристалл. У химиявий жиҳатдан бензолга ўхшаш модда. Дифенил термик барқарор модда бўлгани учун саноатда иссиқлик узатувчи модда сифатида ишлатилади. Саноатда дифенил пиролиз йўли билан бензолдан олинади:

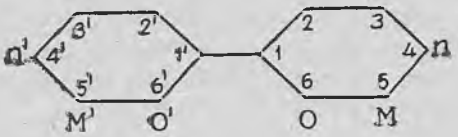
$$2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + H_2$$

Лабораторияда дифенил олиш учун бензол иодидга натрий ёки мис таъсир эттирилади:

$$2C_6H_5I + 2Na \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + 2NaI$$

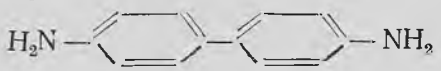
Дифенил оз миқдорда тошкўмир смоласида учрайди.

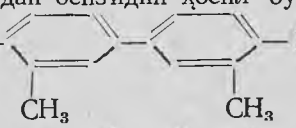
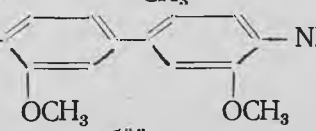
Ўринбосарларнинг турган ўрни дифенил формуласида рақамлар ёки ҳарфлар (*орто* — 2, 6, 2′, 6′, *мета* — 3, 5, 3′, 5′, *пара* — 4, 4′) билан кўрсатилади:



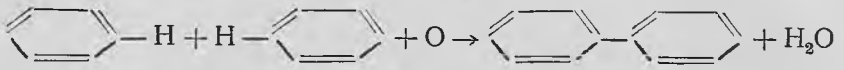
Дифенил ҳосилалари бир ҳалқали ароматик бирикмалардан, асосан қуйидаги икки реакция орқали олинади.

1. Гидразобирикмаларга кислота таъсир эттириш. Гидрозабензол бензидин қайта группаланишга учратилганда бензидин (*n*, *n*′-диаминодифенил) ҳосил бўлади:

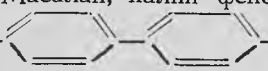


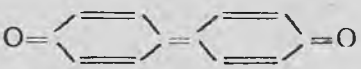
Худди шу каби, яъни нитробензолдан бензидин ҳосил бўлганидек, *о*-нитротолуолдан *о*-толидин  *о*-нитроанизолдан эса *о*-дианизидин  ҳосил бўлади. Бу моддалар ҳам бензидин сингари, азобўёқлар синтез қилишда бошланғич модда сифатида ишлатилади.

2. Ароматик бирикмаларни оксидлаш. Масалан, бензол оксидланганда дифенил ҳосил бўлади:



Бу хил оксидлаш бензолга баъзи пероксид кислоталар (персульфат кислота $H_2S_2O_8$ монопersульфат кислота H_2SO_5) таъсир эттирилганда содир бўлади.

Углеводородларга қараганда феноллар осон оксидланиб диоксибифениллар ҳосил қилади. Бунда фенолятлар ҳаво кислороди ёки бошқа оксидловчилар ёрдамида оксидланади. Масалан, калий фенолят осонгина оксидланиб *n,n'*— диоксибифенил HO—  —OH га айланади, бу модда яна оксидланиб икки хиноид ҳалқасидан ташкил топган хинонга айланиши ҳам мумкин:



бифенохинон

Кўп атомли феноллар, масалан, пирогаллол ҳаво кислороди таъсирида оксидланганда гексаоксибифенил $(HO)_3C_6H_2—C_6H_2(OH)_3$ га айланади.

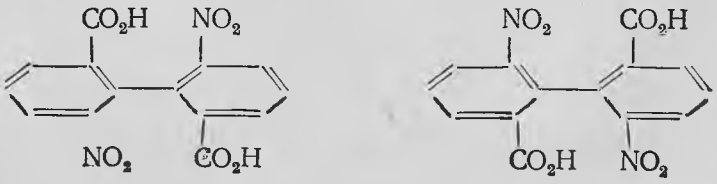
Бензидин дифенил ҳосилалари ичида энг муҳимидир. У 122° да суюқланадиган кристалл модда. Бензидиндаги ва унинг сульфокислоталаридаги иккала амин группа осон диазотирланади ва натижада бис-азобўёқлар ҳосил қилади. Бу бис-азобўёқларнинг ранги моноазобўёқларникига қараганда бошқача ва тўқ бўлади. Бензидиндан олинадиган бўёқларга конго-рот индикаторини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Дифенил бирикмаларнинг стереохимияси

Дифенилдаги икки ароматик ҳалқа бир ўқ атрофида эркин айланиб туради. Агар дифенилда муайян ҳажмдаги ўринбосар бўлиб улар 2, 2′, 6, 6′ ҳолатларда жойлашган бўлса, у ҳолда икки ароматик ҳалқа умумий ўқ атрофида эркин айлана олмайди, ёки айланиш қийинлашади, бунинг натижасида иккала бензол ҳалқаси бир-бирига нисбатан маълум бурчак остида жойлашиб қолади:



Масалан, 6, 6′-динитродифен кислотада бир ҳалқадаги нитрогруппа иккинчи ҳалқадаги нитрогруппа ёки карбоксил группа рўпарасига яқинлаша олмагани учун ароматик ҳалқалар капланар жойлашмайди. Шунинг учун бу кислотанинг икки хил энантиоморф шакли бўлади, яъни у кўзгу изомерлар шаклида мавжуддир:



Дифенил ҳосилаларининг оптик антиподларга ажралиши 0, 0′- ҳолатларда жойлашган ўринбосарлар ҳажмининг катта-кичиклигига боғлиқ.

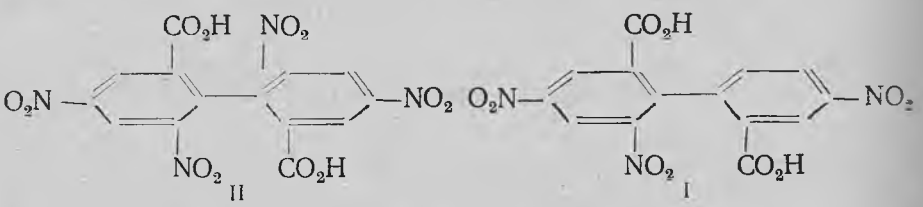
23-жадвалда турли ўринбосар атом ва группаларнинг радиуслари келтирилган.

Атом ёки группа	Радиуси, А°	Атом ёки группа	Радиуси, А°
H	0,94	CH_3	1,73
F	1,39	Cl	1,89
OH	1,45	NO_2	1,92
CO_2H	1,56	Br	2,11
NH_2	1,56	I	2,20

Агар иккала бензол ҳалқасининг *о*-ҳолатларида жойлашган группаларнинг радиуслари йиғиндиси 2,90 А° га тенг бўлса, бензол ҳалқалари капланар жойлашган бўлади. Агар ана шу радиуслар йиғиндиси 2,90 А° дан анча кўп бўлса, у ҳолда бензол ҳалқаларининг капланар жойлашуви бузилади.

Юқорида келтирилган 2, 2′- динитродифен кислотадаги нитро- ва карбоксил группалар радиусларининг йиғиндиси 3,48А° га тенг.

Шуни ҳам айтиш керакки, тўртала *орто*-ҳолати эмас, балки учта *орто*-ҳолати банд бўлган оптик актив дифенил ҳосилалари осон рацематланади, яъни икки бензол ҳалқасидан бири 180° га осон бурилади. Масалан, *о, п, п′* — тринитродифен кислота I *о, п, о′, п′*— тетранитродифен кислота II га қараганда осон рацематланади:



II I

II кислотада бензол ҳалқаларнинг капланар жойлашувига фақат иккита группа халақит беради. 2,2- ҳолатларда ҳажми каттароқ ўринбосарлари бўлган дифенил ҳосилалари ва, ниҳоят, етарли катта ҳажмга эга бўлган биргина ўринбосари бор моддалар ҳам иккала ҳалқанинг капланар жойлашувига халақит беради.

2. ДИФЕНИЛМЕТАН ГРУППАСИ

Олиниш усуллари. Дифенилметан, унинг гомологлари ва ҳосилалари бир ҳалқали ароматик бирикмалардан асосан қуйидаги усуллар орқали олинади:

I. Фридель—Крафтс реакцияси орқали олиш.

$$CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + 2HCl$$

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$$

$$C_6H_5CO-Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CO-C_6H_5 + HCl$$

Охирги реакцияда ҳосил бўлган дифенилкетонни одатдаги усуллар билан дифенилметанга айлантириш мумкин.

2. Алифатик альдегидлар ёки арилалифатик спиртларни ароматик углеводородлар билан конденсатлаш. Бу хил реакциялар сульфат кислота, рух хлорид ва шу сингари моддалар иштирокида содир бўлади:

$$CH_2O + 2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5CH_2OH + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + H_2O$$

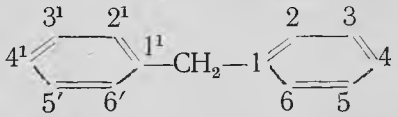
Ароматик углеводородлар ўрнига феноллар, айниқса кўп атомли феноллар ва ароматик аминлар (учламчи) олинса конденсатланиш жуда осон содир бўлади:

$$CH_3CHO + 2C_6H_5OH \rightarrow CH_3-CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O$$
$$C_6H_5CH_2OH + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-C_6H_3(OH)_2 + H_2O$$
$$CH_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + H_2O$$

3. Ароматик альдегидларга ароматик металл-органик бирикмалар таъсир эттириш:

$$C_6H_5-CHO + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5-CH(OMgBr)-C_6H_5 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$$

Дифенилметан 26° да суюқланувчи, апельсин ҳиди келадиган модда, спиртда ва эфирда эрийди. Дифенилметандаги ўринбосарларнинг ўрни формулада рақамлар билан кўрсатилади:



Дифенилметан учун хос бўлган 2 хил реакция диққатга сазовордир:

1. Дифенилметан молекуласида бир метилен группаси орқали бириккан иккита бензол ҳалқаси бор. Метилен группа иккала бензол ҳалқасига бевосита боғланганлигидан ундаги водород атоми анча қўзғалувчан бўлади ва шунинг учун реакцияларга осон киришади. Масалан, дифенилметан оксидланганда метилен группа карбонил группага айланиб кетон — бензофенон ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-CO-C_6H_5$$

Бензофенон 306,1° да қайнайдиган, 48° да суюқланадиган ромбик призма шаклидаги кристаллардан иборат модда. Дифенилметан бромланганда дифенилбромметан $C_6H_5-CHBr-C_6H_5$, бу модданинг броми ОН га алмаштирилганда эса дифенилкарбинол $C_6H_5-CH(OH)-$

$-C_6H_5$ (дифенилкарбинол б е н з г и д р о л ҳам дейилади) ҳосил бўлади. Бензгидрол 69° да суюқланади, 289,5° да қайнайди.

Дифенилметаннинг ҳосилалари оксидланганда ҳам бензофенон ҳосилалари олинади. Масалан, формальдегиднинг 2 молекула диметиланилин билан конденсатланишидан ҳосил бўлган тетраметил-диаминдифенилметан $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$ оксидланганда тетраметил-диаминбензофенон $(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2$ олинади. Бу модда *Михлер кетони* ҳам дейилади:

Михлер кетони бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатиладиган муҳим аҳамиятга эга модда. Техникада Михлер кетони фосгенни диметиланилин билан конденсатлаб олинади:

$$COCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2 + HCl$$

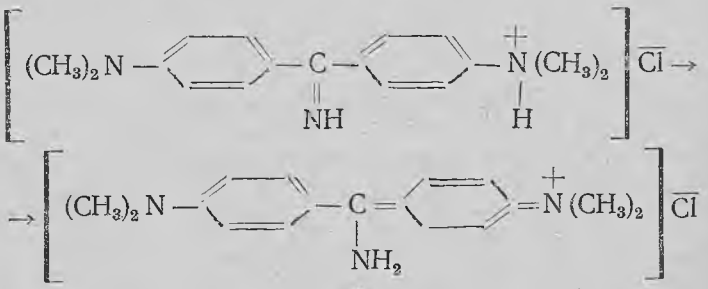
Михлер кетони

Бу реакция вақтида ажралиб чиқадиган хлорид кислота Михлер кетони билан туз ҳосил қилади.

Бензофенон ва унинг ҳосилалари, жумладан, Михлер кетони аммиак ва бирламчи аминлар билан конденсатланиб иминларни ҳосил қилади:

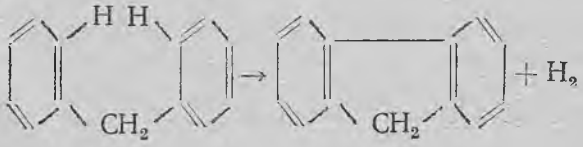
$$(CH_3)_2N-C_6H_4\diagdown \atop (CH_3)_2N-C_6H_4\diagup C=O + H_2NH \rightarrow (CH_3)_2N-C_6H_4\diagdown \atop (CH_3)_2N-C_6H_4\diagup C=NH + H_2O$$

Бунда ҳосил бўлган иминлар, хусусан тетраметил диаминбензофенонимин рангсиз моддалар, уларнинг тузлари эса рангдор моддалардир. Бу хил моддаларнинг рангдор бўлиши уларнинг хиноид тузилишига эга эканлиги билан тушунтирилади:



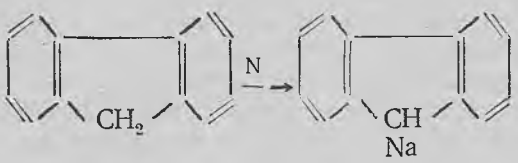
Шу хил тузилишдаги сариқ бўёқ *аурамин* деб аталади. Аурамин нур таъсирига чидамсиз, кислота, ишқор ва ҳатто 70°ли сувда ҳам гидролизланиб Михлер кетонига айланади. Шу камчиликларига қарамай, арзонлиги ва рангининг тўқлиги сабабли аурамин ҳозирги вақтда ҳам қоғоз, жун ва терини бўяшда кўплаб ишлатилмоқда. Михлер кетони трифенилметан бўёқлари олишда ҳам ишлатилади.

2. Дифенилметан учун хос бўлган иккинчи реакция шуки, агар киритилган най орқали дифенилметан буғи ўтказилса, ўзаро конденсатланиш содир бўлади ва флуорен олинади:

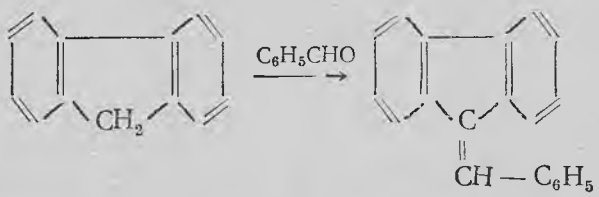


Бу реакция бензолдан дифенил ҳосил бўлиш реакциясига ўхшайди.

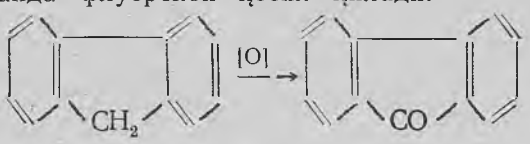
Флуорен 116° да суюқланади, 295° да қайнайди, рангсиз модда. Флуоренда циклопентадиен ҳалқаси борлигидан, у ана шу ҳалқа учун хос бўлган реакцияларга осон киришади. Жумладан, флуоренга металл таъсир эттириб метилен группадаги водородни металлга алмаштириш мумкин:



Флуорен айниқса ароматик альдегидлар билан осон конденсатланади:



Оксидланганда флуоренон ҳосил қилади:



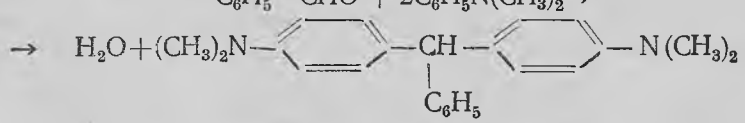
3. ТРИФЕНИЛМЕТАН ГРУППАСИ

Трифенилметан ва унинг ҳосилаларини Фридел-Крафтс реакцияси бўйича, ароматик альдегидларни феноллар ва учламчи ароматик аминлар билан конденсатлаб ва, ниҳоят, ароматик кетонларга магний-органик бирикмалар таъсир эттириб олиш мумкин:

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} 3HCl + (C_6H_5)_3CH$$

$$C_6H_5CHCl_2 + 2C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} 2HCl + (C_6H_5)_3CH$$

$$C_6H_5{-}CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow$$



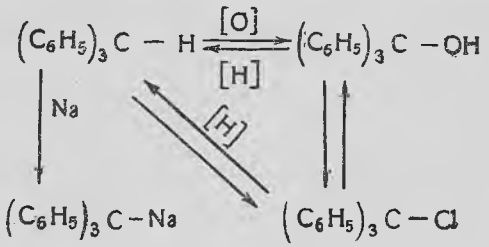
N,N′- тетраметил — *n,n′*- диамин трифенилметан

$$(C_6H_5)_2CO + C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}OMgBr \longrightarrow MgBr(OH) + (C_6H_5)_3COH$$

трифенилкарбинол

Трифенилметан 92,5° да суюқланади, 359,2° да қайнайди, рангсиз кристалл, спиртда, эфирда осон эрийди, бензол билан 78° да суюқланувчи молекуляр кристалл $(C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_6$ ҳосил қилади.

Трифенилметаннинг метин группасидаги водород жуда қўзғалувчан. Шунинг учун трифенилметан оксидланганда трифенилкарбинол ҳосил бўлади. Ундан ташқари, бу водород металлга ва галогенларга осон алмашинади. Трифенилкарбинол ҳам ўз навбатида хлорид кислота таъсирида трифенилхлорметанга айланади. Трифенилхлорметан Фридель-Крафтс реакцияси бўйича бензолга углерод (IV)-хлорид таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади. Трифенилхлорметан қайтарилганда трифенилметанга, гидролизланганда трифенилкарбинолга айланади. Бу реакцияларни қуйидаги умумий схема билан тасвирлаш мумкин:



Трифенилметан ва унинг ҳосилаларининг бир-бирига бундай осон айланиши трифенилметил группанинг бошқа атомлар ва группалар билан анча беқарор боғ орқали боғланганлигидан далолат беради. Бу хил беқарор боғнинг бўлишини илгари, учта фенил группаси билан боғланган углерод атоми тўртинчи атом ёки группа билан боғланишга етарлича «кучи» қолмайди, деб тушунтирилар эди. Ҳозирги вақтда трифенилметил группа билан боғланган атом ёки группаларнинг қўзғалувчанлиги трифенилметил радикалларнинг ёки ионларнинг барқарорлиги билан тушунтирилмоқда.

Трифенилхлорметан $(C_6H_5)_3C—Cl$ 113° да суюқланувчи рангсиз кристалл, сув ва спирт таъсирида хлор атомини гидроксил ва алкокси группаларига осон алмаштиради:

Трифенилкарбинол $(C_6H_5)_3C—OH$ 162,5° да суюқланувчи рангсиз кристалл. Ундаги гидроксил группа галогенга жуда осон алмашинади:

$$(C_6H_5)_3C — OH + HCl \rightarrow (C_6H_5)_3CCl + H_2O$$

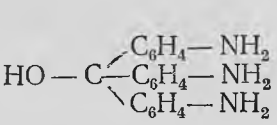
Трифенилкарбинол ва унинг ҳосилалари асос хоссасига эга: улар концентрланган минерал кислоталарда эриб тўқ рангли тузлар ҳосил қилади. Масалан, трифенилкарбинол концентрланган сульфат кислотада эритилганда сариқ рангли эритма ҳосил бўлади:

$$(C_6H_5)_3C — OH + H_2SO_4 \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^+ + \overline{HSO_4} + H_2O$$

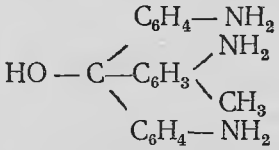
Шу эритмага сув қўшсак, рангли туз парчаланиб рангсиз трифенилкарбинол чўкмага тушади. Эритманинг рангли бўлишига сабаб эритмада $(C_6H_5)_3C^+$ ионнинг бўлишидир. Ана шу ионнинг ҳосил бўлиши галохромия (грекча гал — туз, хромос — ранг демакдир) дейилади.

Трифенилметан, трифенилкарбинол ва трифенилхлорметанларнинг бир-бирига осон айланишидан трифенилметан бўёқлар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Трифенилметан бўёқлари. «Метан» углеродига нисбатан пара ҳолатда амин ва окси группалари бўлган трифенилметан ҳосилалари кўпчилик муҳим органик бўёқларнинг асосини ташкил этади. Трифенилметаннинг амин ва окси группали ҳосилалари рангсиз моддалардир; улар бўёқларнинг лейкоасослари деб аталади (leucos — оқ демакдир). Лейкоасослар жуда осон (ҳатто ҳаво кислороди таъсирида ҳам) оксидланиб трифенилкарбинол ҳосилаларига айланади. Шундан кейин уларга кислота ва ишқорлар таъсир эттирилса бўёқлар ҳосил бўлади. Масалан, триаминтрифенилметан оксидланганда триаминтрифенилкарбинол (бу модда пararозанилин деб ҳам аталади), триаминдифенилполиметан оксидланганда эса розанилин ҳосил бўлади:

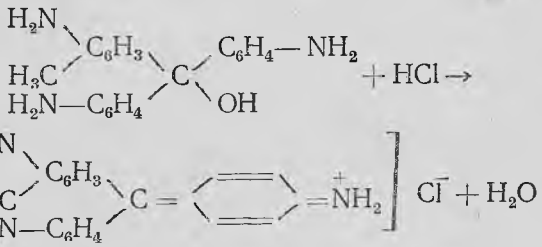


пararозанилин

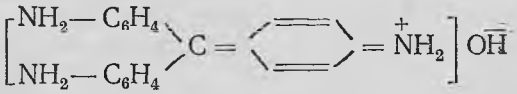


розанилин

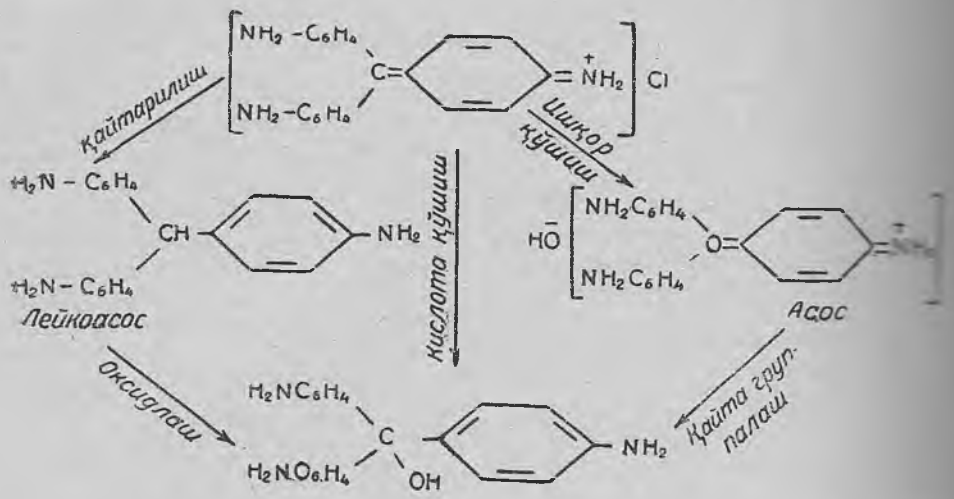
Бу хил гидроксилли ҳосилалар бўёқларнинг псевдоасослари деб аталади. Уларга кислоталар таъсир эттирилса сув ажралиб чиқади ва бир бензол ҳалқаси хиноид тузилишга ўтиб қолади, натижада туз — бўёқ ҳосил бўлади:



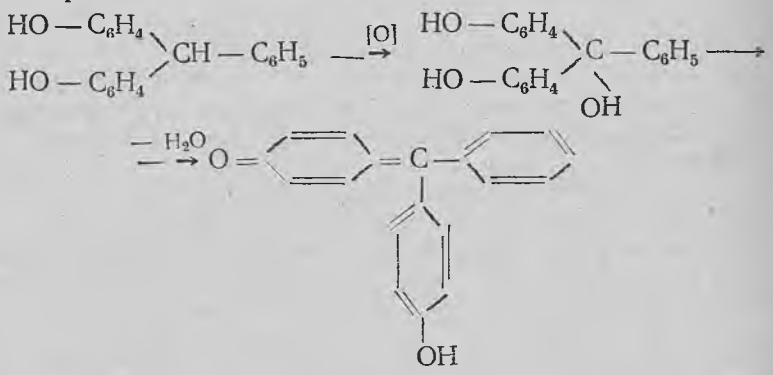
Бунда розанилиндан фуксин, пararозанилиндан эса парафуксин ҳосил бўлади. Бу бўёқларни юқоридаги гидроксилли ҳосилаларнинг тузлари деб қараш мумкин эмас. Шунинг учун ҳам розанилин ва пararозанилин каби гидроксилли ҳосилалар псевдоасослардир. Бўёқларга ишқорлар таъсир эттирилса ҳақиқий асослар ҳосил бўлади, масалан:



Бу асос тезда рангсиз псевдоасосга айланиб қолади. Трифенилметан бўёқлари қайтарилганда рангсиз лейкоасослар пайдо бўлади. Умуман, уларнинг ўзгаришини қуйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:



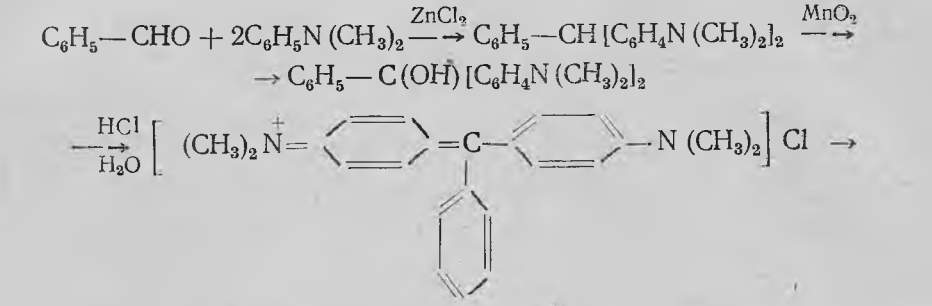
Юқоридаги сингари, диокситрифенилметан оксидланганда бўёқ хосил қилувчи карбинол олинади:



Трифенилметан бўёқларига сульфат кислота таъсир эттириб уларнинг сульфокислоталарини ҳосил қилиш мумкин. Техникада сувда эримайдиган бўёқни сувда эрийдиган қилиш учун бўёқлар сульфоланади.

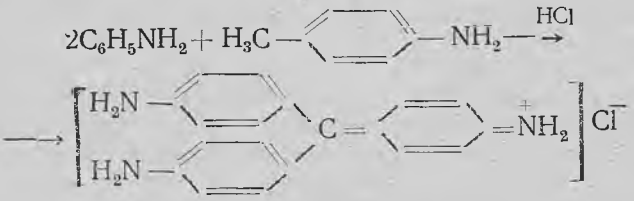
Трифенилметан бўёқлари, асосан, икки хил усулда, яъни бир ядроли ароматик бирикмаларни оксидлаб ва дифенилметан ҳосилаларини иштирокида конденсатланиш реакциясини олиб бориш орқали ҳосил қилинади. Масалан фуксин, парафуксин ва малахит яшили ароматик бирикмаларни оксидлаш йўли билан, кристалл бинафша бўёқ эса конденсатлаш усулида олинади. Энди бу бўёқларга алоҳида-алоҳида тўхталиб ўтамиз.

Малахит яшили. Бу бўёқнинг лейкоасоси тетраметилдиаминтрифенилметан бензальдегид билан диметиланилинни рух хлорид ёки сувни тортиб олувчи бошқа моддалар иштирокида конденсатлаб олинади. Бу лейкоасос оксидланса тетраметилдиаминтрифенилкарбинол ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган бу модда ҳам лейкоасос сингари рангсиз кристалдир. У кислотада эритилса аввал рангсиз эритма ҳосил бўлади, сўнгра бу эритма қиздирилса тўқ яшил эритмага айланади:



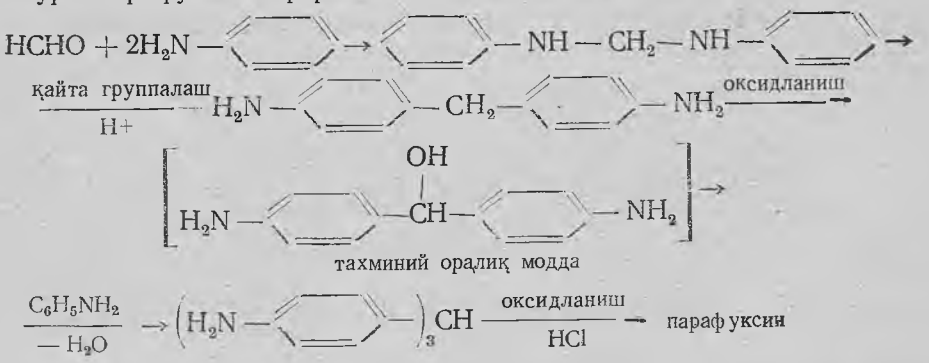
Малахит яшили билан пахта ва жундан тўқилган газламаларни яшил рангга бўяш мумкин.

Парафуксин ёки пара розанилин. Парафуксин саноатда анилин билан *n*-толуидин аралашмасини нитробензол ёрдамида оксидлаб олинади. Бунда марказий углерод атоми (метан углероди) *n*-толуидиннинг CH_3 группасидан ҳосил бўлади:



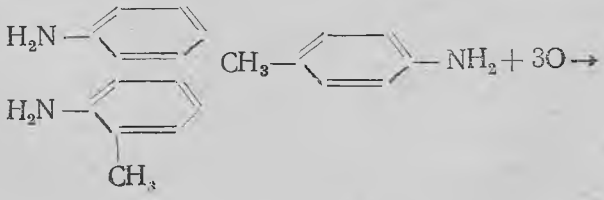
парафуксин

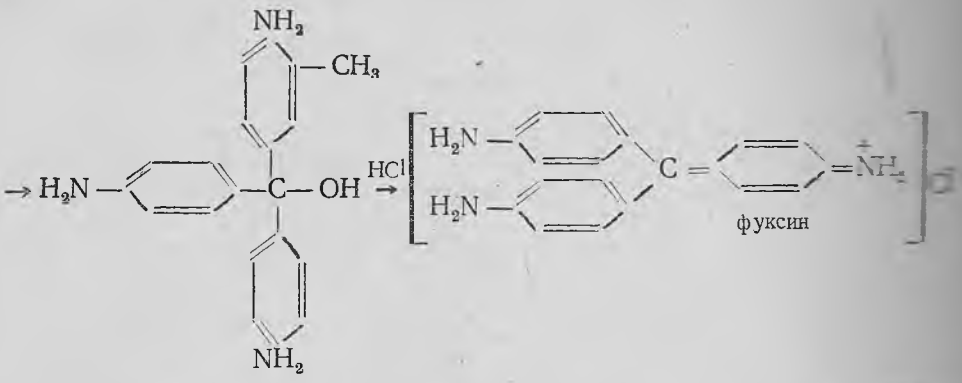
Кейинги вақтда парафуксин олишнинг янги усули ҳам топилди. Бу усулга кўра парафуксин формальдегид ва анилиндан олинади:



тахминий оралиқ модда

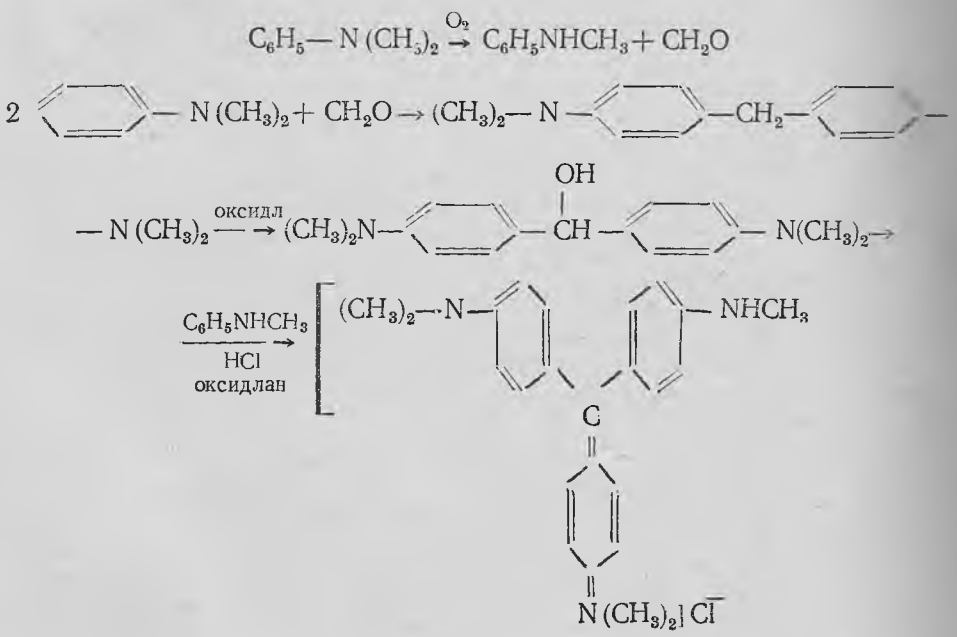
Фуксин ёки розанилин. Фуксин парафуксиннинг ҳосиласидир. Унда амин группага нисбатан *орто*-ҳолатда бензол ҳалқаларидан бирида метил группа бор. Фуксин ҳам парафуксинга ўхшаш усулда олинади: анилин, *n*-толуидин ва *o*-толуидин аралашмаси нитробензол ёрдамида оксидланади:



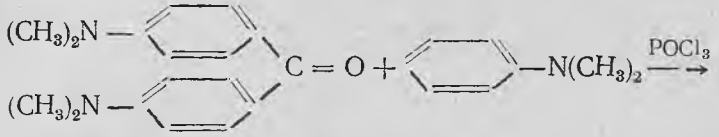


Парафуксин ва фуксин қизил кристалл моддалар, сувда, спиртда эрийди. Улар билан шойи, жун ва ип газламани қизил рангга бўяш мумкин. Бу бўёқлар анча беқарор бўлгани сабабли кейинги йилларда саноат аҳамиятини йўқотиб қўйди. Ҳозирги вақтда улар *анилин кўки* сифатида ишлатилмоқда.

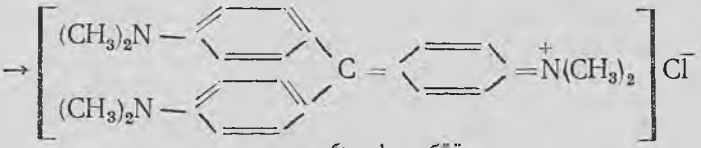
Алкилланган ва арилланган фуксинлар. Фуксинлардаги аминг руппаларнинг водород атомлари ўрнига метил группалар киритилса бўёқлар бинафша рангли бўлади. Фуксинга метил спирт ва хлорид кислота қўшиб, босим остида қиздирилса пентаметилпозанилин ҳосил бўлади. Бу модда *метилвиолет* деб аталади. Метилвиолет ҳозирги вақтда диметиланилинни мис сульфат катализаторлигида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинмоқда. Бу процесс вақтида диметиланилин қисман парчаланиб монометиланилинга ва формальдегидга ажралади, формальдегид эса ортиқча диметиланилин билан конденсатланиб тетраметилдиаминдифенилметанни ҳосил қилади, сўнгра бу модда оксидланиб Михлер гидролига айланади:



Кристалл бинафша бўёқ* Михлер кетонини диметиланилин билан фосфор хлороксид иштирокида конденсатлаб олинади:



Михлер кетони

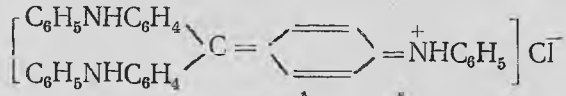


кристалл бинафша бўёқ

Метилвиолет ва кристалл бинафша бўёқ бинафша ранг сиёҳлар тайёрлашда кўплаб ишлатилади. Бу бўёқлар ип газлама, жун ва шойиларни бўяшда ҳам ишлатилади, аммо улар нур таъсирига чидамсиздир.

Амин группалардаги водородлар ўрнига фенил группалар киритилган бўлса, бу хил бўёқларнинг ранги кўк бўлади. Бунга анилин кўкини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

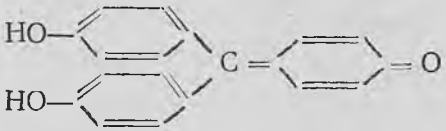
Анилин кўки (трифенилфуксин хлорид) фуксин ёки парафуксинга анилин қўшиб қиздирилганда ҳосил бўлади. Бунда катализатор сифатида бензой кислота ишлатилади.



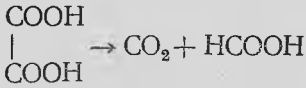
Анилин кўки

Анилин кўки сувда ёмон, спиртда яхши эрийди. Шунинг учун уни *спиртли зангори* ҳам деб аташади. Анилин кўкининг ўзи жуда кам, сульфокислоталари ҳолида эса кўплаб ишлатилади. Моносульфокислотанинг натрийли тузи (ишқорий зангори) сувда эрийди. У жунни бўяшда, дисульфокислотанинг натрийли тузи (*сувли зангори*) шойини бўяшда, три- ва тетрасульфокислоталарнинг натрийли тузлари аралашмаси эса ип газламани бўяшда ишлатилади. Трисульфокислота сувда жуда осон эрийди, шунинг учун ҳам у *эрувчан кўк бўёқ* деб аталади. Бу бўёқ *сиёҳ кўки* ҳам дейилиб, ундан авторучкалар сиёҳи тайёрланади.

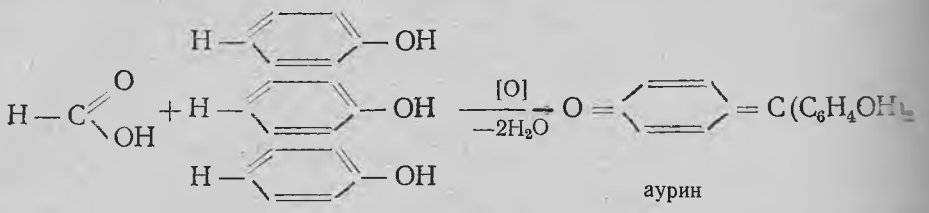
Оксигруппали бўёқлар. Бу хил бўёқларнинг энг оддийси *ауриндир:*



Аурин фенол билан оксалат кислота аралашмасига сульфат кислота таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Бу процесс вақтида оксалат кислота чумоли кислотага ва CO_2га ажралади:



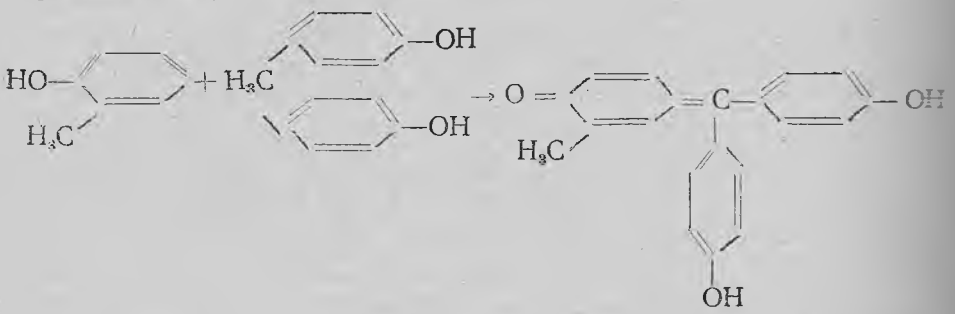
* Бу бўёқ жуда яхши кристалланиш хусусиятига эга бўлгани учун кристалл бинафша бўёқ деб аталган.



аурин

Ауринни диазобирикма орқали парафуксиндан ҳам ҳосил қилиш мумкин. Аурин сариғиш-жигар ранг модда, ишқорда эриб *фуксинга ўхшаш қизил ранг* ҳосил қилади. Унинг натрийли тузи билан қоғозлар бўяланади.

Розол кислота ауриннинг метилли ҳосиласидир. У ҳам аурин хоссаларини қайтаради. Розол кислотани фуксиндан диазобирикма орқали олиш мумкин. Ундан ташқари, фенолни *о*-крезол ва *п*-крезол нитрокида қиздириб ҳам розол кислота олинади:



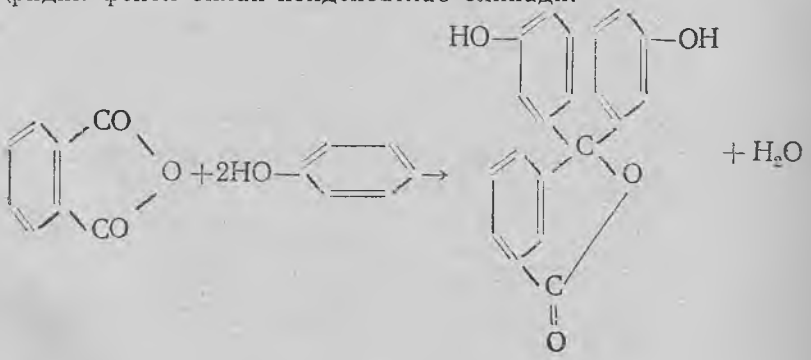
розол кислота

Розол кислота сариқ рангли модда, унинг ишқорий тузлари бинафша рангда бўлади. Шунинг учун ҳам розол кислота индикатор сифатида ишлатилади.

Розол кислота ва аурин сувда эримайди, спиртда ва сирка кислотада эрийди. Уларнинг спиртдаги ва сирка кислотадаги эритмалари сариқ бўлади. Бу моддалар ўювчи ишқорларда эриганида қизил рангли фенолятлар ҳосил қилади.

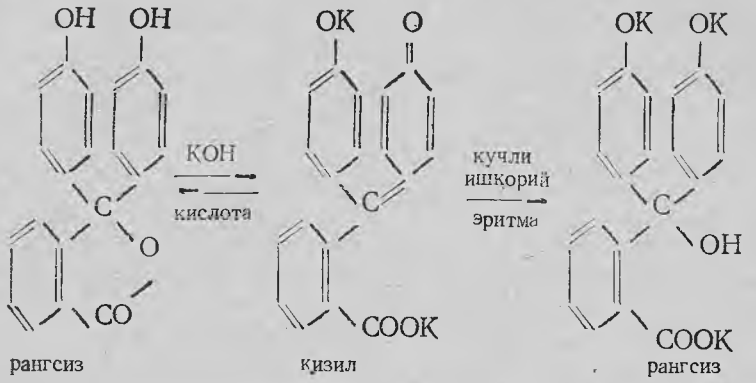
Ҳозирги вақтда розол кислота ва аурин техникада ишлатилмайди, уларнинг OH группага нисбатан *орто*-ҳолатда турган COOH группали ҳосилалари ишлатилади.

Фталеинлар. Фталь ангидридлардан олинадиган бўёқлар фталеинлар деб аталади. Улар трифенилметан ҳосилаларидир. Фталеинларнинг энг оддий вакили фенолфталеин юқорида айтилганидек, фталь ангидридни фенол билан конденсатлаб олинади:

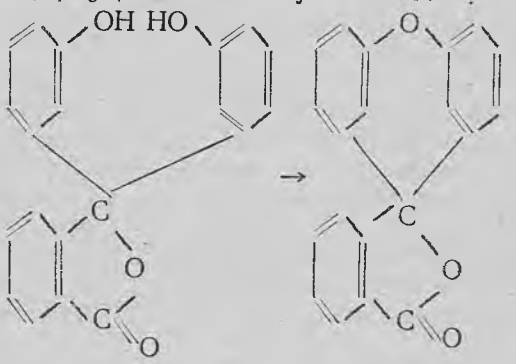


Фенолфталеин ишқорий муҳитда қизил рангга ўтади.

Фенолфталеиннинг ишқорий тузи хиноид тузилишига эга. Агар ишқордан кўп қўшилса хиноид шаклдаги фенолфталеин бир молекула ишқорни бириктириб олиб эритма яна рангсиз бўлиб қолади:

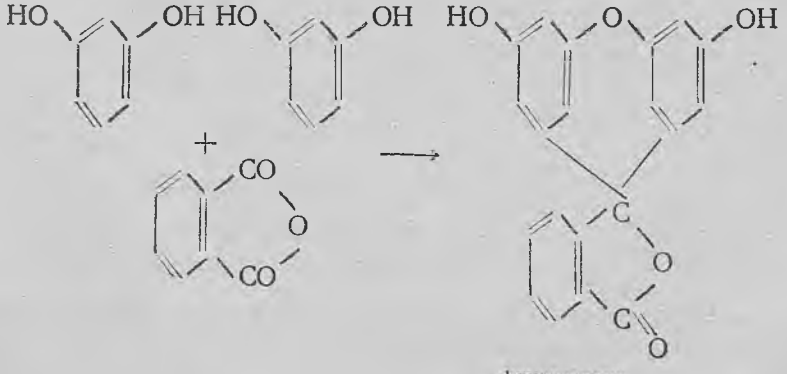


Флуоресцеинлар. Фенолфталеин ҳосил бўлаётганда гидроксил группалар марказий углерод атомига нисбатан *орто*-ҳолатда жойлашиб қолиши мумкин. Бу гидроксил группалар конденсатланиш вақтида сув ажратиб чиқариб кислородли олти аъзоли ҳалқага айланади ва натижада, *флуоран* деб аталувчи модда ҳосил бўлади:



флуоран

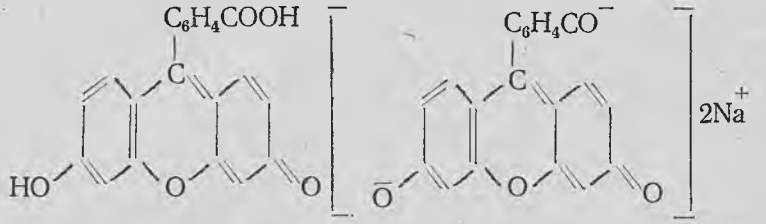
Флуоран ишқорларда эримайди ва ранг ҳосил қилмайди, аммо унинг диоксиҳосилалари бўёқлардир. Уларга флуоресцеинлар мисол бўла олади. Флуоресцеин фталь ангидридни резорцин билан конденсатлаб олинади:



флуоресцеин

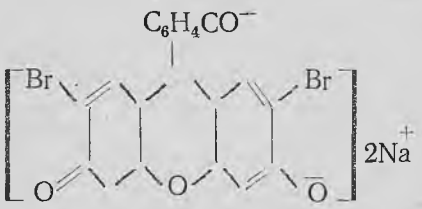
Флуоресцеин қизғиш-сариқ модда. У ишқорларда эриб сариқ эритма ҳосил қилади, аммо бу ранг яшилга айланиб қолади. Унинг суюлтирилган ишқорлардаги эритмалари тўқ яшил бўлади ва ажойиб флуоресценцияланади.

Флуоресцеин ҳам тузилиши, ҳам олиниш усули жиҳатдан фенолфталеинга ўхшаш бўлишига қарамай ионланмаган шаклида ҳам, икки натрийли тузи ҳолида ҳам ранглидир. Шунинг учун ионланмаган флуоресцеин хиноид тузилишга эга деб қаралади:



флуоресцеин (хиноид шакл) флуоресцеин (натрийли тузи)

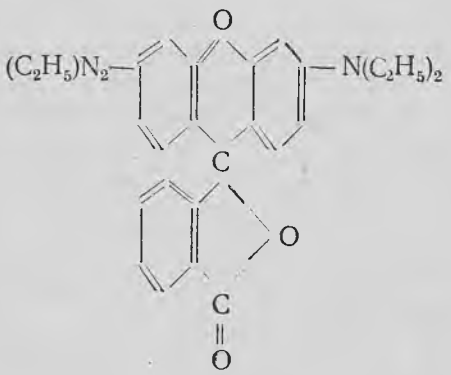
Флуоресцеин бромланганда *эозин* деб аталувчи қизил бўёқ ҳосил бўлади:



эозин

Шу формуладаги бромлар ўрнига иод атомлари ўтирган бўлса, ундай бўёқ эритрозин дейилади. Флуоресцеин бўёқ сифатида ишлатилмайди, унинг галогенли ҳосилалари — эозин, эритрозин ва бошқалар шойини бўяшда ишлатилади.

Фталь ангидрид билан *м*- аминофеноллар конденсатланиб *родаминлар* деб аталувчи бўёқларни ҳосил қилади. Одатдаги родамин фталь ангидридни *м*- диэтиламинофенол билан конденсатлаб олинади:



Родамин

Родамин қизил флуоресценцияланувчи қизғиш-бинафша ранг бўёқ, у шойи, қоғоз ва ҳоказоларни бўяшда ишлатилади.

Тетрафенилметан. Трифенилхлорметанга фенилмагнийбромид таъсир эттирилса тетрафенилметан ҳосил бўлади:

$$(C_6H_5)_3CCl + C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_4C + MgClBr$$

Тетрафенилметан 285° да суюқланади, 431°да парчаланмасдан қайнайди.

Тетрафенилметан ҳосилалари трифенилхлорметан ёки трифенилкарбинолни аминлар ёки феноллар билан конденсатлаб олинади. Масалан:

$$(C_6H_5)_3CCl + C_6H_5NH_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C - C_6H_4NH_2 + HCl$$

4. ДИФЕНИЛЭТАН ГРУППАСИ

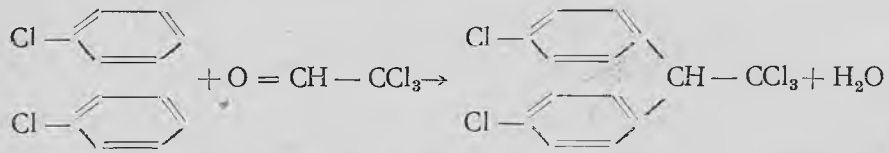
Дифенилэтан икки хил — симметрик ва носимметрик тузилишли изомерлар ҳолида мавжуд. Симметрик дифенилэтан (52° да суюқланади) қисқача *дибензил* ҳам дейилади. У Фиттиг реакцияси бўйича бензил хлоридга натрий таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5CH_2Cl + 2Na + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5 + 2NaCl$$

Дифенилэтан ҳам тетрафенилэтан сингари, диссоциланмайди (пентафенилэтан, гексафенилэтанлар диссоциланади, буни кейинроқ кўриб ўтамиз).

Носимметрик дифенилэтан (1,1-дифенилэтан ёки α, α-дифенилэтан) $C_6H_5\diagdown\!\!\diagup CH—CH_3$ 272° да қайнайдиган суюқлик. Уни Фиттиг реакцияси бўйича 1,1-дихлорэтандан олиш мумкин.

Носимметрик дифенилэтаннинг хлорли ҳосиласи — дихлордифенилтрихлорэтан (бу модда қисқача ДДТ дейилади) катта амалий аҳамиятга эга. ДДТ 114° да суюқланадиган оқ кукун модда. У хлорални сульфат кислота иштирокида хлорбензол билан конденсатлаб олинади:



ДДТ зарарли ҳашаротларни йўқотишда ишлатилади. ДДТ қаттиқ қиздирилса ёки унга ишқорлар таъсир эттирилса HCl ажратиб чиқариб заҳарли таъсири камроқ бўлган дихлордифенилдихлорэтиленга айланади:

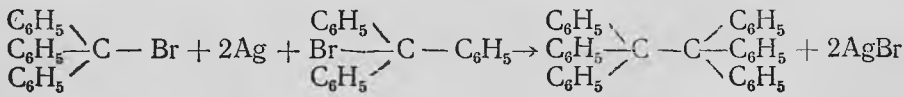
$$(ClC_6H_4)_2CH—CCl_3 \rightarrow (ClC_6H_4)_2C = CCl_2 + HCl$$

ДДТ ҳам, унинг парчаланишидан ҳосил бўлган модда ҳам йирик ҳайвонлар ва одамлар учун хавфсиздир.

5. ГЕКСАФЕНИЛЭТАН ГРУППАСИ

Эркин радикаллар

1900 йилда Ганберг трифенилбромидга ҳавосиз жойда кумуш (ёки рух кукуни) таъсир эттириб гексафенилэтан ҳосил қилди:



Гексафенилэтан рангсиз кристалл, аммо эритмаси, масалан бензолдаги эритмаси сариқ рангда бўлади. Эритмалардаги гексафенилэтан ҳаводан кислородни тортиб олиб трифенилметил пероксид ҳосил қилади, бунда сариқ ранг йўқолади:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+O_2\rightarrow(C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$$

Агар ҳаво киритмай қўйилса, эритма яна сарғайиб қолади.

Гексафенилэтан эритмалари иод эритмасини рангсизлантиради ва трифенилиодметан ҳосил бўлади; ишқорий металлар билан ҳам реакцияга киришиб қизил ғишт рангидаги тузлар ҳосил қилади:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+I_2\rightarrow 2(C_6H_5)_3CI$$

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3+2K\rightarrow 2[(C_6H_5)_3C]^{+}K$$

Демак, гексафенилэтан эритмада иккита трифенилметил эркин радикалларга диссоциланади. Бу эркин радикалларнинг ҳар бирида биттадан жуфтланмаган электрон бўлади:

$$(C_6H_5)C:C(C_6H_5)_3\rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot$$

Ана шу жуфтланмаган электронлари борлигидан радикаллар, юқоридаги реакцияларда кўрсатганимиздек, кислород молекуласини, иод атомларини бириктириб олиб ковалент боғлар ҳосил қилади. Эркин радикаллар металл атомларидан электронларни тортиб олиб ион боғлар ҳам ҳосил қилади.

Гексафенилэтан диссоциланиб эркин радикаллар ҳосил қилиши яна шундан ҳам кўринадики, унинг эритмалари парамагнит хоссага эга. Эркин радикалларда жуфтланмаган электронлар бўлганлигидан радикаллар доимий магнит диполини ташкил этади. Агар улар ташқи магнит майдонига киритилса ориентирланади ва уларнинг хусусий магнит майдони ташқи магнит майдонини кучайтиради, сўнгра кучайган майдон радикалларни тортади. Ана шундай моддалар *парамагнит моддалар* дейилади.

Гексафенилэтан молекуласида этан группасидаги иккита углерод атоми олтита фенил қолдиқлари билан боғланганлигидан бу икки углерод атоми орасидаги боғ заиф бўлса керак. Шунинг учун ҳам бу боғнинг узилишига ҳатто эритувчининг таъсири ҳам етарлидир. (Гексафенилэтаннинг диссоциланиш иссиқлиги 11—12 *ккал* бўлса, этандаги С—С боғни узиш учун 85 *ккал* иссиқлик сарф қилиш лозим.)

Эритмада турган гексафенилэтан трифенилметил билан мувозанатда бўлади ва бу мувозанат эритувчининг хили ҳамда температурага қараб ўзгаради. Қиздирилганда кўп диссоциланади, совитилганда эса диссоциланган молекулалар ўзаро бирикади. Гексафенилэтаннинг эфирдаги эритмасида 1 қисм трифенилметилга 10 қисм гексафенилэтан тўғри келади. Шуни ҳам айтиш керакки, гексафенилэтан ҳамма эритувчилар таъсирида ҳам бир хил диссоциланавермайди; у ионлантирувчи эритувчиларда анион ва катионга, ионлантирмайдиган эритувчиларда эса иккита эркин радикалга ажралади:

$$(C_6H_5)_3C:C(C_6H_5)_3\rightleftarrows(C_6H_5)_3C^{+}+(C_6H_5)_3C^{-}$$

$$(C_6H_5)_3C:C(C_6H_5)_3\rightleftarrows(C_6H_5)_3C^{\circ}+(C_6H_5)_3C^{\circ}$$

Энди, гексафенилэтан молекуласидаги арил группалар бошқа ароматик қолдиқларга алмаштирилса, бундай молекулаларнинг эркин радикалларга диссоциланиши ва ҳосил бўлган эркин радикалларнинг барқарорлиги қандай бўлади, деган савол туғилади. Шу нарса аниқланганки, этан углеродларига бириккан группаларнинг катталиги ортиши билан модданинг диссоциланиши ҳам ортар экан. Масалан гекса *n*-дифенилэтанни олсак, унинг эркин радикал — бинафша рангли три-*n*- дифенилметил радикалга парчаланиши гексафенилэтаннинг трифенилметилга — эркин радикалларга парчаланишига қараганда бир неча марта осондир, шу билан бирга три- *n*- дифенилметил радикал трифенилметил радикалга қараганда янада барқарор бўлади. Пентафенилэтан $(C_6H_5)_3C—CH(C_6H_5)_2$ ни олсак, унинг эркин радикалларга парчаланиши анча қийин. Бу модда фақат юқори температурада қайнайдиган эритувчилар (анизол, бензой кислота эфири) дагина қисман диссоциланади:

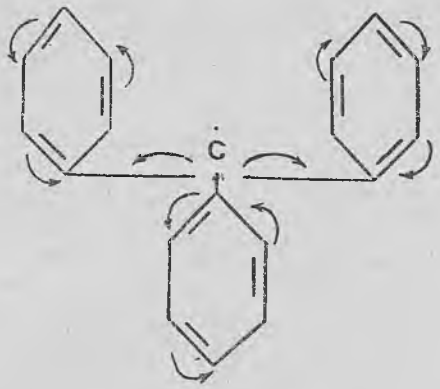
$$(C_6H_5)_3C — CH(C_6H_5)_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^\circ + (C_6H_5)_2C^\circ H$$

Ҳосил бўлган эркин радикаллар унчалик барқарор бўлмагани учун улардан бири қисман димерланиб гексафенилэтанга, иккинчиси эса бутунлай тетрафенилэтанга айланади:

$$2(C_6H_5)_3C^\circ \rightleftarrows (C_6H_5)_3C — C(C_6H_5)_3$$
$$2(C_6H_5)_2C^\circ H \rightleftarrows (C_6H_5)_2CH — CH(C_6H_5)_2$$

Демак, трифенилметил радикаллар метил, этил каби алифатик радикалларга қараганда анча барқарор радикаллар экан. Уларнинг бундай фарқи изомерия тўғрисидаги янги тушунчалар асосида қуйидагича тушунтирилади: этан молекуласида икки углерод орасидаги боғни узиш эндотермик процесс ва бу боғни узиш учун кўп энергия лозим бўлади. Шунинг учун этан молекуласини икки метилгруппага диссоцилаш анча қийин. Ҳосил бўлган метил эркин радикаллар эса этанга қараганда ортиқча энергияга эга бўлгани учун беқарордир — улар ўзаро яна бирикиб этан молекуласини ҳосил қилади ва бунда ўзидаги ортиқча энергияни йўқотади. Этан молекуласининг метил группасидаги учта водород атоми метил группаларга алмаштирилганда ҳам ҳосил бўладиган эркин радикаллар $CH_3\diagdown$ $CH_3\diagup C$ барқарор бўла олмайди, чунки бу хил эркин $CH_3\diagup$ радикаллар таркибида қўш боғ бўлмаганидан ҳамма боғлар σ боғлардан иборатдир, жуфтланмаган электрон эса фақат марказий атомда жойлашган бўлади. Бундай системада электронлар зичлиги қайтадан тақсимланмайди.

Агар этан молекуласининг ҳамма водород атомлари фенил группаларга алмаштирилган бўлса, масалан, трифенилметил радикалдаги жуфтланмаган электрон бензол ҳалқаларининг электронлари билан конъюгирланади ва шу билан системадаги ҳар қайси углероднинг тўйинмаганлиги камаяди. Алифатик бирикмаларининг эркин радикалларида бундай ҳодиса содир бўлмайди, албатта. Шунинг учун ҳам улар узоқ вақт мавжуд бўла олмайди. Шундай қилиб, марказий углероддаги жуфтланмаган электроннинг бензол ҳалқаларига таъсир этишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бу схемадан кўриниб турибдики, эркин радикалнинг электрон зичлиги «метан» углероди билан учта бензол ҳалқасининг тўққизта углерод атоми ўртасида тақсимланган.

Триарилметиллардаги метан углеродининг тўртинчи валентлиги заифроқ эканлигини яна шундан ҳам билиш мумкинки, триарилгалоидметанлардаги галоген галогенли анорганик тузлардаги сингари ион хусусиятига эга, ваҳолонки, галогенли бошқа органик бирикмаларда галоген углеродга мустаҳкам бириккан бўлади. Масалан, трифенилхлорметан $(C_6H_5)_3CCl$ суюқ SO_2 га солинса трифенилметил $(C_6H_5)_3C^+$ ва хлор Cl^- ионларига ажралади. Трифенилгалоидметанлар анорганик хлоридлар сингари, кислота ва тузлар билан алмашиниш реакциясига киришади:

$$(C_6H_5)_3CBr + HClO_4 \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^+ ClO_4^- + HBr$$

Полифенилэтиленлар ва полифенилацетиленлар

Дифенилэтилен, трифенилэтилен, тетрафенилэтиленлар ва ҳоказолар ичида энг муҳими *стильбен* ҳисобланади:

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$$

стильбен

Стильбен икки хил стереоизомер ҳолида мавжуд. Транс-стильбен 124°да суюқланадиган кристалл модда, цис шаклидагиси — изостильбен эса 143° (12 *мм* симоб устуни) да қайнайдиган мойсимон суюқлик.

Стильбен ультрабинафша нур таъсирида изостильбенга айланади:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH & & C_6H_5-CH \\ \| & \xrightarrow{h\nu} & \| \\ HC-C_6H_5 & & C_6H_5-CH \end{matrix}$$

Стильбен турли усуллар орқали олинади. Қуйидаги тузилишга эга бўлган спиртдан сув тортиб олинса стильбен ҳосил бўлади: $C_6H_5—CH_2—CH(OH)—C_6H_5$. Бундан ташқари, фенилизонитрометан тузлари қиздирилганда ҳам стильбен ҳосил бўлади:

$$2C_6H_5-CH=N-ONa \rightarrow C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + 2NaNO_2$$

$$\begin{matrix} & & & & \\ & & & & \downarrow \\ & & & & O \end{matrix}$$

Одатда, стильбен бензилмагний хлоридга бензальдегид таъсир эттириб (оралиқ модда сульфат кислота билан ишланади) олинади:

$$C_6H_5CHO + ClMgCH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH(OMgCl)CH_2C_6H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} \rightarrow C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + MgSO_4 + H_2O + HCl$$

Стильбен галогенлар, галогенводородлар, озон ва ҳоказоларни бириктириб олади, аммо реакциянинг тезлиги бошқа тўйинмаган углеводородларнинг бириктириб олиш реакциясининг тезлигидан анча суст бўлади. Масалан, стильбен бромни стиролга қараганда 100 марта секин бириктириб олади. Стильбен ишқорий металларни бириктириб олишга мойил:

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 \xrightarrow{2Na} C_6H_5-CHNa-CHNa-C_6H_5$$

Бу реакция вақтида ҳосил бўлган моддага спирт таъсир эттирилса 1- 2- дифенилэтан ҳосил бўлади:

$$C_6H_5-\underset{\underset{Na}{|}}{CH}-\underset{\underset{Na}{|}}{CH}-C_6H_5 \xrightarrow{2C_2H_5OH} C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 + 2C_2H_5ONa$$

Стильбеннинг ҳосилаларидан 4,4-диамин-2,2-стильбендисульфокислота муҳим аҳамиятга эга. Бу модда турли хил бўёқлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Полифенилацетиленлардан дифенилацетилен — *толан* 60°да суюқланадиган кристалл модда. Уни стильбендан олиш мумкин:

$$C_6H_5CH=CHC_6H_5 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CHBr-CHBrC_6H_5 \xrightarrow{KOH} \underset{\text{толан}}{C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5}$$

Кейинги йилларда бир неча тўйинмаган боғли бирикмаларнинг аҳамияти ортиб бормоқда. Шундай бирикмалар жумласидан масалан, 5 та қўш боғли кумулен қуйидаги реакция бўйича ҳосил қилинади:

$$HC\equiv C-C\equiv CH + 2C_2H_5MgBr \rightarrow BrMg-C\equiv C-C\equiv C-MgBr \rightarrow$$

$$\xrightarrow{2CO(C_6H_5)_2} (C_6H_5)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-C\equiv C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}(C_6H_5)_2 \xrightarrow[HCl]{H_2}$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2C=C=C=C=C=C(C_6H_5)_2 + 2H_2O$$

Бу кумулен 302°да суюқланадиган қизил рангли модда. 7 та қўш боғли кумулен эса эритмада тўқ бинафша ранг ҳосил қилади.

Молекуласи таркибида коньюгирланган қўш боғлар бор бирикмалар ҳам ўрганилган. Уларнинг умумий формуласи қуйидагича:

$$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$$

Бу хил моддаларга мисол қилиб дифенилбутадиенни $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ кўрсатиш мумкин. Бу модда сариқ кристалл. Дифенилгексатриен $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ ҳам синтез қилинган. У сарғиш-яшил кристалл. Молекуласида 15 та винилен группа бўладиган дифенил ҳосиласи ҳам синтез қилинган, унинг ранги қора; дифенилнинг молекуласида ацетилен боғлари бор ҳосилалари $C_6H_5-(C\equiv C)n-C_6H_5$ ичида 8 та ацетилен қолдиғили (n-8) моддагача синтез қилинган. Умуман, полиацетиленларнинг ранги тўқ бўлади.

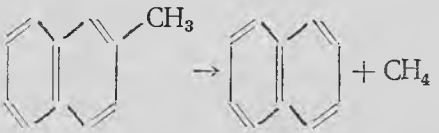
II. Конденсирланган (туташ) бензол ҳалқали ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари

1. НАФТАЛИН

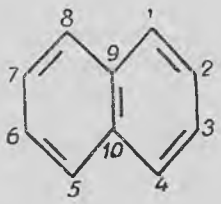
Нафталин $C_{10}H_8$ конденсирланган бензол ҳалқаларидан ташкил топган ароматик углеводородларнинг энг оддий вакилидир.

Нафталин тошкўмир смоласининг асосий таркибий қисмини ташкил этади ва, асосан, шу смоладан олинади.

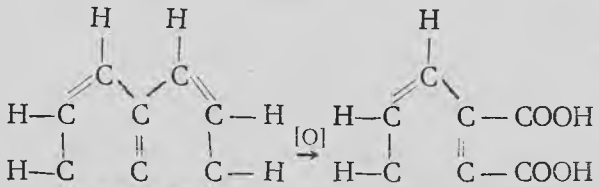
Кейинги вақтларда нафталинни нефтдан олиш муҳим аҳамиятга эга бўлиб бормоқда. Бу усул тошкўмир смоласидан олишга қараганда анча осон. Нефтни каталитик крекинглаш ва каталитик ароматлашдан кейин қолган қолдиқда 30 процент ва ундан ҳам кўп метилнафталинлар бўлади. Метилнафталинлар техникада ишлатилмайди, аммо улардан нафталин олишда фойдаланилади. Бунинг учун метилнафталинлар катализаторлар (металлар) иштирокида водород муҳитида дезалкилланади:



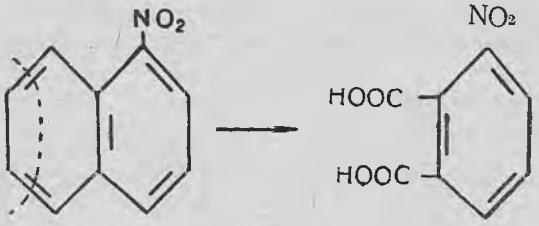
Нафталиннинг тузилиши. Нафталиннинг элементар таркибини А. А. Воскресенский аниқлаган; кейинчалик эса унинг тузилишини Эрленмейер қуйидагича ифодалаган:



Нафталин молекуласи иккита бензол ҳалқасидан иборат эканлиги қуйидагича усуллар орқали исботланади: Нафталин оксидланганда бензол ҳосиласи — фталь кислота олинади. Демак, бу билан, нафталин молекуласида бир бензол ҳалқаси борлиги исботланади:

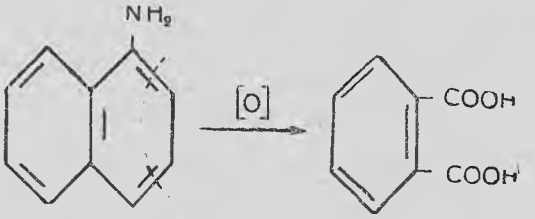


Нафталин осон нитроланади. Олинган нитронафталин оксидланганда 3-нитрофтал кислота ҳосил бўлади:



Демак, бу реакция орқали нитрогруппа турган ҳалқа бензол ҳалқаси эканлиги исботланади.

Нитронафталин қайтарилганда нафталин ҳосил бўлади. Нафталин оксидланса, фтал кислота ҳосил бўлади:



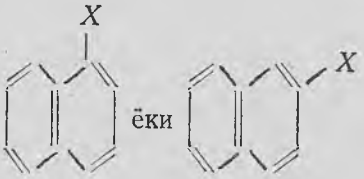
Бунда амин группали бензол ҳалқа бузилиб, амин группасиз бензол ҳалқа сақланиб қолади.

Демак, нафталинда иккита бензол ҳалқа бор экан. Бу ерда шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, биринчи тур ўринбосарлар ўзлари боғланган бензол ҳалқасининг реакцияга киришиш хусусиятини оширади, иккинчи тур ўринбосарлар эса пасайтиради.

Нафталин ҳосилаларининг изомерлари сони ва тузилиши нафталин учун ёзилган юқоридаги формулага жуда мос келади. Чунончи, нафталин формуласидан кўриниб турибдики, ундаги 8 та водород атомлари бир хил эмас. 1, 4, 5, 8- ҳолатлардаги водород атомлари бир хил ва 2, 3, 6, 7- ҳолатлардагилар ҳам бир хил. Аммо 1, 4, 5, 8- ҳолатлардаги водород атомлари билан 2, 3, 6, 7- ҳолатлардаги водород атомлари иккала бензол ҳалқаси учун умумий бўлган икки углерод атоми (9 ва 10- ҳолатдаги) га нисбатан ҳар хил ораликда туради.

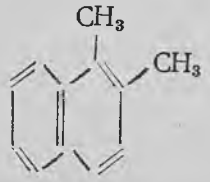
1, 4, 5 ва 8- ҳолатлар α- ҳолатлар, 2, 3, 6 ва 7- ҳолатлар эса β- ҳолатлар деб аталади.

Демак, битта ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг икки хил изомери бўлади (битта ўринбосари бор бензол ҳосилаларининг биргина изомери бўлар эди), яъни ўринбосар α- ҳолатларда ва ёки β- ҳолатларда бўлиши мумкин:



Иккита бир хил ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг 10 хил изомери, иккита ҳар хил ўринбосари борларининг эса 14 хил изомери бўлади. Ўринбосарлар сони ортиб бориши билан изомерлар сони кескин кўпайиб кетади. Масалан, 8 та ҳар хил ўринбосари бор нафталин ҳосиласининг изомерлари сони назарий ҳисоблаганда 10766600 та бўлиши керак.

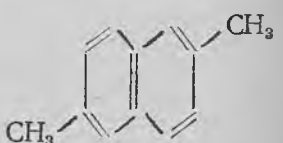
Одатда, кўп ўринбосари бор нафталин ҳосилаларининг ўринбосарлари турган ҳолатлар рақамлар билан кўрсатилади:



1,2-диметилнафталин

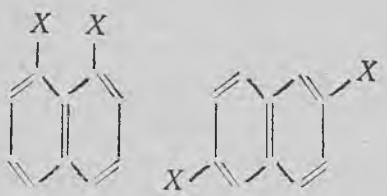


1,8-диметилнафталин



2,6-диметилнафталин

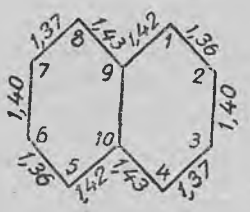
Баъзан 2,6-ҳолатлар амфи-ҳолатлар, 1,8-ҳолатлар эса пери-ҳолатлар деб аталади.



пери амфи

Нафталин ва унинг ҳосилалари бензолга ўхшаш ароматик хусусиятга эга, яъни шаклан тўйинмаган бирикма бўлишига қарамай тўйинган бирикмалар учун хос бўлган реакцияларга киришади — бириктириб олиш реакциясига қараганда алмашиниш реакциясига осон киришади. Шуни ҳам айтиш керакки, нафталин бензолга қараганда осон оксидланади ва осон қайтарилади.

1,5 ва 2,6-нафталин ҳосилаларида диполь моменти қийматининг нолга тенг бўлиши нафталиннинг иккала бензол ҳалқаси бир текисликда ётишидан далолат беради. Бу ҳол ҳам нафталиннинг бензолга ўхшашлигини кўрсатади. Аммо нафталиндаги углерод-углерод боғлар орасидаги масофалар бензолдагидан фарқ қилади. Рентгенографик текширишлар нафталиндаги боғларнинг қуйидаги қийматларга (Å°) эга эканлигини кўрсатди:



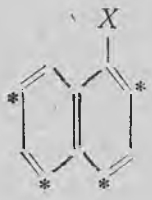
Демак, нафталин молекуласидаги π-электронлар бензол молекуласидаги π-электронларга қараганда камроқ симметрикдир, яъни бошқача қилиб айтганда, нафталин молекуласида электронлар зичлиги бензол молекуласидаги электронлар зичлигига қараганда нотекисроқ тақсимланган. Нафталин ва бензолда электронлар зичлигининг бундай тақсимланиши уларнинг химиявий реакциялари орасида ўхшашлик ва фарқ бўлишига олиб келади.

Нафталиннинг иккала бензол ҳалқасида электронлар зичлиги бир текис тақсимланмаганидан унинг α- ва β-ҳолатлардаги углерод атомларида ҳам электрон зичлиги турлича, яъни α-ҳолатдаги углерод атомларининг электрон зичлиги кўпроқ бўлади. Шунинг учун ҳам алма-

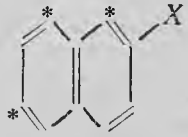
шиниш ва бириктириб олиш реакциялари α-ҳолатда содир бўлиб, нафталин билан борадиган реакциялар бензол билан борадиган реакцияларга қараганда осон кетади.

Нафталин ҳалқасига кираётган иккинчи ўринбосарнинг ўрни ҳалқадаги биринчи ўринбосарнинг табиатига ва турган ҳолатига боғлиқ. Бунда икки ҳол бўлиши мумкин:

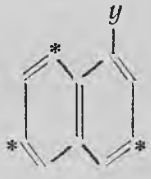
1. Агар биринчи ўринбосар биринчи тур ўринбосарлар жумласига кирса, у ҳолда α(1) ҳолатда турган шу ўринбосар кейинги ўринбосарни 2, 4, 5, 7-ҳолатларга йўналтиради:



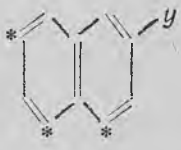
β (2) ҳолатда турган бўлса — 1, 6 ва 8-ҳолатларга йўналтиради:



2. Агар биринчи ўринбосар иккинчи тур ўринбосарлар жумласига кирса, у ҳолда α(1) ҳолатда турган шу ўринбосар иккинчи ўринбосарни 3, 6, 8-ҳолатларга йўналтиради:



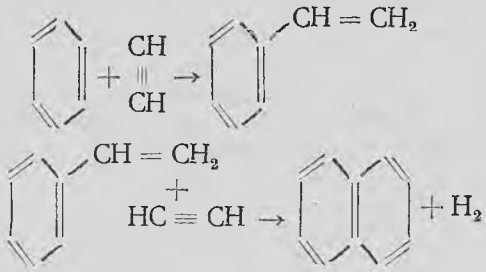
β (2) ҳолатда турган бўлса —4, 5 ва 7-ҳолатларга йўналтиради:



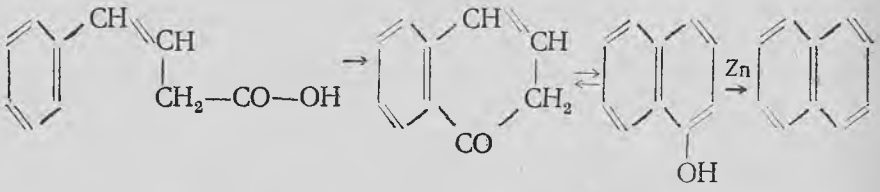
Умуман, навбатдаги ўринбосарнинг нафталин ҳалқасидан ўрин олиш қоидаси бензолдагидан анча мураккаб. Бу, аввало, шу билан тушунтириладики, бир ўринбосарли нафталиндаги икки қўшни ҳолат ўринбосарга нисбатан ҳар хилдир. Масалан, 2-ҳолатда турган ўринбосарга нисбатан 1 ва 3-ҳолатлар ҳар хил. Бир ўринбосарли бензол ҳосилаларида эса иккала орто-ҳолат бир хил.

Олиниш усуллари. Юқорида айтиб ўтганимиздек, нафталин саноатда, асосан, тошкўмир смоласидан олинади. Бу ерда биз нафталиннинг лабораторияда олиниш усуллари тўғрисида тўхталиб ўтамиз.

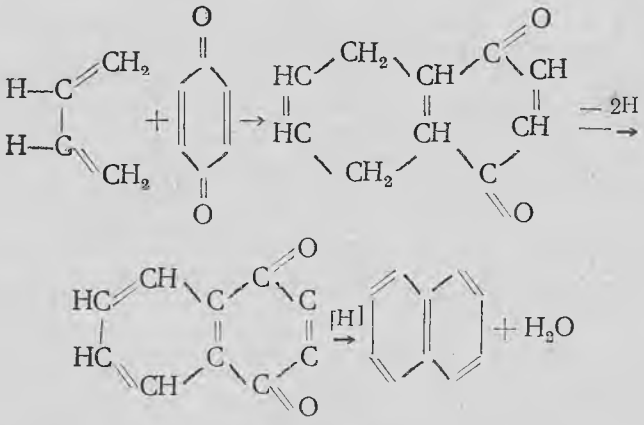
1. Қиздирилган най орқали бензол ва ацетилен буғларини ўтказсак нафталин олинади. Бунда оралиқ модда сифатида **стирол** ҳосил бўлади:



2. Фенилизокротон кислота қиздирилиб, сўнгра ҳосил бўлган модда кетма-кет қайтарилса нафталин олинади:



3. Хинонни дивинил билан конденсатлаб, сўнгра олинган модда дегидридланса ва кейин қайтарилса нафталин ҳосил бўлади:

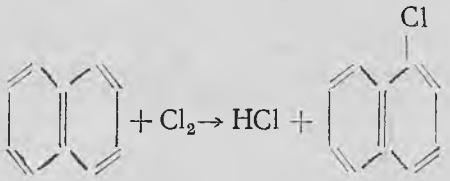


Физикавий хоссалари. Нафталин ўзига хос ҳидли, ялтироқ оқ кристалл модда. Қаттиқ модда бўлишига қарамай осон учувчан, 80° да суюқланади. 218°да қайнайди. Нафталин сувда эримайди, иссиқ спиртда, эфирда ва бензолда эрийди.

Химиявий хоссалари. Нафталин бензол сингари, алмашиниш ва бириктириб олиш реакцияларига киришади.

Алмашиниш реакциялари. Нафталин алмашиниш реакциясига бензолга қараганда осон киришади. Бу реакция натижасида ўринбосар деярли ҳамма вақт α-ҳолатдаги водород атомига алмашинади. β-изомерлари бошқа моддалар орқали олинади ёки реакция шароити ўзгартирилади.

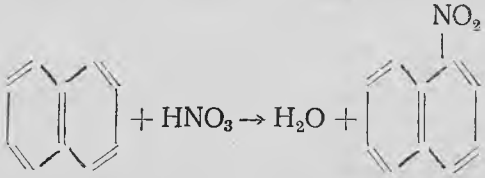
1. Нафталин галогенланганда, асосан, α-галогеннафталинлар ва жуда оз миқдорда (5 процент атрофида) β-галогеннафталинлар ҳосил бўлади:



α-хлорнафталин

Галоген яна таъсир эттирилаверса дигалоген ва ниҳоят полигалоген нафталинлар аралашмаси ҳосил бўлади. Реакция катализатор иштирокида олиб борилса октахлорнафталин $C_{10}Cl_8$ ҳам олиш мумкин, β-галоиднафталинни нафталинни тўғридан-тўғри галогенлаш йўли билан ҳосил қилиш қийин, уни олиш учун β-дифениламин диазотирланади.

2. Нафталин нитроланганда, асосан, α-нитронафталин, қисман (5 процент чамаси) β-нитронафталин ҳосил бўлади:

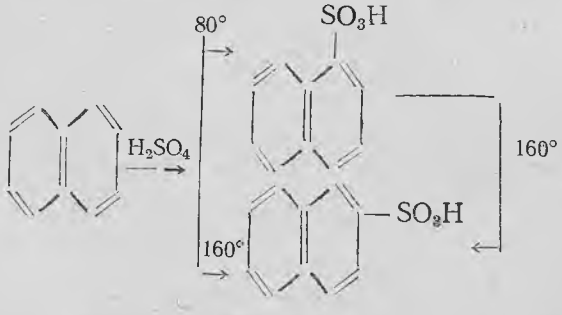


β-нитронафталин нафтиламинларни нитрит кислота ёрдамида мис (I)-оксид иштирокида диазотирлаб (диазогруппани NO_2 га алмаштириб) олинади:

$$C_{10}H_7-\underset{\underset{N}{\|}}{N}-NO_3+HNO_2\rightarrow C_{10}H_7NO_2+N_2+HNO_3$$

α- ва β-нитронафталинлар сариқ моддалардир.

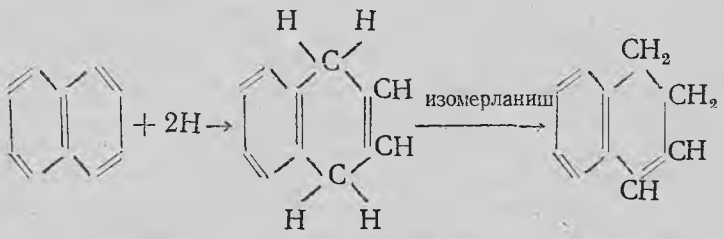
3. Нафталинни сульфолаш орқали нафталинсульфокислоталар ҳосил қилинади. Реакция қандай температурада ўтказилишига қараб ҳар хил изомерлар ҳосил бўлади. Реакция 80° да олиб борилганда α-сульфокислота, 160° да, асосан β-сульфокислота ҳосил бўлади. Агар α-нафталинсульфокислота сульфат кислота иштирокида 160° да қиздирилса, у β-нафталинсульфокислотага айланади:



Сульфолаш давом эттирилаверса 2,6- ва 2,7-дисульфокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади. Бундай изомерлар ҳосил бўлишининг сабаби реакциянинг юқори температурада олиб борилишидир.

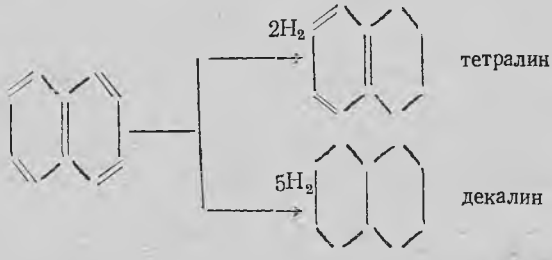
Бириктириб олиш реакциялари. Нафталин молекуласининг α-ҳолатида электронлар зичлиги ортиқчароқ бўлиши, шунинг учун бириктириб

олиш ва алмашиниш реакциялари α-ҳолатда осон кетиши юқорида айтиб ўтилган эди. Шу сабабли нафталин бензолга қараганда кўпроқ «тўйинмаганлик»ни намоён қилади. Нафталин бензолдан фарқ қилиб, янги ҳосил бўлаётган водород билан гидридланади. Аллил спиртга натрий қўшилганда ҳосил бўлаётган водород билан нафталин гидридланса 1,4-дигидронафталин ҳосил бўлади. Бу модда осонлик билан изомерланиб, 1, 2-дигидронафталинга айланади:

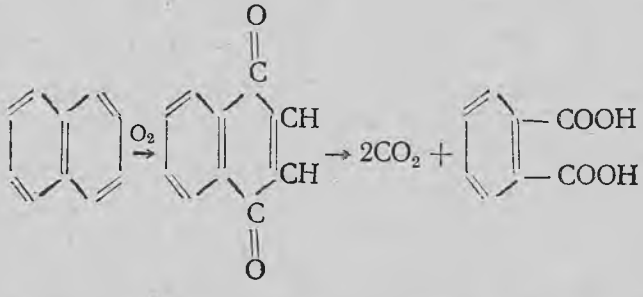


1,4-дигидронафталин 1,2-дигидронафталин

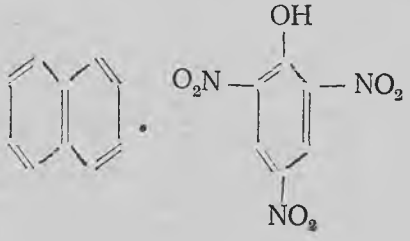
Нафталин катализатор иштирокида гидридланса тетралин ва декалин ҳосил бўлади:



Нафталиннинг оксидланиши. Нафталин оҳисталик билан оксидланганда 1,4-нафтахинон, шиддатлироқ оксидланганда эса фтал кислота ҳосил бўлади:



Комплекс ҳосил бўлиш реакцияси. Нафталин полинитробирикмалар, масалан, пикрин кислота таъсирида яхши кристалланувчи комплекс ҳосил қилади:



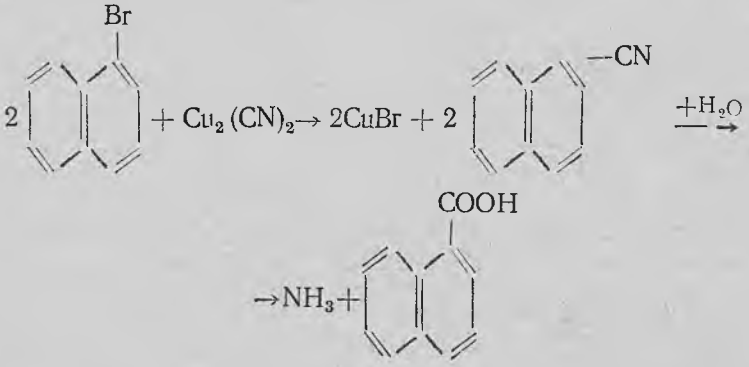
Нафталиннинг химиявий хоссаси тўғрисида хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, нафталин ва унинг ҳосилалари бензол ва унинг ҳосилаларига қараганда реакцияга осон киришувчи моддалардир.

2. НАФТАЛИННИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

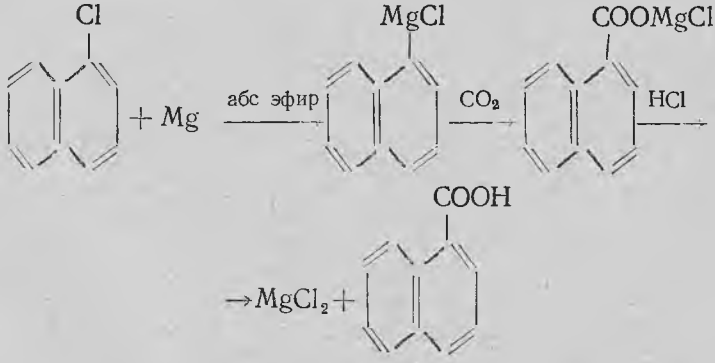
Нафталиннинг галогенли ҳосилалари. Нафталиннинг галогенли ҳосилалари нафталинни тўғридан-тўғри галогенлаб ёки Зандмейер реакцияси орқали олинади. Нафталинни катализатор иштирокисиз ҳам бромлаш ва хлорлаш мумкин, бунда асосан α-изомер ҳам, β-изомерлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, нафталин 500—650°да бромланганда баравар миқдорда α- ва β-бромнафталинлар олинади.

Моногалогенли ҳосилалар суюқ ёки қаттиқ моддалардир. α-изомерларнинг суюқланиш температураси β-изомерларникидан юқори бўлади.

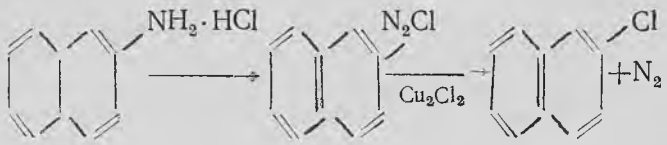
α-галогеннафталинлар галогенбензолларга қараганда алмашиниш реакциясига осон киришади. Бромнафталин мис (I)-цианид иштирокида пиридин муҳитида қиздирилганда α-нафтой кислотанинг нитрили ҳосил бўлади:



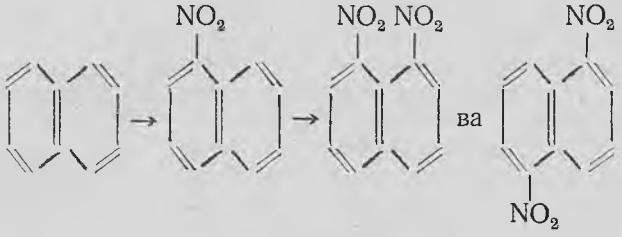
Галогеннафталинлардан магний-органик бирикмалар ҳосил қилиш ва шу магний-органик бирикмага карбонат ангидрид таъсир эттириб нафтой кислота олиш мумкин:



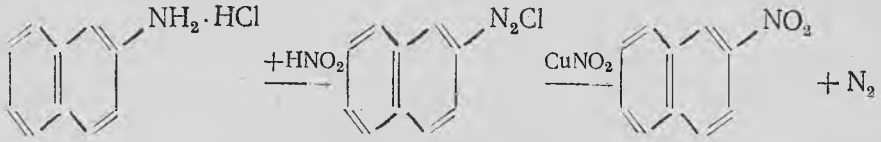
β-галогеннафталинлар аминлардан Зандмейер реакцияси орқали олинади, аммо улар кам ишлатилади.



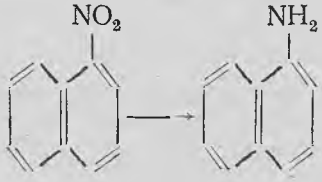
Нитробирикмалари. Нафталин нитроланганда, асосан, α-нитронафталин ва жуда оз миқдорда (4,5 процент) β-изомер ҳосил бўлади. Шу билан бирга 1,8 ва 1,5-динитронафталинлар ҳам ҳосил бўлади. Агар соф мононитронафталин олиш керак бўлса, суюлтирилган нитрат кислота ишлатиш ва температурани бир хилда ушлаб туриш лозим:



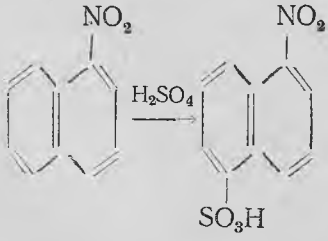
β-нитронафталин олиш учун ҳам Зандмейер реакциясидан фойдаланилади:



Ҳамма нитронафталинлар кристалл моддалардир. Нитронафталинлар қайтарилганда тегишли аминлар ҳосил бўлади:



Мононитробирикмалар алмашиниш реакциясига киритилганда нитрогруппаси бўлмаган ҳалқадаги водород алмашинади:

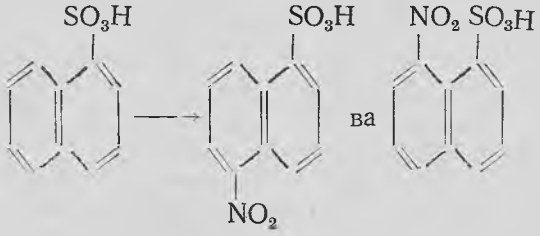


Сульфокислоталари. Юқорида айтганимиздек, нафталин сульфоланганда реакция шароитига қараб α- ёки β-нафталинсульфокислоталар ҳосил бўлади. Иккала моносульфокислота ҳам сувда эрийдиган қаттиқ кристалл модда.

Нафталинсульфокислоталар, худди бензолсульфокислоталари сингари мураккаброқ ҳосилаларни олишда муҳим оралиқ модда бўлиб хизмат қилади.

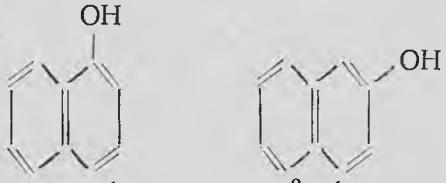
Нафталинсульфокислоталардаги сульфогруппа бензолсульфокислотадаги сульфогруппага қараганда ҳам қўзғалувчандир. Шунинг учун нафталинсульфокислоталарда алмашиниш реакцияси осон содир бўлади.

Нафталинсульфокислоталарда бензолсульфокислоталар учун хос бўлган реакциялардан ташқари сульфогруппа хлор атомига алмашиниши ҳам мумкин. Моносульфокислоталар нитроланганда ҳам нитрогруппа сульфогруппа бўлмаган ҳалқага бориб жойлашади:



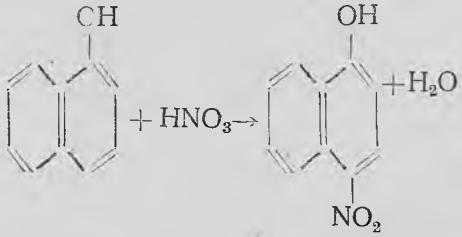
Нафталинсульфокислоталарга ўювчи ишқор қўшиб қиздирилса сульфогруппа гидроксил группага алмашинади ва натижада нафталиннинг гидроксилли ҳосилалари — нафтоллар ҳосил бўлади:

$$C_{10}H_7SO_2ONa + NaOH \rightarrow C_{10}H_7—OH + Na_2SO_3$$

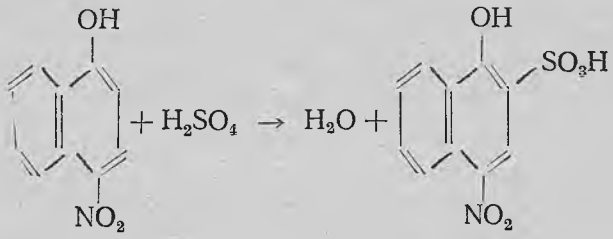


α-нафтол β-нафтол

Нафтоллар. Нафтоллар феноллар нинг олиниш усуллари орқали олиниши мумкин. Техникада нафтоллар сульфокислоталарни ишқорлар билан қўшиб суюқлантириш орқали олинади. Нафталинни гидролизлаб ҳам α- нафтол олиш мумкин. α- ва β- нафтоллар кристалл моддалардир. β- нафтол α- нафтолга қараганда юқори температурада суюқланади. Иккала нафтол ҳам сувда озроқ эрийди. Нафтоллар ҳам феноллар сингари, ўювчи ишқорларда эриб нафтолятларни ҳосил қилади, яъни нафтоллардаги гидроксил группа фенол табиатига эгадир ва темир (III)-хлорид таъсир эттирилганда бинафша ранг қолдиқ ҳосил бўлади. Нафтоллардаги гидроксил группа феноллардаги гидроксил группага қарағанда ўрин олиш реакциясига осон киришади. Ўрин олиш реакцияси аввал оксигруппа турган ҳалқада содир бўлади. α- нафтол галогенланганда, нитроланганда ва сульфоланганда 4- ҳолатда ўрин олиш содир бўлади. Кейинги ўринбосар эса бўш қолган *орто*- ҳолатга келиб жойлашади:

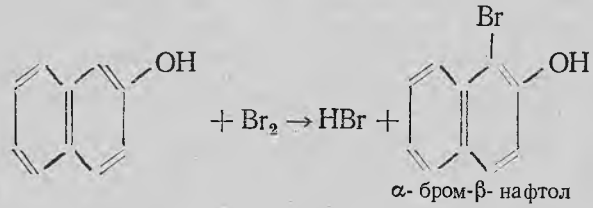


1- окси-4-нитронафталин

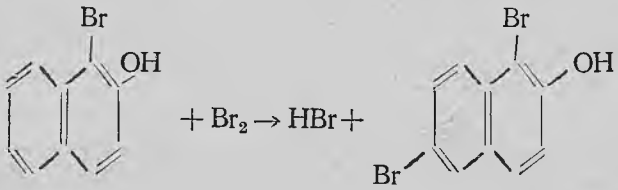


1-окси-2-сульфо-4-нитронафталин

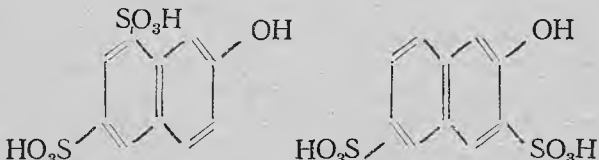
β-нафтолларда эса бошқача бўлади — янги ўринбосар α-ҳолатга, ундан кейинги ўринбосар эса биринчи ҳалқада бўш *орто*-ҳолат бўлишига қарамай қўшни ядродаги 6-ҳолатга бориб жойлашади. Бу 6-ҳолат биринчи ҳалқадаги оксигруппага нисбатан пара-ҳолат ҳисобланади:



α-бром-β-нафтол

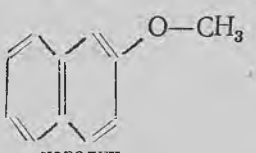


Нафтоллар оддий шароитда сульфоланса сульфогруппа 1-ҳолатга бориб жойлашади. Ҳосил бўлган сульфокислота қиздирилса сульфогруппа 6-ҳолатга кўчади. Сульфолаш қаттиқроқ шароитда олиб борилса, техник аҳамиятга эга бўлган қуйидаги икки сульфокислота ҳосил бўлади:



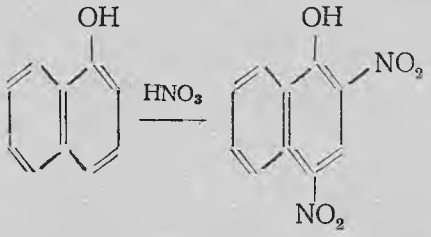
D-кислота R-кислота

Нафтолларнинг эфирлари хушбўй моддалардир. Масалан, нафтолга метил спирт ва озроқ хлорид кислота қўшиб қиздирилганда унинг метил эфири ҳосил бўлади. У атир-упачиликда *неролин* номи билан ишлатилади.

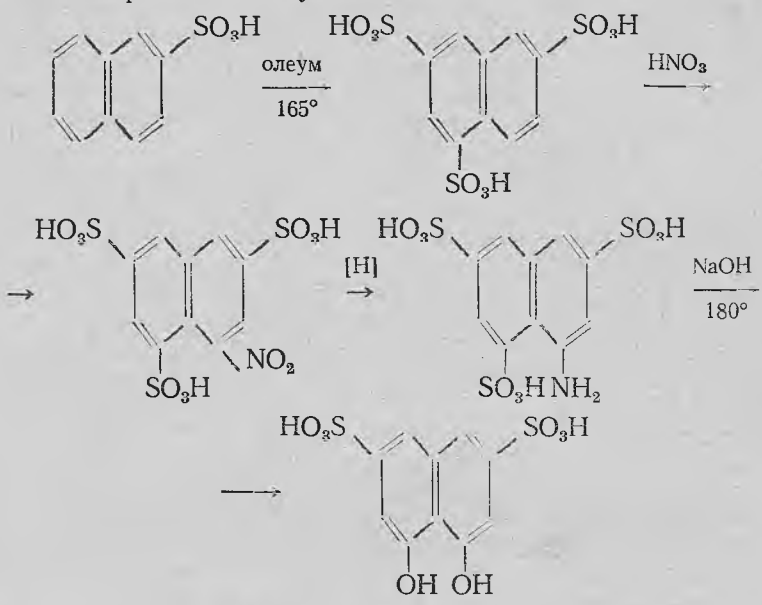


неролин

Динитро-α-нафтол сариқ бўёқ сифатида ишлатилади. У α-нафтолни нитролаб олинади:

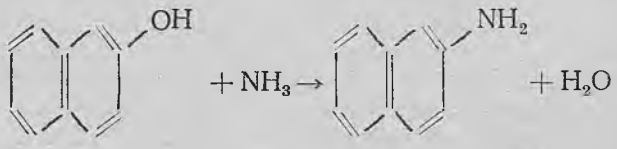


Диоксинафталин ҳосилаларидан энг муҳими 1, 8-диокси-3, 6-дисульфонафталиндир. Бу модда *хромотроп кислота* деб ҳам аталади. У қуйидаги реакциялар схемаси бўйича олинади:

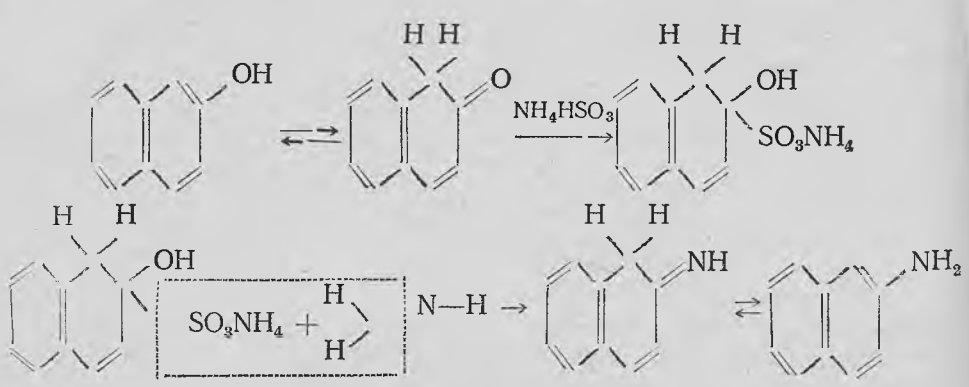


Хромотроп кислота азобўёқлар тайёрлашда ишлатилади.

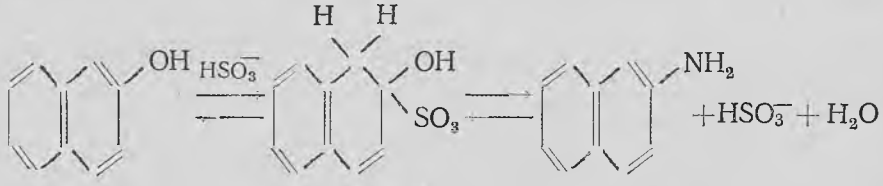
Нафтоллар гидроксил группасини аминг руппага анча осон алмаштиради:



Бу реакция α-нафтиламинлар синтез қилишда муҳим аҳамиятга эга, α-нафтиламин эса α-нитронафталинни тўғридан-тўғри қайтариб олинаверади. β-нафтолнинг β-нафтиламинга айланиш механизмини Н. Н. Ворожцов аниқлаган. Феноллар реакцияларга фақат *енол* ҳолида эмас, балки *кетон* ҳолида ҳам киришади. Уларнинг бу таутомерияси айниқса флороглюцинда яхши, бир атомли ва икки атомли фенолларда эса сустроқ намоён бўлади. β-нафтоллар ҳам кетон ҳолида мавжуд, улар бисульфитларни, масалан аммоний бисульфитни бириктириб олади. Бунда ҳосил бўлган бисульфитли бирикма аммиак билан ўзаро реакцияга киришиб амин-β-нафтиламин ҳосил қилади:



Нафтиламинлар. α-нафтиламин α-нитронафталинни қайтариб олинади. β-нафтиламин ҳам β-нитронафталинни қайтариб олинса бўлади-ку, аммо β-нитронафталин қимматроқ модда. Шунинг учун β-нафтиламин юқорида кўрсатиб ўтилган механизм бўйича нафтолга аммоний бисульфит қўшиб автоклавда 150°да қиздириш йўли билан олинади:



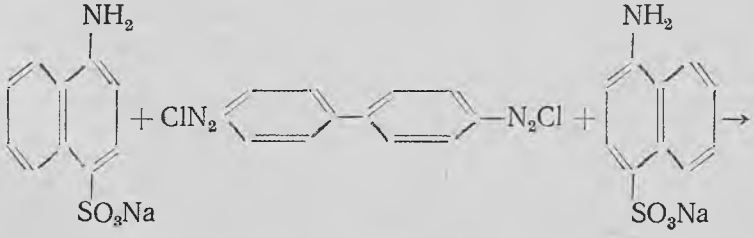
Бу реакция қайтар бўлгани учун оралиқ моддани ажратиб олиш ҳам мумкин.

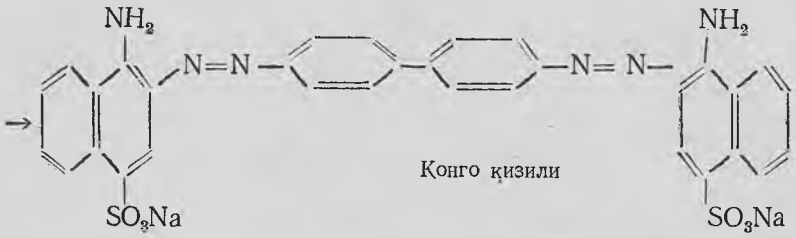
Нафтиламинлар кристалл моддалардир. α-нафтиламин қўланса ҳидли модда, β-нафтиламинларнинг эса ҳиди йўқ. Улар сувда кам эрийди, кислоталарда эриб тегишли тузлар ҳосил қилади. Нафтиламинлар химиявий хоссалари жиҳатдан анилинга ўхшайди, аммо нафтиламинлардаги амингруппа анилиндагига қараганда қўзғалувчандир.

Нафтиламинлар ўрин олиш реакциясига киритилганда ўринбосар амин группа турган ҳалқага бориб жойлашади.

α-нафтиламин нитроланганда, сульфоланганда ва галогенланганда ўринбосар 4-ва сўнгра 2, 4-ҳолатларга бориб жойлашади. α-нафтиламин сульфоланганда нафтион кислота (1, 4-аминосульфонафталин) ҳосил бўлади. Иккала нафтиламин ҳамда уларнинг сульфокислоталари бўёқлар ишлаб чиқаришда кенг кўламда ишлатилади.

Нафтион кислотадан олинадиган конго қизили ва бензопурпурин деб аталувчи бўёқлар муҳим аҳамиятга эга. Конго қизили диазотирланган бензидинга туз ҳолидаги нафтион кислота таъсир эттириб олинади:



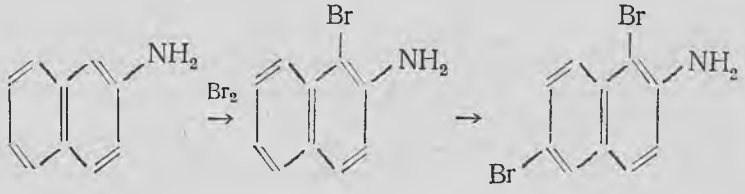


Конго қизили

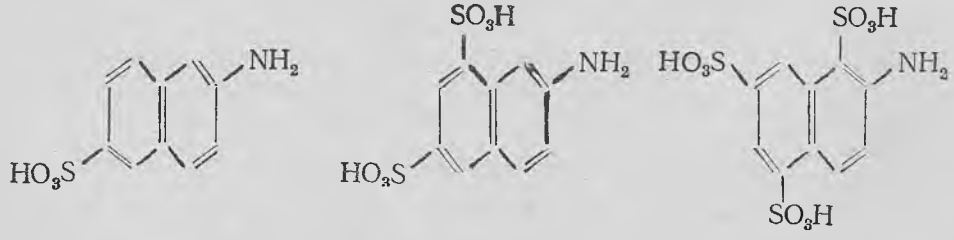
Конго қизили арзон бўёқдир. У индикатор сифатида ҳам ишлатилади; кислотали муҳитда кўк рангга, ишқорий муҳитда эса қизил рангга киради.

Бензопурпурин диазотирланган *о*-толуидинга нафтион кислота таъсир эттириб олинади. Бензопурпурин ўсимликлардан олинадиган толаларни бўяшда ишлатилади, аммо бу бўёқ унчалик мустаҳкам бўлмайди.

β-нафтиламин бромланганда дастлабки бром 1-ҳолатга, кейинги бром эса 6-ҳолатга жойлашиб 1,6-дибром ҳосилалар олинади:

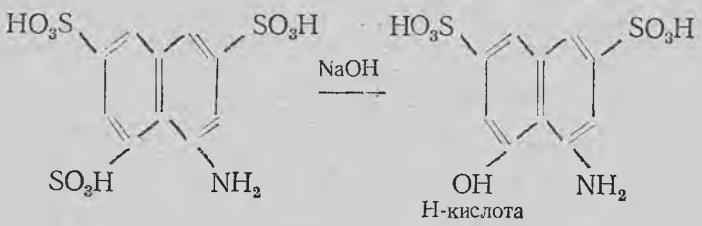


β-нафтиламин олеум билан сульфоланганда амин группа аммоний группага айланиб қолади, бу аммоний группа ўзи турган ҳалқага сульфогруппанинг киришига тўсқинлик қилади. Шунинг учун β-нафтиламин олеум билан сульфоланганида 6-сульфо ,6, 8-дисульфо ва 1, 5, 7-трисульфоаминокислоталар ҳосил бўлади:



Бу кислоталарнинг ҳаммаси бўёқлар синтез қилишда ишлатилади.

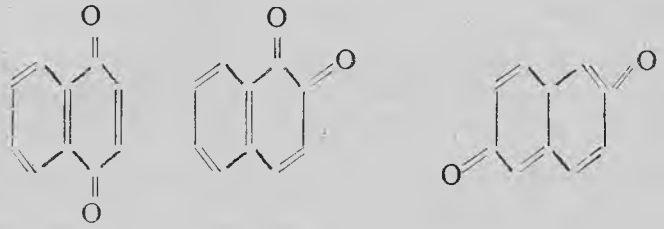
Бўёқ ишлаб чиқаришда муҳим хом ашё бўлган Н-кислотани ҳам айтиб ўтиш лозим. Н-кислота нафталиндан қуйидагича олинади: нафталинни сульфолаб олинган 1,3,6-трисульфокислотани нитролаб 1-нитро-3, 6, 8-тринитросульфонафталин олинади. Кейин бу моддани темир ёрдамида қайтариб 1-амин-3,6,8-трисульфокислота ҳосил қилинади ва, ниҳоят, бу охирги моддани ишқорлар билан суюлтириб 8-ҳолатдаги сульфогруппа гидроксилга алмаштирилади, натижада Н-кислота (1,8-аминоксинафталин-3,6-дисульфокислота) олинади:



Н-кислота

Н-кислотадан ўсимлик ва ҳайвон толаларини бўяшда ишлатиладиган бўёқлар синтез қилинади.

Нафтахинонлар. Нафталиннинг 3 хил хинони бор:



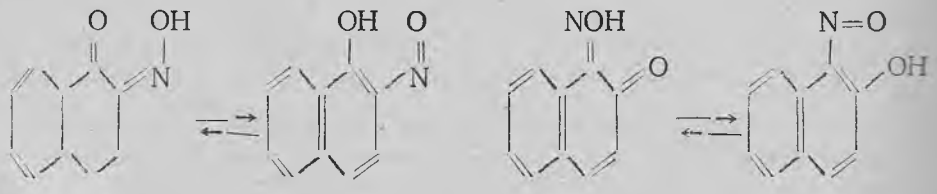
α-нафтахинон β-нафтахинон *амфи*-нафтахинон

α-Нафтахинон, бензахинон синғари, 125° да суюқланувчи игнасимон кристаллардан иборат ўткир ҳидли учувчан сариқ модда. У нафталинни, 1,4- диокси- ва 1- амин-4-оксинафталинларни хромли аралашма ёрдамида оксидлаб олинади.

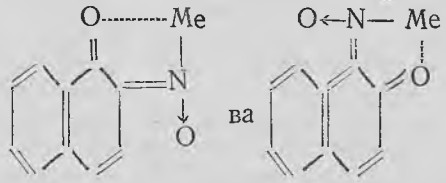
β-Нафтахинон қизил кристалл, 120°да парчаланиб кетади, 1,2-диаминнафтолни оксидлаб олинади. β-Нафтахинон α- дикетонларга хос хусусиятларга эга — сульфат кислота билан қайтарилганда 1, 2- диоксинафталин ҳосил қилади.

Амфи-нафтахинон амфи-диоксинафталинни (2, 6- диоксинафталинни оксидлаб олинади. У сарғиш-қизил жуда ҳам беқарор кристалл модда. химиявий хоссаси жиҳатдан *п*- бензохинонни эслатади, яъни кучли оксидловчи модда. Чунончи, водород иодиддан иодни сиқиб чиқаради ва ҳоказо.

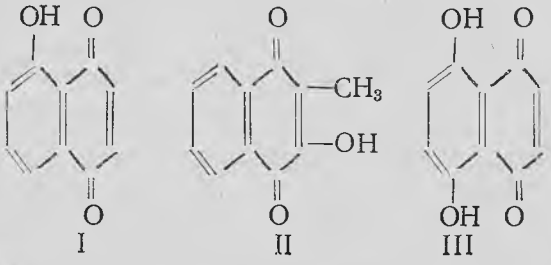
α-ва β-нафтахинонлар ҳосилаларида бензоид ва хиноид таутомерия ҳодисаси жуда яққол намоён бўлади. Масалан, β- нафтахинондан нафтохинонмоноксимлар ҳосил бўлиши ўрнига унинг изомерлари—нитрозонафтоллар ҳосил бўлади. Одатда эса нитрозонафтоллар нафтолларга нитрит кислота таъсир эттириб ҳосил қилинади:



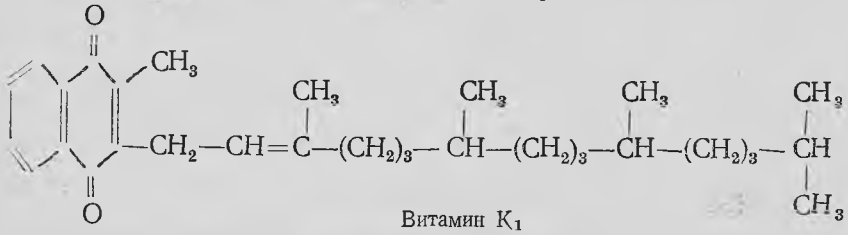
β- нитрозо- α- нафтол (сарғиш-яшил кристалл) ва α- нитрозо- β-нафтол (қизғиш кристалл) баъзи металлар билан ўзига хос рангли ички комплекс тузлар ҳосил қилади. Шунинг учун улар аналитик химияда кобальт, темир, мис ва бошқа металлар ионларини аниқлашда реактив сифатида ишлатилади.



α-Нафтахинон ҳосилалари табиий бўёқларнинг баъзи хилларини ташкил этади. Чунончи, юнон ёнғоғи пўстлоғида юглон (I) учрайди, туберкулёз бациллаларига ранг бериб турувчи модда фтиокол (II) деб аталади. Нафтазарин деб аталадиган бўёқ (III) сунъий йўл билан синтез қилинади. Нафтазарин хром оксиди иштирокида қорамтир-бинафша лок ҳосил қилади:

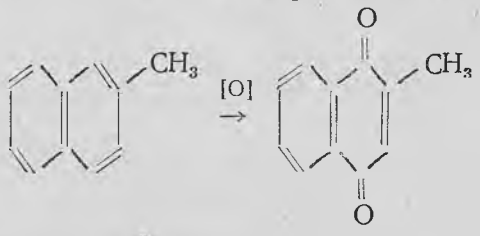


Витамин K_1 ҳам нафтахинон ҳосиласидир:

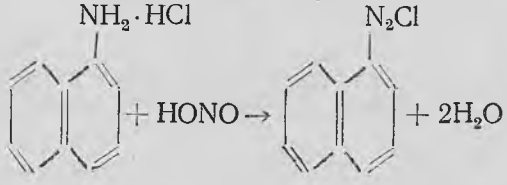


Витамин K_1

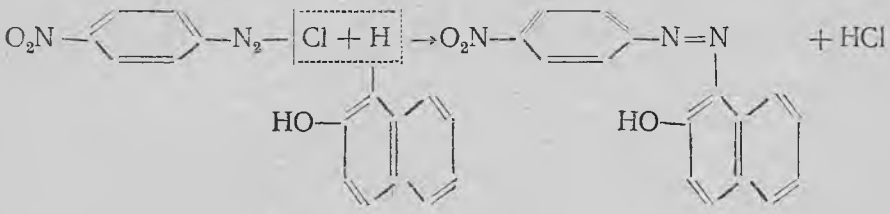
Витамин K_1 нинг синтетик аналоги 2-метилнафтахинон-1,4 *метинон* (витамин K_3) дейилади ва медицинада кенг кўламда фойдаланилади. Метинон 2-метилнафталинни тўғридан-тўғри оксидлаб олинади.



Нафталин қаторининг бўёқлари. Нафтиламинлар ароматик аминлар сингари нитрит кислота таъсирида диазотирланади ва диазобирикмаларга айланади. Чунончи, α-нафтиламин диазотирланганда α-нафтилдиазоний хлорид $C_{10}H_7N_2Cl$ ҳосил бўлади:



Нафталин қатори диазобирикмалари химиявий хоссалари жиҳатидан бензол қатори диазобирикмаларига ўхшайди. Чунончи, нафтоллар ва нафтиламинлар билан реакцияга киришиб аминоазобирикмалар ва оксиазобирикмалар ҳосил қилади. Бу моддаларнинг кўпчилиги муҳим бўёқлардир. Баъзи бўёқлар бензол қатори диазобирикмаларини нафтоллар ва нафтиламинлар билан реакцияга киритиб ҳосил қилинади. Нафталин қатори бўёқларига *пара-қизил* деб аталувчи бўёқ мисол бўла олади. Пара-қизил диазотирланган *п*-нитроанилин β-нафтол билан реакцияга киритиб олинади:

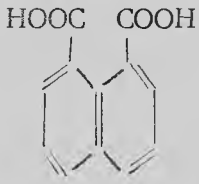


Газламаларни бу бўёқ билан бўяш учун уларга β-нафтолнинг ишқордаги эритмаси шимдирилади ва қуритилади. Кейин бу газлама диазотирланган паранитроанилиннинг муз билан совитилган эритмасига туширилади. Бунда газлама сиртида эримайдиган бўёқ ҳосил бўлади. Бўяшнинг бу усули *совуқда бўяш* дейилади. Совуқда бўяшнинг сабаби шундаки, диазобирикма иссиқда парчаланиб кетиши мумкин. Сульфогруппали нафтиламинлар (масалан, конго қизили) нафтихинон ҳосилалари (нафтазарин) ва бошқалар ҳам нафталин қатори бўёқларини олишда кўплаб ишлатилади.

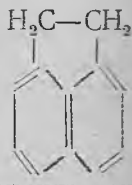
Нафталиннинг карбон кислоталари. Нафталиннинг бир асосли α- ва β-кислоталари *нафтой кислоталар* деб аталади. Улар нафталин гомологларини оксидлаб ва умуман карбон кислоталарнинг олиниш усуллари орқали олиниши мумкин. α-Нафтой кислота 160°да суюқланади, қиздириш вақтида карбонат ангидридини йўқотиб нафталинга айланади.

β-Нафтой кислота 185° да суюқланади, 300° да парчаланмасдан ҳайдалади.

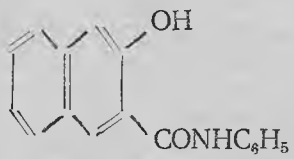
Нафталиннинг икки асосли кислоталари ичида энг муҳими 1,8-кислота ёки пери-нафталиндикарбон кислотадир:



Бу кислота тошкўмир смоласида учрайдиган аценафтен



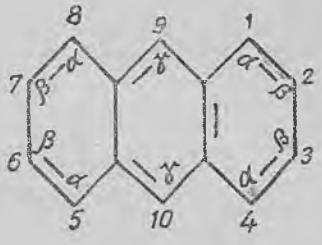
оксидланганда осон ҳосил бўлади. Нафталин оксикислоталарининг анилидлари *азотоллар* дейилади ва совуқда бўяш усулида кўплаб ишлатилади. Уларга оксинафтой кислота анилидинни мисол қилиб кўрсатиш мумкин:



Ниҳоят шундай хулоса чиқариш мумкинки, нафталин ва унинг ҳосилалари кўпчилик ҳолларда, бензол ва унинг ҳосилаларига қараганда активроқ моддалардир.

3. АНТРАЦЕН

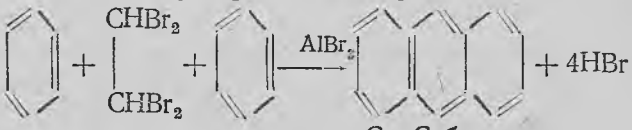
Антрацен химиявий тузилиши жиҳатидан ўзаро конденсирланган учта бензол ҳалқасидан иборат:



Антрацендаги 1, 4, 5, 8-ҳолатлар α-ҳолат, 2, 3, 6, 7-ҳолатлар β-ҳолат ва 9, 10-ҳолатлар γ ёки мезо ҳолат деб аталади. Демак, биргина ўринбосарли нафталин ҳосилаларида 3 та изомер бўлар экан.

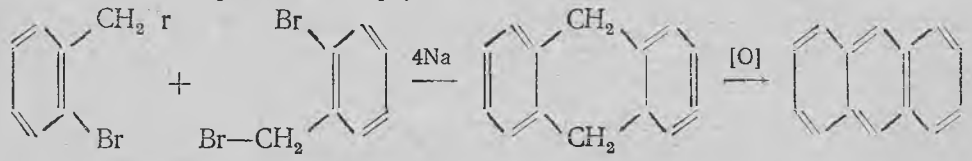
Антрацен саноатда тошкўмир қатронининг 300—350° да қайнайдиган фракциясидан олинади. Бу фракция *антрацен мойи* дейилади, ундаги антрацен миқдори 0,25—1,0 процентни ташкил этади.

Антраценни синтетик усулда қуйидаги реакция орқали ҳосил қилиш мумкин: 1. Фридель-Крафтс реакцияси орқали олиш:

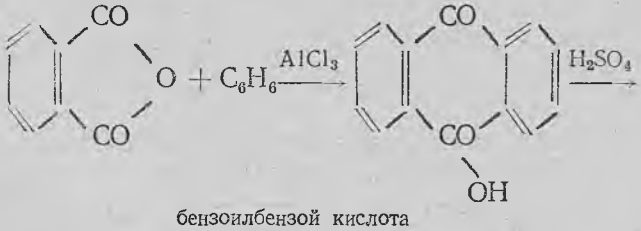


Бу реакция галогенид углеводороддаги С—С боғнинг узилиши ҳисобига содир бўлади.

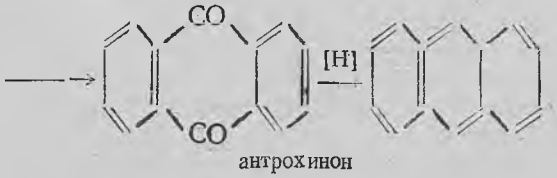
2. Фиттиг реакцияси орқали олиш:



3. Фталь ангидрид ва бензолдан қуйидаги реакциялар орқали олиш:



бензоилбензой кислота

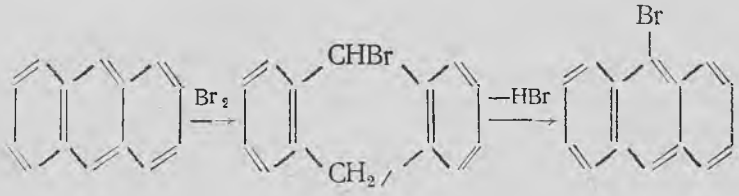


антрохинон

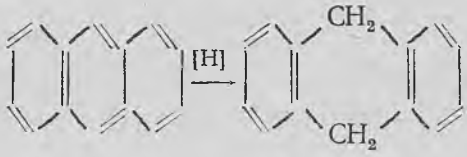
Физикавий хоссалари. Антрацен 217° да суюқланадиган, 254° да қайнайдиган, зангори флуоресценциланадиган рангсиз кристалл. У иссиқ бензолда эрийди, спирт ва эфирда қийин эрийди, сувда эса эримайди. Антраценнинг учала ҳалқаси ҳам бир текисликда ётади.

Химиявий хоссалари. Антрацен нафталинга қараганда ҳам кўпроқ тўйинмаган бирикмадир. Унинг молекуласидаги 9, 10-ҳолатлар, яъни меза ҳолат анча актив ҳисобланади. Бу меза ҳолатнинг актив бўлиши шу ҳолатга икки бензол ҳалқасининг таъсири билан тушунтирилади.

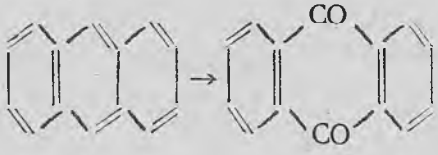
Антрацен 9 ва 10-ҳолатларда углерод атомларига галогенларни осонлик билан бириктириб олади. Бунда ҳосил бўладиган галогенли ҳосилалар бир молекула галогеноводородни осонгина йўқотиб, антраценнинг меза ҳолатда галогени бўлган ҳосиласига айланади:



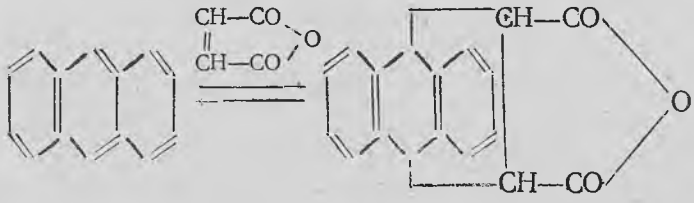
Антраценга ажралиб чиқаётган водород таъсир эттирилса у водородни бириктириб олиб дигидроантрацен ҳосил қилади. Дигидроантрацен оксидланганда осонлик билан антраценга айланади:



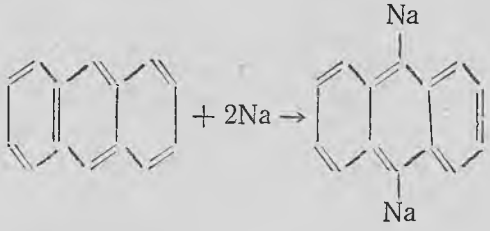
Антрацен оксидланганда реакция 9 ва 10-ҳолатлардаги углерод атомларида содир бўлиб, охирги маҳсулот сифатида антрахинон ҳосил бўлади:



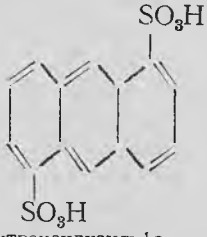
Ниҳоят, антрацен малеин ангидридни ҳам бириктириб олади:



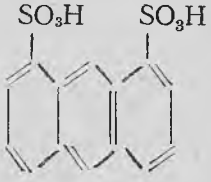
Антрацен металл ҳолидаги натрий билан реакцияга киришиб тўқ кўк рангли модда—9, 10-динатрийдигидроантрацен ҳосил қилади:



Антрацен концентрланган сульфат кислота таъсирида сульфоланганида сульфогруппа меза ҳолатга эмас, икки четки ҳалқанинг α-ҳолатларига бориб жойлашади. Бунда дисульфокислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади:

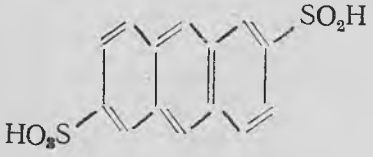


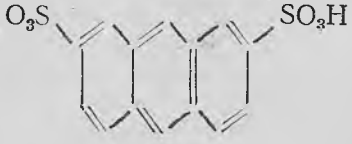
1,5-антрацендисульфокислота



1,8-антрацендисульфокислота

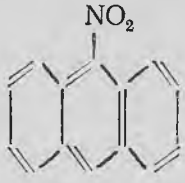
Суюлтирилган сульфат кислота таъсирида сульфоланганда β-антраценсульфокислота ва сульфогруппаси β-ҳолатларга жойлашган иккита дисульфокислота ҳосил бўлади:





Антраценсульфокислоталар ишқорлар иштирокида суюлтирилганда оксибирикмалар — *антроллар* олинади.

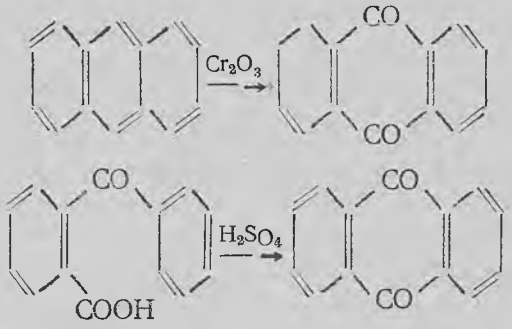
Антраценга нитрат кислота таъсир эттирилганда антрахинон ҳосил бўлади. Ушбу реакция юмшоқ (одатдаги) шароитда олиб борилса 9-нитроантрацен олинади:



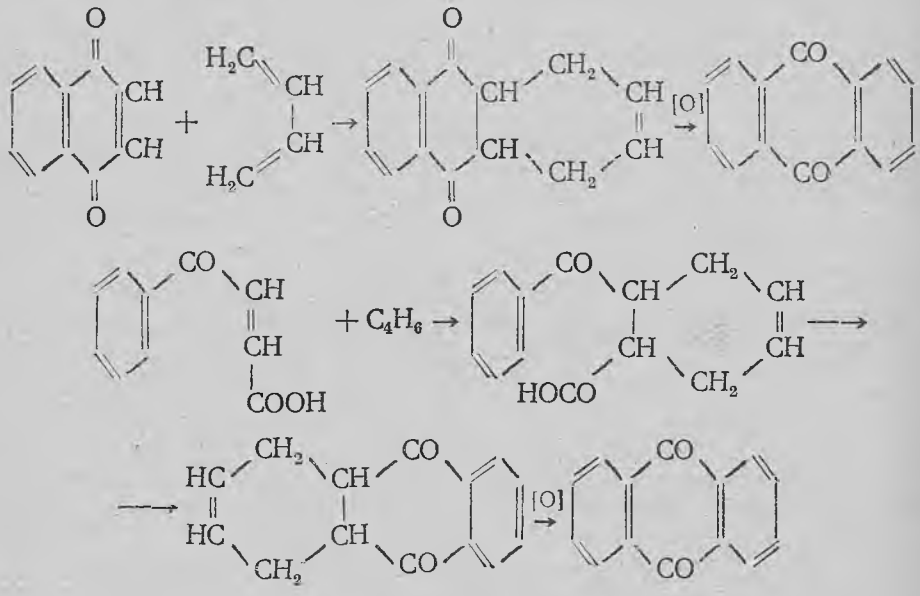
Бу нитроантрацен қайтарилса 9-антрамин ёки мезоантраминга айланади. Мезоантраминга нитрит кислота таъсир эттирилса диазоний бирикмалар эмас, балки антрахинон ва бошқа мураккаб моддалар ҳосил бўлади.

Антрахинон ва ализарин антраценнинг муҳим ҳосилаларидир.

Антрахинон антраценни хромли аралашма ёрдамида оксидлаб ёки бензол ва фталь ангидриддан олиниши мумкин:



Антрахинонни Дильс-Альдер реакцияси бўйича нафтахинондан ёки бензоилакрил кислотадан ҳам олиш мумкин:



Антрахинон 277° да суюқланадиган, 382° да қайнайдиган сариқ кристалл. Тузилишига кўра парахинонни эслатса-да, бензол ва нафталин қаторлари хинонларидан кескин фарқ қилади. Чунончи антрахинонниг ҳиди йўқ, учувчан эмас, оксидловчи ҳам эмас. Шунинг учун антрахинон молекуласини 2 та карбонил группа орқали боғланган иккита бензол ҳалқасидан иборат деб қараса бўлади.

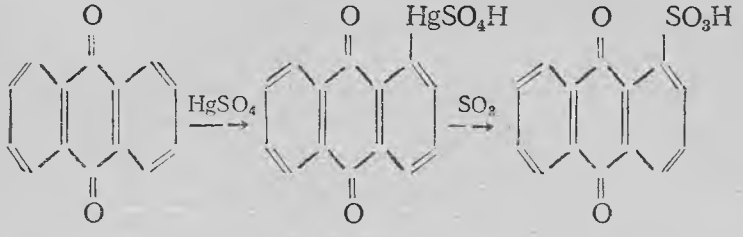
Антрахинон молекуласида дезактивловчи карбонил группалар бўлгани учун электрофиль реагентлар билан ўрин олиш реакциясига қийин киришади. Чунончи:

1. Галогенланиш реакциясига қийин киришади. Антрахинонни фақат олеум ва катализатор (иод) иштирокида бевосита галогенлаш мумкин, холос.

2. Фридель-Крафтс реакциясига учрамайди.

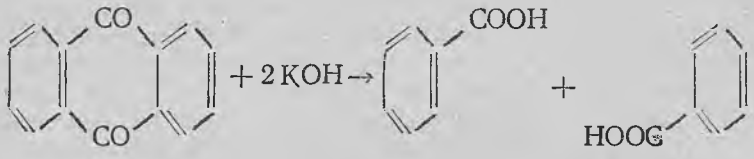
3. Карбонил группалар водородларни нуклеофиль реагентлар (масалан, симоб тузлари)га алмашинишини осонлаштиради. Антрахинон

сульфат кислота таъсирида ҳатто 250°да ҳам секин сульфоланади. Сульфолаш 35—40 процентли олеум иштирокида 140° да олиб борилганда β-антрахинонсульфокислота ҳосил бўлади. Агар сульфолаш симоб иштирокида олиб борилса (М. А. Ильинский) антрахинон 1-сульфокислота ва 1, 5-ҳамда 1, 8- дисульфокислоталар ҳосил бўлади. Симобнинг бу реакциядаги каталитик таъсири шундан иборатки, ҳосил бўладиган симоб сульфат антрахиноннинг α-ҳолатига бирикади (нуклеофил реакция), кейин реакцион муҳитдаги SO_3 бу симоб-органик бирикмадан симоб сульфатни сиқиб чиқариб ўрнига ўзи жойлашади:



Антрахинон сульфокислоталардаги сульфогруппа анча қўзғалувчан бўлгани учун бошқа группаларга осон алмашинади; масалан, ишқорлар қўшиб қиздирилганда сульфогруппа гидроксилга алмашинади. Шу усул билан турли оксиантрахинонлар олинади.

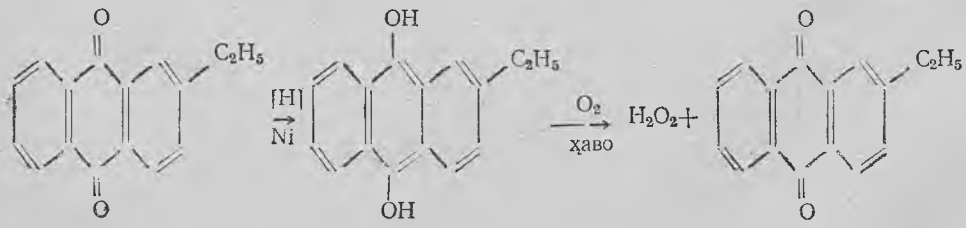
4. Антрахинонга ишқорлар таъсир эттирилса бензой кислота ҳосил бўлади:



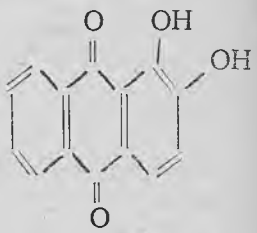
Бу реакция орқали антрахинон ҳосилалари тузилишини аниқлаш мумкин.

5. Антрахиноннинг оксидловчилик хусусияти нафтахинонга ва айниқса бензахинонга қараганда анча кучсиз.

6. 9, 10-диоксиантрацен ҳавода ёки кислород ёрдамида оксидланганда антрахинонга айланади, бунда бир вақтда водород пероксид ҳам ҳосил бўлади. Саноатда водород пероксид олиш шу реакцияга асосланган бўлиб, диоксиантрацен ўрнига эрувчан 2-этилантрахинон ишлатилади. Этилантрахинон никель катализаторлигида 2-этил-9, 10-диоксиантраценгача қайтарилади, бу модда оксидланганда водород пероксид ва қайтадан 2-этилантрахинон ҳосил бўлади. Водород пероксид сувда эритиб олинади-да, 2-этилантрахинон яна реакцияга киритилади:



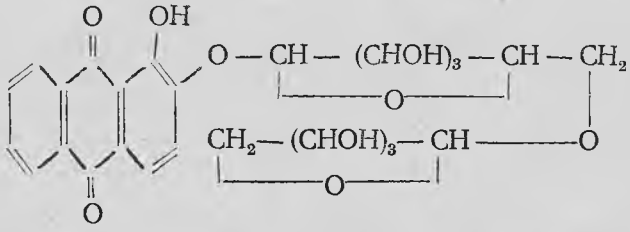
Антрахиноннинг диокси-ва аминоҳосилалари техникада муҳим моддалар ҳисобланади.



Ализарин игнасимон қизил кристалл, 290° да суюқланади, осон ҳайдалади, сувда деярли эримайди. У фенол бўлгани учун ўювчи ишқорларда эриб қизғиш-бинафша рангли эритмалар ҳосил қилади. Ализариннинг тузилиши қуйидагича:

Ализарин илгари вақтларда индигодан кейинги энг муҳим бўёқ ҳисобланарди. У 1869 йилга қадар Жанубий Европада ўсадиган марена ўсимлигининг илдизидан олинар эди.

Марена илдизининг ширасида рубэритрин кислота номли глюкозид ҳам учрайди.

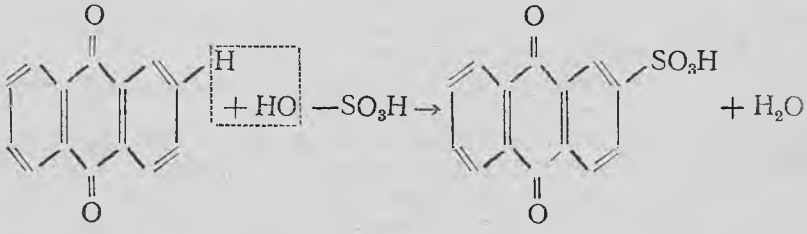


Бу глюкозид энзимлар ёки сульфат кислота таъсирида гидролизланиб ализарин билан 2 молекула шакарга (*d*-глюкоза ва *d*-ксилозага) ажралади.

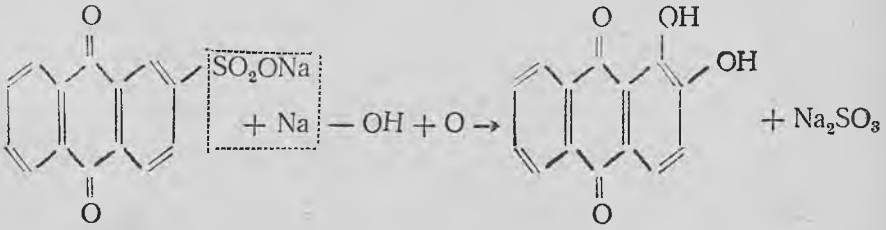
1865 йилда Гребе ва Либерман ализаринни рух кукуни иштирокида қайтариб антрауен ҳосил қилдилар. Бу билан ализарин антраценнинг ҳосиласи эканлиги исботланди. Сўнгра улар антрахинондан ализарин ҳосил қилдилар. Ализариннинг синтез қилиниши ўсимлик дунёсида учрайдиган бўёқларнинг биринчи марта синтетик йўлда олиниши эди.

1869 йилдан бошлаб ализарин завод миқёсида, 1873 йилдан бошлаб эса саноат миқёсида ишлаб чиқарила бошланди. Ализарин синтез қилишнинг бу усули ҳозирги кунда ҳам баъзи ўзгартишлар билан қуйидагича амалга оширилади.

Антрахинонни сульфолаб антрахинонсульфокислота олинади:



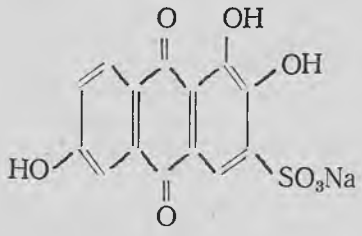
Бу кислотанинг натрийли тузини ўювчи натрий билан оксидловчилар (бертоле тузи ёки селитра) иштирокида суюқлантириб ализарин ҳосил қилинади:



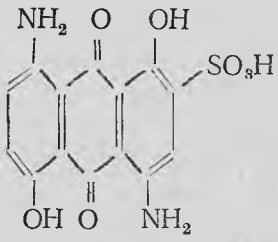
Ализариннинг тузилиши аниқланиб синтез қилиш усулининг топилиши моддалар тузилиш назариясининг амалий масалаларни ечишга биринчи марта татбиқ этилиши бўлди. Шундан кейин олимлар бўёқлар синтез қилиш борасида кўплаб тадқиқот ишларини бошлаб юбордилар. Бунинг натижасида антрахинон ҳосилалари—табиатда учрамайдиган кўплаб ажойиб бўёқлар синтез қилинди ва уларнинг кўпчилиги саноат миқёсида ҳам ишлаб чиқарила бошланди.

Ализарин ҳозирги кунда ўзининг илгариги аҳамиятини йўқотган. У баъзи локларни олиш учунгина маълум миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Барқарор кўп бўёқлар ва азобўёқларнинг олиниш усулларининг топилиши ализаринни анча четга суриб қўйди. Аммо антрахиноннинг кўпчилик ҳосилалари ҳозирги кунда бўёқлар химиясида муҳим аҳамиятга эгадир.

Антрахиноннинг окси-ва аминоҳосилаларининг сульфокислоталари кислотали антрахинон бўёқлар дейилиб, улар барқарорлиги ва рангининг тўқлиги жиҳатдан бошқа баъзи бўёқлардан устунлик қилади. Бу бўёқларга кислотали ализарин қизили ва кислотали антрахинон кўкини мисол қилиб келтириш мумкин:



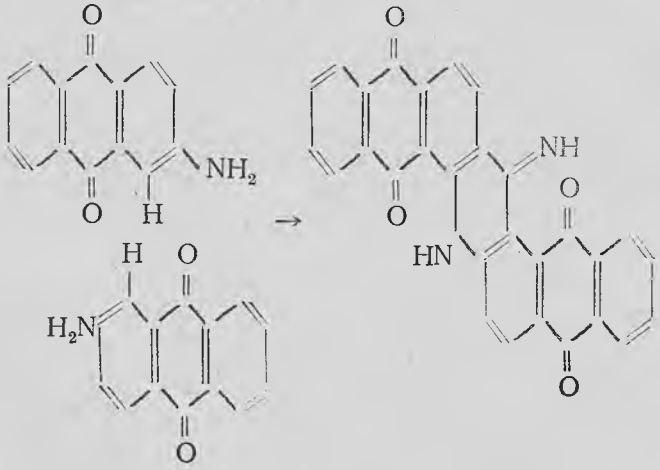
кислотали ализарин қизили

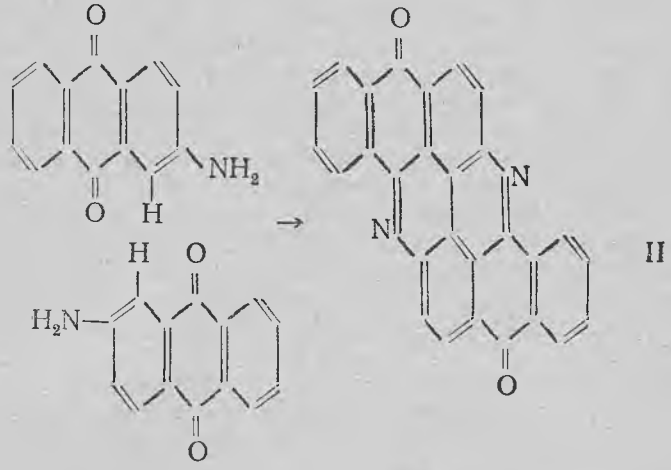


кислотали антрахинон кўки

Аминоантрахинон ҳосилаларидан энг муҳимлари антрахинон бўёқлари—индантренлар ва флавантренлардир.

2-аминоантрахинон ўювчи калий ва калий нитрат иштирокида 250°да қиздириб суюқлантирилса кўк куб бўёқ—индантрен (I) ҳосил бўлади. Агар шу аралашма янада юқорироқ температурада суюқлантирилса сариқ куб бўёқ—флавантрен (II) ҳосил бўлади:





II

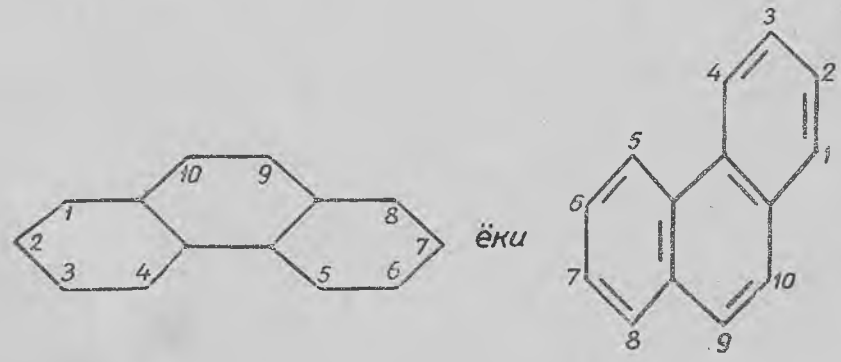
Антрахинондан олинадиган бу хил бўёқларнинг янада мураккаб тузилишга эга бўлганлари ҳам бор. Бундай полициклик бўёқларнинг молекуляр оғирлиги катта, молекуласида углеродлар сони кўп, водородлар сони кам бўлади, сувда эримайди, учувчан эмас, юқори температураларда суюқланади. Улар жуда барқарор бўёқлардир.

Антрахинонни қайтариб ишқорларда эрийдиган—антрагидрохинонга айлантириш мумкин. Антрагидрохинон ҳавода оксидланиб эримайдиган антрахинонга айланиб қолади. Куб бўёқларни худди шу усулда қайтариб ишқорларда эрийдиган ҳолга келтирилади. Сўнгра уларнинг ишқордаги эритмаси газламага шимдирилади ва бир оз вақт «куб» да (эритмада) қўйиб қўйилгач олинади-да, ҳавода қуритилади. Бунда ҳаво кислороди таъсирида газламада қайтадан бўёқ ҳосил бўлади. Бу вақтда эритманинг ранги газламада ҳосил бўлган бўёқ рангидан кескин фарқ қилади.

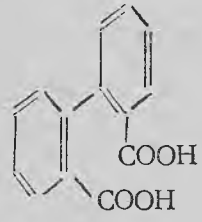
4. ФЕНАНТРЕН

Фенантрен антраценнинг изомеридир. У ҳам тошкўмир смоласида антрацен билан бирга учрайди. Фенантрен спиртда ва бензолда осон эрийди. Унинг шу хусусиятидан фойдаланиб антрацендан ажратиб олинади.

Фенантрен 101°да суюқланадиган кристалл модда. Унинг тузилиши қуйидагича:

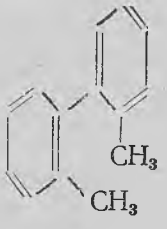


Бу формулаларнинг иккаласи ҳам бир хил. Кейинги вақтларда фенантрен кўпроқ иккинчи формула билан ифодаланмоқда. Фенантреннинг тузилиши фенантрен оксидланганда дифен кислота ҳосил бўлиши билан исботланади:

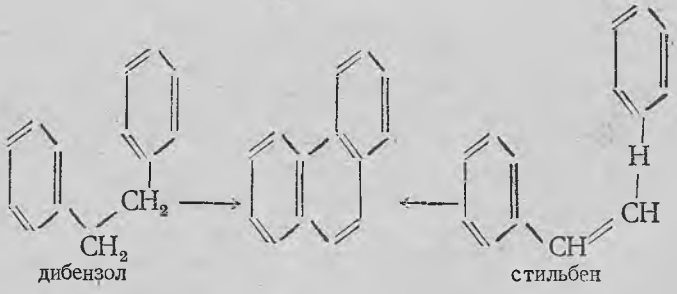


дифен кислота

о- Дитолил, дибензол ва стильбен қиздирилган най орқали ўтказилганда ҳам фенантрен ҳосил бўлиши унинг юқоридаги тузилишга эга эканлигини тасдиқлайди:

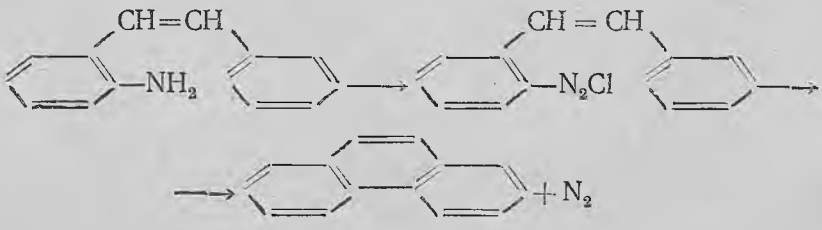


о- дитолил

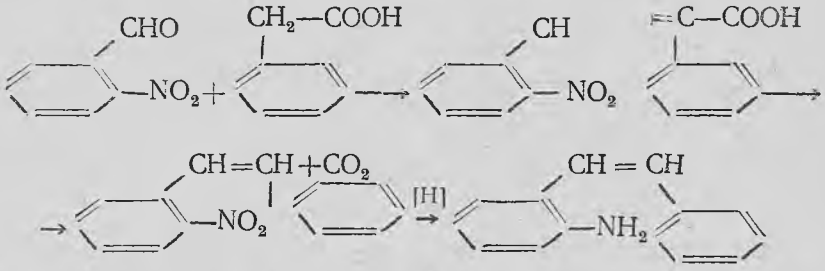


дибензол стильбен

Фенантрен ҳосилалари Пшорр синтези орқали ҳосил қилинади. Бу синтез қуйидагича амалга оширилади: *о*- аминостильбен диазотирланади, ҳосил бўлган диазоний бирикма мис иштирокида қиздирилади. Бунда фенантрен ҳосил бўлади ва N_2 ажралиб чиқади:

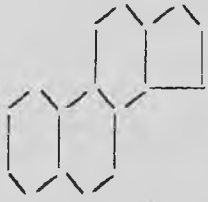


Аминостильбен ва унинг ҳосилалари нитробензальдегид ҳамда унинг ҳосилаларини тегишли фенилсирка кислота билан конденсатлаб олинади. Бунда ҳосил бўлган *о*-нитростильбенкарбон кислота ва унинг ҳосилалари аминобирикмаларга айлантирилади:



Фенантрен ҳалқаси стеринлар, гормонлар, алкалоидлар каби табиий бирикмаларнинг таркибида учрайди.

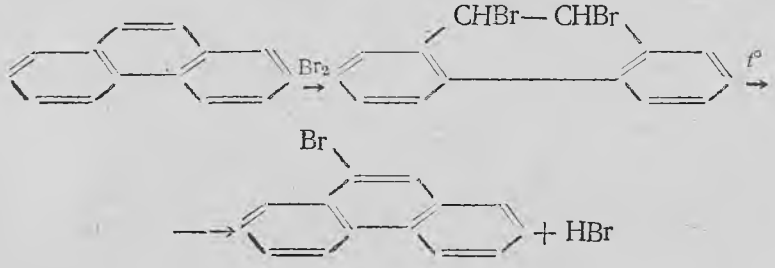
Стеринларнинг углерод скелети фенантрен ва беш аъзоли цикллариинг конденсирланган системасидан иборат:



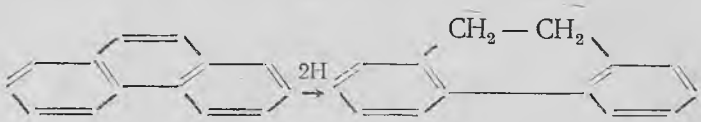
Буларга яна холестрин, андостерон ва бошқа бирикмаларни кўрсатиш мумкин.

Фенантрен антрацен сингари, нафталинга ва, айниқса, бензолга қараганда кучсиз ароматик хоссага эга. Ваҳоланки, фенантренни ҳар бирида учта конъюгирланган қўш боғи бўлган учта ҳалқанинг бирикишидан ҳосил бўлган модда дейиш мумкин. Шунга қарамай фенантренда электронлар зичлиги унчалик баравар тақсимланмаган. Ўрта ҳалқанинг ароматик системаси шунчалик бузилганки, 9 ва 10-углерод атомлари орасидаги қўш боғ деярли расмий қўш боғ характерига эга бўлиб қолади. Шунинг учун фенантрен 9 ва 10-ҳолатларда тўйинмаганликни намоён қилади. Бунга бир неча мисоллар келтирамиз:

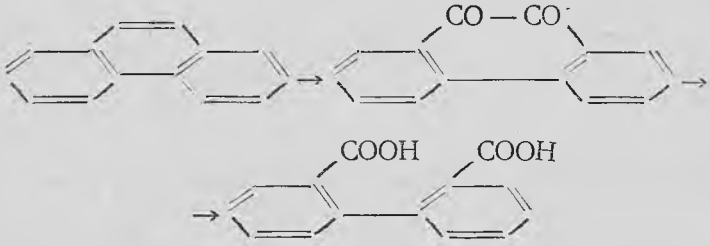
1. Фенантрен бромланганда 9, 10-дибромфенантрен, бу модда қиздирилганда эса бромид кислота ажралиб чиқиб 9-бромфенантрен ҳосил бўлади:



2. Катализатор иштирокида водород таъсир эттирилса 9, 10-дигидрофенантрен олинади:



3. Фенантрен хромли аралашма ёрдамида оксидланса аввал хинон, сўнгра дифен кислота ҳосил бўлади:

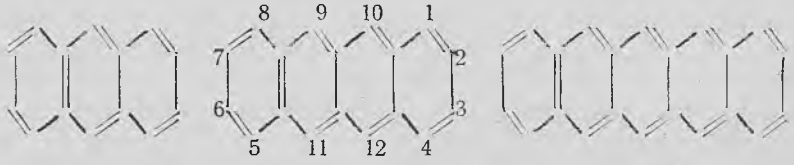


Умуман, фенантрен техника аҳамиятига эга эмас.

III. Юқори конденсирланган ароматик углеводородлар

Юқори полициклик углеводородларни 3 группага бўлиш мумкин: 1) чизиқсимон кўп ядроли углеводородлар, 2) ангуляр тузилишга эга бўлган углеводородлар, 3) уч ва ундан ортиқ углерод атомлари орқали конденсирланган углеводородлар.

Чизиқсимон кўп ядроли углеводородлар. Агар бензол ҳалқалари маркази бир тўғри чизиқда ётадиган қилиб ён-ёнига қўйилса чизиқсимон кўп ядроли углеводородлар ҳосил бўлади. Бу хил углеводородларнинг энг оддий вакили биз кўриб чиққан антрацендир. Антрацендан кейинги углеводородлар *нафтацен, пентацен* ва *гексацен* деб аталади:



антрацен рангсиз нафтацен пушти пентацен кўк



гексацен яшил

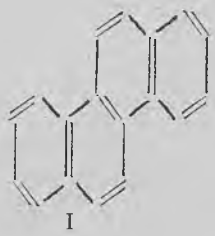
Бу углеводородларда цикллар сони ортиши билан уларнинг барқарорлиги камайиб боради.

Нафтацен 1, 4-нафтагидрохинонни фталь ангидрид билан конденсатлаш ва ҳосил бўлган 9,11-диоксинафтацен-10,12-хинонни қайтариш

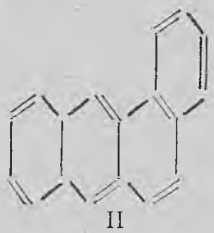
йўли билан олинади. Нафтацен антраценга қараганда анча актив кристалл модда. Муҳим антибиотиклар — террамицин, биомицин, тетрациклин каби моддалар, асосан, нафтаценнинг қисман гидридланган ҳосилаларидан иборат.

Пентацен ҳам синтез йўли билан олинади. Бу модда шунчалик активки, ҳатто унинг тузилишини бирадикалдан иборат ҳам деб қарашган. Гексацен ҳам синтез йўли билан олинадиган актив модда.

Ангуляр тузилишли углеводородлар. Бу углеводородларнинг энг муҳим вакиллари *хризен* (I) ва *бензантрацендир* (II):



I



II

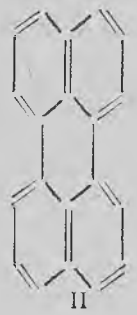
Бу хил углеводородларнинг, айниқса, хризеннинг активлиги нафтаценга қараганда камроқ.

Тўлиқ коденсирланган ядроли углеводородлар

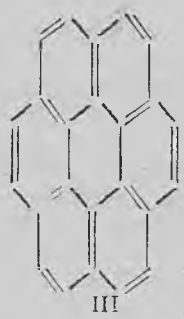
Бу группа углеводородларнинг асосий вакиллари пирен (I), перилен (II) ва коронен (III) ҳисобланади:



I



II



III

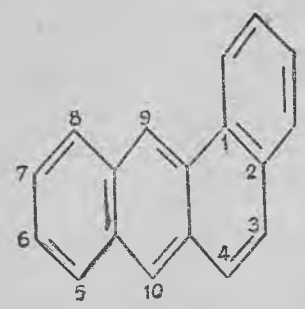
Пирен реакцияга киришиш хусусияти жиҳатдан антраценга яқин туради. У тошкўмир смоласида учрайди. Унинг 3 ва 10-ҳолатларига галоген, нитрогруппа, сульфогруппа ва ҳоказоларни киритиш мумкин:

Перилен ди-β-нафтолдан олинади, сариқ кристалл модда, ўрин олиш реакциялари α-(3)-ҳолатда содир бўлади. Қиздирилганда малеин ангидридни ўзига бириктириб олади.

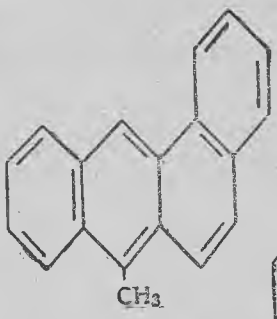
Коронен юқори температурада ҳам барқарор, сариқ кристалл модда, уни турли усуллар орқали синтез қилиш мумкин.

Умуман, кўп ҳалқали углеводородлар анилин-бўёқ саноати ва бошқа саноатлар учун кейинчалик муҳим хом ашё бўлиб қолиши мумкин, иккинчидан, уларнинг баъзилари *канцероген* таъсир кўрсатади, шунинг учун улар рак касаллигини даволаш мақсадида ўрганилмоқда.

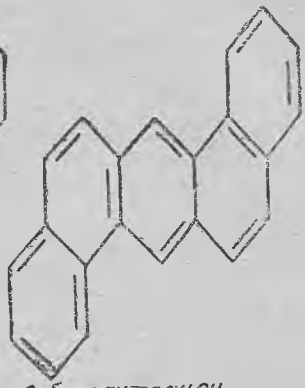
Канцероген таъсир этувчи моддаларга қуйидагиларни мисол қилиб кўрсатамиз:



Бензантрацен



10-метилбензантрацен



Дибензантрацен

Канцероген углеводородларда ароматик хусусият кучлироқ намоён бўлади. Улар ўрин олиш реакциясига ва диазоний тузлари билан реакцияга киришади.

Бу моддаларнинг канцероген таъсир кўрсатиш механизми аниқланган эмас.

3-қисм

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ ВА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Молекуласида углерод атомларидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент атомлари бўлган циклик бирикмалар гетероциклик бирикмалар деб аталади.

Ҳозирги вақтда циклнинг ҳосил бўлишида кўп валентли барча элементлар иштирок этиши мумкин деб айта оламиз. Лекин улар ичида O,S ва N атомлари иштирок этадиган гетероциклик бирикмалар энг муҳимлари ҳисобланади. Циклида ана шу элементлар бўладиган гетероциклик бирикмалар табиатда кенг тарқалган, табиий моддалардан ва синтез йўли билан осон ҳосил бўлади. Улардан кўпчилигининг назарий ва амалий аҳамияти катта.

Гетероциклик бирикмаларнинг беш ва олти аъзоли циклдан ташкил топганлари, худди беш ва олти аъзоли карбоциклик бирикмалар сингари, кенг тарқалган. Бунинг сабаби шуки, беш ва олти аъзоли цикллардан иборат моддалар барқарор бўлади, чунки беш ва олти аъзоли циклларда кучланганлик бўлмайди.

Гетероциклик бирикмалар икки ва ундан ортиқ цикларнинг қўшилишидан ҳосил бўлиши ҳам мумкин.

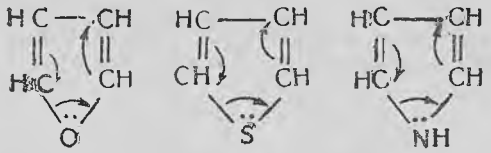
Гетероциклик бирикмаларнинг тузилиши алициклик ва карбоциклик бирикмаларникига қараганда бошқачароқ ва бунинг натижасида уларнинг химиявий хоссалари ҳам анча мураккаб бўлади.

Гетероциклик бирикмаларнинг табиат ва техникадаги аҳамияти ниҳоятда катта. Чунончи, ўсимлик хлорофили, гетероауксин, индиго, пенициллин, витаминлар, алкалоидлар, пигментлар ва ҳоказолар гетероциклик бирикмалардан иборатдир. Булардан ташқари, муҳим куб бўёқ ва олтингугуртли бўёқлар, дори моддалар—сульфидин, сульфазол, акрихин, плазмозин ва бошқалар ҳам гетероциклик бирикмалар жумласидандир.

Баъзи гетероциклик бирикмалар—этилен оксид, лактонлар, икки асосли кислоталар химиявий хоссалари жиҳатдан алифатик бирикмаларга ўхшаш бўлгани учун китобнинг биринчи қисмида кўриб чиқилган эди. Худди шунга ўхшаш, фталь ангидрид, фталимид, кумарин кабилар ароматик бирикмалар билан бирга ўрганилган эди. Бу хил гетероциклик бирикмалар алифатик ёки ароматик бирикмалардан осон ҳосил бўлади ва уларга осонгина айланади.

Китобнинг ушбу қисмида эса, асосан, химиявий реакциялар вақтида гетероциклик группасини сақлаб қоладиган, яъни барқарор гетероциклик бирикмаларнинг энг муҳимлари тўғрисида тўхталиб ўтамиз, холос.

Гетероциклик бирикмаларнинг баъзилари ароматик хоссага эга бўлади. Бундай энг оддий гетероциклик бирикмаларга фуран, тиофен ва пирролни мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

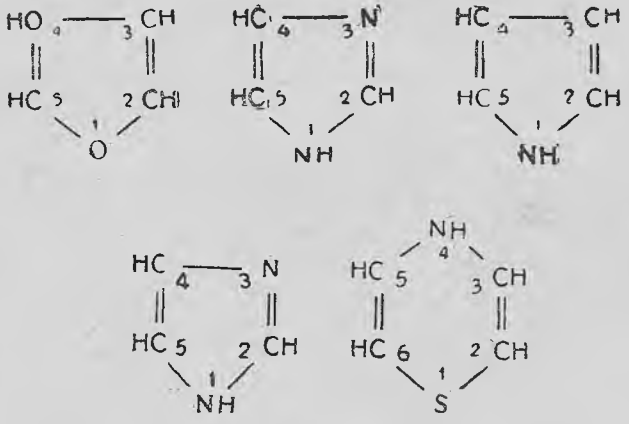


Бу гетероцикллар бензол сингари, бириктириб олиш реакциясига қараганда ўрин олиш реакциясига осон киришади. Улар қайтарувчи ва оксидловчилар таъсирига ҳам анча барқарор моддалардир.

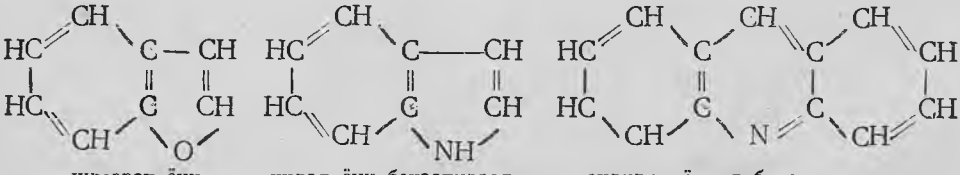
Кўпчилик гетероциклик бирикмалар гетеро атомини алмаштиришга мойил моддалардир.

Молекуласида битта гетероатом бор гетероцикларда гетероатом 1 рақами билан белгиланади. Агар циклда бир неча хил гетероатомлар бўлса, унда аввал O га 1, кейин N га 2, сўнгра S га 3 рақамлар қўйиб чиқилади, яъни уларни номерлаш кислороддан бошланиб, охири S да тамом бўлади.

Беш аъзоли гетероцикллардаги 2 ва 5-ҳолатлар α,α^1 билан, 3 ва 4-ҳолатлар β,β^1 билан олти аъзолилардаги 2 ва 6-ҳолатлар α,α^1 билан, 3 ва 5- ҳолатлар β,β^1 билан, 4-ҳолат эса γ билан белгиланади. Агар циклда NH,N группалар бўлса, 1 рақам билан NH группа белгиланади, яъни бунда O,S,NH,N тартиб сақланади:

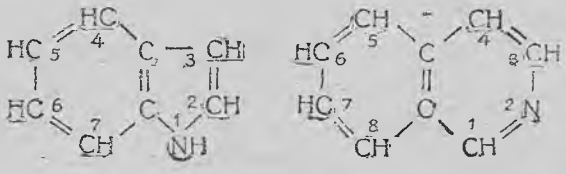


Конденсирланган цикллари бўлган гетероциклик бирикмалар махсус номлар (кумарон, индол, акридин ва ҳоказо) билан аталади. Уларни цикллар бўйича ҳам аташ мумкин. Бунинг учун гетероцикл номи олдига *бензо, нафто* каби олд қўшимчалар қўйилади. Масалан:

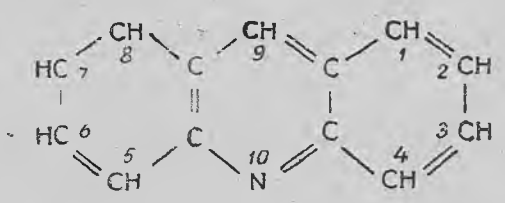


кумарон ёки бензофуран — индол ёки бензопиррол — акридин ёки дибензопиридин

Конденсирланган системада агар гетероатом ҳалқалар туташган жойда турмаган бўлса, номерлаш ҳалқалар туташган жойнинг яқинида турган атомлардан бошланади ва бунда гетероатом энг кичик рақамга тўғри келиши керак:

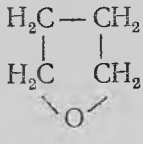


Агар гетероцикл икки томонидан карбоциклик ҳалқалар билан туташган бўлса, энг кўп рақам гетероатомга тўғри келадиган қилиб номерланади:

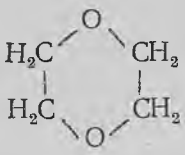


Ароматик хусусиятга эга бўлган тўйинмаган гетероциклик бирикмалар

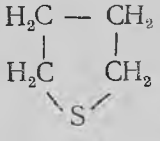
Тўйинган гетероциклик бирикмалар химиявий хоссалари жиҳатдан ўзига тўғри келувчи (гетероатомли) очиқ занжирли бирикмалардан деярли фарқ қилмайди. Бошқача қилиб айтганда, бундай гетероцикллардаги гетероатомнинг табиати гетероатомли очиқ занжирли бирикмалар гетероатомининг табиатига ўхшашдир. Бу хил моддаларга қуйидагилар мисол бўла олади:



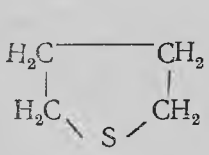
тетрагидрофуран



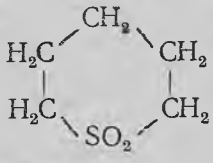
1-4- диоксан



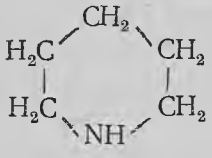
тиофан



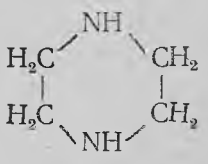
тетрагидротиофан



циклопентаметилен-сульфон



пиперидин

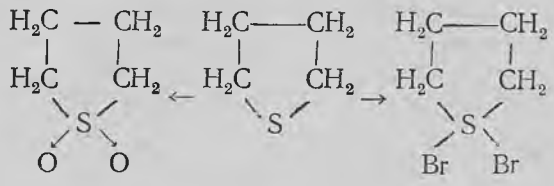


пиперазин

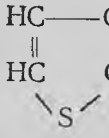
Конъюгирланган қўш боғлари билан бирга электронлар жуфти ҳам бўладиган гетероатомли тўйинмаган гетероциклик бирикмаларда эса

бошқача бўлади. Гетероатомдаги жуфт электронлар билан бирга конъюгирланган қўш боғларнинг бўлиши айни гетероциклик бирикманинг ароматик хоссасини келтириб чиқаради. Бу айтилганларни олтингугуртли беш аъзоли гетероциклда кўриб чиқайлик.

Тиофан алифатик тиоэфирлар сингари қўланса ҳидли модда, перманганат ва нитрат кислота таъсирида оксидланиб сульфоксид ва сульфон ҳосил қилади. Тиофандаги олтингугурт иккита бром атомини бириктириб олиши мумкин:



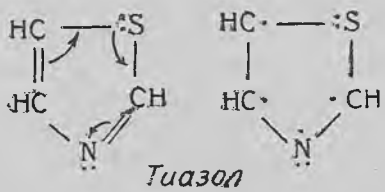
тиофан

Тиофен  эса перманганат таъсирида оксидланмайди, нитрат кислота таъсирида нитроланади (худди бензолдаги сингари, водород атоми нитрогруппага алмашинади), сульфоксид ва сульфон ҳосил қилмайди. Тиофеннинг ҳиди бензол ҳидига ўхшайди. Тиофен бензолга қараганда осон сульфоланади. Аминотиофен эса анилин сингари кучсиз асосдир.

Тиофеннинг ва тиофен ҳосилаларининг физик-химиявий хоссалари ҳам бензол ва унинг ҳосилаларинкига ўхшаш. Масалан, тиофен 84,18° да, бензол эса 80,1° да қайнайди, α-метилтиофен 113°да қайнаса, толуол 110,6°да қайнайди. Бундан шуни ҳам айтиш мумкинки, —HC=CH— группа S атомига алмаштирилса модданинг физик-химиявий хоссаси ўзгармас экан.

Бензол ва унинг ҳосилалари шунинг учун ароматик хоссага эгаки, улар циклидаги ҳар бир углерод атоми биттадан 6 та π-электрон бериб ароматик электрон секстетни ҳосил қилади. Тўйинмаган беш аъзоли гетероциклик бирикмаларда эса тўртта углерод атомлари биттадан 4 та π-электрон, циклдаги тегишли гетероатом эса барқарор ароматик секстет ҳосил бўлиши учун ўзининг тақсимланмаган бир жуфт электронини бериб 6 та π-электрон ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам бу хил гетероциклик бирикмалар бириктириб олиш реакциясига киришмайди.

Фуран ва пирролнинг ароматик хоссага эга бўлиши ҳам тиофендаги каби тушунтирилади. Икки хил гетероатоми бўлган беш аъзоли гетероциклик бирикмаларда (имидазол, оксазол ва тиазол), масалан, тиазолда, учта углерод атоми биттадан π-электрон (яъни учта π-электрон), олтингугурт атоми тақсимланмаган бир жуфт электрон, азот атоми эса бир электрон бериб ҳалқадаги π-электронлар сонини 6 га етказади:

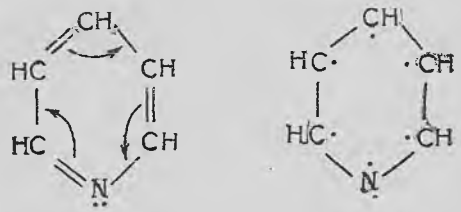


Тиазол

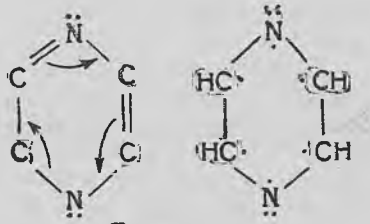
Формуладан кўриниб турибдики, икки гетероатом орасида турган углерод атоми циклдаги қолган икки углерод атомидан хоссаси жиҳатдан бир оз фарқ қилади. Азот атомида тақсимланмаган бир жуфт электроннинг борлиги тиазол, имидазол ва оксазолнинг асос хоссасига эга бўлишини келтириб чиқаради.

Олти аъзоли цикларда, масалан пиридинда, электронларнинг ароматик секстети 5 та углерод атомидаги бешта ва азот атомидаги битта электронларнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади.

Бунда бир жуфт электрон азотда қолади. Бу нарса пиридиннинг оз бўлса-да асос хоссага эга бўлишига олиб келади:

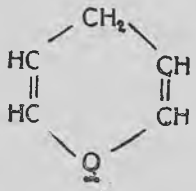


Пиразинда ҳам шу хил система мавжуд:



Пиразин

Шуларга ўхшаш, γ-пиран ҳам озми-кўпми ароматик хоссага эга:



γ-пиран

Маълумки, бензол молекуласининг ҳосил бўлиш иссиқлиги 35—36 *ккал*ни ташкил этади. (Шунинг учун бензол ҳалқаси барқарор.) Бу қиймат фуран ҳалқаси учун 23 *ккал*, пиррол учун 22,6 *ккал*, тиофен учун эса 31 *ккалга* тенг. Демак, тиофен барқарорлиги жиҳатдан бензолга анча яқин турар экан.

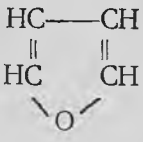
Яна шу нарса маълумки, бензолдаги углерод атомлари орасидаги масофа 1,40А°га тенг (ваҳоланки, ароматик бўлмаган бирикмаларда оддий С—С боғ орасидаги масофа 1,53—1,54А°га, оддий қўш боғ углеродлари орасидаги масофа 1,34А°га тенг), пиридин, пиразин, пиррол ва тиофенлардаги углеродлар орасидаги масофа эса 1,40А° атрофида, яъни 1,39—1,44А° орасида бўлади. Шу билан бирга пирролдаги С—N боғ (1,42А°), пиридиндаги С—N боғ (1,36А°) ва пиразиндаги С—N боғ (1,36А°) алифатик аминлардаги С—N боғга (1,47А°) қараганда қисқадир. Алифатик тиоэфирлардаги С—S боғ масофаси 1,82А°га тенг бўлса, тиофенда бу масофа 1,74А° га қадар қисқарган.

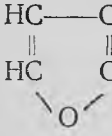
Юқорида айтилганлар тўйинмаган гетероциклик бирикмаларнинг озми-кўпми ароматик хоссага эга эканлигини изоҳлашга ёрдам беради.

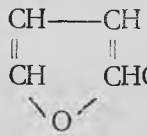
31-БОБ

БИТТА ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

1. ФУРАН



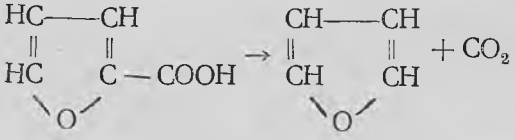
 — радикал *фурил*,

 — радикал *фунфурил* деб аталади.

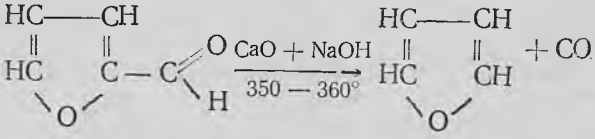
Фуран рангсиз суюқлик, 31°да қайнайди, ундан хлороформ ҳиди келади, сувда эримайди.

Фураннинг ва фуран ҳосилаларининг олиниши

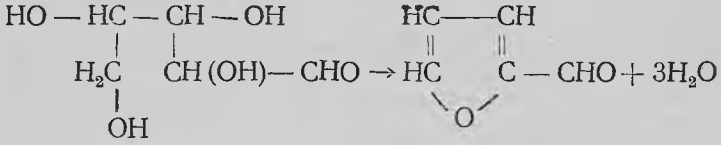
1. Фуран биринчи марта фуранкарбон кислотани декарбоксиллаб олинган.



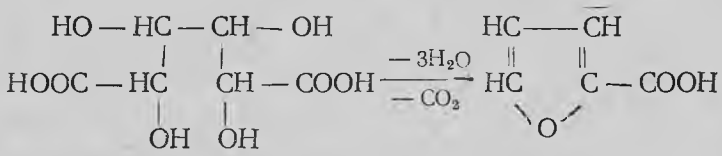
2. Натрон оҳак устидан 350—360°да ёки майдаланган никель устидан 200°да фурфурол ўтказилса углерод (II)-оксид ажралиб чиқади ва фуран ҳосил бўлади.



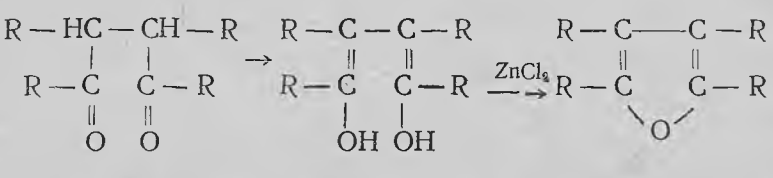
3. Фурфурол фураннинг муҳим ҳосиласи бўлиб, у пентазанлар гидролизга учратилганда ҳосил бўладиган пентозаларни дегидратлаб олинади.



4. α-фуранкарбон кислота эса слиз кислотадан қуйидаги реакция схемаси бўйича олинади:

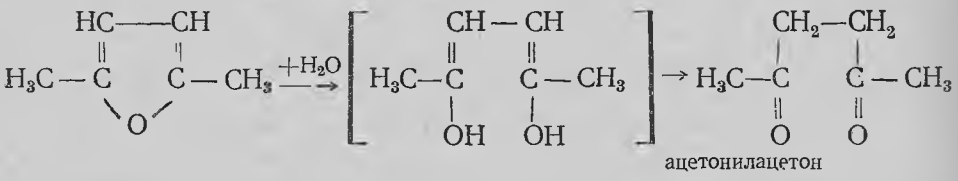


5. Тегишли 1,4-дикетонлар ва диальдегидларни дегидратлаб фуран гомологларини олиш умумий усул ҳисобланади:



Фуран қатори бирикмаларининг химиявий хоссалари. Фуран қатори бирикмалари ўрин олиш, бириктириб олиш, кислородини алмаштириш ва ҳалқанинг бузилиши билан борадиган реакцияларга киришади.

Фуран тузилиши ва химиявий хоссалари жиҳатидан винил спирт эфирларига ўхшайди. Чунончи, бу хил эфирлар, фуран ва унинг гомологлари ишқорлар таъсирига чидамли, аммо суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида қиздирилганда гидролизланади. Фуран гидролизланганда каҳрабо альдегид, 2,5-диметилфурандан эса ацетонилацетон ҳосил бўлади:

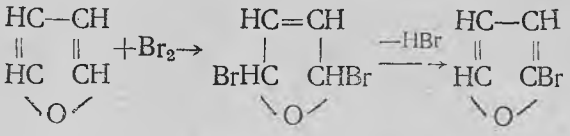


ацетонилацетон

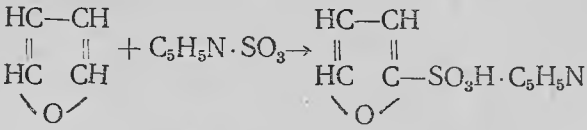
Ўрин олиш реакциялари. Фуран ҳалқасида ўрин олиш реакцияси электрофиль реагентлар таъсирида бензолдагига қараганда осон содир бўлади. Одатдаги нуклеофиль реагентлар билан фуран реакцияга киришмайди.

Ўрин олиш реакциялари деярли ҳамма вақт α-ҳолатда содир бўлади.

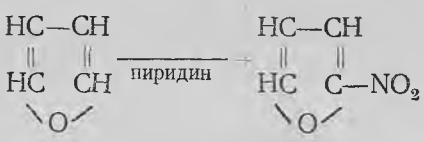
1. Фуран паст температурада галогенланганда аввал дигалогенли модда ҳосил бўлади, кейин ундан галогеноводород ажралиб чиқиб моногалогенли ҳосилага айланади:



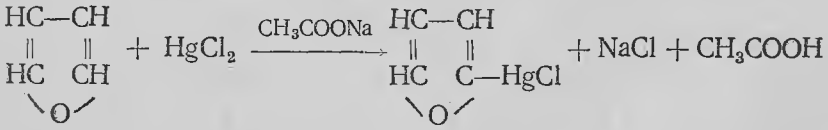
2. Минерал кислоталар иштирокида фуран смолага айланади. Шунинг учун уни сульфолашда SO_3 ва пиридиндан ҳосил бўлган комплексдан фойдаланилади:



3. Фуранни тўғридан-тўғри нитрат кислота иштирокида нитролаб бўлмайди, чунки бунда ҳалқа бузилиб кетади. Шунинг учун фуран ацетилнитрат (сирка кислота билан нитрат кислота аралашмаси) ва пиридин таъсирида нитроланади:

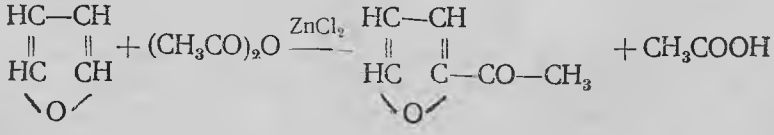


4. Симоб (II)-хлорид фуран билан реакцияга киришиб қуйидаги моддани ҳосил қилади:

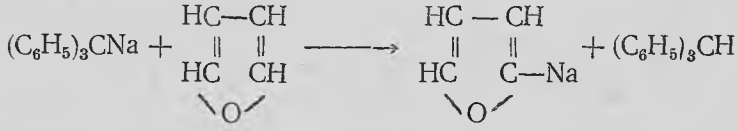


Бу реакциядан фуранни аниқлашда фойдаланилади.

5. Фуранни ацетиллашда рух хлорид, қалай хлорид, титан хлорид ва симоб хлоридлар катализатор сифатида ишлатилади. Бу хил катализаторлар алюминий хлоридга қараганда кучсизроқ конденсирловчи моддалар ҳисобланади. Фуран бундай катализаторлар иштирокида жуда осон ацетилланади, ҳатто бу реакцияда бензолдан эритувчи сифатида фойдаланиш ҳам мумкин:

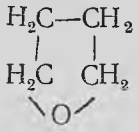


6. Фуранга калий метали таъсир эттирилса фурил калий ҳосил бўлади. Бензол билан реакцияга киришмайдиган трифенилметилнатрий фуранни осонлик билан фурилнатрийга айлантиради:



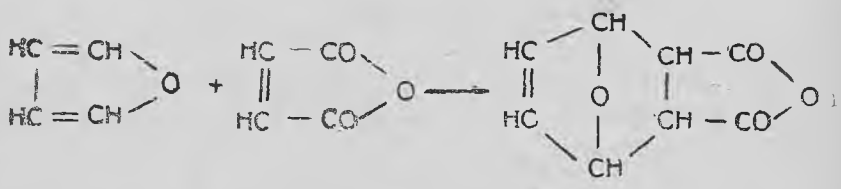
Бириктириб олиш реакциялари.

1. Фуран катализаторлар (осмий, палладий) иштирокида оддий босимда ёки рений, никель иштирокида 100—150 *атм* ва 100—150° да водородни бириктириб олиб тетрагидрофуран ҳосил қилади:



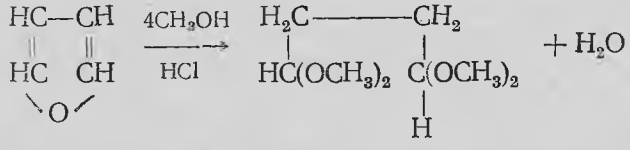
Галогенларни бириктириб олиш реакциясини юқорида кўриб ўтган эдик.

Фуран ва унинг ҳосилалари малеин ангидридни бириктириб олиши билан ҳам бензолдан фарқ қилади. Бунда улар конъюгирланган қўш боғли диенлар каби, диен синтезига киришади:



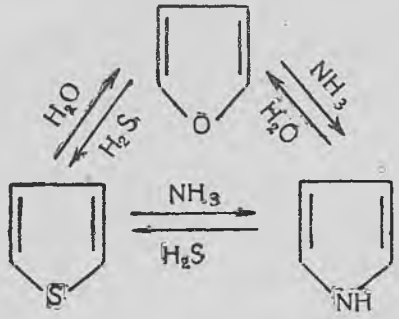
Халқанинг узилиши билан борадиган реакциялар. Юқорироқда айтиб ўтганимиздек, фуран минерал кислоталар таъсирида парчаланиб кетади.

Концентрланган хлорид кислотада реакция шиддатли бориб аралашманинг ранги ўзгариб кетади, суюлтирилган хлорид кислотада қўнғир рангли чўкма ҳосил бўлади, HCl билан тўйинтирилган метанол таъсирида эса фуран каҳрабо диальдегид ацеталини беради:



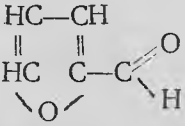
фурфурил спирт концентрланган хлорид кислота таъсирида полимерланади, HCl нинг метанолдаги 0,1 процентли эритмаси таъсирида эса левулин кислотага айланади.

Ядродаги кислород ҳисобига борадиган ўрин олиш реакцияси. Ю. К. Юрьевнинг кўрсатишича, фуран буғи водород сульфид ёки аммиак билан аралаштирилиб 450° да алюминий оксид устидан ўтказилганда фуран, тиофен ва пиррол бир-бирига айланиб туради:



Маълумки, биринчи тур ўринбосарлар (OH, NH_2) бензол ҳалқасининг реакцияга киришиш хусусиятини ҳамда, шу билан ядронинг беқарорлигини оширади. Бу ўринбосарлар фуран ядросига ҳам худди шундай таъсир кўрсатади. Шунинг учун окси ва аминофуранлар беқарор бўлади. Иккинчи тур ўринбосарлар, худди бензолдагидек, фуран ядросининг реакцияга киришиш хусусиятини камайтиради, яъни ядрони барқарор қилиб қўяди. Фураннинг альдегид, кетон ва кислоталари фуранга ва унинг гомологларига қараганда барқарор бўлиши шу билан тушунтирилади.

Фуран ҳосилаларидан энг муҳимлари фурфурол ва пиролиз кислотадир.

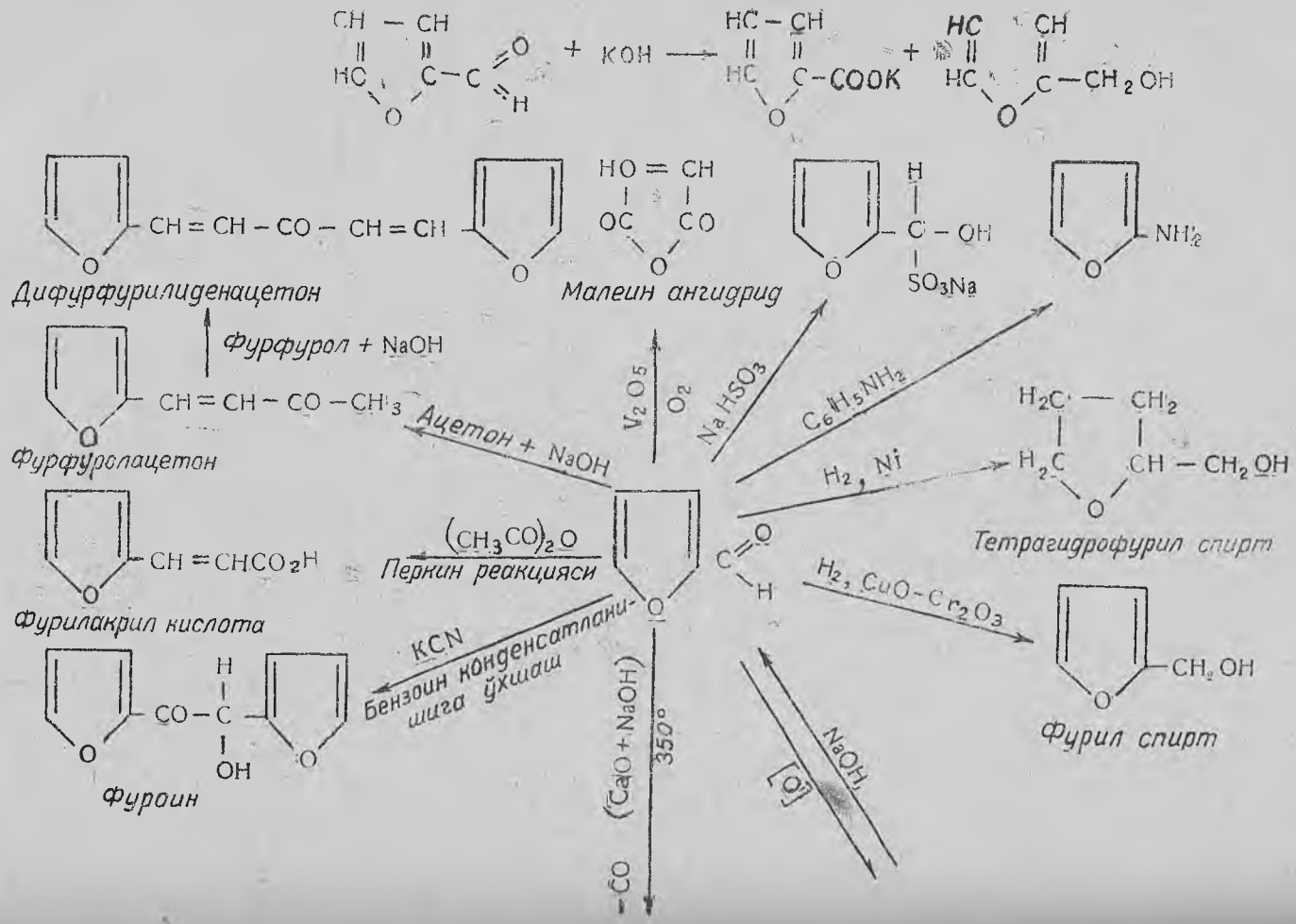
Фурфурол.  162° да қайнайдиган рангсиз суюқлик, сувда озгина эрийди, ҳавода турганида қорайиб смолага айланади. Фурфуролдан янги ёпилган нон ҳидига ўхшаш ҳид келади.

Фурфурол саноатда ёғочни ва пентозанли қишлоқ хўжалиги чиқиндиларини (маккажўхори сўтаси, сомон ва бошқаларни) гидролизга учратиб олинади.

Фурфурол молекуласида альдегид группа борлиги циклдаги водород атомларининг реакцияга киришиш хусусиятини сусайтиради. Шунинг учун фурфурол химиявий хоссалари жиҳатидан бензальдегидга ўхшайди.

Фурфурол альдегидлар учун хос бўлган ҳамма реакцияларга киришади (698-бетдаги схемага қаранг).

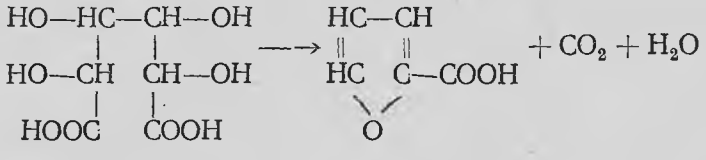
Фурфурол оксидланганда фуранкарбон (пиролиз) кислотага айланади. Кучли ишқорлар таъсирида, Канницаро-Тишенко реакциясига асосан, фуранкарбон кислота ва фурфурил спирт ҳосил қилади:

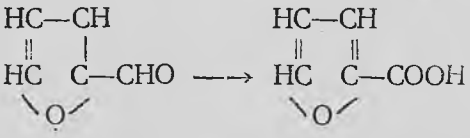

KOH
Дифурфурилиденацетон
Малеин ангидрид
Фурфурол + NaOH
Фурфуролацетон
Ацетон + NaOH
V_2O_5
O_2
$NaHSO_3$
$C_6H_5NH_2$
H_2, Ni
Тетрагидрофурил спирт
$(CH_3CO)_2O$
Перкин реакцияси
Фурилакрил кислота
KCN
Бензоин конденсатланишига ўхшаш
Фуроин
(CaO + NaOH)
350°
−CO
H_2, CuO−Cr_2O_3
Фурил спирт
NaOH, [O]

Техникада фурфурол селектив эритувчи сифатида, чунончи мураккаб углеводородлар аралашмасини таркибий қисмларга ажратишда ва найлон тола олишда ишлатилади. Бундан ташқари, фурфурол фенол-альдегид смолалар олишда ҳам ишлатилади.

Жуда оз миқдордаги фурфуролни ҳам аралашмага ацетон ва сўнгра концентрланган сульфат кислота қўшиб билиш мумкин. Бунда фурфурол пушти ранг ҳосил қилади. Бу реакциядан ацетонни аниқлашда ҳам фойдаланилади.

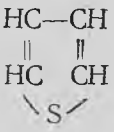
Пирослиз (фуранкарбон) кислота слиз кислотани қуруқ ҳайдаб ёки фурфуролни оксидлаб олинади:

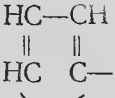




Бу кислота 130° да суюқланадиган, иссиқ сувда осон эрувчи рангсиз кристалл модда. Фуранкарбон кислота 270° гача қиздирилса карбонат ангидрид ажратиб чиқариб фуранга айланади. У бензой кислотага қараганда анча кучли кислота. Фуранкарбон кислотанинг ядроси юқорида айтганимиздек, анча барқарордир. Сувсиз муҳитда хлорланганда, бромланганда, нитроланганда ва сульфоланганда ўрин олиш реакцияси ҳалқанинг α-ҳолатида содир бўлади.

2. ТИОФЕН





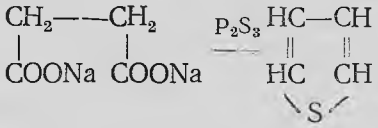
радикал *тиенил* дейилади. Тетрагидротиофен тиофен деб аталади.

Тиофен 84° да қайнайдиган рангсиз суюқлик, ўзига хос ҳиди бор.

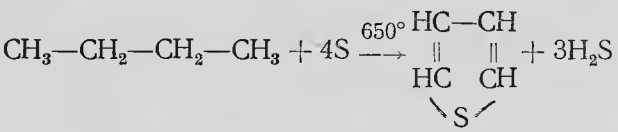
Тиофен бензолга аралашган ҳолда учрайди. У химиявий тузилиши жиҳатидан бензолдан кескин фарқ қилса-да, химиявий ва физикавий хоссалари жиҳатидан бензолга жуда яқин туради. Шунинг учун тиофенни бензолдан ҳайдаш йўли билан ажратиб бўлмайди. Тиофен бензолга қараганда осон сульфоланади ва, асосан, тиофенсульфо кислота ҳосил бўлади; бундан ташқари, бензолга симоб ацетат таъсир эттирилса, бензолга аралашган тиофенгина реакцияга киришиб симоб-органик бирикма ҳосил бўлади. Бу симоб-органик бирикмани кислота билан ишлаб тиофен ажратиб олинади.

Олиниш усуллари. 1. 1,4-ҳолатида иккита карбонил группа бўладиган бирикмаларга фосфорнинг олтингугуртли бирикмаларини таъсир эттириб тиофен ва унинг гомологларини олиш умумий усул ҳисобла-

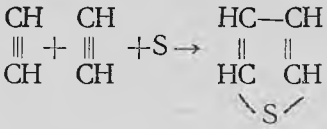
нади. Масалан, каҳрабо кислотанинг натрийли тузига фосфор (III)-сульфид таъсир эттирилганда тиофен ҳосил бўлади:



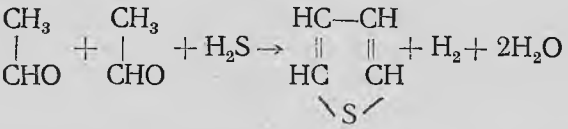
2. Тиофен саноатда бутан ва олтингугурт буғидан олинади:



3. 300° гача қиздирилган темир колчедани устидан ацетилен ўтказилганда тиофен ҳосил бўлади:

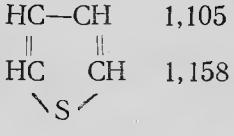


4. Альдегидлар билан водород сульфид аралашмаси қиздирилган алюминий оксид устидан ўтказилса ҳам тиофен ва унинг гомологлари ҳосил бўлади:



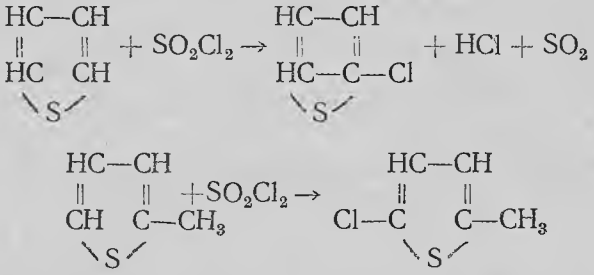
Тиофен қатори бирикмаларининг химиявий хоссалари. Тиофен реакциялари бензолнинг ва бензол гомологларининг реакцияларига жуда ўхшашдир. Гетероциклик бирикмалар орасида «ароматик» хусусият энг кучли намоён бўладигани тиофендир. Чунончи, тиофен молекуласида икки валентли олтингугурт бўлишига қарамай оксидловчилар таъсирига чидамли, бириктириб олиш реакцияларига қийин, ўрин олиш реакцияларига эса осон киришади.

Ўрин олиш реакциялари. Тиофен галогенланганда, нитроланганда, сульфоланганда галоген, нитрогруппа, сульфогруппа ва ацил группа α-ҳолатга бориб жойлашади. Бунинг сабаби шуки, тиофенда α-ҳолатда электронлар зичлиги β-ҳолатдагига қараганда кўпдир:

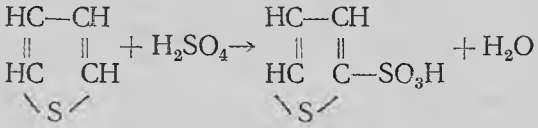


Ўрин олиш реакцияларига тиофен кўпчилик ҳолларда бензолга қараганда осон киришади. Масалан, сульфат кислота таъсирида тиофен бензолга қараганда анча осон сульфоланади.

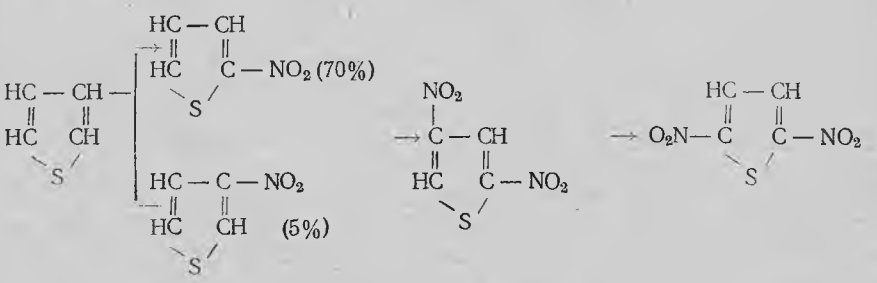
1. Тиофен тўғридан-тўғри хлорланганда моно- ва полихлортиофенлар аралашмаси ҳосил бўлади. Агар сульфурил хлорид таъсир эттириб хлорланса тиофендан фақат 2-хлортиофен, 2-метилтиофендан 5-хлор-2-метилтиофен ҳосил бўлади:



2. Тиофен сульфат кислота, хлорсульфон кислота ҳамда олеумнинг пиридин билан аралашмаси таъсирида сульфоланиб тиофенининг 2-сульфокислотасини ҳосил қилади:



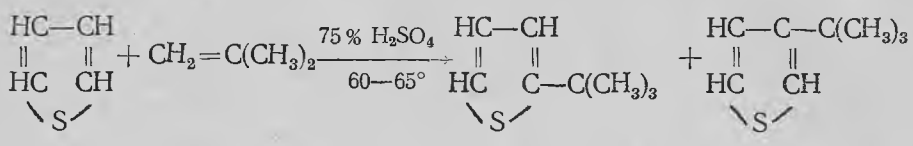
3. Тиофен нитрат кислота ёрдамида ацетат ангидрид иштирокида нитроланганда, асосан, (70 процент) 2-нитротиофен ва қисман (5 процент) 3-нитротиофен ҳосил бўлади. 2-нитротиофенни яна нитролаб 2,4 ва 2,5-динитротиофенлар ҳосил қилиш мумкин:



Нитротиофенлар қайтарилганда аминотиофенлар ҳосил бўлади. Аммо улар анилинга қараганда беқарордир — сақлаб қўйилганда қуюқ смолага айланиб кетади. Аминотиофенлар диазобирикмалар ҳосил қилмайди.

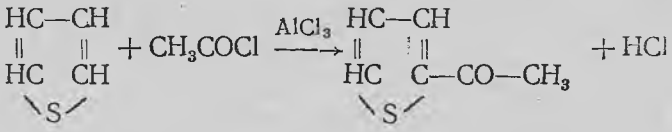
4. Тиофенни галогеналкиллар ёрдамида Фридель-Крафтс реакцияси бўйича алкиллаш қийин. Чунки бунда реакция мураккаб шароитдагина борганлигидан полимерланиш реакцияси кетиб, тиофен гомологлари жуда кам миқдорда ҳосил бўлади. Тиофенни алкиллаш учун унга олефинлар бириктирилади. Масалан, тиофен изобутилен билан қуйидаги

шароитда алкилланганда баравар миқдорда 2 ва 3-учламчи бутилтиофенлар ҳосил бўлади:

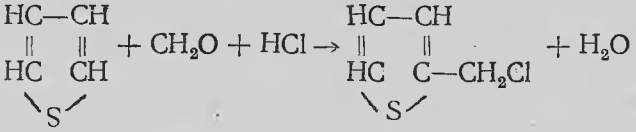


Бу ерда шуни айтиб ўтиш керакки, алкилтиофенлар тегишли альдегид ва кетонлар қайтарилганда ҳам ҳосил бўлади.

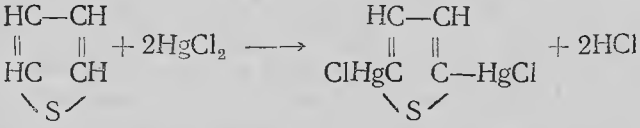
5. Тиофенни ацетил хлорид ёрдамида алюминий хлорид иштирокида ацетиллаш мумкин:



6. Тиофенни формальдегид ва водород хлорид ёрдамида хлорметиллаш мумкин:

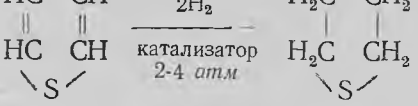


7. Тиофен учун энг хос реакция — унинг симоб тузлари ёрдамида симобланишидир.



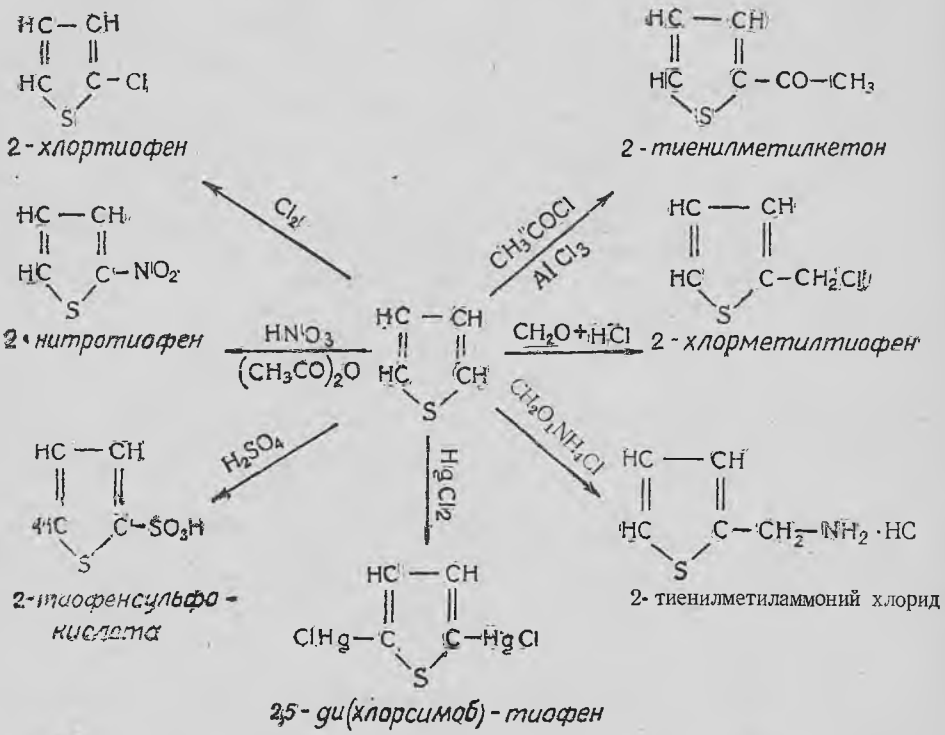
Ҳосил бўлган бу моддадаги хлорсимоб-группа ацил, бром ва иодга осонлик билан алмашинади. Ароматик углеводородлар эса тиофенга қараганда қийинлик билан симобланади.

Бириктириб олиш реакциялари. Тиофен ҳалқаси водородни ва галогенларни бириктириб олиши мумкин:

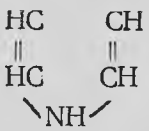


Аммо фуран сингари малеин ангидридни бириктириб олмайди. Тиофен 4 атом хлорни бириктириб олиб тўйинган кристалл модда ҳосил қилади. Бу моддага ишқор таъсир эттирилса дихлортиофенлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Тиофеннинг бошқа моддаларга айланиш схемаси:



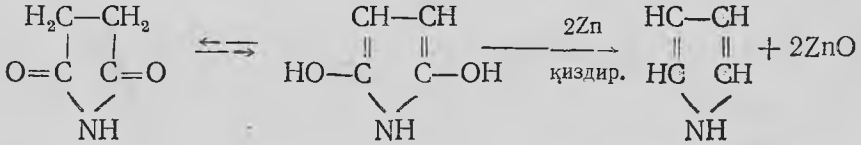
3. ПИРРОЛ



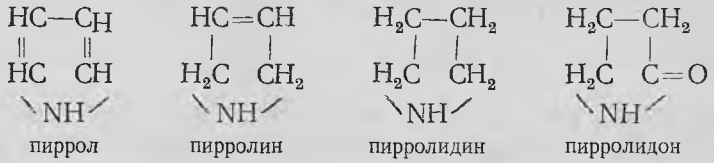
Пиррол 130°да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Турган жойида рангдор бўлиб қолади ва смолага айланади. У сувда деярли эримайди. Пиррол биринчи марта тошкўмир смоласида ва суяк қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган мой таркибида топилган. Пиррол буғи хлорид кислота шимдирилган тутаётган чўпга тегизилганда чўпни яллиғлантириб юборади, пиррол деган ном шундан келиб чиққан («пир» сўзи грекча олов демакдир).

Пиррол ҳосилалари муҳим биологик аҳамияти бор моддалардир. Муҳим ўсимлик алкалоидлари (никотин, атропин, кокаин ва бошқалар), ўсимликлар хлорофили, қоннинг қизил ранг бериб турувчи моддаси — гемоглобин оқсилларни ташкил этувчи баъзи моддалар пиррол ҳосилалари ҳисобланади.

Пирролнинг тузилиши каҳрабо кислота имидини рух кукуни иштирокида ҳайдаб пиррол ҳосил қилиш билан жуда осон исботланади:



Дигидропирроллар пирролинлар, тўлиқ қайтарилган пирроллар (тетрагидропирроллар) — пирролидинлар, кетопирроллар пирролонлар, кетопирролидинлар эса пирролидонлар деб аталади.

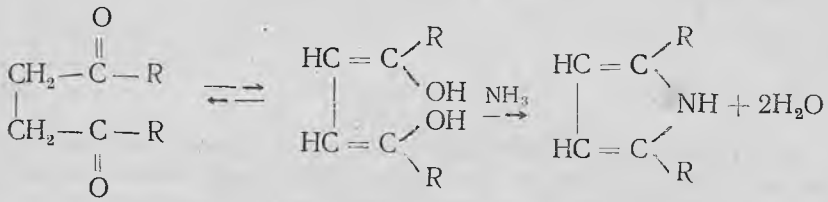


2-кетопирролидин, одатда, пирролидон дейилади. Унинг ҳосилаларини 2-кетопирролидин ҳосиласи ёки α-пирролидон ҳосиласи ёхуд γ-минокислоталар лактами деб қараш мумкин. Юқорида ёзилган каҳрабо кислота имидини 2,5-дикетопирролидин деб ўқиш мумкин.

Пирролнинг ва пиррол ҳосилаларининг олиниши. Пиррол ҳосилаларини табиий моддалардан олса ҳам бўлади. Чунончи, кўпчилик пиррол гомологлари ва пирролкарбон кислоталар қонга ҳамда яшил бартларга ранг бериб турувчи моддалар парчаланганда ҳосил бўлади.

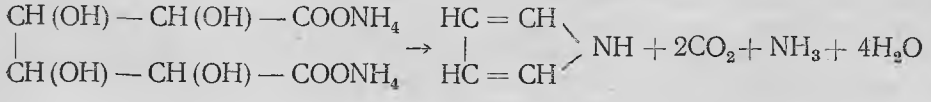
Пиррол ва унинг ҳосилалари, асосан, синтетик усуллар орқали олинади. Шу усуллардан баъзиларини кўриб чиқамиз:

1. Фуран ва тиофен ҳосилаларини олишда ишлатиладиган 1,4-дикетонларга аммиак ёки бирламчи аминлар таъсир эттирилганда пиррол ҳосилалари олинади:



Каҳрабо диальдегидга аммиак таъсир эттирилганда ҳам пиррол ҳосил бўлади.

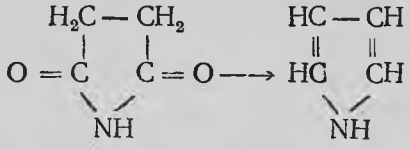
2. Тўрт атомли спиртларнинг ҳосилалари $x-(CHOH)_4-x$ га аммиак таъсир эттириб пиррол ва унинг ҳосилаларини олиш мумкин. Пирролнинг ўзи слиз кислотанинг аммонийли тузи глицерин иштирокида 200° гача қиздирилганда ҳосил бўлади. Бу туз шундай юқори температурада, албатта, эркин кислота ҳолигача диссоциланади, ўз навбатида бу кислота сувини ва карбоксил группаларини йўқотиб аммиак билан реакцияга киришади:



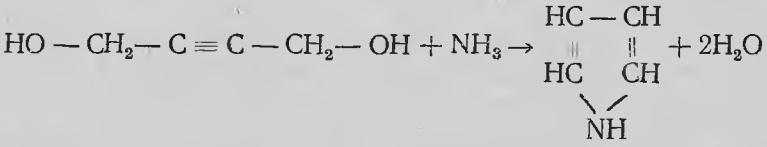
3. Саноатда пиррол Юрьев усули орқали фуранга аммиак таъсир эттириб олинади.

4. Кислородли гидридланган пиррол ҳосилаларини қайтариб пир-

рол ва унинг ҳосилаларини олиш мумкин. Чунончи, сукцинимид рух кукуни иштирокида қиздирилса пиррол ҳосил бўлади:

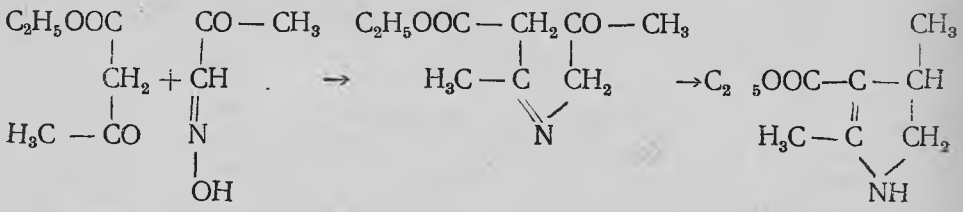


5. Аммиак ва 1,4- бутиндиол буғи 300° да алюминий оксид ва торий оксид аралашмаси устидан ўтказилса пиррол кўп миқдорда ҳосил бўлади:

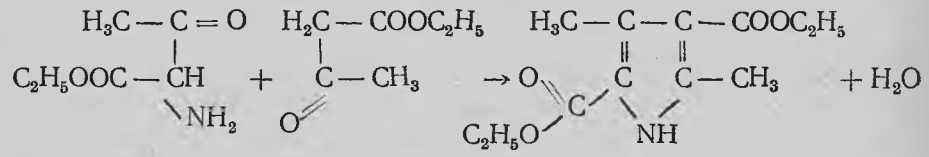


Аммиак ўрнига бирламчи аминлар, масалан, анилин ишлатилса фенилпиррол олинади.

6. Эквимолекуляр миқдорда олинган кетон ва изонитрозокетонни бир вақтда қайтариб пиррол ҳосилаларини олиш энг кўп қўлланиладиган усулдир:



7. Карбонил группага нисбатан α- ҳолатда актив метилен группаси бўлган бирикмаларни α- аминокетонлар билан конденсатлаб ҳам пиррол ҳосилаларини олиш мумкин. Масалан α- аминоацетосирка эфир ацетосирка эфир билан конденсатланганда 2,4- диметилпиррол- 3,5 дикарбон кислотанинг диэтил эфири ҳосил бўлади:

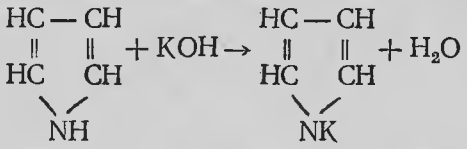


Пиррол қатори бирикмаларининг химиявий хоссалари. Пиррол ҳам тиофен, фуран сингари алмашиниш, ўрин олиш ва ҳалқанинг узилиши билан борадиган реакцияларга киришади.

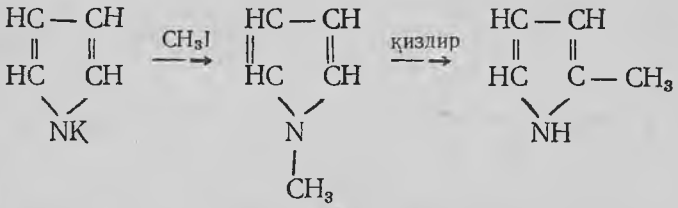
Пирролнинг дипол моменти (1,83 *D*) ядрога томон йўналганлигидан углерод атомларида электронлар зичлиги кўпдир. Шунинг учун пиррол электрофиль реагентлар билан бензолга ва ҳатто анилинга қарағанда ҳам осон реакцияга киришади.

Кислотали ва асосли хоссаси. Молекуласида NH группа борлигидан пирролни иккиламчи амин деб қараш мумкин. Аммо имид группадаги водород кислота характерига эга ва калий ҳамда литийга осонгина алмашинади. Пиррол ($K=3{,}2\cdot10^{-17}$) ҳатто фенолга

($K=3{,}4\cdot10^{-10}$) қараганда ҳам кучсиз кислотадир. Пирролга калий ёки сувсиз ўювчи калий таъсир эттирилса унинг калийли тузи ҳосил бўлади:

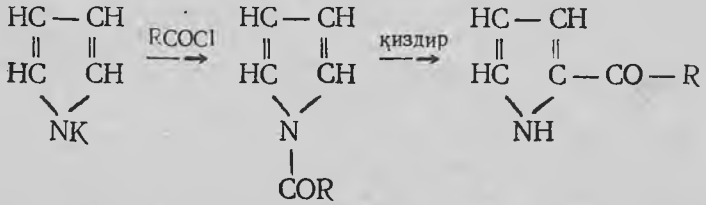


Бу туздан пирролнинг гомологлари ва ҳосилаларини синтез қилиш мумкин. Масалан, унга алкил иодид таъсир эттирилганда N- алкил пиррол ҳосил бўлади:

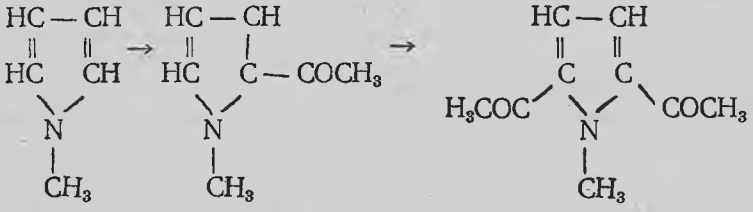


Бу реакция вақтида температура кўтарилиб кетса, N- алкилпирролларга хос қайта группаланиш содир бўлади — алкил группа азот атомидан α- углеродга ўтади.

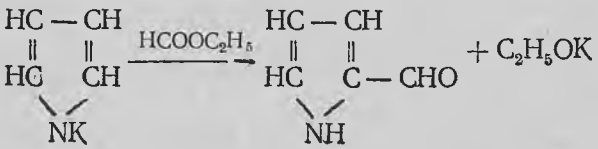
Шунингдек, пирролнинг калийли тузига кислота хлорангидридлари таъсир эттирилганда N- ацил ҳосилалар олинади. Бунда ҳам температура кўтарилиб кетса юқоридагидек қайта группаланиш кетиб, пирролкетонлар ҳосил бўлади:



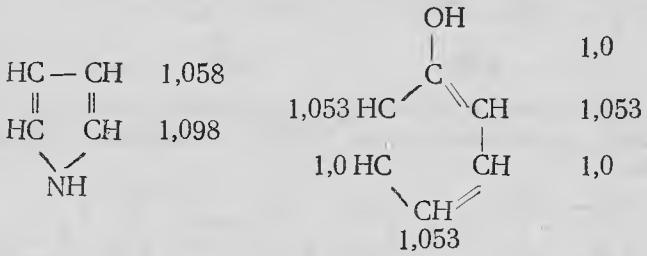
Пирролкетонларни пирролларга тўғридан-тўғри кислота ангидридлари таъсир эттириб ҳам олиш мумкин. Масалан, N- метилпирролга ортиқча сирка ангидрид қўшиб қиздирилганда аввал α- ацетил -N- метилпиррол, сўнгра α, α^1- диацетилметилпиррол ҳосил бўлади:



Пирролкалийга чумоли кислота эфири таъсиридан α- пирролальдегид ҳосил бўлади:



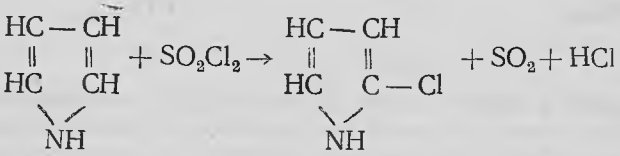
Ўрин олиш реакциялари. Пиррол молекуласидаги углерод атомларида фенол молекуласидаги углерод атомларидагига қараганда электронлар зичлиги катта:



Шунинг учун пиррол электрофиль ўрин олиш реакцияларига фенолга қараганда осон киришади.

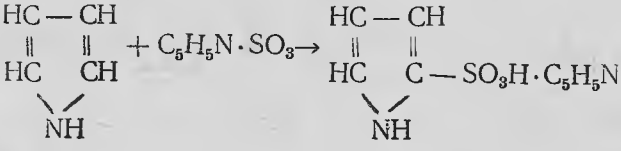
Пирролнинг ўзида эса 2,5-ҳолатлардаги электронлар зичлиги 3,4-ҳолатлардагига қараганда кўпроқ. Шу сабабли ўрин олиш реакциялари асосан, 2,5-ҳолатларда кетади, агар бу ҳолатлар бирор ўринбосар билан банд бўлса, реакция 3,4-ҳолатларда ҳам кетиши мумкин. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, ўзидан электронни итарувчи группалар (масалан, метил) электрофиль ўрин олиш реакцияси тезлигини оширади, электрон тортувчи группалар (масалан, COOH) эса камайтиради. Пирролнинг ўрин олиш реакцияларидан қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

1. Пиррол жуда осон галогенланади. Масалан, хлор таъсир эттирилганда беқарор тетрахлорпиррол ҳосил бўлади. Агар сульфохлориднинг эфирдаги эритмаси таъсирида 0° да хлорланса хлорпиррол ҳосил бўлади:

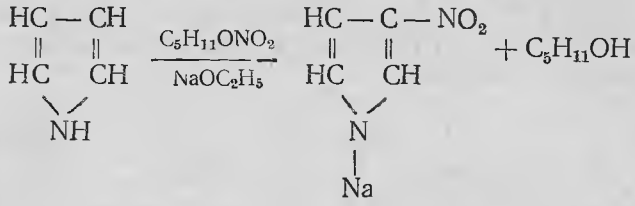


Пирролга бромнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилса тетрабромпиррол, иоднинг калий иодиддаги эритмаси таъсир эттирилганда эса тетраиодпиррол олинади (бу модда медицинада иодол дейилади ва антисептик сифатида ишлатилади).

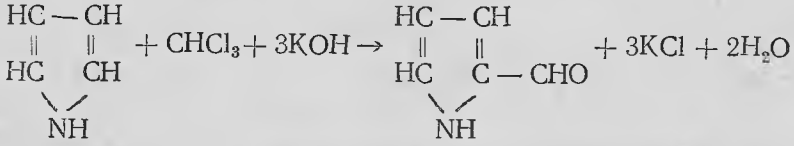
2. Пиррол ишқорлар таъсирига чидамли, аммо минерал кислоталар таъсирида ҳалқаси бузилиб ёки смолага айланади. Шунинг учун уни тўғридан-тўғри сульфолаб ва нитролаб бўлмайди. Махсус шароитда эса пирролни нитролаш ёки сульфолаш мумкин. Масалан, пиридин билан сульфат ангидрид комплекси пирролни 90° да 2-сульфокислотага айлантиради:



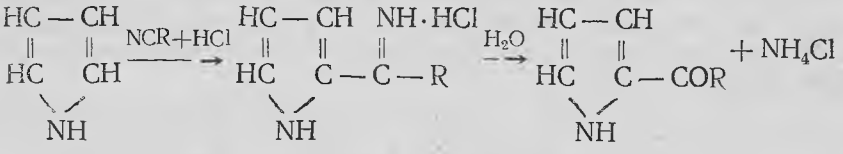
Пирролга натрий этилат иштирокида амилнитрат таъсир эттирилганда 3-нитропирролнинг натрийли тузи ҳосил бўлади:



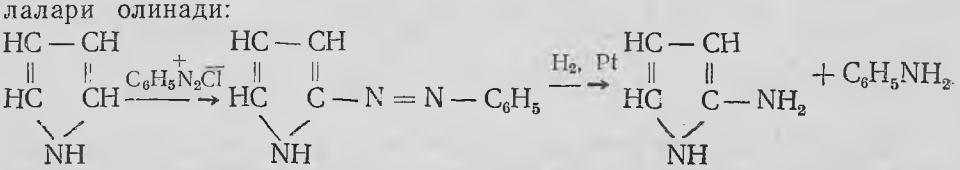
3. Пиррол ва унинг ҳосилаларида фенолдаги сингари ароматик хосса жуда яққол намоён бўлади. Чунончи, пиррол фенол сингари, хлороформ ва ишқор билан реакцияга киришиб альдегид ҳосил қилади:



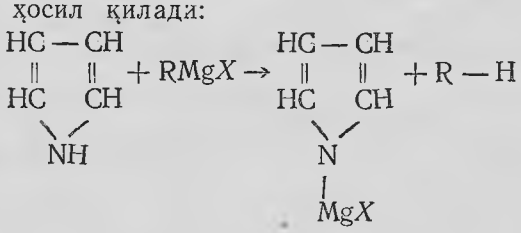
4. Пиррол ҳосилалари кислота таъсирига чидамсиз бўлишига қарамай, цианид кислота ёки нитриллар ва хлорид кислота таъсирида альдегид ҳамда кетонларга айланади:



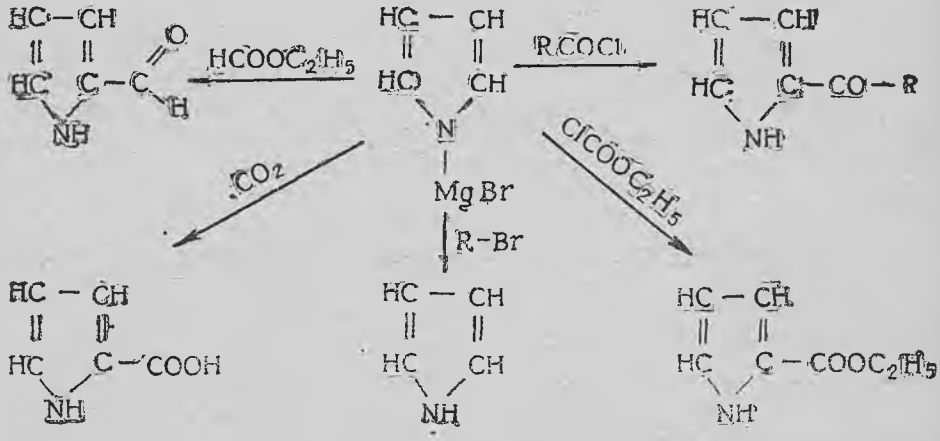
5. Пиррол бирикмалари диазоний тузлари билан реакцияга киришиб азобўёқлар ҳосил қилади. Пирролнинг ўзи кислотали эритмада моноазобирикма, нейтрал ва ишқорий муҳитда эса диазобирикма ҳосил қилади. Бунда азогруппалар α-ҳолатларга бориб жойлашади, агар α-ҳолатлар банд бўлса β-ҳолатларга жойлашиши ҳам мумкин. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, тетрааллилпирролларнинг диазоний тузлари билан реакцияга киришмайди. Ҳосил бўлган арилазобирикмалар платина катализаторлигида водород билан қайтарилса пирролнинг амин ҳосилалари олинади:



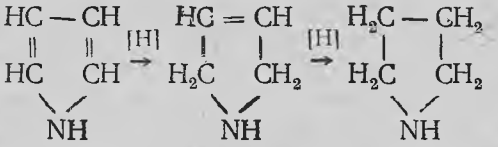
6. Азот атомида алкил группаси бўлмаган пиррол бирикмалари магний-органик бирикмалар билан реакцияга киришиб пирролмагнийгалогенидларни ҳосил қилади:



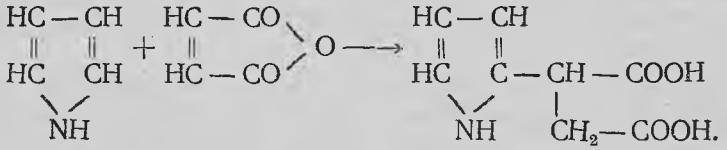
Пирролмагний галогенидлардан турли хил моддалар синтез қилиш мумкин. Уларга пастроқ температурада ацил ёки алкилгалогенидлар таъсир эттирилса N-ацил ёки N-алкил бирикмалар ҳосил бўлади. Бу бирикмалар 150—200° да қуйидагича қайта группаланиб, 2 ёки 5-пиррол ҳосилаларига айланади:



Бириктириб олиш реакцияси. 1. Пиррол қайтарилганда водород 2,5-ҳолатларга келиб бирикиб дигидропиррол—пирролин ҳосил бўлади. Яна водород таъсир эттирилса тетрагидропиррол — пирролидин олинади:

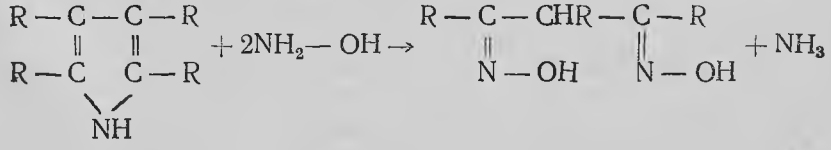


2. Пиррол малеин ангидридни бириктириб олиб 2-пиррил каҳрабо кислотага айланади:

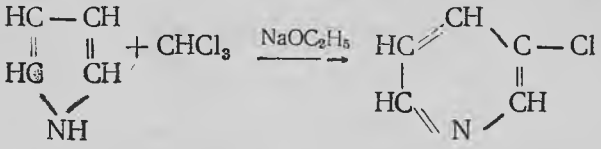


Ҳалқанинг бузилиши билан борадиган реакциялар. Юқорида айтганимиздек, пиррол ҳалқаси ишқорлар таъсирига чидамлидир, аммо баъзи реагентлар таъсирида бузилиб кетади. Бунга бир неча мисоллар келтирамиз.

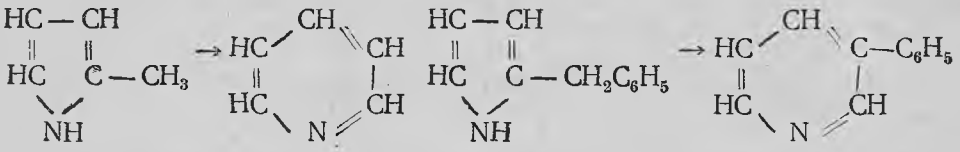
1. Кўпчилик пиррол ҳосилалари гидроксиламиннинг спиртдаги эритмаси таъсирида 1,4-дикетонларнинг диоксимига айланади:



2. Пирролларнинг ўзига хос реакцияларидан бири шуки, улар баъзи реакциялар вақтида олти аъзоли циклик бирикмаларга — пиридин ҳосилаларига айланади. Чунончи: а) пиррол хлороформ ва натрий этилат иштирокида қиздирилса β-хлорпиридин ҳосил бўлади:

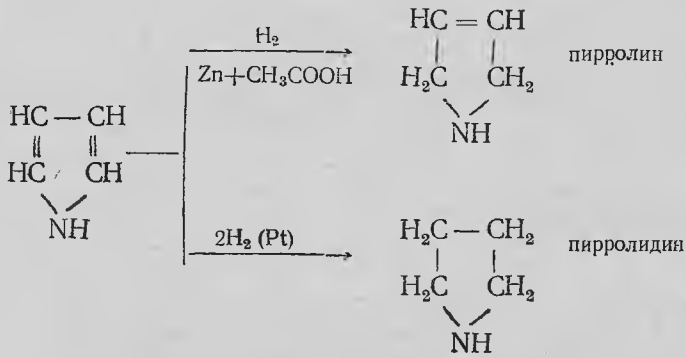


б) алкилпирроллар қиздирилган най орқали ўтказилса, қайта группаланиб пиридин ҳалқаси ҳосил бўлади:

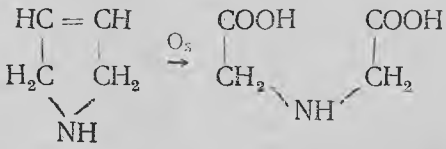


Пиррол ҳосилалари барқарорлиги жиҳатдан икки группага бўлинади: 1) биринчи тур ўринбосарлари бўлган пиррол ҳосилалари, яъни пиррол гомологлари, окси ва аминоҳосилалари беқарорроқ бўлади; 2) иккинчи тур ўринбосарлари бўлган ҳосилалари эса барқарорроқ моддалардир. Худди шундай ҳол ароматик бирикмаларда ва фуран ҳосилаларида ҳам кузатилган эди.

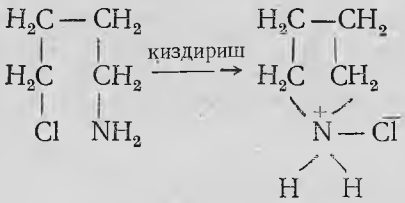
Гидропирроллар ва уларнинг ҳосилалари. Пиррол рух ва сирка кислота ёрдамида қайтарилса 2,5-дигидропиррол — пирролин, платина катализаторлигида қайтарилганда эса пирролидин ҳосил бўлади:



Пирролиннинг тузилиши уни озонлаганда иминдисирка кислота ҳосил бўлиши билан, пирролидиннинг тузилиши эса 1-хлор -4-аминобутан қиздирилганда пирролидин гидрохлорид ҳосил бўлиши билан исботланади:



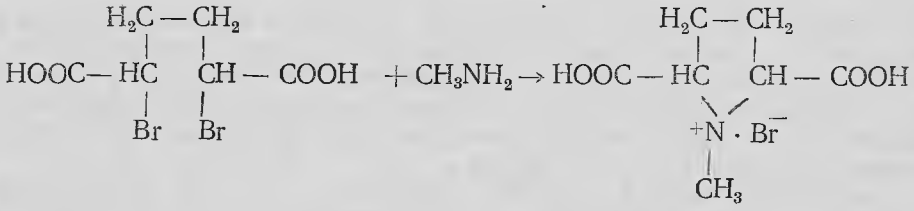
иминдисирка кислота



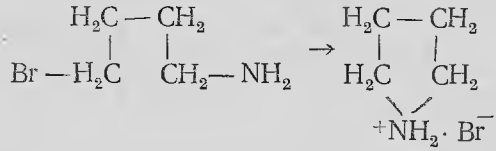
пирролидин гидрохлорид

Пирролидин 88° да қайнайдиган суюқлик, ундан аммиак ҳиди келади, сув билан аралашади. Пирролидин химиявий хоссаси жиҳатдан иккиламчи алифатик аминларни эслатади. Унинг диссоциланиш константаси $K = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ га тенг. Пирролидинни алифатик бирикмалардан бир неча усуллар орқали олиш мумкин:

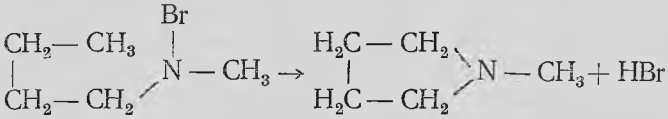
1. 1,4-диаминларнинг водород хлоридли тузларини қиздириш.
2. 1,4-дигалогенли бирикмаларга аммиак ёки бирламчи аминлар таъсир эттириш:



3. σ-бромаминларни қиздириш:



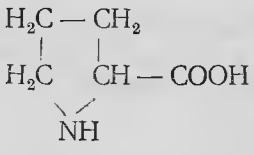
4. N-бромаминларни цикллаш:



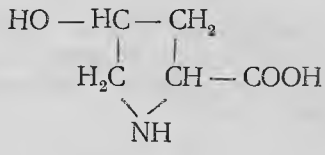
Бу усуллар орқали тўрт ва олти аъзоли цикллар ҳосил қилиб бўлмайди, демак, пирролидин ҳалқаси осон ҳосил бўлади, деган хулоса чиқариш мумкин.

Пирролидин асослари алифатик аминларга хос бўлган реакцияларга киришади. Уларни Гофман реакцияси бўйича метиллаб тўртламчи аммоний асосларини ҳосил қилиш ҳам мумкин.

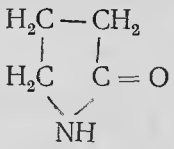
Пирролидиннинг муҳим ҳосилалари сифатида 2-пирролидин карбон кислота — *пролинни*, 4-окси-2 пирромидинкарбон кислота — оксипролинни, *пиролидонни* ва *винилпиролидонни* кўрсатиш мумкин:



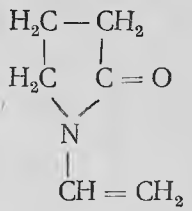
пролин



оксипиролин



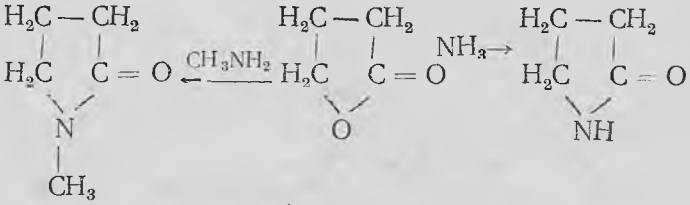
пиролидон



винилпиролидон

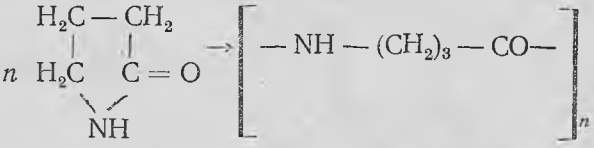
Пролин ва оксипролин оқсил моддалар парчаланганда ҳосил бўлади. Пролин синтетик усулда биринчи марта α, δ-дибромвалериан кислотага аммиак таъсир эттириб олинган.

Пирролидон — γ-аминомой кислотанинг лактоми бўлиб, саноатда γ-бутиролактонга аммиак таъсир эттириб олинади. Бу реакция учун аммиак ўрнига метиламин ишлатилса N-метилпиролидон ҳосил бўлади:



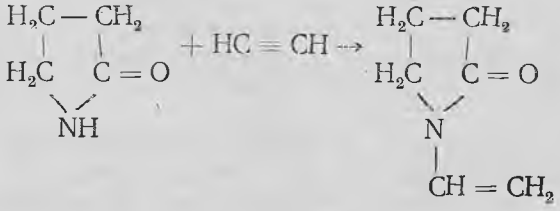
N-метилпиролидон γ-бутиролактон α-пиролидон

α-пирролидон ишқорий катализаторлар иштирокида «найлон»-4 деб аталувчи чизиқсимон полимерга айланади:

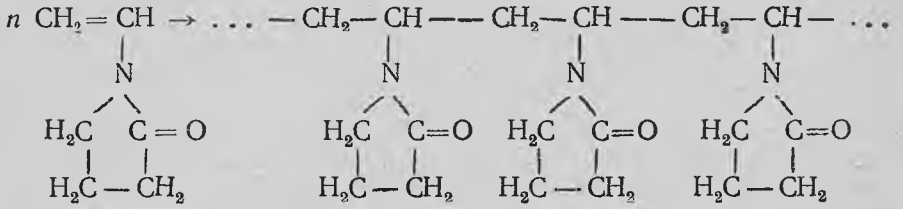


N-метилпиролидон юқори эффектли селектив эритувчидир. У амалда углеводородларнинг аралашмасини бир-биридан ажратишда, жумладан, углеводородлар аралашмасидан ацетиленни ажратиб олишда ишлатилади.

N-винилпиролидон α-пирролидонга босим остида ацетилен таъсир эттириб олинади:

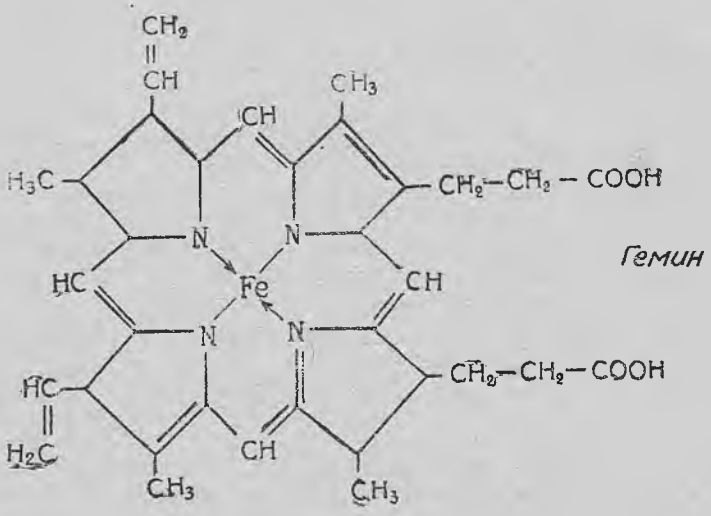


Пиролидон молекуласида винил группанинг бўлиши уни полимерланишга мойил қилиб қўяди. Молекуляр оғирлиги 40000 атрофида бўлган поливинилпирролидоннинг сувдаги эритмалари қон плазмаси ўрнида ишлатилмоқда:



Поливинилпирролидон елим сифатида ҳам ишлатилади.

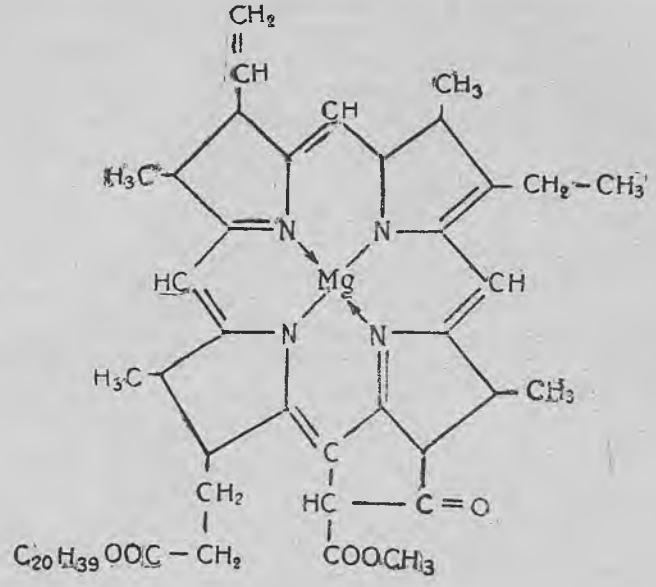
Гемин ва хлорофилл. Қон ва яшил ўсимликлар пигментлари пирролнинг муҳим ҳосилаларидир. Қонга қизил ранг бериб турувчи модда — гемоглобин мураккаб оқсил ҳисобланади. У гидролизланса протеин-глобинга ва оқсил бўлмаган модда — геминга парчаланади. Гемин молекуласида метин (CH—) группалар орқали боғланган тўртта пиррол ядроси ва координацион боғлар орқали боғланган темир атоми бор:



гемин

Хлорофилл — баргларга яшил ранг бериб турувчи пигмент, тузилиши жиҳатдан бир-бирига анча яқин турадиган кўкимтир-яшил хлорофилл *а* ва сарғиш-яшил хлорофилл *в* дан иборат. Хоссалари бир-бирига анча ўхшаш бўлган бу икки пигментни биринчи марта рус ботаниги М. С. Цвет хромотографик анализ ёрдамида бир-биридан ажратиб олишга муяссар бўлган.

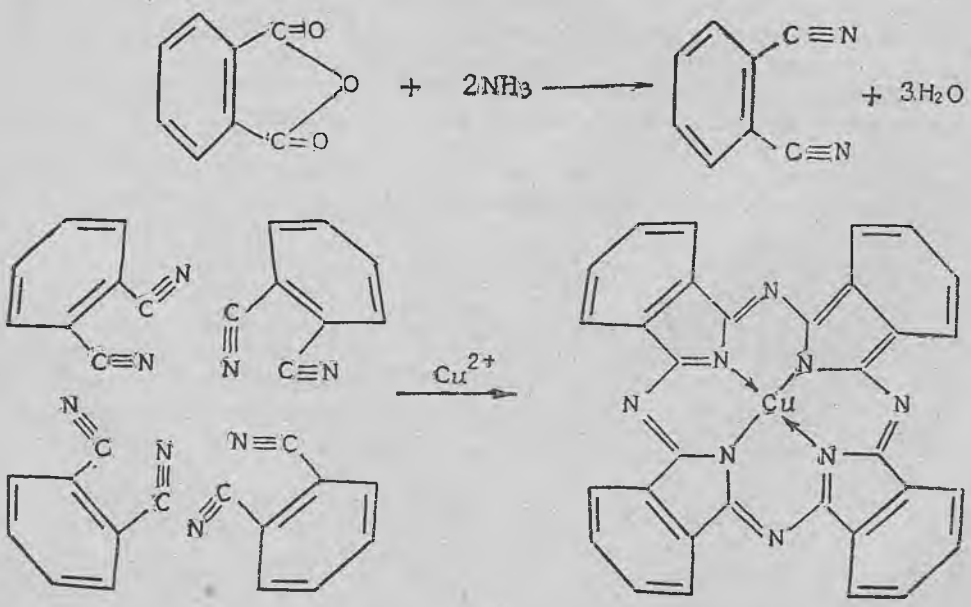
Хлорофиллар тузилиши жиҳатдан геминга ўхшайди. Хлорофилларда ҳам геминдаги сингари, тўртта пиррол ядроси ва металл атоми (гемин молекуласида темир, хлорофилларда эса магний) бор:



а- хлорофилл

Хлорофиллни 1960 йилда Р. Вудворд лабораторияда синтез қилиб олган.

Тузилиши шу табиий пигментларга ўхшаш синтетик моддалар ҳам бор. Улар фталоцианинлар дейилади. Фталоцианинлар фталь кислота динитрилига металлар (Cu, Fe, Co ва ҳоказо) ёки металл тузлари қўшиб қиздирилганда ҳосил бўлади. Фталь кислота динитрили эса фталь ангидридга аммиак таъсир эттирилганда ҳосил бўлади:



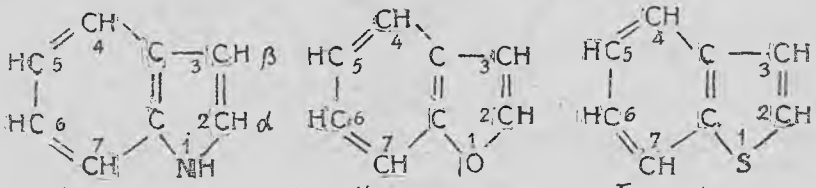
Мис фталоцианин

Фталоцианинлардаги металл атоми бошқа атомлар билан жуда мустаҳкам боғланган бўлади. Масалан, мис фталоцианин 500—600° дагина озроқ учиши (ҳайдалиши) мумкин, шу билан бирга у юқори температурада қайнайдиган эритувчиларда эрийди. Фталоцианинлар химиявий жиҳатдан энг барқарор ва чиройли бўёқлардир. Улар лок-бўёқ саноатида ишлатилади.

4. ИНДОЛ

Гетероцикли бир ёки икки карбоциклик ҳалқани *орто*- ҳолатда конденсирлаган гетероциклик системалар ҳам бор. Бу системалар тузилиши бўйича нафталинни, антраценни ва конденсирланган бензол ҳалқали бошқа углеводородларни эслатади.

Беш аъзоли гетероцикл бензол билан конденсирланганда қуйидаги гетероциклик системалар ҳосил бўлади:

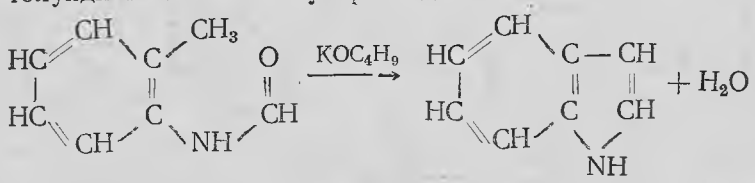


Бу конденсирланган гетероциклик бирикмалардан фақат индолгина саноат аҳамиятига эга.

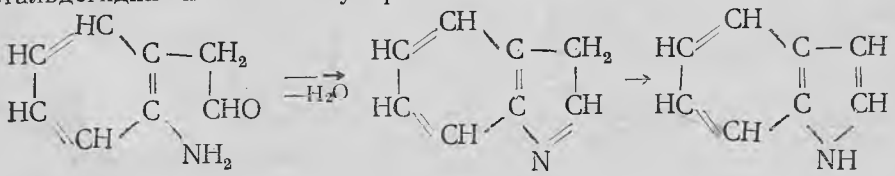
Индол — рангсиз қаттиқ модда, 52,5° да суюқланади, 254° да қайнайди. Ундан ахлат ҳиди келади. Индол тошкўмир қатронининг 240—260° да қайнайдиган фракциясида (2—2,5 процент), жасмин мойида (2—2,5 процент) ва бошқа гуллар таркибида учрайди. У оқсил моддалар чириётганида ҳам кўп миқдорда ҳосил бўлади. Индол қўланса ҳидли модда бўлишига қарамай атир-упачиликда баъзи ёқимли ҳидга эга бўлган моддалар тайёрлашда ишлатилади.

Индолни биринчи марта 1866 йилда А. Байер индиго парчалангандa ҳосил бўладиган оксиндолни рух кукуни иштирокида ҳайдаб синтез қилган.

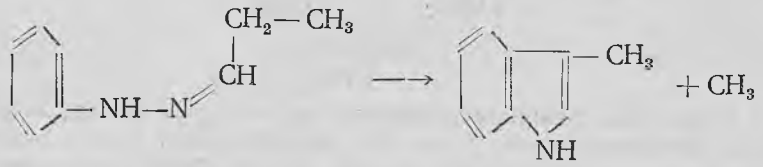
Индолнинг ва индол гомологларининг олиниш усуллари. 1. Формил- *о*- толуидинни ички молекуляр конденсатлаш:



2. Анилинларнинг окси ҳосилаларини, масалан, *о*- аминфенилацетальдегидни ички молекуляр конденсатлаш:

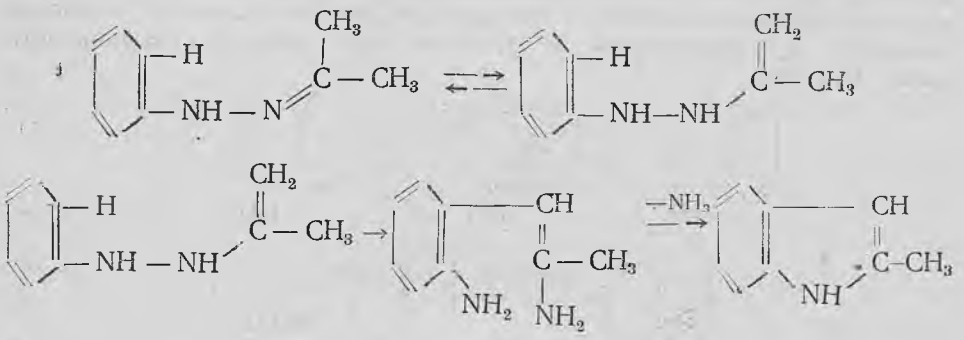


3. Индол гомологлари, кўпинча, альдегид ва кетонларнинг фенилгидразонларини рух хлорид (Э. Фишер) ёки мис хлорид (А. Е. Арбузов) иштирокида қиздириб олинади. Бу усул орқали ацетон фенилгидразонидан α-метилиндол (метилкетон), пропион альдегид фенилгидразонидан β-метилиндол (скатол) ҳосил бўлади:



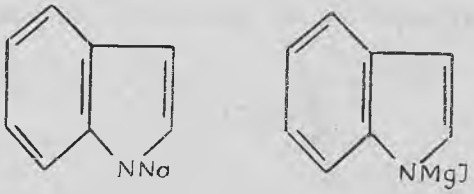
β- метилиндол (скатол)

Бу реакцияда тузилиши ва хоссаси жиҳатдан гидразобензолга ўхшаш беқарор оралиқ модда ҳосил бўлади, деб тахмин қилинади:

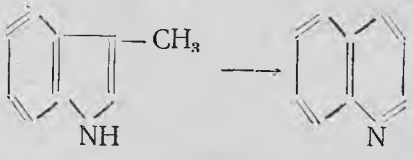


Химиявий хоссалари. Индол химиявий хоссаси жиҳатдан пирролни эслатади, яъни ҳавода турганида тез қорайиб кетади, минерал кислоталар таъсирида смолага айланади, унинг кучсиз асос хоссаси бор, шу билан бирга фенол хоссаларини ҳам намоён қилади.

Индол пиррол сингари, калийли туз, магний-органик бирикма билан реакцияга киришиб эса тегишли моддалар ҳосил қилади:

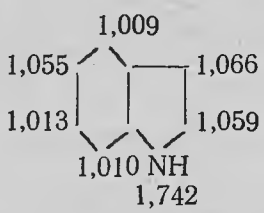


Индол пиррол сингари, алкоголятлар билан реакцияга киришиб тегишли гомологларига айланади. Пирролдан пиридин ҳосил бўлиш реакцияси индолнинг гетероциклик қисмида ҳам содир бўлади. Масалан, метилиндол қиздирилган най орқали ўтказилганда хинолинга айланади:

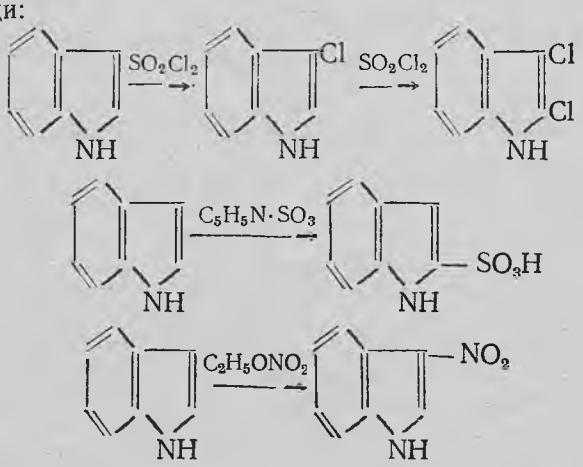


хинолин

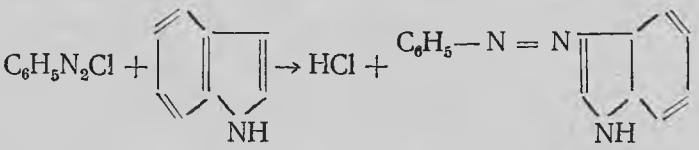
Индол молекуласида электронлар зичлиги 3-ҳолатда кўпроқ, 2-ҳолатда эса ундан камроқ:



Шунинг учун ўрин олиш реакциялари вақтида ўринбосар, асосан, 3-ҳолатдаги углеродга келиб бирикади, агар бу ҳолат банд бўлса унда ўринбосар 2-ҳолатга келиб жойлашади. Бу ҳол ўрин олиш реакциялари бўйича индолнинг пирролдан фарқ қилишига сабаб бўлади. Индолни кучсизроқ реагентлар ёрдамида галогенлаш, нитролаш, сульфолаш мумкин. Кучли реагентлар таъсирида эса индол пиррол сингари оксидланиши, смолага айланиб қолиши мумкин. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, индол олеум билан пиридиндан ҳосил қилинган комплекс ёрдамида сульфоланганда 3-сульфокислота эмас, 2-сульфокислота ҳосил бўлади:

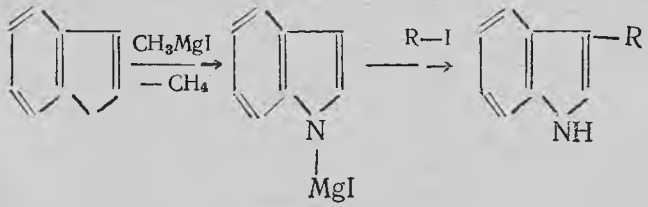


Индол диазоний тузлари билан реакцияга киришганда 3-азоҳосила олинади:



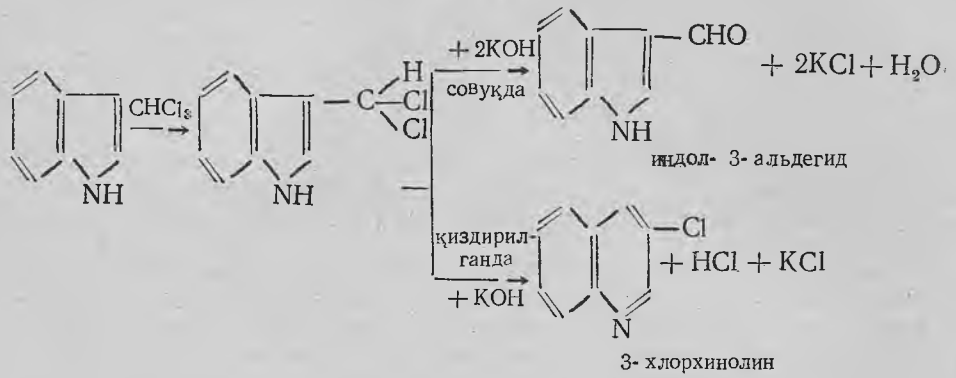
3-фенилазоиндол

Индолга Гриняр реактиви таъсир эттириб олинган магнийиодиндолга галогеналкил таъсир эттирилса 3-алкилиндоллар ҳосил бўлади:



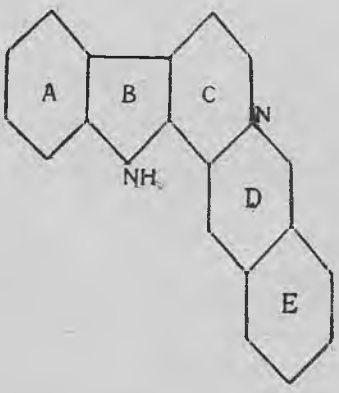
Индол платина катализаторлигида водород билан қайтарилганда 2,3-дигидроиндол, оҳисталик билан оксидланганда индиго, ацетилланганда 1-ацетил ва 1,3-диацетилиндол ҳосил бўлади.

Индолга хлороформ ва ишқор таъсир эттирилганда индол-3-альдегид ва 3-хлорхинолин олинади:



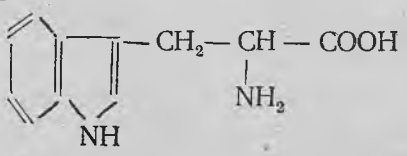
Индол ҳосилалари биологик аҳамиятга эга бўлган моддалардир, улардан баъзилари техникада ҳам ишлатилади.

1952 йилда Rauvollia serpentina деб аталувчи ўсимлик илдизидан **резерпин** деган алколоид ажратиб олинди. Бу алкалоид ҳозирги вақтда сунъий йўл билан ҳам олинмоқда. Резерпин молекуласида 19 та углерод атомидан ташкил топган бешта цикл ва 2 та азот атоми бор. Азот атомининг бири индол ядросидаги азотдир;



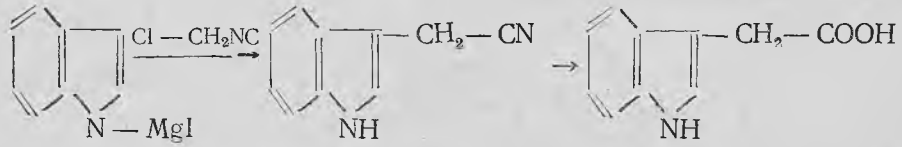
Резерпин ҳозирги кунда гипертония ва баъзи асаб касалликларини даволашда ишлатилмоқда.

Триптофан — α-амин-β-(индолил-3)-пропион кислота 289° да суюқланувчи, оқсил моддалар гидролизланганда ҳосил бўладиган муҳим аминокислотадир:



Триптофанни синтез йўли билан индолдан олиш мумкин.

Индолил-3-сирка кислота—гетероауксин (суюқ. темп. 164°) оқсиллар парчаланганда ҳосил бўлади. Уни индол-3- ацетонитрилни гидролизлаб ҳам олиш мумкин. Индол-3-ацетонитрил эса N- магнийиодиндолга хлорацетонитрил таъсир эттириб олинади:



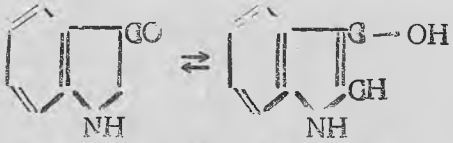
Гетероауксин ўсимликлар ўсишини тезлаштирувчи табиий моддалар группасига киради. Бу хил моддалар ауксинлар дейилиб, ўсимликлар гормони вазифасини бажаради. Гетероауксин ўсимликларни тез илдиз олишига ёрдам беради.

Гетероауксинни дастлаб Кёгл одам сийдигидан ажратиб олган, кейин ўсимликларда мавжудлиги аниқланган. Ўсимликларда ауксинлар жуда кам миқдорда бўлади. Уларнинг ўсимлик ўсишига қандай таъсир кўрсатиш механизми ҳам бутунлай аниқланган эмас. Аммо ауксинлардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш яхши натижалар бермоқда.

Индолнинг пиррол қисмида кислород бўладиган ҳосилалари

Бу моддалар икки хил таутомер шаклда реакцияларга киришиши мумкин:

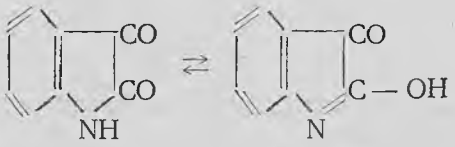
Индоксил



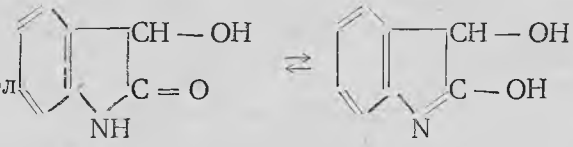
Оксиндол



Изатин

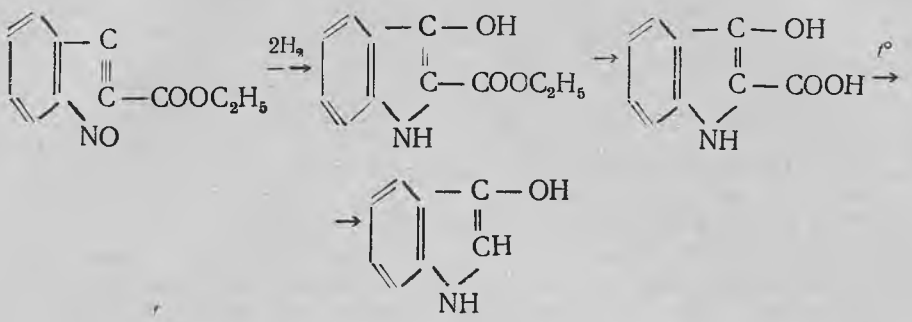


Диоксиндол



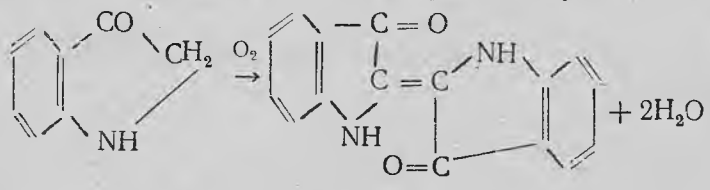
Индоксил ўтхўр ҳайвонлар ва одамлар сийдигида сульфат кислотанинг калийли тузи ҳолида учрайди. У ўсимликларда глюкозид ҳолида бўлади. Бу глюкозид кислота ёки энзимлар таъсирида парчаланиб, индоксил ва глюкоза ҳосил қилади. Индоксилни 1881 йилда Байер

о-нитрофенилпропиол кислота эфиридан қуйидаги реакциялар схемаси бўйича синтез қилган:



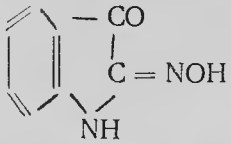
Индоксил 85° да суюқланувчи сарғиш кристалл, кислотали эритмаларда тезда смолага айланади. У фенол хоссаларига эга — ўювчи ишқорларда эрийди. Индоксил ишқорий эритмаларда ҳаво кислороди билан осонгина оксидланиб индигони ҳосил қилади.

Саноатда индиго индоксилдан шу реакция бўйича олинади:

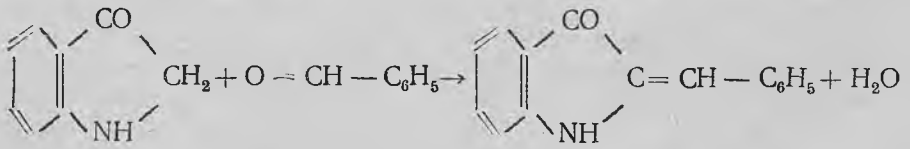


индиго

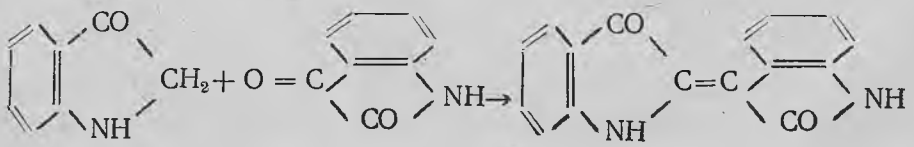
Индоксил баъзи шароитларда *кето* шаклда реакцияга киришади. Чунончи, унга амилнитрат ва алкоголятлар таъсир эттирилганда изатиноксим ҳосил бўлади.



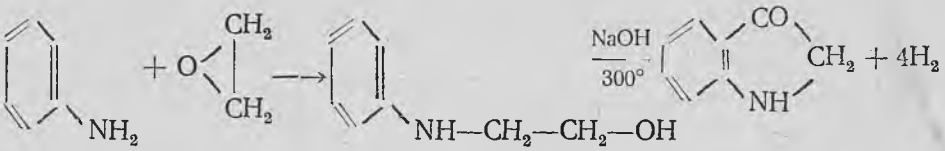
Индоксил карбонил группали бирикмалар билан реакцияга киришганда ундаги метилен-группа карбонил группа билан конденсатланади ва индогенидлар деб аталадиган моддалар ҳосил бўлади:



Индоксил билан изатин реакцияга киришиб қ и з и л и н д и г о ҳосил қилиши ҳам ана шундай реакциялар жумласига киради:



Яқинда индоксилни анилин ва этилен оксиддан олиш усули топилди:



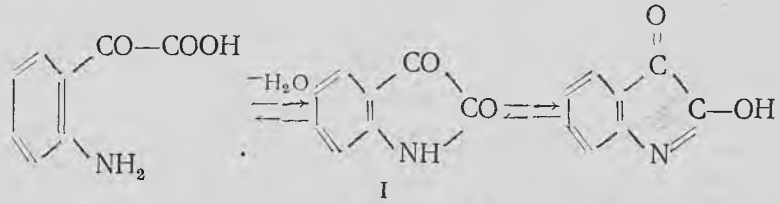
Индоксилни натрий амальгамаси ёки рух кукуни ва ишқор ёрдамида индолгача қайтариш мумкин.

О к с и н д о л *о*-аминофенилсирка кислотанинг лактамидир. Шунинг учун *о*-нитрофенилсирка кислотани қайтариб оксиндол олиш мумкин. Оксиндол диоксиндол ва изатин қайтарилганда ҳам ҳосил бўлади.

Оксиндол 126—127° да суюқланувчи рангсиз кристалл модда, кислотада ҳам, ишқорда ҳам эрийди. Оксидланганда диоксиндолга осон айланади.

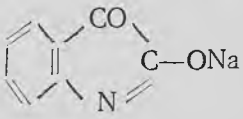
Д и о к с и н д о л — *о*-аминободом кислота лактамидир. Уни *о*-нитроободом кислота ёки изатинни қайтариб олиш мумкин. Диоксиндол оксидланганда изатинга, қайтарилганда оксиндолга айланади.

И з а т и н — 1841 йилда индигони оксидлаб олинган. У қизил кристалл модда, *о*-аминофенилглюксил кислота лактамидир. Изатинга ишқор қўшиб қиздирилса ўзининг кислоталарини ҳосил қилади:



I

Изатин, асосан, имид шаклида бўлади. У ўювчи ишқорларда осон эриб қора чўкма ҳосил қилади:



Изатин кетон характерига эга — оксим, гидразон ҳосил қилади. Бунда, асосан, 3-ҳолатдаги карбонил группа реакцияга киришади, 2-ҳолатдаги карбонил группа эса актив эмас. Изатин оксидловчилар таъсирига чидамли, шу жиҳатдан ароматик углеводородларга ўхшайди.

И н д и г о. Индиго қадим замонлардан, аниқроғи, янги куб бўёқлар (индантрин) кашф этилганга қадар бўёқ сифатида ишлатилиб келинди. Ўша вақтларда индиго Ҳиндистонда Indigofera, Францияда ва Россияда Isatistinetaria деган ўсимликлардан олинар эди. Бу ўсимликларда индикан деб аталувчи глюкозид бўлиб, бу глюкозид энзимлар ёки кислота таъсирида глюкоза ва индоксилга парчаланади. Ҳосил бўлган индоксил шу заҳотиёқ ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб индигога айланади. Индиго билан бўялган газлама тўқ рангли бўлади ва бўёқ газламага мустаҳкам ўтиради.

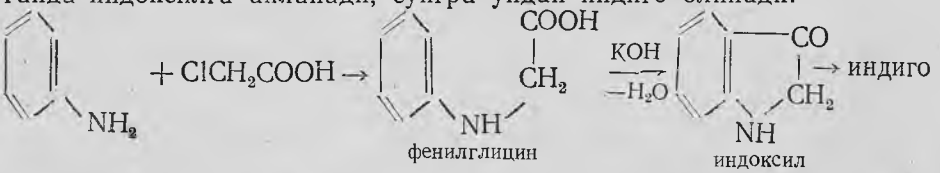
XIX асрнинг қирқинчи йилларида рус академиги Ю. В. Фрицше (1808—1871 й.) индигони кристалл ҳолда биринчи марта ажратиб

олди. Табиий индигони у ишқор билан ишлаб мой ҳосил қилди. Бу мойга анилин (мой арабча alnil дейилади) деб ном берди (1840 й.). Н. Н. Зинин 1842 йилда нитробензолни қайтариб «бензидам» ҳосил қилганида Фрицше бензидамни ўзи олган анилин билан бир хил модда эканлигини айтган эди. Фрицше индигодан антранил кислота (*о*-аминобензой кислота) ҳам олган.

Кейинчалик индигони М. В. Ненцкий (1847—1901 й.) ўрганиб, индол оксидланганда қисман индиго ҳосил бўлишини аниқлади.

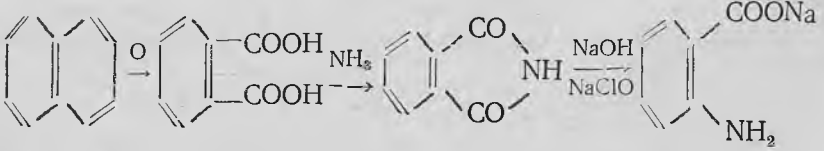
Индигони мукаммалроқ ўрганган А. Байер бўлди. У 1880 йилда индигонинг тузилишини аниқлади ва бу бўёқни синтез йўли билан олишни кашф этди. У *о*-нитрофенилпропиол кислотани қайтариб индоксил олди, индоксилдан эса индиго синтез қилди (721-бет). Байер кашф этган усулда индиго олиш жуда қимматга тушар эди. Шунинг учун бу усуллар саноат миқёсида қўлланилмади.

1890 йилда К. Гейман саноатда арзон индиго олиш йўлларини ишлаб чиқди. Гейманнинг биринчи усулига кўра индиго аниллиндан синтез қилинади. Анилин хлорсирка кислота билан конденсатланганда фенилглицин ҳосил бўлади. Бу модда ишқор иштирокида суюқлантирилганда индоксилга айланади, сўнгра ундан индиго олинади:

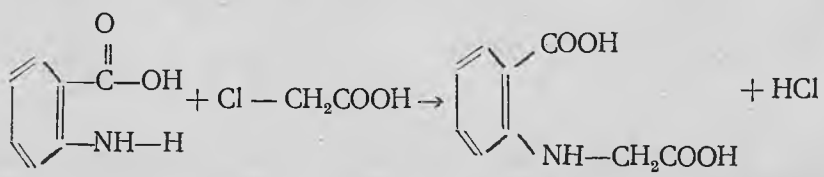


Аммо бу реакциялар натижасида индиго кам ҳосил бўлади. Чунки, биринчидан: ишқор қўшиб суюқлантирилаётганда анча юқори температура талаб қилинади, юқори температурада эса индоксил қисман парчаланиб кетади, иккинчидан, реакция вақтида ҳосил бўладиган сув таъсирида фенилглицин гидролизланади. Пфлегер ишқор ўрнига натрий амид ишлатилганда бу камчиликлар бўлмаслигини аниқлади ва шу билан бу усулни саноат миқёсида қўллашга имкон яратди. Ишқор ўрнида натрий амид ишлатилганда реакция 180—200° да олиб борилса ҳам бўлади ва ҳосил бўлаётган сув натрий амид билан реакцияга киришиб сарф бўлиб туради.

Гейманнинг таклиф қилган иккинчи усули бўйича индиго нафталиндан олинади. Нафталинни оксидлаб фталь кислота олинади. Бу кислота фталимидга айлантирилади ва фталимиддан Гофман реакцияси бўйича антранил кислота олинади:

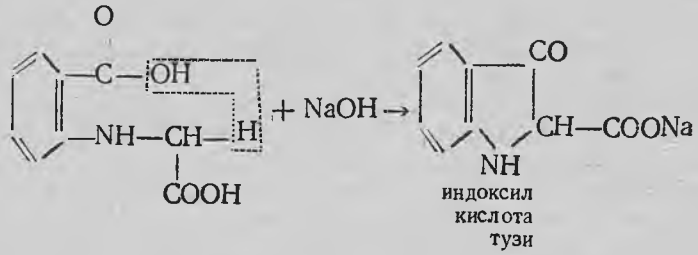


Сўнгра бу кислотага хлорсирка кислота таъсир эттириб *о*-фенилглицинкарбон кислота олинади:



о-фенилглицин карбон кислота

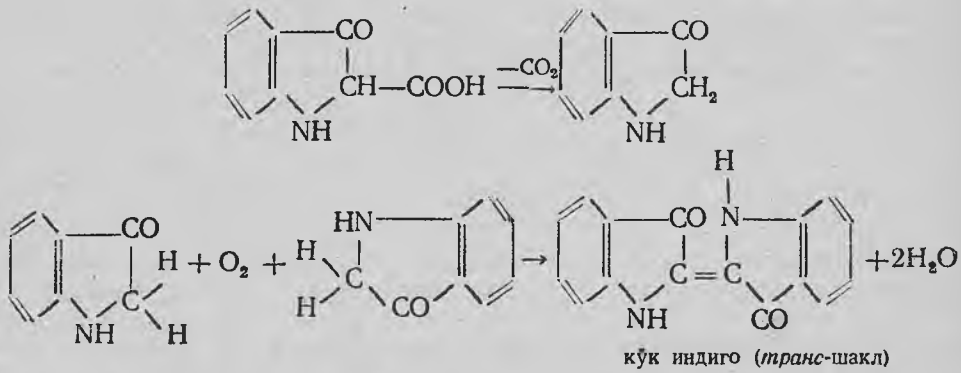
Бу кислота ишқор билан ишланса сув ажралиб чиқади ва индоксил кислота тузи ҳосил бўлади:



индоксил кислота тузи

Индоксил кислота тузига ишқор эритмаси таъсир эттирилганда карбонат ангидрид ажралиб чиқиб индоксил ҳосил бўлади.

Индоксил ўз навбатида оксидланиб кўк чўкма—индигога айланади.

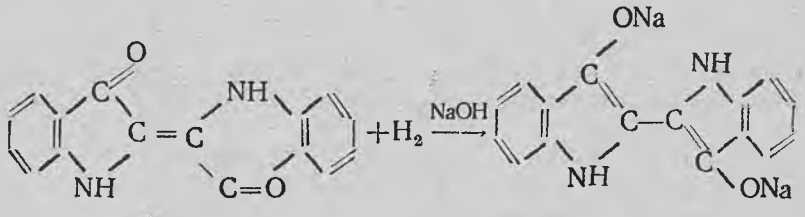


кўк индиго (*транс*-шакл)

Индиго молекуласида қўшбоғ иккита индоксил группани боғлаб тургани учун у икки хил геометрик изомер (цис ва транс-шакл) ҳолда мавжуд бўлиши керак эди. Аммо индиго қайси усулда олинишидан қатъи назар, ҳамма вақт транс-шаклда ҳосил бўлади.

Кўк индиго (индиготин) 390° да суюқланувчи кўк модда. Индиго одатдаги эритувчиларда, кислота ва ишқорларда эримайди, у қиздирилганда анилинда эрийди. Индиго нитрат кислота ёрдамида оксидланганда қизил модда — изатин ҳосил бўлади.

Индиго сувда эримагани учун газламани бўяшдан аввал индиго оқ ёки *лейкоиндигога* айлантирилади. Бунинг учун индиго оҳисталик билан ишқорий шароитда қайтарилади. Бунда карбонил группалар қайтарилади:



кўк индиго лейкоиндиго

Бўяш учун газламага лейкоиндигонинг рангсиз ишқорий эритмаси шимдирилади, кейин ваннадан олиб ҳавода қуритилади. Бунда лейко-

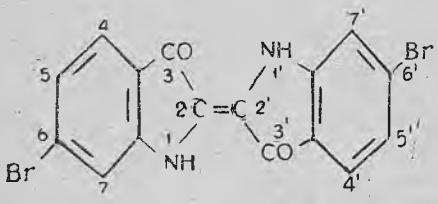
индиго ҳаво кислороди таъсирида осонгина оксидланиб эримайдиган кўк пигмент ҳосил қилади. Бу хил бўяш ҳам «куб» бўяш деб аталади.

Синтетик индиго кўплаб ишлаб чиқарилганидан табиий индигога эҳтиёж қолмади. Синтетик индиго табиий индигога қараганда арзон бўлибгина қолмай, балки тоза ҳам бўлади.

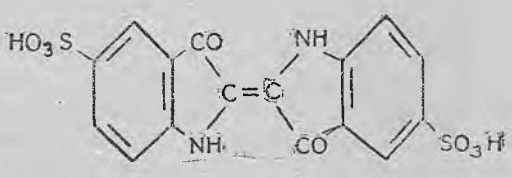
Индиго карбонил группалар учун хос бўлган реакцияларга киришмайди. Уни бромлаб ва хлорлаб ишқаланишга ва нур таъсирига чидамли бўёқлар ҳосил қилиш мумкин. Бунда галоген 5,5 ва 7,7-ҳолатларга жойлашади.

Индиго сульфоланганда 5,5-индиготиндисульфокислота ҳосил бўлади. Бу кислотанинг натрийли тузи индигокармин дейилади, у сувда эрийди ва кўк бўёқ сифатида ишлатилади.

1909—1911 йилда Фридлендер антик пурпур деб аталувчи бўёқни ўрганди ва тузилишини аниқлади. Қадим замонларда бу бўёқ Ўрта ер денгизида учрайдиган чиғаноқлардан олинар эди. Аммо у жуда қимматга тушар ва тайёрлаш ҳам машаққатли иш эди. Фридлендер 12000 дона чиғаноқлардан олинган 1,4 *г* пурпур билан текшириш олиб бориб у диброминдиго эканлигини аниқлади:



Антик пурпур



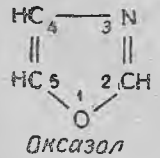
Индигокармин

Ҳозирги бўёқларга қараганда антик пурпурни унчалик барқарор бўёқ деб бўлмайди.

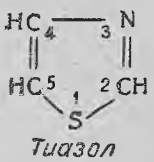
32-БОБ

БИР НЕЧА ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

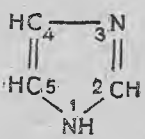
Бу группа моддаларга гетероатомларидан камида биттаси азот бўлган ароматик бирикмалар киради ва улар азоллар деб аталади. Азолларнинг энг муҳимлари қуйидагилардир.



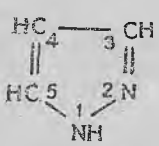
Оксазол



Тиазол

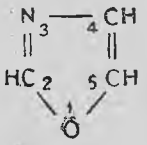


Имидазол

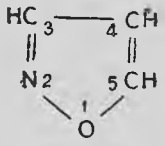


Пиразол

Оксазол. Агар фуран молекуласидаги битта метин-группа азотга алмаштирилса оксазол ва изоксазол ҳосил бўлади:

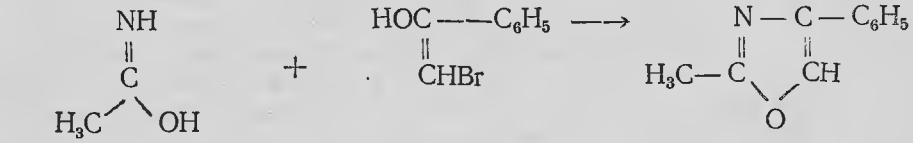


Оксазол



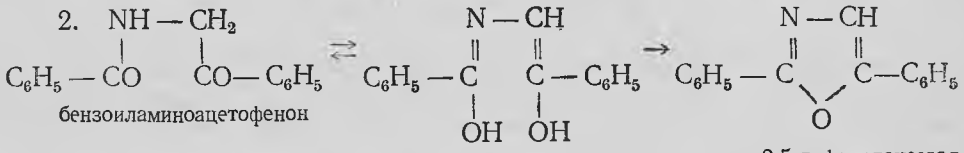
Изоксазол

Оксазол оксазол-4-карбон кислотани декарбоксиллаб олинади. Оксазол 70° да қайнайди, унинг ҳосилалари турли йўллар билан олинади. Масалан:



ацетомид (таутомер шаклда) — α-бромацетофенон (таутомер шаклда) — 2-метил 4-фенилоксазол

2.



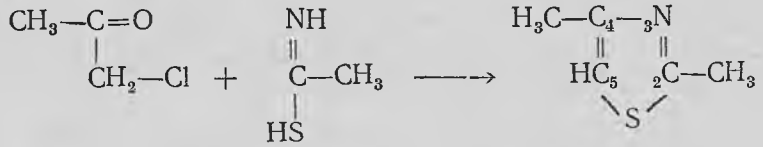
бензоиламиноацетофенон — 2,5-дифенилоксазол

Оксазоллар кучсиз асослардир, улардан пиридин ҳиди келади, кислота қўшиб қиздирилганда парчаланади.

Изоксазоллар β-дикетонлар ва β-кетоальдегидларнинг моноксимларидан сув тортиб олинганида ҳосил бўлади. Изоксазоллар ҳам кучсиз асослардир.

Тиазол (қайн. тем. 117°) табиатда соф ҳолатда топилмаган бўлса-да, молекуласида тиазол ҳалқаси бор табиий моддалар кўп. Витамин B_1 парчаланганда тиазол ҳосиласи олинади; пенициллин тиазолидин ҳосиласи ҳисобланади. Тиазолнинг бир қатор ҳосилалари сульфотиазоллар деб аталувчи дорилар группасини ташкил этади.

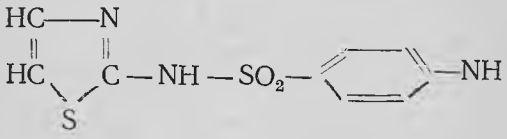
Тиазоллар тиоамидларга хлоркетонларни ёки α-хлоральдегидларни таъсир эттириб олинади:



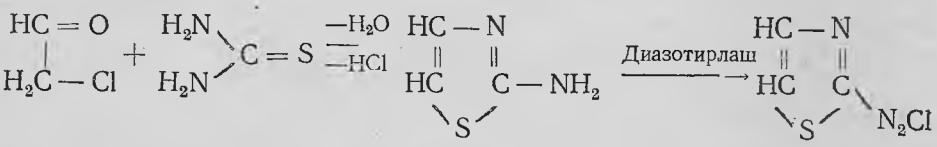
хлорсирка альдегид — тиоформ амид — тиазол

Тиазол учувчан суюқлик, ундан пиридин ҳидини эслатувчи ҳид келади.

Сульфатиазол (суюқл. темп. 202°) медицинада дори сифатида ишлатиладиган модда, тузилиши жиҳатдан оқ стрептоцидга ўхшайди:

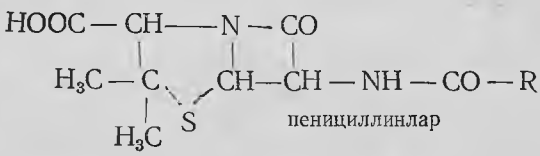


Сульфатиазол сульфанил кислота хлорангидридига 2- аминотиазол таъсир эттириб олинади. 2- аминотиазол хлорацетальдегидга тиомочевина таъсир эттириб олинади. Уни диазотирлаб, ҳосил бўлган диазоний тузларидан одатдаги усуллар орқали 2- хлор — ёки 2- бромтиазол, ёхуд тиазолнинг ўзини ҳосил қилса бўлади:



Пенициллин Penicillium notatum деб аталувчи моғордан ажратиб олинган. Пенициллин бактериал юқумли касалликларни даволашда ишлатиладиган дастлабки антибиотикдир.

Пенициллин молекуласида тиазолидин ҳалқаси β- лактам цикли билан конденсирланган бўлади:

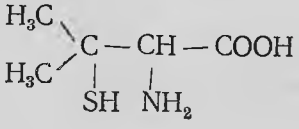


Турли пенициллинларда радикал R ҳар хил бўлади. Пенициллин F молекуласида пентенил радикали — $CH_2CH = CH - CH_2 - CH_3$ бўлади.

D — бензил радикал — $CH_2C_6H_5$ „
X — оксибензил радикал — $CH_2C_6H_4OH$ „
K — пептил радикал — $CH_2(CH_2)_5CH_3$ „
V — феноксиметил радикал — $CH_2OC_6H_5$ „

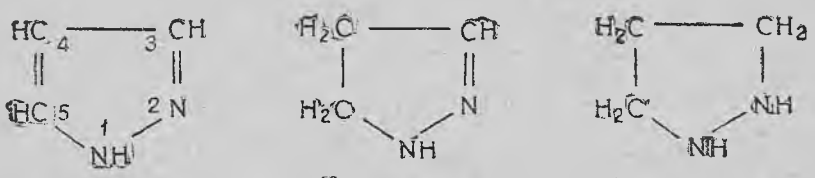
Феноксиметилпенициллинни 1957 йилда АҚШ олими Шихан тўлиқ синтез қилди.

Пенициллин молекуласида тўрт аъзоли лактам ҳалқаси борлиги учун химиявий жиҳатдан беқарор модда бўлиши керак. Дарҳақиқат, пенициллин кислоталар таъсирида осонгина гидролизланади. Бунда ҳосил бўладиган моддалардан бири α- амино-β- тиокислотадир. Бу кислота **пенициламин** ҳам дейилади:



Пиразол

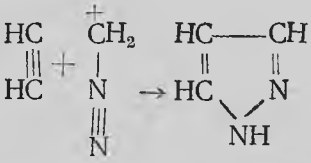
Пиразол ҳосилалари пиррол ҳосилалари сингари аталади:



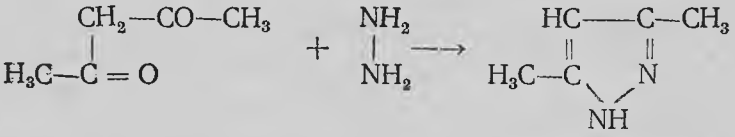
Ҳалқадаги атом ва группаларни номерлаш имид группанинг азотидан бошланиб иккинчи азот томон давом эттирилади.

Пиразол 70° да суюқланадиган кристалл модда, унинг ҳосилалари табиатда топилган эмас. Уларнинг ҳаммаси синтетик усулларда олинади ва дори моддалар ҳамда бўёқлар сифатида ишлатилади.

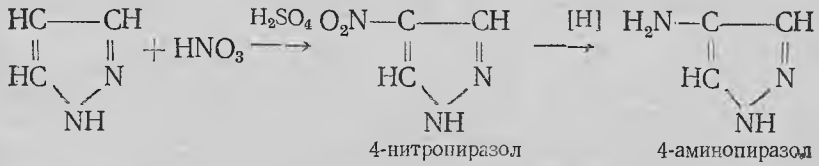
Пиразол диазометан ва ацетилендан қуйидаги реакция схемаси бўйича олинади.



Пиразол гомологларини 1,3-дикетон ва гидразинлардан олиш мумкин, масалан, ацетилацетон ва гидразиндан 3,5-диметилпиразол олинади.



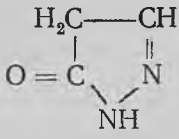
Пиразол — кучсиз асос. У оксидловчилар, кислоталар ва ишқорлар таъсирига чидамли. Унинг пирролдан фарқи шуки, тегишли кислоталар таъсирида нитроланади ва сульфоланади, бунда ўринбосарлар 4-углерод атомига келиб жойлашади. Масалан, пиразол нитролганда 4-нитропиразол ҳосил бўлади, бу нитроҳосила қайтарилганда 4-аминопиразолга айланади:



4-аминопиразол диазотирланиши ва диазоний тузлар билан реакцияга киришиши мумкин.

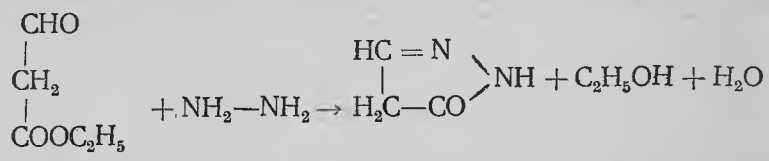
Пиразол спиртга натрий қўшилганда ҳосил бўлаётган водород билан қайтарилса пиразолинга айланади. Пиразолин пиразолга қараганда анча кучли асос ҳисобланади ва осонгина оксидланади.

Пиразолон ва унинг ҳосилалари. Пиразолиннинг муҳим ҳосиласи пиразолондир.

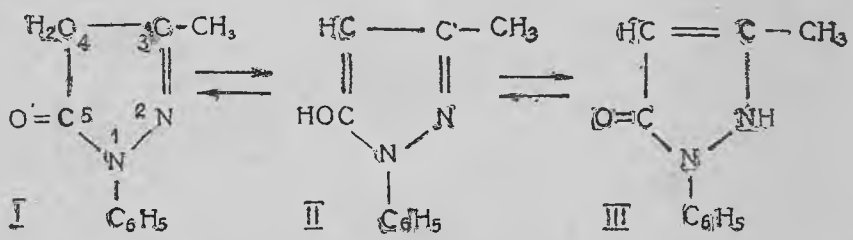


пиразолон

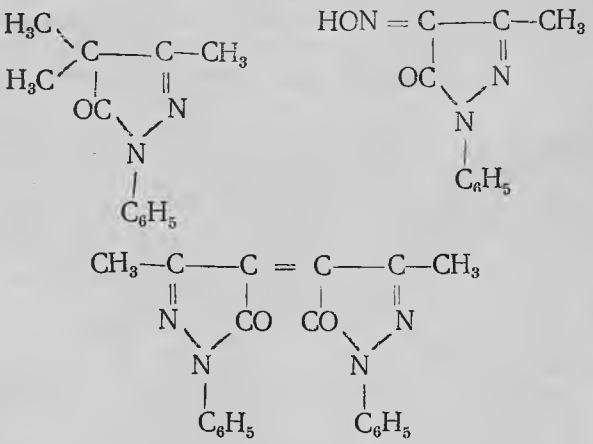
Пиразолонлар гидразин ва унинг ҳосилаларига β-кетокарбон кислоталар эфирларини таъсир эттириб олинади. Масалан, этилформиатга гидразин таъсир эттирилганда пиразолоннинг ўзи ҳосил бўлади.



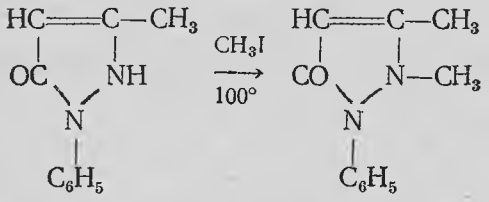
Пиразолонларда ҳам таутомерия ҳодисаси мавжуд. Масалан 1-фенил-3-метилпиразолон уч хил шаклда реакцияга киришади:



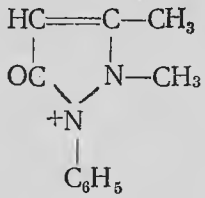
I шаклнинг мавжудлиги 4,4-диалкилпиразолонлар, изонитрозобирикмалар ва пиразол кўки деб аталувчи бўёқ ҳосил бўлиши билан исботланади:



II шаклнинг мавжудлиги антипирин (1-фенил, 2,3-диметил-пиразолон-5) ҳосил бўлиши билан исботланади:

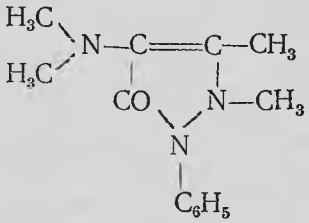


Антипирин. Маълумки, антипирин иситмани туширувчи дори сифатида ишлатилади. У аччиқ таъмли бўлиб, сувда ва спиртда эрийди. Антипирин туз характерига эга, унинг тузилиши қуйидагича:



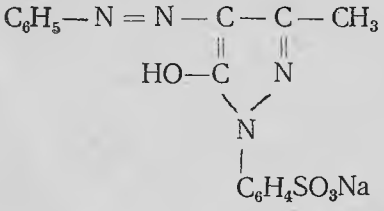
Антипиринга нитрат кислота таъсир эттирилганда яшил 4-нитроҳосила, бу модда қайтарилганда эса 4-аминоантипирин ҳосил бўлади. Бу асос химиявий хоссалари жиҳатидан ароматик аминларга ўхшайди.

4-аминоантипирин метилланса пирамидон (N-диметил аминоантипирин ҳосил бўлади.

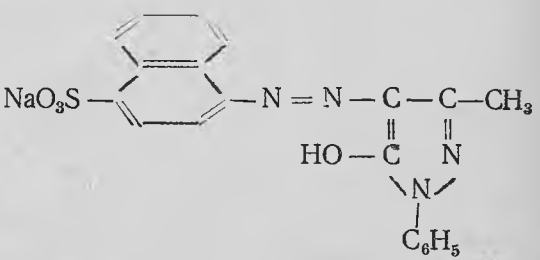


Пирамидон иситмани туширувчи дори бўлиши билан бирга организмга антиневрологик таъсир ҳам кўрсатади. Пирамидон антипиринга қараганда организмга узоқ вақт давомида таъсир кўрсатади.

Пиразолон бўёқлари. Диазоний тузларга 1-фенил-3-метилпиразолон ва шунга ўхшаш моддалар таъсир эттирилганда пиразолон группасига оид азобўёқлар ҳосил бўлади. Бу хил бўёқлар нур таъсирига жуда ҳам чидамлидир.



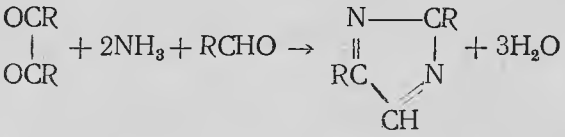
нурга чидамли сариқ Д бўёқ



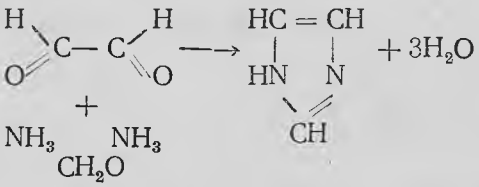
эриохром қизил В бўёқ

Имидазол

Имидазол (90° да суюқланади, 256° да қайнайди) пиразолнинг изомеридир. Имидазоллар 1,2-дикарбонил бирикмаларга аммиак ва альдегидлар таъсир эттириб олинади:



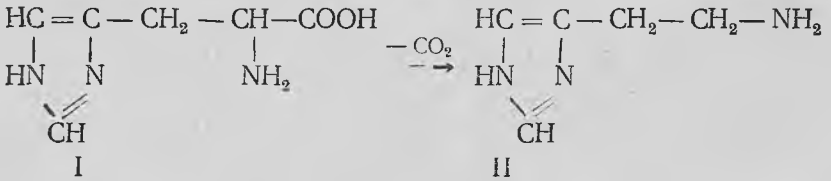
Имидазолнинг ўзи глиоксал, аммиак ва формальдегиддан олинади:



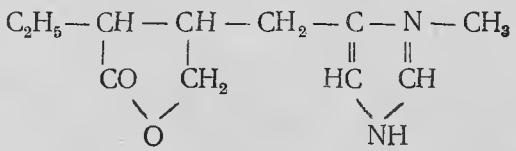
Имидазол ўзининг изомери бўлган пиразолга қараганда анча кучли асосдир (имидазолнинг асосли константаси $1{,}2 \cdot 10^{-7}$, пиразолники — $3{,}0 \cdot 10^{-12}$). Имидазоллар минерал кислоталар билан реакцияга киришиб гидролизланмайдиган тузлар ҳосил қилади. Шу билан бирга, имидазоллардаги NH группанинг водород атоми кислота хоссасини намоён қилади. Масалан, имидазолнинг калийли ҳосилалари бор. Уларда калий NH нинг водородига алмашинган бўлади.

Гистидин I ва гистамин II имидазолнинг муҳим ҳосилаларидир. Гистидин оқсиллар таркибида учрайди, оқсиллар гидридланганда гистидиннинг парчаланишидан гистамин ҳосил бўлади.

Булардан ташқари, баъзи алколоидлар таркибида имидазол ҳалқаси бўлади. Масалан, Африкада ўсадиган ўсимликларда учрайдиган пилокарпин алкалоиди шулар жумласидандир. Полокарпинни (III) биринчи марта 1935 йилда Н. А. ва В. А. Преображенскийлар синтез қилган.



I II

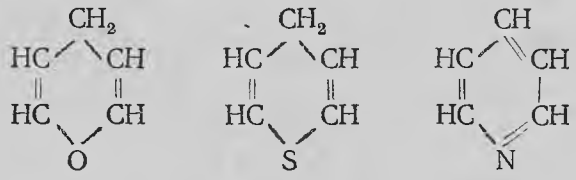


III

33-БОБ

ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Бензол ҳалқасидаги бир метин группа гетероатомларга (кислород, олтингугурт ва азотга) алмаштирилса қуйидагича тузилган моддалар ҳосил бўлиши керак:

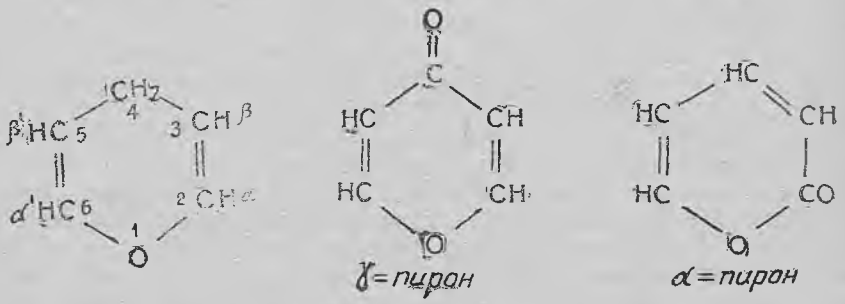


пиран тиопиран пиридин

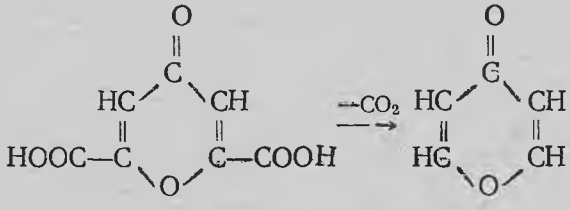
Аммо табиатда пиран ва тиопиранларнинг ҳосилаларигина учрайди, холос.

Пиран ҳосилалари

Ядросида битта карбонил группа ва иккита қўшбоғ бор моддалар — пиронлар пиран қаторининг энг муҳим гомологларидир. Пирон ҳосилалари карбонил группанинг кислородга нисбатан қайси ҳолатда туришига қараб α-пирон ва γ-пирон ҳосилаларига бўлинади:

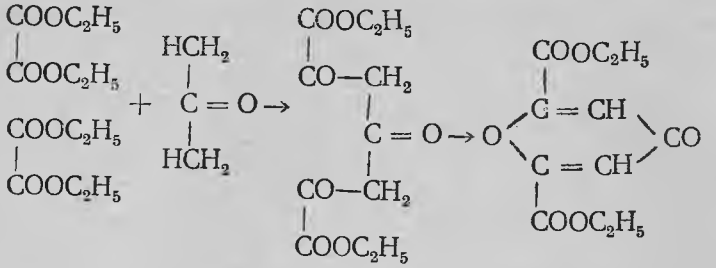


γ-пирон ҳосилалари табиатда кенг тарқалган моддалардир. γ-пирон (суюқл. тем. 32°) биринчи марта хелидон кислотани декарбоксиллаб олинган:



хелидон кислота γ-пирон

Бу модда биринчи марта chelidonium majus номли ўсимликдан ажратиб олинган, шу сабабли хелидон кислота деб аталган. Хелидон кислотани (γ-пирон-2,6-дикарбон кислота) оксалат кислотанинг этил эфирига ацетон таъсир эттириб синтез қилиш мумкин.

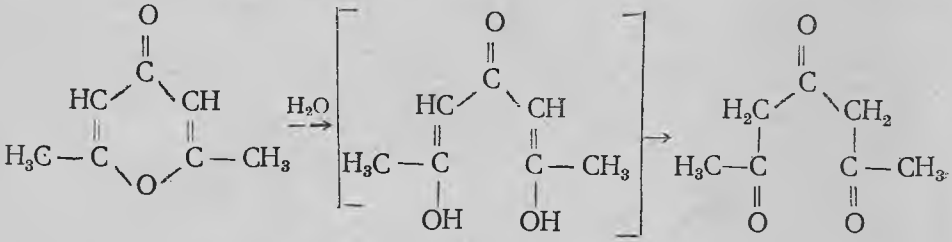


γ-пироннинг сувдаги эритмаси нейтрал муҳитга эга. Улардаги карбонил группа гидроксиламин, фенилгидразон билан реакцияга киришмайди;

γ-пиронни қайтариш қийин, фақат палладий иштирокидагина у тетрагидропиронга айланади.

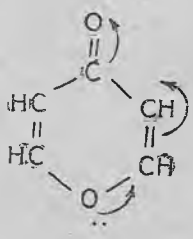
γ-пирон баъзи ароматик хоссаларни намоён қилади: бром таъсирида аввал пербромид ҳосил бўлади, бу модда сув буғи билан ҳайдалса 3-бром ёки 3,5-дибромпиронга айланади; бунда кислород кўприкчаси бузилмайди.

γ-пирон ишқорлар таъсирида парчаланади, яъни бунда кислород боғи узилади. Масалан, 2,6-диметилпиронга ишқор таъсир эттирилса трикетон ҳосил бўлади:

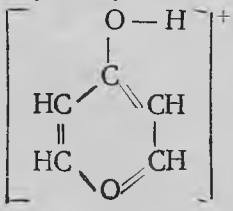


γ-пиронларнинг энг муҳим хоссаларидан бири шундаки, улар кучли кислоталар билан реакцияга киришиб оксон тузлари сингари тузларни (пироксон тузларини) ҳосил қилади.

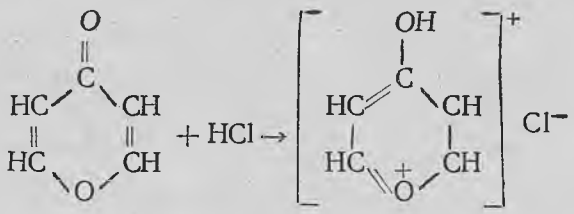
γ-пирон молекуласида электронлар зичлиги қуйидагича тақсимланган:



Шунинг учун кислотали муҳитда кислота протони диполнинг манфий томонларига бориб бирикади ва шу билан ҳамма система мусбат зарядли бўлиб қолади, ёки, бошқача қилиб айтганда, катионга айланади:

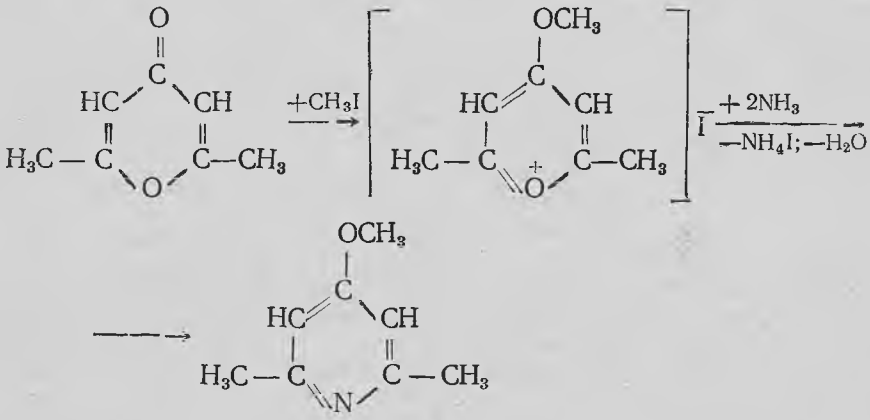


Бу катион пироксон катиони дейилади. Демак, пироксон тузи қуйидагича ҳосил бўлади:

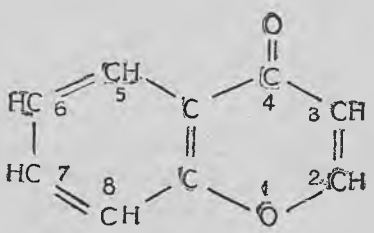


Бундан кўриниб турибдики, пирон протон бириктириб олгач, тузилиши жиҳатидан бензолга ўхшаб қолар экан. Шу сабабли γ-пирон кислоталар таъсирига чидамли бўлади деб фараз қилинади.

Реакция ҳақиқатан ҳам юқоридаги схема бўйича содир бўлишини γ-пирон ва унинг ҳосилаларига алкил иодидларнинг бирикиши билан исботлаш мумкин. Чунончи, 2,6-диметилпиронга метил иодид таъсир эттирилганда 4-метокси-2,6-диметилпироксон иодид ҳосил бўлади, бу моддага аммиак таъсир эттириб эса 4-метокси-2,6-диметилпиридин олиш мумкин:



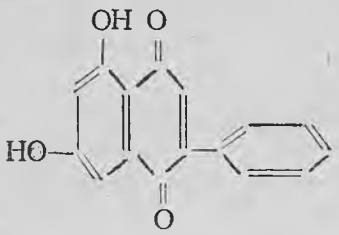
γ-пирон ҳалқаси баъзи табиий пигментлар молекуласи таркибида бензпирон (хромон) ҳолида учрайди:



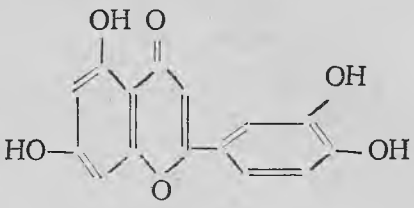
Кўпчилик ўсимликлар ва гулларга ранг бериб турувчи сариқ ва жигар ранг моддалар — флавонлар* — 2 фенилхромоннинг гидроксилли ҳосилаларидир.

* Флавон лотинча flavus — сариқ сўзидан келиб чиққан.

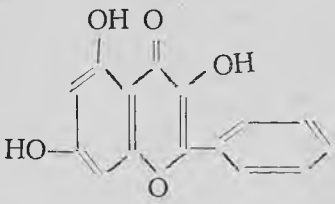
Бундай моддаларга мисол қилиб қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:



хрузин



лутеолин



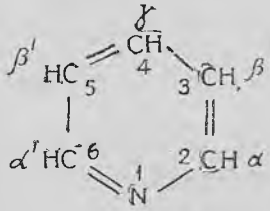
кверцетин

Кверцетин пигменти дуб дарахтининг пўстлоғида учрайди, бу дарахтнинг пўстлоғидан шойи ва жунни бўяшда фойдаланилади.

Ғўзадан ҳам баъзи флавонлар ажратиб олинган. Кўпчилик флавонлар анча юқори температурада суюқланувчи қаттиқ моддалардир. Улар спиртда, ишқор ва кислоталарнинг сувдаги эритмаларида эрийди.

Пиридин группаси

Пиридинни бензолнинг уч валентли — CH= группаси азот атомига алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин.



Пиридин ана шундай тузилганлигидан битта ўринбосарли ҳосилаларининг учта изомери, иккита бир хил ўринбосарли ҳосилаларининг олтита изомери ва иккита ҳар хил ўринбосарли ҳосилаларининг ўн иккита изомери бўлади. Назарий ҳисобланган бу изомерлар сони тажрибаларда тасдиқланган.

Монометилпиридинлар пиколинлар, диметилпиридинлар лютидинлар, триметил пиридинлар эса коллидинлар деб аталади.

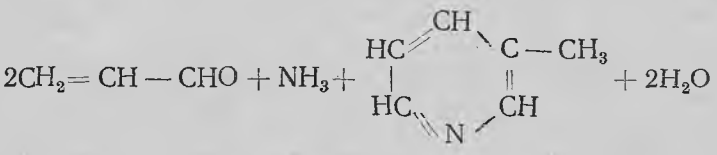
Пиридин ва унинг гомологлари тошкўмир смоласида, ёғоч қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган маҳсулотларда, торфда ва айниқса, ҳайвон суяклари қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўладиган маҳсулотларда кўп миқдорда учрайди. Пиридин асослари тошкўмир смоласидан кислоталар ёрдамида ажратиб олинади. Пиридин ва унинг ҳосилалари эритувчилар, спиртни денатурлашда қўшиладиган модда ва дори дармон мод-

далар сифатида ишлатилади. Ўсимлик алкалоидларининг кўпчилиги пиридин ҳосилаларидир.

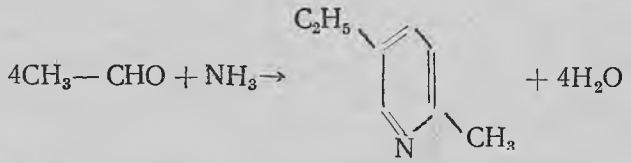
Олиниш усуллари. Пиридин 1854 йилда тошкўмир қатронидан ажратиб олинган.

1950 йилга қадар тошкўмир смоласи (тошкўмир смоласида 0,1 процент миқдорда пиридин бўлади) пиридин олишда бирдан-бир манба ҳисобланар эди. Ҳозирги кунда пиридин ва унинг гомологлари синтез қилиб ҳам олинмоқда. Синтез қилишнинг асосий усулларидан бири карбонил группали бирикмаларнинг аммиак билан конденсатланишига асосланган.

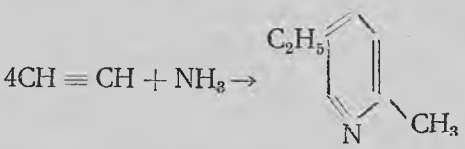
1. Акролеин аммиак билан конденсатланганда β-пиколин ҳосил бўлади:



2. Пиридин асосларини тўйинган альдегидларга аммиак таъсир эттириб ҳам олиш мумкин. Чунончи, ацетальдегид ва аммиакдан аммоний ацетат иштирокида 250° да 60 процент 2-метил-5-этилпиридин ҳосил бўлади:



3. Ацетилен ва аммиакдан мураккаб никель ва кобальт катализатори иштирокида ҳам 2-метил-5-этилпиридин ҳосил қилиш мумкин:



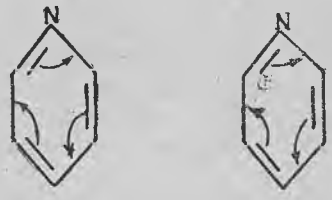
Физикавий хоссалари. Пиридин ва унинг қуйи гомологлари сув билан аралашади. Уларнинг ўзига хос ўткир ҳиди бор. Гомологларнинг молекуляр оғирлиги ортиб борган сари уларнинг сувда эрувчанлиги камаяди, ҳиди эса кучсизланиб бориб баъзан ёқимли ҳидли ҳам бўлади. Қуйи гомологлари спирт, эфир, бензол ва бошқа одатдаги эритувчилар билан ҳам аралашади. Пиридин ва унинг қуйи гомологлари кўпчилик органик ва минерал моддаларни эритади.

Химиявий хоссалари. Пиридин тузилишига кўра бензолга ўхшайди. Пиридин деярли тўғри олти бурчакли ҳалқадан иборат эканлиги унинг электрон дифракциясини ўлчаш орқали исботланган:

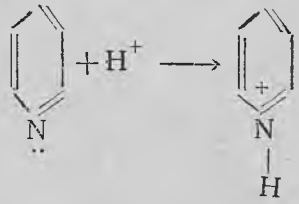


(боғлар узунлиги A° ҳисобида берилган).

Пиридин молекуласидаги π-электронлар бензолдаги сингари ўзаро таъсирлашиб циклда электронлар зичлигининг баравар тақсимланишига сабаб бўлади.

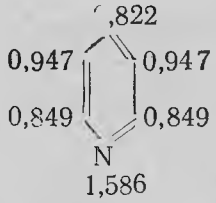


Пиридиндаги С—С боғлар узунлиги, бензолдаги сингари, оддий алифатик С—С боғлар узунлигидан кичик эканлиги юқоридаги формуладан кўриниб турибди. Пиридин ҳалқасининг азот атомида жуфтланмаган иккита электрон бор, шунинг учун пиридин асос хоссасини намоён қилади ва пиридиний иони ҳосил бўлади:



Пиридин бензолга қараганда қийин сульфоланади ва қийин нитроланади. Бу ҳол пиридиний ионнинг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

Пиридин молекуласида электронлар зичлиги қуйидагича тақсимланган:



2,4 ва 6-ҳолатларидагига қараганда 3 ва 5-ҳолатларда электронлар зичлиги кўп, шунинг учун электрофиль ўрин олиш реакцияси асосан, 3 ва 5-ҳолатларда, нуклеофиль ўрин олиш реакциялари эса асосан 2, 4, 6-ҳолатларда содир бўлади.

Бензол молекуласидаги ҳар бир ҳолатда электронлар зичлиги 1 га тенг, пиридинда эса 1 дан кам (фақат азот атомида 1 дан ортиқ, яъни 1,586). Шунинг учун пиридин бензолга қараганда активроқ бўлиши керак.

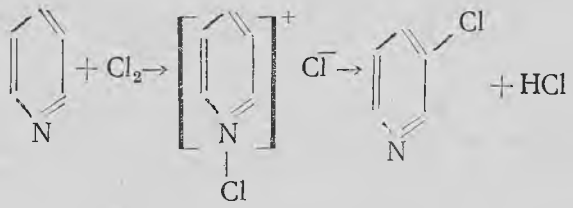
Пиридин нуклеофиль реагентлар (ўювчи калий, натрий амид) билан реакцияга киришганда ўринбосар α ва β-ҳолатларга келиб жойлашади. Масалан, пиридин ўювчи калий таъсирида оксипиридиннинг калийли тузини ҳосил қилади, нитробензол ҳам ўювчи калий билан реакцияга киришиб *о*-нитрофенол ҳосил қилади. Шуни ҳам айтиш керакки, пиридин нитробензол сингари Фридель-Крафтс реакциясига кириша олмайди. Озонолиз процесси ҳам пиридинда анча қийин содир бўлади. 3, 4-диметилпиридин озонолизга учратилганда глиоксаль, метилдиоксаль ва диацетил ҳосил бўлади.

Ўрин олиш реакциялари. Пиридин ҳалқасида электрофиль, нуклеофиль ва радикал ўрин олиш реакциялари содир бўлиши мумкин.

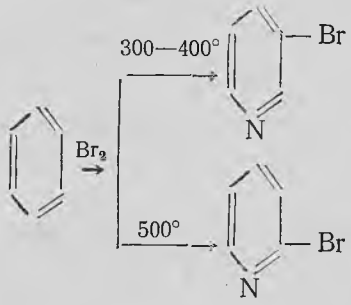
Пиридинга электрофиль реагентлар таъсир эттирилганда ўрин олиш реакцияси содир бўлиши учун махсус шароит талаб қилинади ва у 3-ҳолатда содир бўлади. Нуклеофиль реагентлар таъсирида эса ўринбосар 2- ва 4-ҳолатларга келиб жойлашади.

Радикал реагентлар таъсирида ўринбосар уч хил ҳолатнинг бирига келиб жойлашуви мумкин. Агар пиридин циклида алкил ёки амин группалар бўлса электрофиль ўрин олиш реакцияси осон боради.

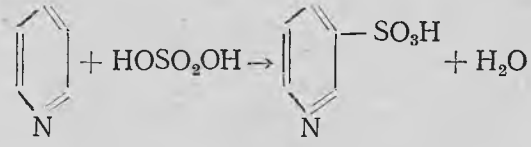
Электрофиль ўрин олиш реакциялари. 1. Галогенлар паст температурада пиридинга бирикиб, N-галогенидлар ҳосил қилади, кейин қиздирилса β-галогенпиридинларга айланади.



Юқори температурада галогенланганда галоген бевосита пиридин ҳалқасидаги водородга алмашинади. Бромлаш 300—400° да олиб борилганда ўрин олиш 3- ва 5-ҳолатларда, 500° да олиб борилганда 2- ва 6-ҳолатларда содир бўлади:

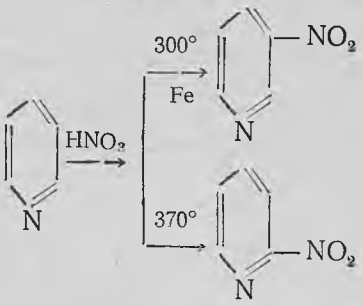


2. Пиридин олеум ва симоб сульфат иштирокида 220—230° да 24 соат давомида қиздирилганда 71 процент пиридин-3-сульфокислота ҳосил бўлади. Агар катализатор (симоб сульфат) қўшмасдан 300° да қиздирилса жуда кам пиридин сульфокислота ҳосил бўлади:

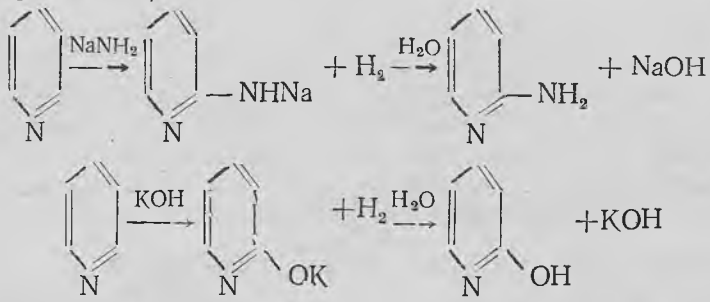


Пиридинга SO_3 таъсир эттирилганда $C_6H_5N \cdot SO_3$ олинади.

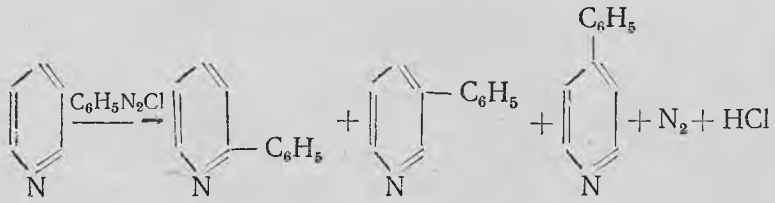
3. Пиридинни нитролаш ҳам оғир шароитни талаб қилади.



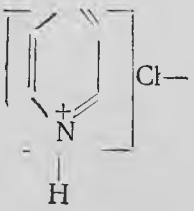
Нуклеофиль ўрин олиш реакциялари. 1. Пиридинга натрий амид қўшиб қиздирилса, α-аминпиридин, пиридин буғига 250—300° да қуруқ KOH таъсир эттирилса, α-оксипиридин ҳосил бўлади (Чичибабин реакцияси):



Радикал ўрин олиш реакциялари. Мўлроқ олинган пиридинга 20—70° да диазоний тузининг сувдаги эритмаси таъсир эттирилганда уч хил арилпиридин аралашмаси ҳосил бўлади:

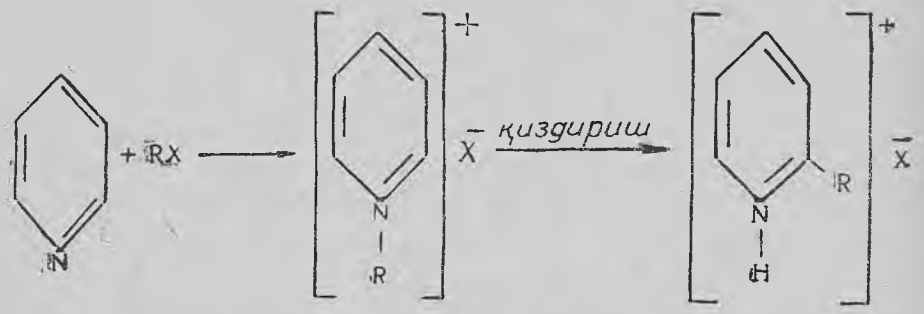


Асос хоссалари. 1. Пиридин ва унинг гомологлари кучсиз асос хоссасига эга. Улар кучли минерал ва органик кислоталар таъсирида сувдаги эритмаларда осон гидролизланадиган кристалл тузлар ҳосил қилади, аммо кучсиз органик кислоталар таъсирида барқарор тузлар ҳосил қилмайди. Пиридиннинг диссоциланиш константаси $K_{20} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$ га тенг.

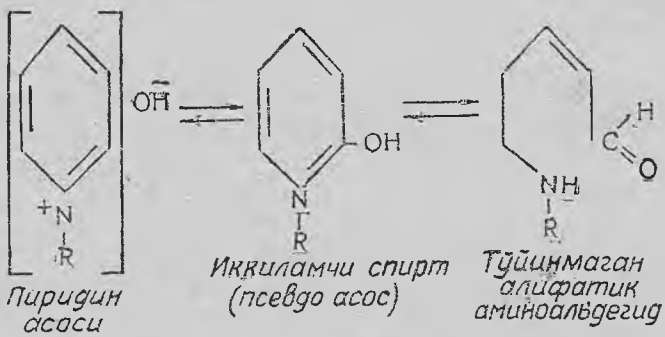


Пикрин кислота ҳам пиридинга таъсир эттирилганда барқарор туз ҳосил бўлади. Пиридинни идентификатлашда ана шу туздан фойдаланилади. Ундан ташқари, пиридин ва унинг гомологлари хлорли тузлар (симоб хлорид, платина хлорид, олтин хлорид) билан бирикиб қўш тузлар ҳосил қилади.

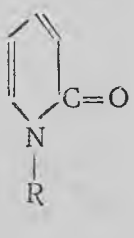
2. Пиридин ва унинг гомологлари учламчи аминлар сингари, галогеналкилларни бириктириб олиб галогеналкилатлар (алкилпиридиний тузлари) ҳосил қилади:



Галогеналкилатлар қиздирилганда алкил радикали азот атомидан 2- ёки 4- ҳолатга (3- ҳолатга эмас) ўтади. Бу реакция орқали пиридин гомологларини олиш мумкин. Галогеналкилатларга ўювчи натрий таъсир эттирилганда эркин ҳолдаги пиридин асослари олинади. Пиридин асослари бир неча таутомер шаклда мавжуд бўлади:

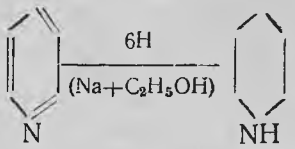


Пиридин асосларининг турли реакцияларга киришиши унинг юқоридагидек шаклларда мавжуд эканлигини исботлаб беради. Чунончи, эркин ҳолдаги пиридин асосларига кислоталар таъсир эттирилганда галогеналкилатлар ҳосил бўлади. Улар оксидланганда альдегид ҳолида оксидланиб кислотага айланса керак. Бу кислота кейин сув ажратиб чиқариб пиридин ҳалқасини ҳосил қилади, яъни иккиламчи спиртнинг таутомер шакли бўлган кетонга N- алкилпиридонга айланади.



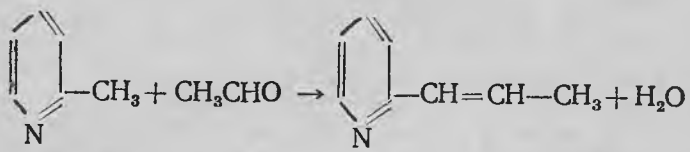
Пиридин асослари альдегид шаклида баъзи моддалар билан конденсатланиш реакциясига киришади.

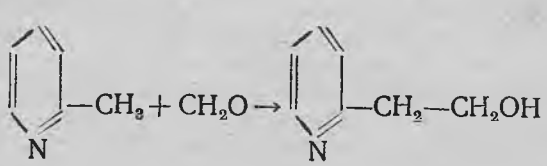
Қ а й т а р и л и ш р е а к ц и я с и. Пиридин бензолга қараганда осон қайтарилади. Масалан, пиридинни этил спиртга солинган натрий ёрдамида пиперидинга қадар қайтариш мумкин, бензол эса бу шароитда қайтарилмайди:



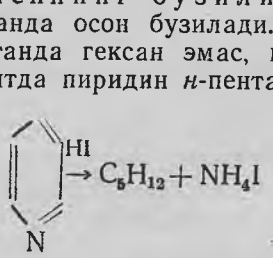
О к с и д л а н и ш р е а к ц и я с и. Пиридин ҳалқаси ҳам оксидловчилар (CrO_3,$KMnO_4$,HNO_3 ва ҳоказо) таъсирига чидамли бўлади. Пиридин гомологлари оксидланганда пиридинкарбон кислоталар ҳосил қилади.

К о н д е н с а т л а н и ш р е а к ц и я л а р и. α-ва-γ-пиридин гомологлари, айниқса метил группали гомологлари, альдегидлар ва фталь ангидрид билан конденсатланади. Бу реакциялар катализатор иштирокида содир бўлади. Реакция вақтида шароитга қараб сув ажралиб чиқиши ёки чиқмаслиги мумкин:





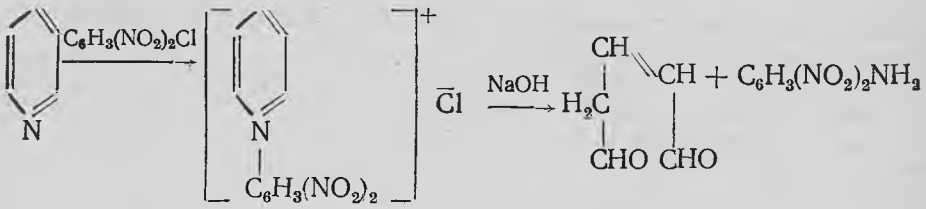
П и р и д и н ҳ а л қ а с и н и н г б у з и л и ш и. Пиридин ҳалқаси бензол ҳалқасига қараганда осон бузилади. Бензолга 280° да иодид кислота таъсир эттирилганда гексан эмас, метилциклопентан ҳосил бўлади. Худди шу шароитда пиридин *н*-пентан ҳосил қилади:



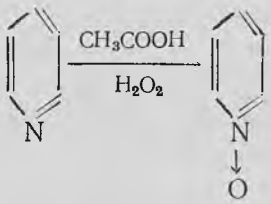
Бензол катализатор иштирокида қайтарилганида циклогексан ҳосил қилса, пиридин бу шароитда амиламинга айланади:

$$C_5H_5N \xrightarrow{H_2} C_5H_{11}NH_2$$

Пиридин 2,4- динитрохлорбензол иштирокида қиздирилса, 2,4-динитрофенилпиридин хлорид ҳосил бўлади. Бу модда ўз навбатида, ишқорлар таъсирида глутакон альдегид ва 2,4- динитроанилинга ажралади:



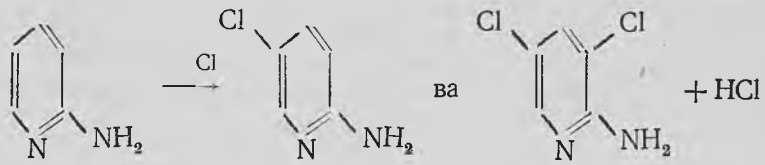
Пиридинга сирка кислота иштирокида водород пероксид таъсир эттирилса пиридин N-оксид ҳосил бўлади:



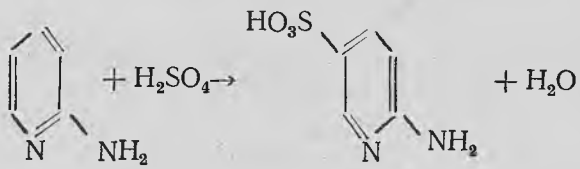
Пиридин ҳосилалари. Аминопиридинлар биринчи марта пиридин карбон кислоталардан Гофман реакцияси бўйича, яъни шу кислоталарга бромнинг ишқордаги эритмасини таъсир эттириб олинган. Бундан ташқари уларни (α-аминопиридинни) Чичибабин реакцияси орқали нитробирикмасини қайтариб (β-аминопиридин), 3-бромпиридинга 140° да мис сульфат иштирокида аммиак таъсир эттириб (3-аминопиридин) ҳам олиш мумкин.

Аминопиридинлар анилин ва пиридинга қараганда кучли асослардир. 3-аминопиридин дихлоргидрат ҳосил қилади. 3- ва 5-аминопиридинлар хоссалари жиҳатидан ароматик аминларни эслатади, яъни улар диазотирланади ва диазоний группасини галогенга, нитрил ҳамда бошқа группаларга алмаштиради. Бундай диазоний тузлар феноллар ва аминлар билан реакцияга киришади. 2- ва 4-аминопиридинлар диазотирланса гидролизланиш реакцияси кетиб пиридонлар ҳосил бўлади.

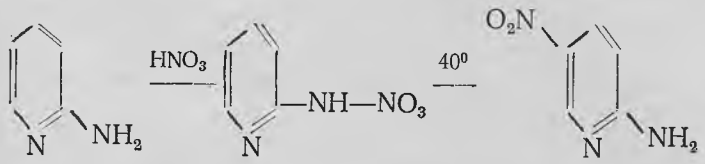
2-аминопиридин хона температурасида осон хлорланади ва бромланади ҳамда 2-амин-5-галогенпиридин ва 2-амин-3,5-дигалогенпиридин ҳосил бўлади.



2-аминопиридин пиридинга қараганда анча паст температурада сульфоланади ва бунда 2-аминопиридин-5-сульфокислота ҳосил бўлади:

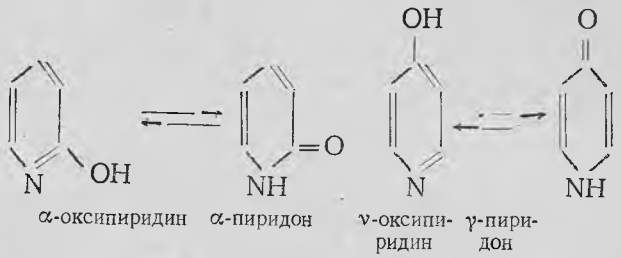


2-аминопиридин нитроловчи аралашма билан паст температурада реакцияга киришиб нитрамин ҳосил қилади. Нитрамин 40° да қайта группаланиб 2-амино-5-нитропиридинга айланади:

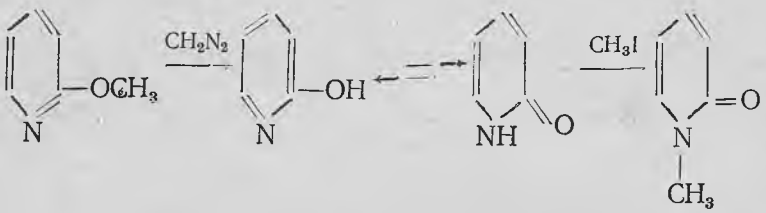


Оксипиридинлар. Пиридин ядросининг 3-ҳолатида турган гидроксил группа фенол хоссасини намоён қилади. 3-оксипиридин темир хлорид билан реакцияга киришади; у кучсиз кислота хоссасига эга.

α-ва γ-оксипиридинлар таутомер шаклларда бўлади:



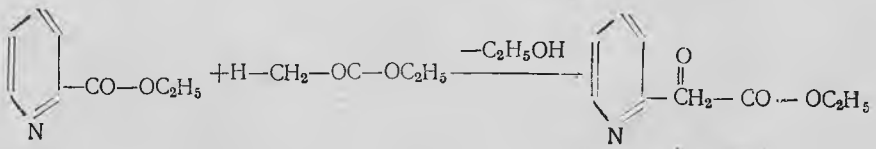
Уларнинг бундай таутомер шаклларда мавжудлиги қуйидаги реакциялар орқали тасдиқланади: оксипиридинларга диазометан таъсир эттирилганда метоксиҳосилалар, метил иодид қўшиб қиздирилганда эса N-метилпиридин олинади:



Пиридинкарбон кислоталар пиридин гомологларини, баъзи алкалоидлар ва хинолин ҳосилаларини оксидлаб олинади. α-пиридинкарбон кислота пиколин кислота, β-пиридинкарбон кислота никотин кислота (чунки у никотин алкалоидни оксидлаб олинган), γ-пиридинкарбон кислота эса изоникотин кислота деб аталади.

Пиколин кислота сувда яхши эрийди, никотин кислота қайноқ сувда эрийди, изоникотин кислота эса иссиқ сувда ва спиртда ҳам кам эрийди.

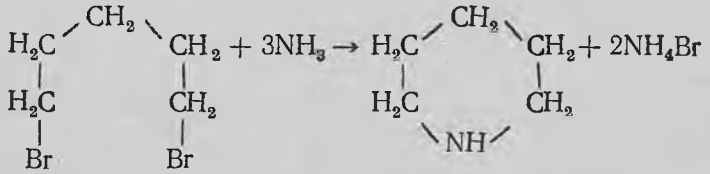
Бу моддалар жуда кучсиз кислоталардир. Улар ҳатто кучли минерал кислоталар таъсирида ҳам беқарор тузлар ҳосил қилади. Пиридин кислоталар кўпчилик ҳолларда ароматик кислоталарни эслатади. Чунончи, улар мураккаб эфирлар, хлорангидридлар, амидлар ва бошқа моддаларни ҳосил қилади. Пиридинкарбон кислота амидлари Гофман реакциясига киришиб аминопиридинларга айланади, эфирлари этилацетат билан конденсатланиб ацилацетатлар ҳосил қилади:



β-пиридинкарбон кислота табиатда кенг тарқалган, у жигар ачитқилар экстрактида, сутда ва бошқаларда учрайди. Никотин кисл та витамин РР дейилади: у нонни ва бошқа озиқ-овқат маҳсулотлар витаминлашда ишлатилади.

Пиперидин рангсиз суюқлик, 105,6° да қайнайди, сув бил аралашади. Пиперидин циклогексанга ўхшаш креслосимон конформ цияга эга.

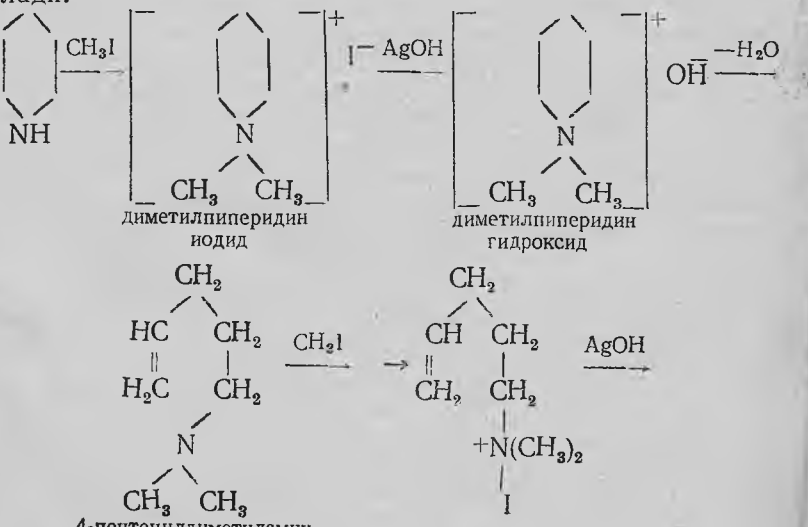
Пиперидиннинг тузилишини исботлаш учун пиридинга 6 та вод род атоми бириктирилса ёки 1,5 дибромпентанга аммиак таъсир эт рилса пиперидин ҳосил бўлади:

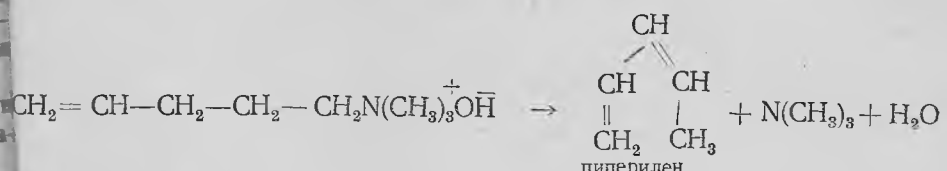


Пиперидинда алифатик аминларнинг хоссалари такрорланади. У пир динга қараганда анча кучли асос. Пиперидин иккиламчи алифат аминлар сингари, имин группасидаги водород атомини ҳар хил қолди ларга (алкил, ацил, нитрогруппа ва бошқаларга) алмаштириши мумки

Пиперидин сульфат кислота иштирокида қиздирилганда ва никел ёки палладий катализаторлари иштирокида дегидридланганда пир динга айланади. Пиперидин кислотали муҳитда калий перманган хромат ангидрид, нитрат кислота каби оксидловчилар таъсирига ч дамли модда.

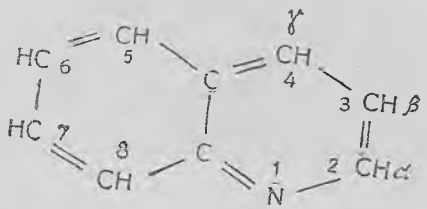
Пиперидин иккиламчи амин сингари, метилланиб тўртламчи амм ний асослари тузларини — диметилпиперидин иодид ҳосил қилади. модда кумуш гидроксид таъсирида диметилпиперидин гидроксидга а ланади, бу гидроксид қуруқ ҳайдалганда эса сувга ва 4-пентенилд метиламинга ажралади. 4-пентенилдиметиламин учламчи амин бўл нидан метил иодидни бириктириб олиб аммоний иодидга айлана Ўз навбатида, бу тўртламчи аминга кумуш гидроксид таъсир эттир олинган модда қуруқ ҳайдалса пиперилен, триметиламин ва сув сил бўлади:





Хинолин

Хинолин тузилиши ва бир қатор хоссалари жиҳатдан нафталинни слатади. Уни α-, β-бензопиридин деб ёки нафталиннинг — CH — груп-аси азот атомига алмашинган ҳосиласи деб қараш мумкин:

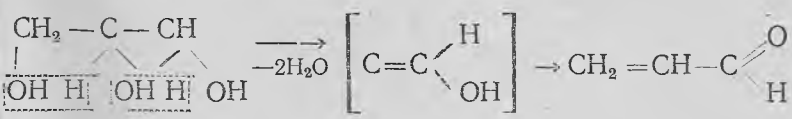


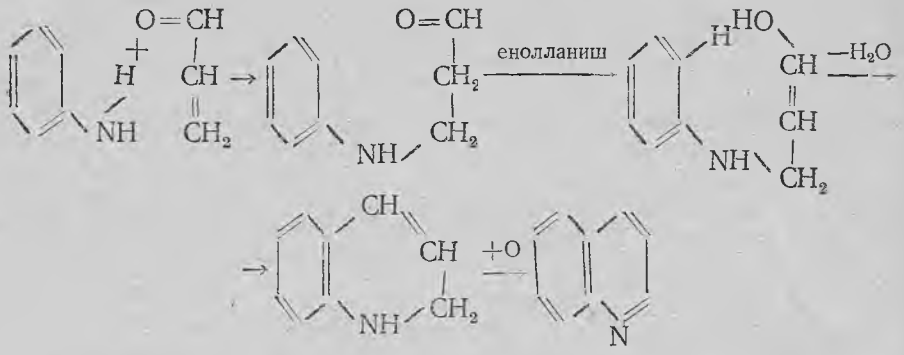
нолинни биринчи марта 1834 йилда Рунге тошкўмир смоласидан ан эди. 1842 йилда Жерар хин дарахти пўстлоғидан олинган алка-длар аралашмасини натрий гидроксид иштирокида қиздириб хино-ажратиб олди. Хинолиннинг кўпчилик ҳосилалари баъзи нефтлар-ҳам ажратиб олинган.

Хинолин цикли кўпчилик алкалоидлар молекулаларининг асосий мини ташкил этади. Бу хил алкалоидлардан энг муҳими хинин груп-га оид алкалоидлардир.

Хинолин асослари ўзига хос ҳидли рангсиз суюқликлар. Улар пи-асосларига қараганда кам эрувчан.

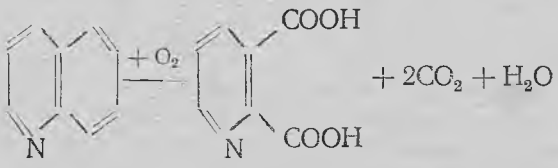
инолиннинг ва хинолин ҳосилаларининг олиниши. Хинолин, Скрауп усулида олинади. Бу усулга кўра анилин, глицерин ва ензол сульфат кислота иштирокида қиздирилади. Бунда реак-қуйидаги босқичлар бўйича давом этади; глицерин сульфат кисло-аъсирида сув йўқотиб акролеинга айланади, акролеин эса анилин н конденсатланиб дигидрохинолин ҳосил қилади. Бу модда нитро-ол ёрдамида оксидланиб хинолинга айланади:





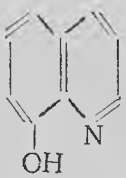
Акролеинни анилин гомологлари ва ҳосилалари билан конденсатлаб хинолин ҳосилаларини олиш мумкин.

Химиявий хоссаси. Хинолинни бензопиридин деб қарасак, унинг химиявий хоссасини тушуниш осон бўлади. Хинолин пиридин сингари кучсиз учламчи асосдир; минерал кислоталар таъсирида тузлар, алкил иодидлар таъсирида эса тўртламчи аммоний асослар тузларини ҳосил қилади. Хинолин оксидланганда унинг пиридин қисми оксидловчилар таъсирига чидамлироқ бўлгани учун ўзгармайди, бензол қисми эса оксидланади ва натижада пиридин-2,3-дикарбон кислота — α-хинолин кислота ҳосил бўлади:



Хинолин, пиридин каби, натрий амид таъсирида α-ва β-аминохинолин, KOH таъсирида α-оксихинолин ҳосил қилади.

Хинолин яна бир хоссаси жиҳатдан нафталинга ўхшайди: нафталиндаги α-ҳолат сингари хинолиннинг 5 ва 8-ҳолатлари реакцияларга осон киришади. Масалан, хинолинни нитролаганда аввал 5- ва 8-нитрохинолин баравар миқдорда ҳосил бўлади. Хинолин тутовчи сульфат кислота билан совуқда сульфоланганда 8-сульфохинолин ҳосил бўлади. Бу сульфокислота қиздирилганда қайта группаланиб 6-сульфохинолинга айланади. α-нафталинсульфокислота ҳам худди шундай қайта группаланиб γ-нафталинсульфокислотага айланар эди. Хинолин қайтарилганда унинг водород атомлари пиридин қисмига келиб бирикади ва дигидро-ҳамда тетрагидрохинолинлар ҳосил бўлади. Бу ерда хинолиннинг ҳосилаларидан 8-оксихинолинни (бу модда оксин ҳам дейилади) эслаб ўтиш лозим:

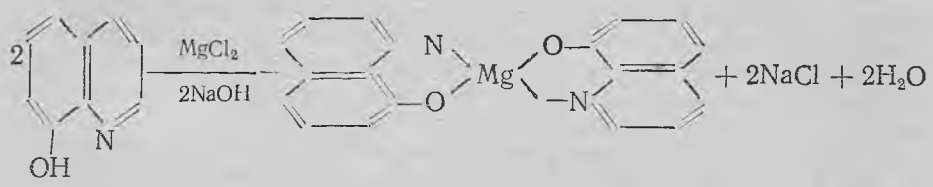


Оксихинолин тегишли сульфоҳосилага ўювчи ишқор таъсир эттириб олиниши мумкин. Оксин муҳим аналитик реактив ҳисобланади. Унинг ёрдамида мис, рух, кадмий ва бошқа металларни кам эрийдиган

чўкмага ўтказиб миқдорий аниқлаш ва сифат анализи қилиш мумкин. Оксин молекуласида гидроксил группа билан азот атомининг жуфтланмаган электрон жуфти орасида водород боғлари вужудга келади:



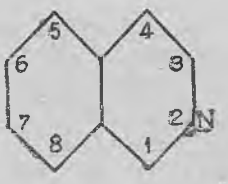
Оксиннинг юқорида эслатиб ўтилган металлар билан ҳосил қиладиган эримайдиган комплекслари хелатлардир:



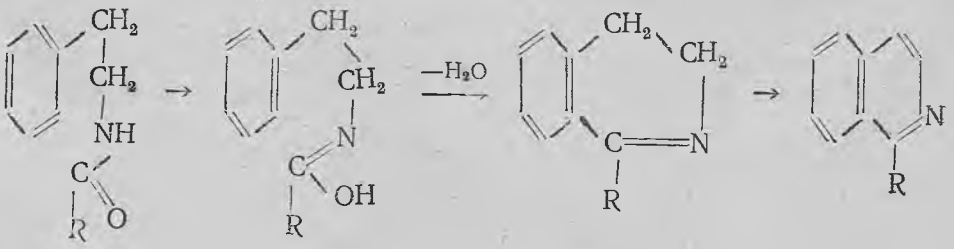
Изохинолин

Изохинолин хинолин сингари, пиридин билан бензол ҳалқаларининг конденсирланишидан таркиб топган модда. Изохинолинда пиридин ҳалқа α-, β-ҳолати билан эмас, β-, γ-ҳолати билан бензолга бириккан бўлади.

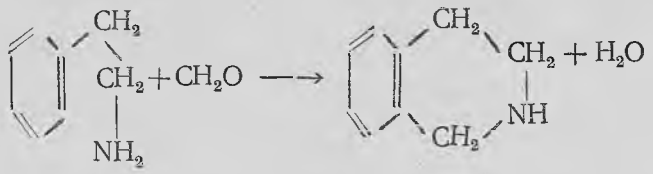
Изохинолинни нафталиннинг β-ҳолатдаги — CH — группаси азот атомига алмашинган ҳосиласи деб караш мумкин:



Изохинолин хинолин билан бирга тошкўмир смоласида оз миқдорда учрайди. Изохинолин ҳалқаси кўпчилик алкалоидлар (папаверин, морфин, наркотин ва бошқалар) таркибига киради. Шунинг учун изохинолин ҳосилаларининг синтези яхшироқ ўрганилган. β-фенил этиламидларга фосфат ангидрид таъсир эттирилганда амин таутомер шаклида цикланиб дигидроизохинолин ҳосиласига айланади. Бу ҳосила палладий катализаторлигида дегидридланса изохинолин ҳосиласи олинади:



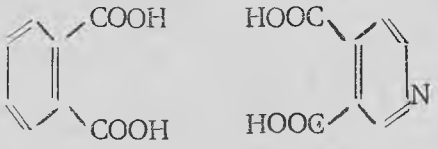
Тетрагидроизохинолин β-фенилэтиламинни формальдегид билан конденсатлаб олинади:



Фенилэтиламинни бошқа альдегидлар билан конденсатлаб тетрагидроизохинолин ҳосилаларини олиш мумкин. Тетрагидроҳосилалар дегидридланса изохинолин ва унинг ҳосилалари олинади.

Хоссалари. Изохинолин (24° да суюқланади, 240° да қайнайди) бензальдегид ҳидига ўхшаш ҳиди бор қаттиқ модда. Изохинолин хинолинга қараганда анча кучли асос. У кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. Шу сабабли изохинолин билан хинолин аралашмасига оз миқдорда кислота қўшилса, изохинолин туз ҳосил қилиб хинолиндан ажралади.

Изохинолин оксидланганда фталь кислота ва цинхомерон кислота (β-, γ- дикарбон кислота) аралашмаси ҳосил бўлади:

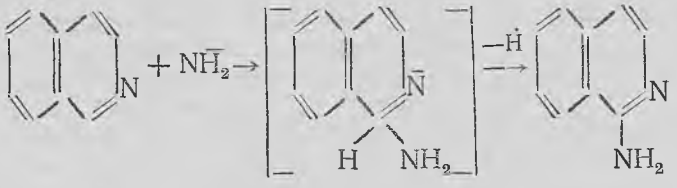


цинхомерон кислота

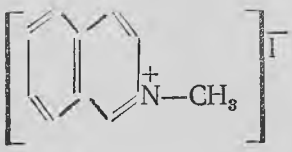
Изохинолиннинг тузилиши ана шу икки хил кислота ҳосил бўлиши билан исботланади.

Изохинолинда электрофиль ўрин олиш реакциялари қийинроқ содир бўлади ва ўринбосар хинолиндаги сингари бензол ҳалқасига келиб жойлашади. Изохинолин сульфоланганда, нитроланганда 5-нитро, 5-сульфоизохинолинлар ҳосил бўлади.

Нуклеофиль ўрин олиш реакциялари эса изохинолинда осонроқ кетади. Масалан, изохинолин натрий амид иштирокида қиздирилса 1-аминоизохинолинга айланади:

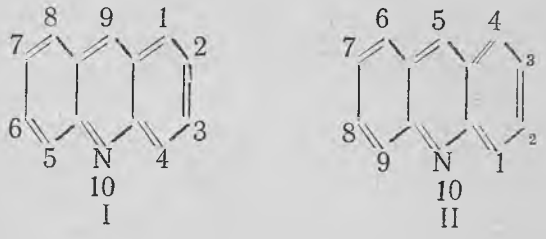


Изохинолин ўювчи калий билан ҳам худди шу хилда реакцияга киришиб 1-оксиизохинолин ҳосил қилади. Галоидалкиллар билан реакцияга киришганда тўртламчи изохинилин асосининг тузлари ҳосил бўлади:



Акридин

Акридинни битта марказий =Сн — группаси азот атомига алмашинган антрацен деб қараш мумкин:

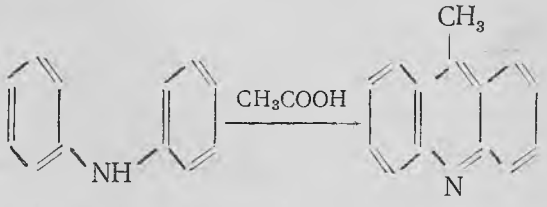


СССРда ва бошқа бир қанча давлатларда I формуладагидек номерлаш, Англия ва АҚШда эса II формуладагидек номерлаш қабул қилинган.

Акридин тошкўмир смоласининг антраценли ва фенантренли фракциясида оз миқдорда учрайди. У 107° да суюқланади, 345—346° да қайнайди, ишқаланганда нурланади, унинг суюқ эритмалари кўк рангли флуоресценцияланади.

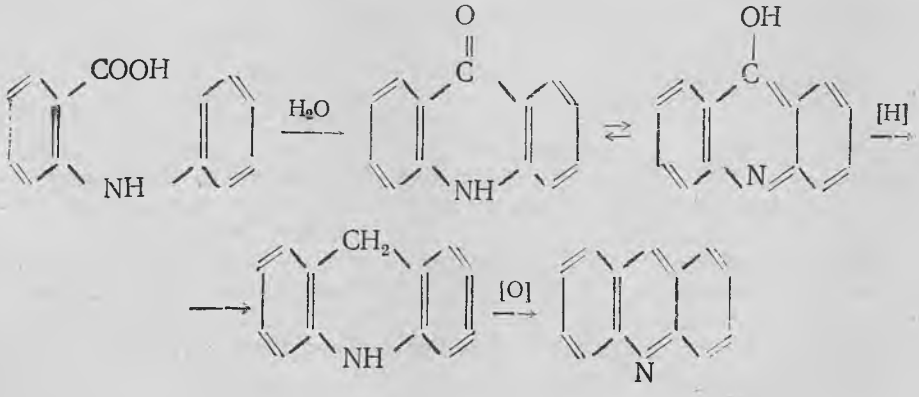
Акридин ядроси кўпчилик алкалоидлар таркибида бўлади. Акридин муҳим синтетик бўёқлар ва дори моддалар ишлаб чиқаришда бошланғич модда сифатида ишлатилади.

Олиниш усуллари. Акридин ва унинг ҳосилалари бир қанча усуллар билан олиниши мумкин. Улардан энг муҳими дифениламинни карбон кислоталар билан бирга қиздириб акридин ҳосилаларини олишдан иборат:

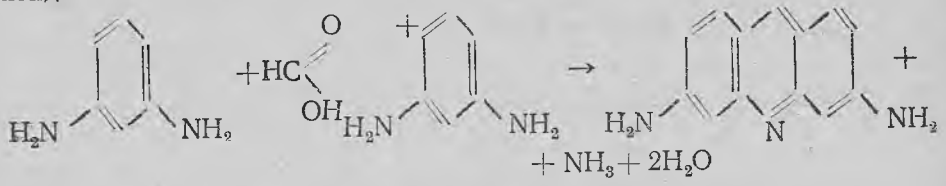


Бу реакцияда сирка кислота ўрнига чумоли кислота ишлатилса акридиннинг ўзи ҳосил бўлади.

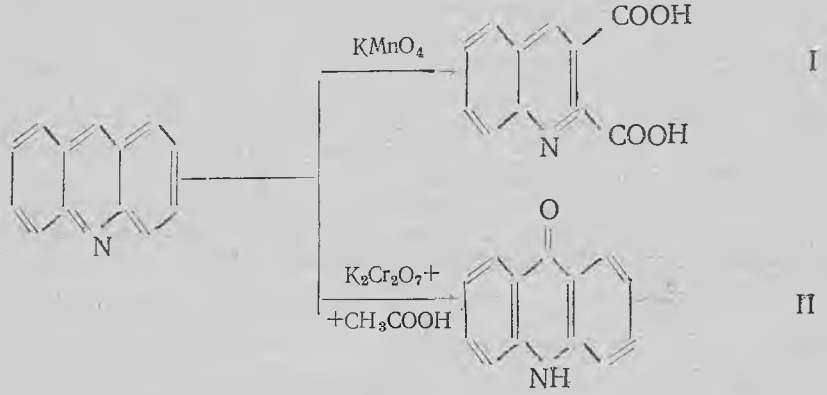
2. Дифениламин-1-карбон кислотани цикллаб акридин олиш усулидан ҳам кўп фойдаланилади:



3. *м*-фенилендиаминни чумоли кислота ёки формальдегид билан конденсатлаб 3- ва 6-диаминоакридинлар олинади:

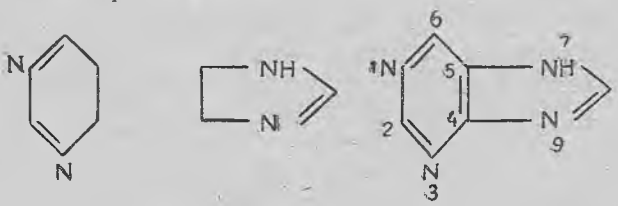


Химиявий хоссалари. Акридин хинолинга қараганда кучсиз асос. У тегишли реагентлар билан реакцияларга киришиб хлоргидрат, нитрат, пикрат ва бошқа тузлар ҳамда тўртламчи аммоний тузлар ҳосил қилади. Акридин перманганат таъсирида оксидланганида акридин кислотага (I), сирка кислотага солинган бихромат ёрдамида оксидланганида эса цикл бузилмасдан акридинга (II) айланади.



Пурин группаси

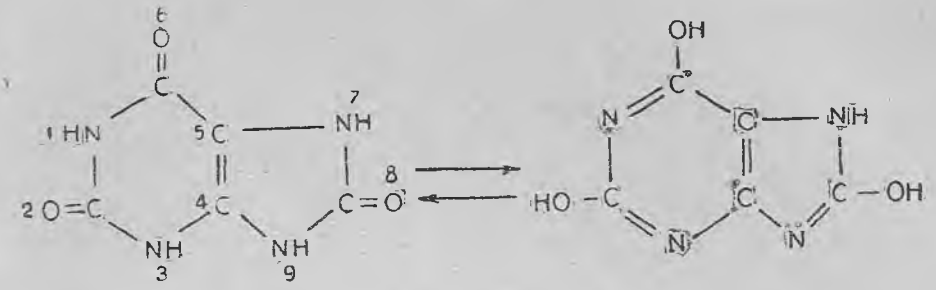
Пурин молекуласи примидин билан имидазол ҳалқаларининг конденсирланишидан таркиб топган.



примидин имидазол пурин

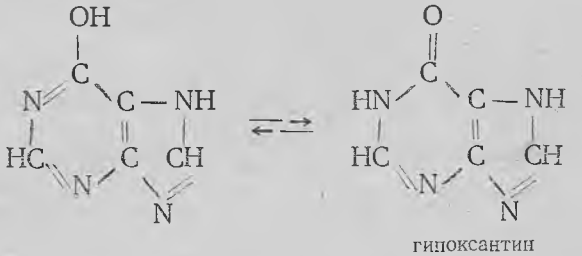
Пурин табиатда топилган эмас, аммо молекуласида пурин ҳалқаси бор кўпчилик моддалар ўсимлик ва ҳайвонлар организмида учрайди. Ўсимликлардаги бу хил моддаларга кофеин, теобромин ва теофиллинни, ҳайвонларда учрайдиганларига сийдик кислота, ксантин, гипоксантин, аденин ва гуанинни мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Пурин сувда осон эрийдиган кристалл модда, суюқланиш температураси 216°, унинг сувдаги эритмаси нейтралдир, аммо ҳам кислота, ҳам ишқорлар таъсирида тузлар ҳосил қилади. Табиий пурин моддаларидан энг муҳими сийдик кислота, ёки 2, 6, 8-триоксипуриндир. Унинг таутомер шакли ҳам бўлади.

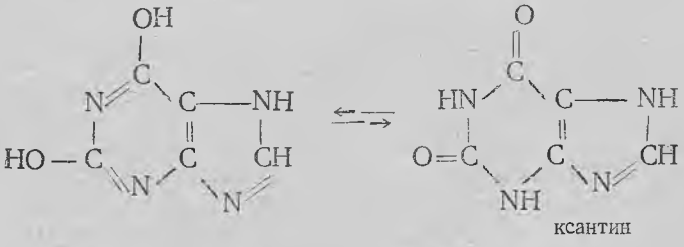


Сийдик кислота

Сийдик кислота ҳам мочевина билан бирга учрайди. У қушлар ахлатининг асосий қисмини (90 процентгача) ташкил этади. Техникада сийдик кислота гуанодан — Жанубий Америка оролларидаги қушларнинг тўпланган ахлатидан олинади. Сийдик кислота сувда жуда оз эрийдиган кристалл модда. У кучсиз кислота хоссасига эга; унинг молекуласидаги икки водород атоми металларга алмашинади. Пуриннинг бошқа окси-ҳосилаларидан гипоксантин (6-оксипурин), ксантин (2,6-диоксипурин) ҳам диққатга сазовор моддалардир. Бу иккала модда ҳам таутомер шаклларга эга:



гипоксантин



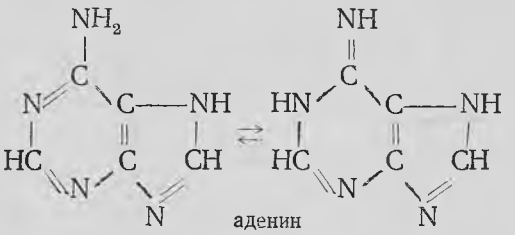
ксантин

Ксантин кўпчилик ҳайвонларнинг тўқималарида, қонида, сийдигида, сийдик тошида бўлади. У сувда қийин эрийдиган кристалл модда, кислота ва асослар таъсирида тузлар ҳосил қилади.

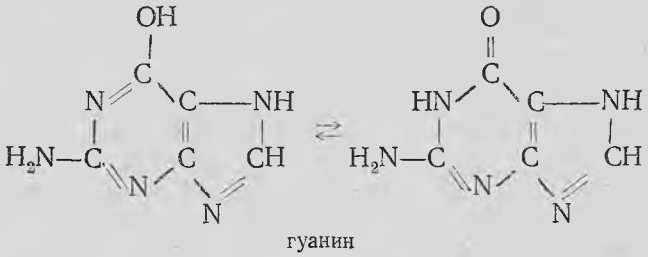
Гипоксантин амфотер хоссага эга. Одатда, ксантин билан гипоксантин ҳайвон организмида бирга учрайди.

Кофеин (1, 3, 7-триметилксантин) кофей номли ўсимлик уруғи ва баргларида, чой баргида бўлади. Кофеин (суюқл. темп. 237°) кристалл модда, иссиқ сувда осон эрийди, таъми аччиқроқ, нерв системасини қўзғатувчи моддадир.

Теобромин (3,7-диметилксантин) какао ўсимлиги таркибида учрайди. У 371° да суюқланадиган, сувда қийин эрувчан кристалл модда. Аденин (6-аминопурин) ва гуанин (2-амино-6-оксипурин) пуриннинг энг кўп тарқалган ҳосилаларидир:



аденин

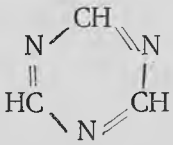


гуанин

Аденин, ксантин, гипоксантин ва гуанинлар нуклеин кислоталар гидролизланганида ҳосил бўлади.

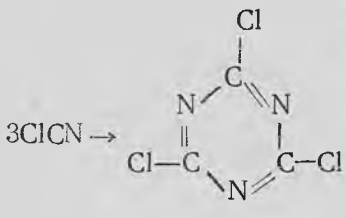
Аденин 360° да суюқланувчи кристалл модда, кучли асос хоссага эга. Гуанин сувда эримайди, кислоталар таъсирида тузлар ҳосил қилади. Унинг тузлари осон гидролизланади.

Триазин. Ҳалқасида учта азот атоми бор гетероциклик бирикмалар ичида энг муҳими олти аъзоли гетероцикл — симметрик триазиндир.



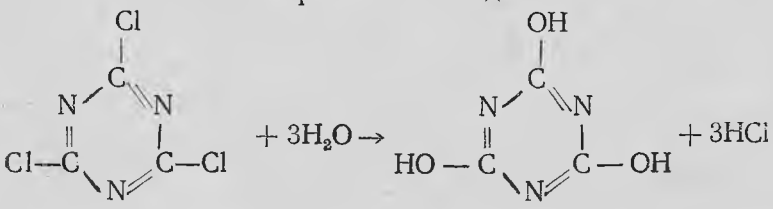
триазин

Триазиннинг энг муҳим ҳосиласи — цианурхлорид хлорцианни полимерлаб олинади:

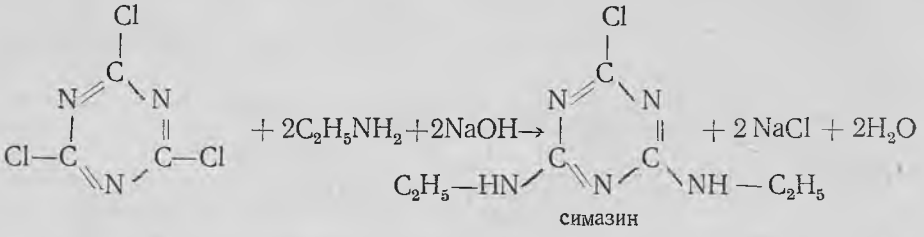


цианурхлорид

Тоза цианурхлорид (суюқл. темп. 146—147°) оқ кристалл модда, сувда оз эрийди, кўпчилик органик эритувчиларда осон эрийди. Цианурхлорид молекуласидаги хлор атомлари қўзғалувчан ва улар бошқа группаларга осон алмашинади. Ундаги хлор атомларининг биттасини, иккитасини ёки учаласини ҳам бошқа группаларга алмаштириш мумкин. Цианурхлоридга сув қўшилса (айниқса, озроқ қиздирилса) хлор атомлари гидроксил группаларга алмашинади.



Бу реакцияда сув ўрнига спирт ёки фенол ишлатилса тегишли эфирлар ҳосил бўлади. Цианурхлориднинг кўпчилик ҳосилалари муҳим аҳамияти бор моддалардир. Цианурхлоридга ишқорий муҳитда этиламин таъсир эттирилса ундаги икки хлор атоми амин қолдиғига алмашинади ва натижада 2-хлор-4,-6- бис (этиламино)- симметрик триазин ҳосил бўлади:



симазин

Ҳосил бўлган бу модда техникада *симазин* дейилади. Симазин қишлоқ хўжалигида маккажўхори учун гербицид сифатида ишлатилади. У маккажўхорига таъсир этмасдан, бегона ўтларни қуритиб юборади. Цианурхлорид баъзи ўсимлик толаларини (пахтани, сунъий ипакни) актив бўёқлар билан бўяшда ҳам ишлатилмоқда.

34- Б О Б

АЛКАЛОИДЛАР

Таркибида азот атоми бор ва асос хоссасига эга бўлган мураккаб тузилишли моддалар *алкалоидлар* деб аталади. Алкалоидлар ўсимлик организмида учрайди ва кўпчилиги ҳайвон организмига физиологик ёки фармакологик таъсир кўрсатади. Кўпчилик алкалоидларда азот атоми циклда жойлашган бўлади. Алкалоид номенклатураси системалаштирилган эмас, улардан кўпчилигининг номи қайси ўсимликдан олинганлигига қараб аталади.

Алкалоидларнинг кўпчилиги осон кристалланадиган рангсиз моддалардир, улардан баъзиларигина (кониин, никотин, анабазин) суюқ ҳолда бўлади. Одатда, суюқ алкалоидлар таркибида кислород атоми бўлмайди. Рангли алкалоидлар жуда кам учрайди. Деярли ҳамма алкалоидлар кристалл тузлар ҳосил қилади. Алкалоидларни ажратиб олишда ва уларни бошқа аралашмалардан тозалашда худди шу хусусиятларидан кенг фойдаланилади.

Кўпчилик алкалоидлар галогеналкиллар, айниқса, метил иодид билан реакцияга киришиб кристалл тузлар ҳосил қилади.

Алкалоидларни аниқлаш ва уларни оз миқдорда бўлса ҳам идентификатлаш учун ишлатиладиган алкалоид реагентлари икки хил — чўктирувчи ва ранг ҳосил қилувчи реагентлар группасига бўлинади.

Чўктирувчи реагентлар алкалоидлар билан реакцияга киришиб эримайдиган чўкма ҳосил қилади. Ана шу эримайдиган чўкма орқали ўсимлик экстрактларидаги жуда оз миқдорда бўлган алкалоидни ҳам аниқлаш мумкин. Ҳосил бўладиган чўкма, одатда, муайян таркибга эга бўлади ва анализ учун ҳам ишлатилади. Баъзан бу чўкмалар айни алкалоид учун муайян шаклда бўлади ва ҳосил бўлган кристаллнинг шаклига қараб ҳам алкалоидларни идентификатлаш мумкин. Чўктирувчи реагентлар ичида Мейер реактиви (симоб калий иодат K_2HgI_4)

ва Зонненшейн реактиви (фосформолибдат кислота), Драгендорф реактиви ($KBiI_4$) энг муҳимлари ҳисобланади.

Ажратиб олинган алкалоидларни идентификатлаш учун, одатда, ранг ҳосил қилувчи реактивлардан фойдаланилади. Бу хил реагентлар сифатида дегитратловчи, оксидловчи ёки ҳам дегидратловчи, ҳам оксидловчи моддалар аралашмаси ишлатилади. Бунда бу хил реагентларга альдегидлардан ҳам озроқ қўшилади. Ҳамма ўсимликларда ҳам алкалоидлар бўлавермайди.

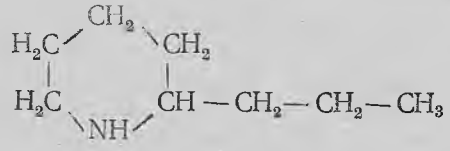
Кўпчилик ҳолларда баъзи ўсимликларда бир неча алкалоидлар аралашмаси учрайди. Масалан, кўкнори ва хин дарахтида 15—20 хил алкалоид борлиги аниқланган. Ҳозирги вақтда 800 хил алкалоид мавжуд. Улардан 200 тасининг тузилиши аниқланган, синтез йўли билан уларнинг фақат бир неча ўнтасинингина тузилиши тасдиқланган, холос.

Ўрганилган алкалоидларнинг кўпчилиги гетероциклик бирикмалардан иборат. Шунинг учун уларни гетероцикл табиатига қараб классификациялаш мумкин:

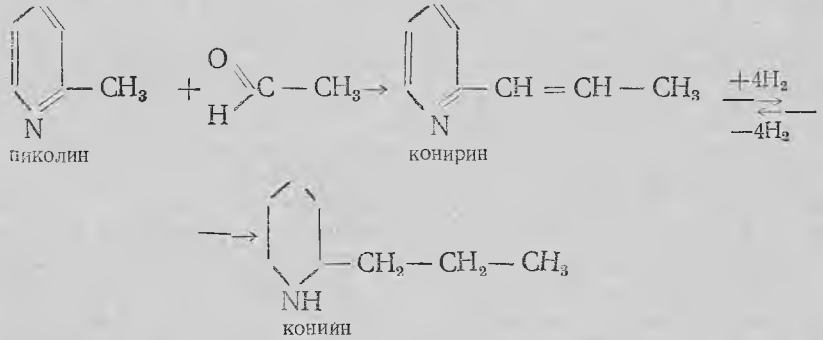
1. Пиридин группаси алкалоидлари (кониин, никотин, анабазин).
2. Хинолин группаси алкалоидлари (хинин, цинхонин, стрихнин).
3. Изохинолин группаси алкалоидлари (папаверин, наркотин, куарин).
4. Фенантрен — изохинолин алкалоидлари (морфин, кодеин, тебаин).
5. Тропин группаси алкалоидлари (атропин, кокаин).
6. Пурин группаси алкалоидлари (кофеин, теобромин).

Биз муҳимроқ ва оддий алкалоидлар тўғрисидагина тўхталиб ўтамиз.

К о н и и н. 2-пропилпиперидин, $C_8H_{17}N$ болиголов (Conium maculatum) деган ўсимлик таркибида учрайди.

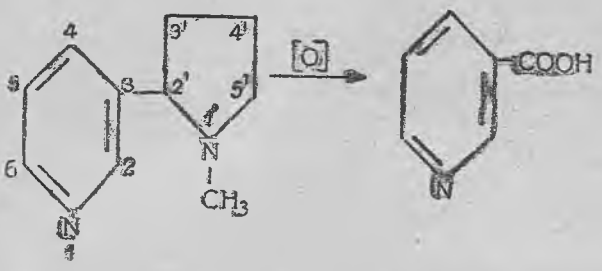


Кониин мойсимон суюқлик, қутбланиш текислигини ўнгга буради, ундан сичқон ҳиди келади, аччиқ таъми бор, кучли асос хоссага эга, ниҳоятда заҳарли модда, ҳаракатчан нерв учларини палаж қилиб қўяди. Кониинниг тузилиши синтез орқали тасдиқланган. α-Пиколин сирка альдегид билан конденсатланганда пропенилпиридин (конирин) ҳосил бўлади, сўнгра конирин қайтарилса кониинга айланади:



Н и к о т и н, 3-[N-метилпирролидил-(2)-]пиридин. Тамаки ўсимлигининг барги ва илдизида бўлади, сув билан аралашадиган мойсимон рангсиз модда, қутбланиш текислигини чапга буради, ундан тамаки ҳиди келади, ҳавода турганида тезда қўнғир рангга айланади.

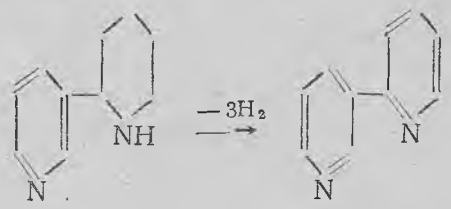
Никотин оксидланганда никотин кислота (β-пиридин-карбон кислота) ҳосил бўлади:



Никотиннинг оз миқдори ҳам нерв системасини қўзғатади, кўп миқдори заҳарли, нафас олиш марказларини палажлайди. Никотин энг заҳарли алкалоидлардан биридир, унинг кишини ҳалокатга олиб келувчи дозаси 40 *мг* атрофида. Никотин қишлоқ хўжалигида зараркунандаларга қарши инсектицид сифатида тонналаб ишлатилади.

Анабазин (β-пиридил-α-пиперидин) Осиёда ўсадиган Anabasis aphylla деб аталувчи заҳарли ўсимликда учрайдиган энг муҳим алкалоид ҳисобланади. Анабазиннинг ана шу ўсимликда борлигини 1929 йилда А. П. Орехов аниқлаган.

Анабазиннинг тузилиши уни оксидлаганда никотин кислота, дегидрогенлаганда α-, β-дипиридил ҳосил бўлиши билан тасдиқланган:

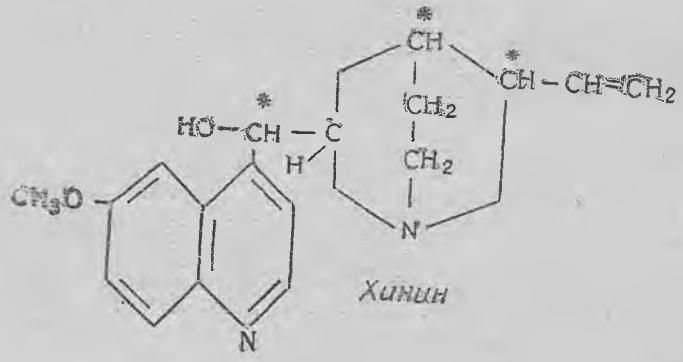


анабазин α, β-дипиридин

Анабазин рангсиз мойсимон суюқлик. У ўзининг изомери бўлган никотинга ўхшаш жуда заҳарли ва инсектицид сифатида кенг ишлатилади. Анабазиннинг инсектицидли таъсири никотинникига қараганда ҳам кучли.

Хинин, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ хин дарахти пўстлоғида борлиги 1820 йилда аниқланган. У сувда оз эрийди, рангсиз кристалл (суюқл. темп. 177°) модда, қутбланиш текислигини чапга буради. Унинг тузлари аччиқ таъмга эга. Хинин кўп дозада кишини заҳарлаши мумкин. У медицинада безгак касаллигини даволашда ва иссиқни туширувчи дори сифатида ишлатилади.

Хининнинг тузилиши турли реакциялар ва синтез орқали исботланган. Хинин молекуласи икки хил гетероциклик системадан — хинолин ядроси ва хинуклидин ядросидан иборат. Унинг молекуласида 4 та ассимметрик углерод атоми бор:



Хинин

МУНДАРИЖА

Сўз боши . . . . . .

I. Кириш 3

Органик моддаларнинг сифат ва миқдор анализи 6
Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси 11
Органик химияда учрайдиган боғлар 15
Органик бирикмаларнинг классификацияси 18

БИРИНЧИ ҚИСМ

Ациклик бирикмалар (алифатик қатор)

1-боб. **Тўйинган углеводородлар (парафинлар ёки алканлар)** . . . 21
Тўйинган углеводородларнинг номенклатураси ва уларнинг изомерлари 23
Тарихий (эмпирик ёки травиал) номенклатура 28
Тўйинган углеводородларнинг табиатда учраши 30
Олиниш усуллари 31
Тўйинган углеводородларнинг айрим вакиллари ва уларнинг ишлатилиши 42
Нефтни қайта ишлаш 47

2-боб. **Тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари** . . 50

Моногалогенли ҳосилалар 51
Айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти 58
Дигалогенли ҳосилалар $C_nH_{2n}X_2$ 59
Айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти 62
Полигалогенли ҳосилалар 63
Тўйинган углеводородларнинг фторли ҳосилалари 68

3-боб. **Спиртлар, яъни алкоголлар ва уларнинг ҳосилалари** . . . 72

Бир атомли спиртлар 72
Бир атомли спиртларнинг табиатда учраши ва олиниш усуллари 75
I. Спиртларнинг гидроксил группасидаги водород атомининг хоссалари 83
II. Спирт гидроксилининг хоссалари 85
III. Спирт радиакалининг хоссалари 87
IV. Спиртларнинг оксидланиш реакцияси 88
V. Комплекслар ҳосил қилиши 88
Бир атомли спиртларнинг айрим вакиллари ва уларнинг аҳамияти 89
Кўп атомли спиртлар 98
Икки атомли спиртлар (гликоллар, диоллар) 98
Уч атомли спиртлар (глицеринлар, яъни триоллар) 108
Кўп (тўрт ва ундан ортиқ) атомли спиртлар 115

4-боб. **Эфирлар** 117

Анорганик кислоталарнинг мураккаб эфирлари 117
Фосфор кислоталарнинг мураккаб эфирлари 123
Оддий эфирлар 125
Икки атомли спиртларнинг (гликолларнинг) оддий эфирлари . 133
Циклик оддий эфирлар, яъни органик оксидлар (эпокси бирикмалар) 136

5-боб. Оксибирикмалар (альдегид ва кетонлар) 141

Тўйинган альдегид ва кетонлар 141
Диальдегидлар ва дикетонлар 168

6-боб. Карбон кислоталар 174

Бир асосли тўйинган карбон кислоталар 175
Совунлар 192
Бир асосли тўйинган карбон кислоталарнинг баъзи ҳосилалари 196
Кислота галогенангидридлари 196
Кислота ангидридлари 198
Кислота амидлари 200
Карбон кислоталарнинг гидрозидлари, гидрозидинлари ва азидлари 203
Карбон кислоталарнинг мураккаб эфирлари 205
Липидлар 209
Ёғлар 209
Липоидлар 215
Икки асосли тўйинган карбон кислоталар 216
Икки асосли тўйинган карбон кислоталарнинг айрим вакиллари 220
Уч асосли тўйинган карбон кислоталар 226
Кўп асосли тўйинган карбон кислоталар 227

7-боб. Нитробирикмалар 227

Нитробирикмаларнинг айрим вакиллари 234

8-боб. Нитриллар ва изонитриллар (цианид ва изоцианид бирикмалар) 234

9-боб. Аминлар 237

Молекуласида икки валентли углерод бўладиган бирикмалар (карбенлар) 248

10-боб. Олтингугуртли бирикмалар 250

Тиоспиртлар ёки меркаптанлар 250
Тиоэфирлар ёки диалкилсульфидлар 252

11-боб. Элемент органик бирикмалар 256
12-боб. Тўйинмаган углеводородлар 268

Этилен қатори углеводородлари (олефинлар, яъни алкенлар) C_nH_{2n} 268
Қонъюгирланган қўш боғли углеводородлар, 1,3-диенлар . . . 287
Ажратилган қўш боғли углеводородлар 295
Каучук 295
Табиий каучук 295
Синтетик каучуклар 296
Ацетилен қатори углеводородлари, ёки алкенлар C_nH_{2n-1} . . 299
Таркибида бир қанча қўш боғ бор углеводородлар, яъни полиенлар ҳақида тушунча 307

13-боб. Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари . 308
14-боб. Тўйинмаган спиртлар 313
15-боб. Тўйинмаган альдегид ва кетонлар 316

Кетонлар 319

16-боб. Тўйинмаган карбон кислоталар 320

Бир асосли тўйинмаган карбон кислоталар 320
Икки асосли тўйинмаган (дикарбон) кислоталар 328

17-боб. Очиқ занжирли гетерофункционал бирикмалар 332

Галогенли карбон кислоталар 332
Оксикислоталар 337
Бир асосли икки атомли оксикислоталар 337
Оптик активлик 340

Қўзғу изомерия ёки оптик изомерия 345
Икки асосли оксикислоталар 348
Икки асосли уч атомли оксикислоталар 348
Икки асосли тўрт атомли оксикислоталар 350
Уч асосли тўрт атомли оксикислоталар 355
Бир асосли кўп атомли оксикислоталар 356
Аминокислоталар 357
Оқсиллар 362
Оқсилларнинг классификацияси 364
Альдегидо- ва кетонокислоталар 368
Оксиальдегидлар, оксикетонлар, углеводлар 373
Углеводлар 374
Моносахаридлар (монозалар) 375
Олигосахаридлар (шакарсимон полисахаридлар) 390
Дисахаридлар (биозалар) 390

18-боб. **Юқори молекуляр бирикмалар** 395

Синтетик полимерларнинг олиниши 397
Полимерланиш реакциялари 398
Радикалли полимерланиш 400
Мономер моддаларнинг тузилиши ва уларнинг полимерланиш хусусиятлари 403
Ионли ёки каталитик полимерланиш 405
Поликонденсатланиш реакциялари 406

19-боб. **Карбонат кислотанинг ҳосилалари** 414

Карбонат кислотанинг олтингугуртли ҳосилалари 416

20-боб. **Ционат кислота** 421

Ционат кислота полимерлари 425

ИККИНЧИ ҚИСМ

Карбоциклик бирикмалар

21-боб. **Алициклик бирикмалар** 428

Алициклик бирикмаларнинг классификацияси ва номенклатураси 428
Цикларнинг кучланганлиги 434
Алициклик бирикмаларнинг табиатда учраши 439
Алициклик бирикмаларнинг изомерияси ва стереоизомерияси 440
Алициклик бирикмаларнинг олиниш усуллари 443
Алициклик углеводородларнинг хоссалари 445
Циклопропан ва унинг ҳосилалари 454
Циклобутан ва унинг ҳосилалари 456
Циклопентан ва унинг ҳосилалари 456
Циклогексан ва унинг ҳосилалари 457
Терпенлар 461
Сесквитерпенлар тўғрисида қисқача маълумот 477
Стеринлар ва гормонлар тўғрисида қисқача маълумот . . . 478

22-боб. **Ароматик қатор** 481

Бензол ҳосилаларининг изомерияси 482
Ароматик бирикмаларнинг манбалари 483
Алифатик (ёғ қатори) бирикмаларидан ароматик бирикмалар олиш 486
Ароматик бирикмаларнинг парчаланиш реакциялари 489
Нефть химияси 490

23-боб. **Ароматик углеводородлар** 494

Бензол ва унинг гамологлари 494
Бензолнинг тузилиши 504
Бензол ядросининг ориентация қоидаси 515
Ароматик бирикмаларнинг галогенли ҳосилалари 518

24-боб. Ароматик нитробирикмалар 522

Нитрогруппаси ядрода бўлган нитробирикмалар 522
Нитрогруппаси ён занжирда бўлган нитробирикмалар 528

25-боб. Ароматик сульфокислоталар 530
26-боб. Ароматик оксибирикмалар 533

А. Феноллар 533
Бир атомли феноллар . . . . . .
Уч атомли феноллар . . . . . .
Полиоксибензоллар . . . . . .
Б. Ядродаги водород атоми ва бошқа группаларга алмашинган феноллар . . . . . .
В. Ароматик спиртлар 551

27-боб. Ароматик аминлар 556

А. Аминогруппаси ҳалқада жойлашган аминлар 556
Ароматик аминларнинг галогенли ҳосилалари 566
Ароматик нитроаминлар 566
Ароматик аминларнинг сульфокислоталари 567
Аминофеноллар 568
В. Амин группаси ён занжирда жойлашган ароматик аминлар . . 570
Ароматик нитробирикмалар қайтарилганда ҳосил бўладиган оралиқ бирикмалар 571
Нитрозобирикмалар 571
Гидроксиламиннинг ароматик ҳосилалари 571
Азоксибирикмалар 573
Азобирикмалар 574
Гидразобирикмалар 575
Диазобирикмалар 576
Гидразинлар 582
Азобўёқлар 584
Актив азобўёқлар 588
Бўяш 588
Органик бирикмаларнинг ранги билан тузилиши орасидаги боғлиқлик 589

28-боб. Ароматик альдегидлар ва кетонлар 590

Ароматик альдегидлар 590
Ароматик кетонлар 597
Оксиллар стереохимияси 600
Хинонлар 602
Хинонларнинг айрим вакиллари 610

29-боб. Ароматик карбон кислоталар 611

А. Бир асосли ароматик кислоталар 612
Бир асосли ароматик кислоталарнинг бензол ҳалқасидаги водороди алмашинган ҳосилалари: 618
Ароматик оксикислоталар 620
Фенолкислоталар 621
Ошловчи моддалар 627
Гидроксил группаси ён занжирда жойлашган оксикислоталар 628
В. Кўп асосли ароматик кислоталар. 629

30-боб. Кўп ҳалқали ароматик бирикмалар 637

Конденсирланмаган бензол ҳалқалардан ташкил топган бирикмалар 638
1. Дифенилметан группаси 638
Дифенилметан бирикмаларнинг стереохимияси 639
2. Дифенилметан группаси 640
3. Трифенилметан группаси 643
4. Дифенилэтан группаси 653
5. Гексафенилэтан группаси . . . . . 653.

Эркин радикаллар 653
Полифенилэтиленлар ва полифенилацетиленлар 653
Конденсирланган (туташ) бензол ҳалқали ароматик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари 656
1. Нафталин 658
2. Нафталиннинг ҳосилалари 665
3. Антрацен 675
4. Фенантрен 682
III. Юқори конденсатланган ароматик углеводородлар 685
Тўлиқ конденсатланган ядроли углеводородлар 686

УЧИНЧИ ҚИСМ

Гетероциклик бирикмалар 688

Ароматик хусусиятга эга бўлган тўйинмаган гетероциклик бирикмалар 690

31-боб. **Битта гетероатомли беш аъзоли гетероцикллар** 693

1. Фуран 693
2. Тиофен 700
3. Пиррол 704
4. Индол 716
Индолнинг пиррол қисмида кислород бўладиган ҳосилалари . 720

32-боб. **Бир неча гетероатомли беш аъзоли гетероциклик бирикмалар** 725
Пиразол 728
Имидазол 731

33-боб. **Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар** 732

Пиран ҳосилалари 732
Пиридин группаси 735
Хинолин 745
Изохинолин 747
Акридин 749
Пурин группаси 750

34-боб. **Алкалоидлар** 753

На узбекском языке

Обид Садикович Садиков, Каюм Султанович Султанов, Ориф Юлдашевич Юлдашев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для химических факультетов университетов

Издательство «Ўқитувчи» — 1971 — Ташкент

Махсус муҳаррир химия фанлари доктори, профессор М. А. Асқаров

Редактор А. Раҳимов, К. Турдиева
Техредактор Э. Вильданова
Бадиий редактор Х. Ахмеджанов
Корректор М. Ёқубова

Теришга берилди 19/II-1970 й. Босишга рухсат этилди 16/IV-1971 й. Қоғози 70×108¹/₁₆. Физик л. 47,5. Шартли босма л. 66,5. Нашр. л. 69,96. Тиражи. 15000 Р09351.
«Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент, Навоий кўчаси 30. Шартнома 39-67. Баҳоси 1 с. 96 т. Муқоваси 18 т.

ЎзССР Министрлар Совети Матбуот Давлат комитетининг Тошкент полиграфкомбинатида терилиб, 1-босмахонасида босилди. Тошкент. Ҳамза кўчаси. 21. 1971 йил, зак № 283.
Набрано на Ташкентском полиграфкомбинате Государственного комитета Совета Министров УзССР по печати. отпечатано в типографии № 1, Ташкент, Хамза, 21.