

B. UMAROV

ORGANIK KIMYO



“IQTISOD-MOLIYA”

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI**

Buxoro davlat universiteti

BAQO UMAROV

ORGANIK KIMYO

5420100 – biologiya, 5620100 – agrokimyo va agrotuproqshunoslik,
5620200 – agronomlik hamda 5850200 – ekologiya va tabiatdan
foydalanish ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma



Toshkent
«IQTISOD–MOLIYA»
2007

- Taqrizchilar:** **A.K. Abdushukurov** – M. Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti organik kimyo kafedrası dotsenti, k.f.n.
O' M. Mardonov – Navoiy Davlat Kimyo instituti kimyo va kimyovi texnologiya kafedrası mudiri, kimyo fanlari nomzodi, dotsent.
B.X. Ibotov – Buxoro davlat universiteti organik va fizkolloid kimyo kafedrasining katta o'qituvchisi.

Baqo Umarov

- U47 Organik kimyo:** 5420100 – biologiya, 5620100–agrokimyo va agrotuproqshunoslik, 5620200 – agronomlik, 5850200– ekologiya va tabiatdan foydalanish ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma / B.B. Umarov; O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. – T.: Iqtisod-moliya, 2007. - 400 b.

O'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tasdiqlagan o'quv dasturi asosida yozilgan bo'lib, oliy va o'rta maxsus o'quv yurtlarining 5420100 – biologiya, 5620100–agrokimyo va agrotuproqshunoslik, 5620200 – agronomlik, 5850200– ekologiya va tabiatdan foydalanish ta'lim yo'nalishlari bakalavrlariga mo'ljallangan. Kitobda organik kimyo asoslari, biologik obyektlarda uchraydigan va hayot faoliyatida muhim o'rin tutgan organik birikmalarning tuzilishi va xossalarini yoritishga e'tibor qaratilgan. Ushbu qo'llanmada o'simlik va hayvon organizmlaridagi moddalar va ularning o'zgarishidan tashqari o'g'itlar, pestitsidlar, polimerlar, dorivor moddalar haqida ham ma'lumotlar bor. Shuning uchun ham qo'llanmada organik birikmalarning asosiy sinflari, ularning nomlari, reaksiyalarning borishi, moddalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari atroflicha yoritilgan. Har bir mavzuning oxirida talabalarning mustaqil ishlashi uchun tayanch iboralar, savollar, mashqlar va kerakli adabiyotlar berilgan.

BBK24.2я73

SO'ZBOSHI

Organik kimyo kursi oliy va o'rta maxsus o'quv yurtlarining 5420100 – biologiya, 5620100 – agrokimyo va agrotuproqshunoslik, 5620200 – agronomlik, 5850200 – ekologiya va tabiatdan foydalanish ta'lim yo'nalishlari bakalavrlari uchun zaruriy fanlardan biridir. O'zbek tilida o'quv dasturi talablariga javob beradigan darslik va o'quv qo'llanmalarining yetarli miqdorda emasligi talabalar tomonidan bu fanni o'zlashtirish, mustaqil bilim olishlari va reyting topshirishlarini qiyinlashtiradi. Mazkur o'quv qo'llanma ana shu muammolarni yechish maqsadida Buxoro davlat universiteti organik va fizkolloid kimyo kafedrasida tuzilgan (23.12.1999- yil, № 4 bayonnoma), kimyo-biologiya va agrar fakultetlari ilmiy kengashlari tasdiqlagan dastur asosida yozildi.

Kitobda organik kimyoning rivojlanish tarixi, alohida fan sifatida o'qitilish sabablari, izomeriya turlari, organik kimyoda elektron nazariyasi, organik birikmalar va reaksiyalarning sinflanishi, organik birikmalar tuzilishini, o'rganishda qo'llaniladigan zamonaviy tadqiqot usullari qisqacha bayon qilinadi. So'ngra ochiq zanjirli, halqali va aromatik uglevodorodlarning, organik birikmalar asosiy sinflarining nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, fizik va kimyoviy xossalari, muhim vakillari va ularning ishlatilishiga oid ma'lumotlar keltiriladi. Har bir mavzuning oxirida tayanch iboralar, talabalarning mustaqil yechishlari uchun savol va mashqlar hamda tavsiya etilgan adabiyotlar ro'yxati berilgan.

KIRISH

Organik kimyo fani va uning predmeti

Organik kimyo organik moddalar deb ataluvchi uglerodning birikmalari kimyosini o'rganuvchi fundamental fanlar jumlasiga kiradi. Organik kimyo faniga uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosi deb ham qarash mumkin. Bu tushuncha organik kimyo fanini birmuncha to'liq va aniq ta'riflansa ham, organik va anorganik birikmalar kimyosi orasiga keskin chegara qo'yib bo'lmaydi. Juda ko'p kimyogarlar anorganik va organik moddalarni o'rganish kimyo fanining ikki mustaqil sohasi deb qarashlari bilan xatolikka yo'l qo'yadilar hamda o'zlarini va bir qator shogirdlarini adashtiradilar. Chunki bu fanlar o'zaro uzviy bog'liq bo'lib, ularni alohida o'rganib bo'lmaydi. XIX asrning o'rtalariga qadar o'simlik va hayvonlar organizmlarida hosil bo'ladigan moddalarni o'rganuvchi fan organik kimyo deb yuritilardi. Shuning uchun "organik kimyo" atamasi "organizm" so'zidan kelib chiqqan. Tarixan paydo bo'lgan bu nomning mazmuni tubdan o'zgargan bo'lsa-da, u hozirgacha qo'llanilmoqda. Qadim zamonlarda odamlar o'simlik va hayvon organizmlaridan organik moddalarni ajratib olish va ulardan foydalanishni bilishgan. Ular spirtli ichimlik tayyorlash, vinoni achitib sirka olish, o'simliklardan bo'yoqlar, dori-darmonlar, xushbo'y moddalar olishni o'rganishgan. Lekin u davr kishilari organik moddalarning aralashmalari bilan ish ko'rganlar, sof organik moddalarni ajratib olish hali yo'lga qo'yilmagan va bu soha birmuncha keyinroq rivojlandi.

Kimyoning dastlabki taraqqiyoti davrida organik va anorganik moddalar o'rtasidagi farqlarni bilmaganlar. Keyinchalik o'simlik va hayvonlar organizmlarida uchraydigan birikmalarning xossalari jonsiz tabiatdan olingan moddalar (asos, kislota, tuz, metall, uning qotishmalari) ning xossalaridan tubdan farq qilishi aniqlandi. Bundan tashqari, o'simlik va hayvonlardan ajratib olingan moddalarni kimyogarlar uzoq yillar davomida sintetik usul bilan ololmadilar.

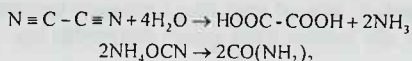
1675-yilda kimyodan birinchi kitob yozgan fransuz olimi Lemer tabiatda uchraydigan moddalarni tartibga solib, ularni uch turga bo'ldi:

- o'simliklardan olinadigan moddalar,
- hayvonot dunyosidan olinadigan moddalar,
- mineral (ma'dan) moddalar.

1806-yilda shved olimi Y.Ya. Berselius o'simlik va hayvonlardan olinadigan moddalarni birlashtirib, organik moddalar deb atashni taklif etdi. Shu

moddalarni o'rganadigan fanni organik kimyo deb ta'rifladi va "vitalizm" (lotincha vita "hayot", lis "kuch" degani) nazariyasini ilgari surdi. Vitalistlarning fikricha: "Organik moddalar anorganik moddalardan faqat tirik organizmlarda "jon", "ruh", "ilohiy kuch" ta'sirida hosil bo'ladi, ularni sintetik usullar bilan olib bo'lmaydi". Bu noto'g'ri nazariya organik kimyoning rivojlanishiga ma'lum muddat to'sqinlik qildi, lekin uning taraqqiyotini to'xtata olmadi.

Berseliusning shogirdi F. Vyoler 1824-yilda ditsianni gidrolizlab oksalat kislotani, 1828-yilda esa ammoniy sianatni qizdirib, mochevinani sintez qildi:



Vyolerning bu ishlari o'z ustozlari Ya. Berseliusning vitalistik ta'limotiga zid chiqdi va boshqa olimlarni ham sintez bilan shug'ullanishga undadi. 1842-yilda N.N. Zinin nitrobenzolni, 1845-yilda Kolbe sirka kislotani, 1850-yillarda Bertlo chumoli kislotasi, etil spirti, atsetilen, benzol, metan va yog'larni, 1861-yilda A.M. Butlerov qandsimon modda (metilitan)ni 1869-yilda K. Grebe va K. Liberman alizarin tabiiy bo'yog'ini sintez qilib, vitalistik nazariyaga qaqshatqich zarba berdilar. Ammo, erishilgan bu yutuqlardan xulosa chiqarib, dalillarni birlashtiruvchi va keyingi tadqiqotlar uchun nazariy asos bo'ladigan ilg'or g'oya hali yo'q edi.

XIX asrning birinchi yarmidanoq organik sintez bilan bir qatorda organik moddalarning tahlili ham rivojlandi. Yu. Libix organik birikmalardagi uglerod va vodorodni, J. Dyuma esa azotni aniqlash usullarini ishlab chiqdilar. Tahlil qilingan barcha moddalarning tarkibida uglerod borligi aniqlandi. Shunga asoslanib, 1848-yilda Gmelin organik kimyoni uglerod birikmalari kimyosi deb ta'rifladi. Lekin bu ta'rif uglerodning organik moddalarga mansub bo'lmagan birikmalari (uglerod oksidlari, karbonatlar, karbidlar va hokazo) ham borligini e'tiborga olmaydi. Shuni inobatga olgan nemis kimyogar olimi K. Shorlemmer organik kimyoni uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosi deb ta'rifladi.

Shunday qilib, organik kimyo XIX asrning 30-yillarida quyidagi asosiy sabablarga ko'ra mustaqil fan sifatida shakllandi va o'rganila boshlandi:

1. Organik birikmalarning anorganik moddalarga nisbatan son jihatdan juda ko'pligi. Hozirgi kunda o'n milliondan ortiq organik birikmalar o'rganilgan. Anorganik moddalarning soni esa yuz mingdan oshmaydi.

2. Organik moddalar o'simlik va hayvonlar organizmlarining hayot faoliyati jarayonlarida o'ziga xos muhim vazifalarni bajaradi.

3. Organik moddalar xossalari va reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan anorganik moddalardan keskin farq qiladi.

4. Barcha organik moddalar kislorodda yonadi, anorganik moddalarning hammasi ham yonavermaydi.

5. Organik moddalarning ko'pchiligi dissotsilanmaydi, chunki ularning molekulasida atomlar o'zaro kovalent bog'langan.

6. Organik birikmalar uchun izomeriya hodisasi xarakterli bo'lib, bu hodisa XIX asrning birinchi choragida Yu. Libix, Ya. Berselius va F. Vyoler tomonidan kashf qilingan. Uning sabablari esa shu asrning 60-yillarida A.M. Butlerov tomonidan oshib berildi.

7. Yuqorida sanalgan sifatlarning barchasi organik moddalar uchun o'ziga xos spetsifik xossalari, uglerod atomining tuzilishi va turli bog'lar hosil qilishi bilan izohlanadi. Bu xossalalar katta amaliy ahamiyatga ega.

Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

Organik kimyoning rivojlanishida dastlabki nazariya sifatida radikallar nazariyasi (J.L.Gey-Lyussak, Yu. Libix, F. Vyoler,) vujudga keldi. Radikallar nazariyasi Y.Ya. Berseliusning elektrokimyoviy nazariyasini organik kimyoga moslashdan iborat edi. Bu nazariyaga muvofiq anorganik moddalar atomlardan tuzilgani singari organik moddalar ham radikallar (bir yoki bir necha atomlardan iborat qoldiqlar) dan tuzilgan. Kimyoviy reaksiyalarda bu radikallar bir modda tarkibidan ikkinchisiga o'zgarimasdan o'tadi. Bu nazariyaning tan olinishiga Libix va Vyoler tomonidan "achchiq bodom moyi"—benzoy aldegidini (C_6H_5O) o'rganilishi sabab bo'ldi. Bu modda xossalari o'rganilganda uning "benzoil" deb ataluvchi qismi bir modda tarkibidan ikkinchisiga o'zgarishsiz o'tishi kuzatildi:

C_6H_5-CO-H — benzoy aldegidi,

$C_6H_5-CO-Cl$ —benzoil xloridi,

$C_6H_5-CO-OH$ —benzoy kislotasi,

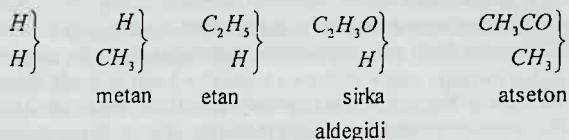
$C_6H_5-CO-Na$ — natriy benzoati.

Organik kimyoning keyingi rivoji radikallar nazariyasini tasdiqlaganday bo'ldi. Chunki, CH_3 -metil, C_6H_5 -benzoil kabi radikallar topildi va ular reaksiya jarayonida bir molekula tarkibidan ikkinchisiga o'zgarishsiz o'tishardi.

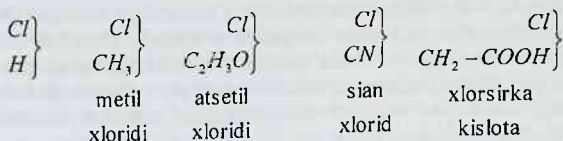
Lekin radikallarni sof holda ajratib olish ishlarining natijasiz chiqqanligi va bir xil reaksiyalarda radikallarning o'zgarishi aniqlangach, bu nazariya fanda uzoq vaqt hukm surmadi. Dastlab rus olimi T.E. Lovis sirka kislotadan sirka kislota xlorangidridi, sirka kislota amidi olinganda atsetil radikali o'zgarimasligini kuzatdi, ammo xlor ta'sirida mono-, di- va trixlor sirka kislotalarining hosil bo'lishi radikal ham o'zgarishini isbotladi. J. Dyumaning

aniqlashicha, yuqori yog' kislotalari tarkibidagi vodorod atomlari osonlik bilan xloga almashinadi. Natijada radikal nazariyasi o'z kuchini yo'qotdi va uning o'rniga tiplar nazariyasi vujudga keldi.

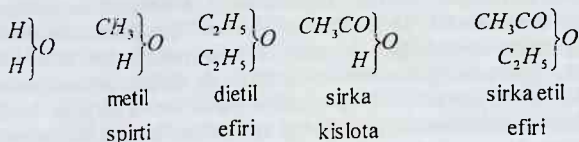
a) vodorod tipi:



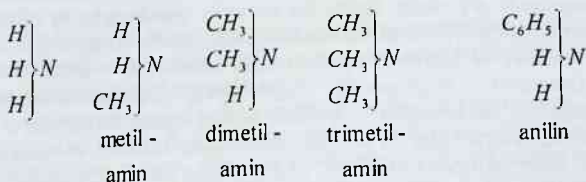
b) vodorod xlorid tipi:



v) suv tipi:



g) ammiak tipi:



1853-yilda amalga oshirgan ilmiy ishlari bilan Sh. Jerar tiplar nazariyasining asoschisi bo'lsa, J. Dyuma, A. Loran va A. Kekulelar bu nazariyani rivojlantirdilar. Ushbu nazariyaga binoan organik moddalar ham oddiy anorganik moddalar hosilasi, ulardagi vodorod atomlarini radikalga almashtirish bilan organik moddalar olish mumkin. Organik birikmalarning dastlab to'rtta tipi yaratildi:

Sh. Jerar uglevodorodlarni asosan, vodorod tipidan, galogenli hosilalarni vodorod xlorid tipidan hosil qilinishi mumkin deb tushuntirdi. Bu nazariyaga ko'rasuv tipidan spirtlar, oddiy efirlar va kislotalar hosil qilinadi. Ammiak tipi orqali aminlar va boshqa birikmalar tartibga solinib, tushuntirilgan.

Tiplar nazariyasiga asoslanib, organik moddalarning sinflarga ajratilgani bu nazariyaning dastlabki yutug'i bo'ldi. Bunga ko'ra molekula hosil qiluvchi har xil radikallar ikki qarama-qarshi zaryadga ega bo'lmaydi. Shuning uchun Berseliusning radikallar nazariyasiga qarshi o'laroq bu nazariya "unitar nazariya" nomini oldi. Tiplar nazariyasining kamchiligi shundan iborat ediki, u faqat eksperimental ishlar natijasida rivojlandi, kimyoviy usullar yordamida moddalarning tuzilishini o'rganish mumkinligini rad etdi. Bu nazariyaning yangiliklarni bashorat qilish imkoniyati yo'q. Ko'pchilik hollarda moddalarning xossalarini aniqlash davomida ular uchun tipik bo'lgan formulalar bir nechtani tashkil etdi.

Organik kimyo fanining maqsadi molekulada atomlar betartib joylashganmi yoki ular ma'lum izchillikda bog'lanib, bir-biriga ta'sir ko'rsatadimi degan savolga javob qidirishdir. Elementlarning valentligi aniqlangach, olimlar uning ahamiyatini anglab yetdilar. Ingliz olimi E. Frankland metallorganik birikmalarni o'rgana turib, 1853-yilda har bir metall radikallar bilan ma'lum tartibda bog'lanishi mumkinligini ko'rsatdi. 1857-yilda nemis olimlari A. Kekule va A. Kolbe uglerodning 4 valentli ekanligini, A. Kuper uglerod atomlari o'zaro bog'lanib, zanjir hosil qilishini aniqladilar. Valentlik hodisasi o'rganilgach, molekula ma'lum tuzilishga ega bo'lishi haqida fikrlar tug'ildi, ammo uni qanday aniqlash vazifasi hali yechilmagan edi. 1861-yilda A.M. Butlerov organik moddalarning tuzilish nazariyasini yaratdi. Uning asosiy fikrlari 1861-yilda e'lon qilingan "Moddalarning kimyoviy tuzilishi haqida" nomli maqolasida o'z aksini topdi. Bu nazariya quyidagicha ta'riflanadi: "Molekulaning kimyoviy tabiati elementar tarkibiy qismlarining tabiati bilan, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishi bilan aniqlanadi". Dastlab A.M. Butlerov izomerlar "...hech qanday o'zgaraydigan, qotgan moddalar..." deb tushungan bo'lsa, keyinroq "... ma'lum turdagi organik birikmalar o'zaro izomer holdagi zarrachalar bo'lib, ular bir-birining tuzilishi va xossalarini o'zgartirish bilan takrorlab turishadi..." , - deb yozgan edi. Ushbu nazariyadan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1. Organik modda molekulasida barcha atomlar bir-biri bilan ma'lum tartibda bog'langan, buning uchun ular kimyoviy moyillikning ma'lum qismini sarflaydi. Molekuladagi atomlarning birikish tartibini A. Butlerov *kimyoviy tuzilish* deb atadi.

2. Moddalarning kimyoviy xossalari uning tarkibi va kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Bu qoida *izomeriya* hodisasini tushuntirib beradi.

3. Reaksiyalarda molekulaning ma'lum qismi o'zgartirilishi tufayli moddaning kimyoviy o'zgarishini o'rganib, uning kimyoviy tuzilishini aniqlash mumkin.

4. Muayyan bir modda xossasini o'rganib, molekulyar tuzilishini aniqlash mumkin. Bu tuzilish modda xossalarini aks ettiruvchi ma'lum formula bilan ifodalash imkoniyatini yaratadi.

1874-yilda Vant-Goff va Le-Bellar esa molekulalarda atomlarning fazoviy joylashishi nazariyasini yaratib, organik kimyoning rivojiga katta hissa qo'shdilar. 1879-yilda A. Bayerning indigo bo'yog'ini, 1904-yilda A. Piktening nikotin alkaloidini sintez qilgani sintetik bo'yoq va dorivor moddalar kimyosining yuksalishiga olib keldi. 1907-yilda A.E. Favorskiy tashqi muhitni o'zgartirish yo'li bilan izomerlarning o'zaro dinamik muvozanatda (*tautomeriya*) bo'lishini aniqlagach, organik birikmalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganish mumkinligi isbotlandi. Endi esa zamonaviy organik kimyo fanini izomeriya hodisasiz tasavvur etib bo'lmaydi.

XX asrning dastlabki yillarida organik kimyoga tadqiqotning fizikaviy usullari, elektron tuzilish nazariyasi kirib kelaboshladi, uglevodlar, polipeptidlar, purinlar, oshlovchi moddalar va boshqa tabiiy birikmalarning nozik sintezlari amalga oshirildi, 1930-yillarda esa kvant organik kimyosi yaratildi. AQSH olimi R. Vudvord strixnin va morfin alkaloidlari, xlorofill, B₁₂ vitaminini, P. Ziber tarkibida 51 ta aminokislota qoldig'i tutgan insulin gormonini, G. Koran 50 dan ortiq nukleozid tutgan ribonuklein kislotalarini sintez qilib organik sintezning imkoniyatlari cheksizligini isbotladilar.

Organik moddalarning xomashyo manbalari

Organik moddalarning asosiy xomashyo manbalariga tabiiy gazlar, neft, toshko'mir va qo'ng'ir ko'mir, yonuvchi zaxiralari, torflardan tashqari qishloq va o'rmon xo'jaligi mahsulotlari kiradi.

Dunyo miqyosida neft va tabiiy gazlardan faqatgina benzin, kerosin kabi yonilg'ilar emas, balki plastmassalar, spirt, kauchuk va boshqa sintez mahsulotlari olinadi. Bugungi kunda ishlab chiqariladigan organik sintez mahsulotlarining 95 foizi neft va tabiiy gazlardan, 5 foizi esa ko'mir, slanets,

torf va yog' oshdan olinmoqda. Qazib olinadigan neft va uning mahsulotlarining qariyb 5 foizi kimyoviy qayta ishlanadi. Qolgan qismi esa turli dvigatel va pechlarda yoqiladi. Buning natijasida yiliga 20 mlrd. tonnaga yaqin karbonat angidridi havoni ifloslantirmoqda. Neft va gaz koni zaxiralari cheklangan, ko'mir konlari esa ko'proq uchraydi. Toshko'mir sof ugleroddan tashqari H, O, N, S va boshqa elementlar tutgan murakkab organik birikmalar manbayidir. Kokso-kimyoviy va gazlarni qayta ishlash zavodlarida quruq haydash usuli bilan bugungi kunda neftdan olinadigan mahsulotlardan o'n baravar kam organik moddalar olinmoqda, ammo aromatik uglevodrodlarning asosiy qismi toshko'mir smolasidan olinadi. Bu hol toshko'mirdan kimyo sanoatining asosiy xomashyosi sifatida yanada kengroq foydalanish, undan sintetik neft va gaz mahsulotlari ishlab chiqarishni taqozo etadi.

Organik moddalar olishning yana bir muhim usuli – ayrim mikroorganizmlar ta'sirida boradigan bijg'ish jarayonlaridir. Bir qator organik moddalar hali ham hayvonot dunyosi xomashyosidan olinmoqda, bular glitserin, karbon kislotalar, aminokislotalar, oziq-ovqatlar va shu kabi mahsulotlardir. Hozirgi vaqtda organik kimyoning taraqqiyoti tirik tabiatdagi hamma moddalarni sun'iy va sintetik usul bilan olish imkoniyatini yaratgan, undan unumli foydalanish zamonamiz kimyogarlari va loyihachi-texnologlarning asosiy vazifasi hisoblanadi.

ORGANIK MODDALARNI AJRATISH, TOZALASH VA TUZILISHINI O'RGANISH USULLARI

Organik moddalarni ajratib olish va tozalash

Har qanday kimyoviy moddalarni o'rganish uchun ularni sof holda ajratib olish zarur. Organik moddalarni tozalab olish birmuncha qiyinchilik tug'diradi, chunki organik moddalar juda ko'p bo'lib, ularni ajratib olish usullari ham turlichadir. Organik moddalarni tozalash, tuzilishini aniqlash va sifat tahlili har xil bo'lib, bu usullar organik kimyo laboratoriya praktikumlarida batafsil yoritilgan. Biz ushbu bo'limda oddiy hollardagi umumiy va eng sodda tozalash usullarini ko'rib chiqamiz.

Organik moddalarni tekshirishda ko'pincha qattiq yoki suyuqliklarga duch kelamiz. Qattiq moddalarni tozalashda ularning har xil eruvchanligidan (*kristallash va qayta kristallash usullari*) foydalanadilar. Ba'zida har xil erituvchida qattiq aralashmadagi moddalarning eruvchanligi yaqin bo'lsa, ularni kristallash usuli bilan tozalab bo'lmaydi. Bunday organik moddalarni

suv bug'i bilan haydash yoki *quruq haydash (sublimatlash)* usullari yordamida ajratib olish mumkin.

Suyuq aralashmadagi komponentlarni ajratib olish uchun ularning boshqa erituvchida yaxshi erishidan, ikki aralashmaydigan erituvchilarda eritib, ajratish voronkasiga solib tindirilganda ikki qatlam hosil bo'lishi orqali ajratiladi (ekstraksiya). So'ngra erituvchilar alohida haydalib yoki bug'latilib, individual sof organik modda tozalab olinadi. Eruvchanligi orqali suyuqliklarni ajratish qiyin bo'lsa ularning qaynash haroratidagi farqiga ko'ra *haydash usuli* bilan ajratiladi. Dastlab xomaki ajratilgan suyuqliklar qaytadan *fraksiyalab haydash* orqali ma'lum harorat chegarasida haydash bilan toza moddalar olinadi. Ba'zi birikmalar suyuq yoki qattiq bo'lishidan qat'iy nazar suv bug'i bilan yaxshi haydaladi. Bu hollarda *suv bug'i bilan haydash* usuli qo'l keladi. Organik moddalarning hammasi ham yuqori haroratda barqaror emas. Ko'pgina organik moddalar qattiq qizdirilganda parchalanadi yoki smolaga aylanadi. Bunday moddalarni sof holda ajratib olish uchun *past bosimda (vakuumda) haydash* usuli ishlatiladi.

Keyingi yillarda organik birikmalarni aralashmadan ajratib olishning eng samarali *xromatografik usuli* keng qo'llanilmoqda. Bu usulni birinchi marta 1906- yilda rus olimi M.S. Svet kashf etdi. Xromatografik kolonka deb ataluvchi, sorbentlar (aluminiy oksidi, silikagel, bo'r, gilmoya kukuni, kraxmal) bilan to'ldirilgan shisha nay orqali aralashma holdagi moddalarning eritmasi o'tkazilganda ular adsorbent yuzasiga yutilishi va moddalarning yuqoridan pastga turlicha siljishidan foydalaniladi. Natijada erigan moddalar aralashmasidagi birikma sorbent yuzasiga turlicha adsorblanadi va har qaysi modda uchun kolonkadagi o'zining yig'ilish sohasi ajralib qoladi. Bu usul *adsorbsion xromatografiya* deyiladi va faqatgina ilmiy laboratoriyalarda emas, balki kimyo sanoatida ham undan unumli foydalaniladi. Hozirgi kunda yuqori samaradorlikka ega bo'lgan gaz-suyuqlik xromatografiyasi juda ko'p ishlatiladi.

Organik moddalarning sifat tahlili

Organik moddalarning tozalik darajasini aniqlash uchun ularning fizik konstantalari (suyuqlanish va qaynash harorati, sindirish ko'rsatkichi) aniqlanadi. So'nggi yillarda erishilgan yutuqlar fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan keng foydalanish imkoniyatini yaratdi. Ayniqsa, xromatografik tahlil usuli yuqori samaradorlikka ega ekanligi barcha tadqiqotchilar tomonidan e'tirof etilmoqda.

Organik moddalarning individualligi va tozaligiga shubha qolmagandan keyin uning tarkibi tahlil qilinadi. Sifat tahlili yordamida uning qanday elementlardan tarkib topgani aniqlanadi. Organik moddalar, asosan, uglerod va vodoroddan iborat bo'ladi. Bundan tashqari, ularning tarkibida azot, kislorod, oitingugurt va galogen atomlari ham bo'ladi. Bu elementlarni aniqlash uchun ular barqaror anorganik moddalar shakliga o'tkaziladi va analitik kimyo yordamida tahlil qilinadi.

Organik moddalarning miqdoriy tahlili

Organik moddalar tarkibida ayrim elementlar mavjudligi aniqlangach, endi birikmadagi har qaysi elementning miqdorini bilishimiz lozim, bu, o'z navbatida, uning molekulyar massasi va formulasini aniqlashga imkon tug'diradi. Miqdor tahlilida tekshiriladigan modda yondiriladi va yonish mahsulotlari miqdori aniqlanadi. Molekulyar formulaning aniqlanishi uning tuzilishini, ya'ni molekuladagi atomlarning bog'lanish tartibini o'rganishdagi birinchi qadam hisoblanadi. Yondirish uchun olingan modda miqdoriga qarab makrotahlil (0,1-0,5 g), yarim mikrotahlil (10-50 mg) va mikrotahlil (1-10 mg) usullariga ajratiladi.

Uglerod va vodorodni aniqlash. Buning uchun moddaning aniq miqdori toza kislorod oqimida yoqiladi. Hosil bo'lgan CO_2 va H_2O miqdori aniq o'lchagichlar yordamida qayd etiladi. Eng oddiy usulda suv "angidron"—magniy perxloratiga $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, karbonat anhidridi KOH eritmasiga yuttiriladi va massalarning ortishidan hosil bo'lgan CO_2 va H_2O miqdori topiladi.

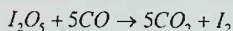
Azotni aniqlash. Azot, odatda, Dyuma usuli bilan topiladi. Buning uchun modda CO_2 oqimida CuO tarkibidagi kislorod hisobidan yoqiladi. Ajralib chiqqan elementar azotning hajmi o'lchanadi. Azotni aniqlashning ikkinchi, Keldal usuli bo'yicha moddaning aniq miqdori konsentrlangan H_2SO_4 ishtirokida oksidlanadi. Bu jarayonda barcha azot $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuzi shakliga o'tkaziladi. Ishqor ta'sirida tuzdan ajralib chiqqan ammiak xlorid kislotasi bilan titrlanadi va azotning miqdori topiladi.

So'nggi yillarda C, H, N elementlarning miqdoriy aniqlash avtomatlashtirilgan asboblarda 5-8 daqiqa davomida bajarilmoqda. Buning uchun modda namunasi yondirilganda hosil bo'lgan CO_2 , N_2 va H_2O gaz xromatograflariga yuboriladi va modda tarkibidagi C, H, N miqdori foizlarda aniq hisoblab chiqariladi.

Galogenlarni aniqlash. Buning uchun tekshiriladigan modda tarkibidagi galogenlar kumush nitriti ta'sirida cho'kmaga tushiriladi va uni ajratib olib galogen miqdori topiladi.

Kislorodni aniqlash. odatda, element tahlilning natijalariga qarab, barcha topilgan elementlarning foiz miqdori jamlanadi va bu qiymat 100 dan ajratish bilan kislorod miqdori topiladi. Topilgan elementlarning foiz miqdori 100 ga teng bo'lsa, o'rganiladigan namuna tarkibida kislorod yo'q degan xulosa chiqariladi.

Bevosita kislorodni aniqlash uchun organik modda namunasi inert gaz oqimida kvarts naylarda yuqori haroratda (800-900°C) parchalanadi. Kislorod tutgan parchalanish mahsulotlari 1120-1150°C da qizigan ko'mir ustidan o'tkazilsa, barcha kisloroddan CO gazi hosil bo'ladi. Is gazi iod(V)-oksidi (I₂O₅) ta'sirida 120 °C haroratda oksidlab CO₂ ga aylantiriladi:



Ajralib chiqqan iodni tiosulfat bilan titrlash yoki CO₂ hajmini o'lchash orqali kislorodning miqdori foizlarda aniqlanadi.

Moddalarning oddiy brutto formulasini topish. Faraz qilamizki, C, H va O dan iborat organik modda tahlil qilinganda uning tarkibida C-79,19 %, H-5,74 % va O-15,07 % borligi topildi. Demak, modda tarkibida C, H va O 79,19:5,74:15,07 kabi nisbatlarda mavjud. Bu sonlar ularning massa ulushlarini nisbatini bildiradi. Molekuladagi har qaysi element atomlari sonini topish uchun foiz miqdorlar tegishli atom massalariga bo'linadi:

$$\frac{79,19}{12,01} = 6,61; \quad \frac{15,07}{16} = 0,94; \quad \frac{5,74}{1,008} = 5,68$$

Ammo molekuladagi atomlar soni butun sonlar bilan ifodalanishini esga olib, olingan sonlarni ularning eng kichik qiymatiga bo'lish natijasida C : H : O = 7 : 6 : 1 nisbatlarni hosil qilamiz. Demak, biz o'rganayotgan organik molekulaning oddiy brutto-formulasi C₇H₆O bilan ifodalanadi.

Molekulyar massani aniqlash. Olingan element tahlil natijalari molekula formulasidagi aniq atomlar sonini ko'rsatmaydi, chunki (C₇H₆O)_n formulali birikmada n = 1, 2, 3 va boshqa son, yoki C₇H₆O formulaga mos keladigan bir qancha izomerlar bo'lishi mumkin. Demak, organik moddaning haqiqiy molekulyar formulasini topish uchun uning molekulyar massasini aniqlash kerak. Molekulyar massani aniqlash bir qancha kimyoviy yoki fizikaviy usullar bilan amalga oshiriladi.

Masalan, biror moddaning uglerod va vodorod atomlaridan tarkib topganligini bilgan holda u brom bilan reaksiyaga kirishadi va C₆H₅Br moddasini hosil qildi deb faraz qilaylik. Demak, reaksiyada bir atom brom bitta vodorod o'rnini egallaganini hisobga olsak, tekshiriladigan modda formulasi C₆H₆ bo'lib chiqadi.

Fizikaviy usullardan modda bug'ining vodorodga nisbatan zichligini topish *Meyer usuli* deyiladi. Meyer usulida modda molekulyar og'irligini topishda quyidagi formula bilan hisoblanadi: $M = 2D$. M – moddaning molekulyar massasi, D – modda bug'ining vodorodga nisbatan zichligi. Modda eritmasi muzlash haroratining pasayishiga asoslangan *kriosopik* va qaynash harorati oshishiga asoslangan *ebulioskopik usullar* ham ma'lum.

Bugungi kunda noma'lum modda molekulyar massasini topish uchun eng ishonchli va tezkor usul mass-spektrometriya hisoblanadi. Yuqori ajratish qobiliyatiga ega mass-spektrometr yordami bilan modda molekulyar massasi 0,00001 birlik aniqlikgacha topiladi.

Yuqoridagi usullar bilan noma'lum moddaning tarkibi, molekulyar massasi topildi - bu hali ishning deboshasi bo'lib, endigi vazifa moddaning kimyoviy xossalarini o'rganishdan iborat. Ancha qiyin va murakkab bu masalani yechish uchun moddaning kimyoviy tuzilishini to'liq aniqlash kerak. Kimyoviy tuzilishni bilish shu modda xossalarini oldindan aytishga imkoniyat yaratadi. Buning uchun esa zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarini qo'llashni o'rganish bilan amalga oshirilishi mumkin.

Organik moddalarning fizik-kimyoviy tadqiqot usullari

Organik kimyoning vazifalaridan biri ma'lum xossaga ega bo'lgan konkret moddalar sintezidir, ammo olingan noma'lum tabiiy yoki sintetik moddalarning tuzilishini aniqlash juda katta ahamiyat kasb etuvchi ikkinchi og'ir vazifadir.

Kimyo fanining sifat va miqdoriy tahlil usullari XVIII asrda yaratilgan bo'lsa ham, ular XIX asrda fizikaviy kimyo tarmoqlaridan elektrokimyoviy va termokimyoviy usullar bilan boyitildi. Ammo bularning barchasi XX asr kimyosi taraqqiyoti uchun ilg'or o'rin egallash imkoniyatini yaratib bermadi. XIX asr oxirlarida kimyoviy tadqiqotlarni amalga oshirishda fizika fani o'zining spektral-optik usullarini qo'llab yangi revolyutsion bosqich yaratdi. XX asrga kelib kimyo fani keskin yuksalishining asosiy omillaridan biri zamonaviy fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot usullari (UB, IQ, EPR, YAMR spektroskopiyasi, rentgen-spektral, rentgenfaza va rentgenstrukturaviy tahlil, mass-spektrometriya, belgilangan atomlar usuli, aktivatsion tahlil, magnitkimyoviy, nazariy kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi usullar) ning yaratilishidir.

Zamonaviy tadqiqot usullarining kimyoda qo'llanilishi kimyoviy moddalarning tarkibini hisoblash emas, balki murakkab tuzilishga ega birikmalarning nozik molekulyar strukturasi isbotlash, kimyoviy reaksiya jarayoni yo'nalishiga har xil faktorlarning ta'sirini o'rganish imkoniyatini

yaratib berdi. Hozirgi vaqtda organik moddalarning tuzilishini aniqlashda fizikaviy va fizik-kimyoviy usullardan keng foydalanilmoqda. Chunki bu usullarni qo'llash natijasida ularning tez bajarilishi va oz miqdordagi modda sarfiga erishamiz.

Fizikaviy tadqiqot usullarning nazariy asoslari va ishlatilish imkoniyatlariga qarab quyidagi turkumlarga bo'linadi:

- optik spektroskopiya;
- radiospektroskopiya;
- difraksiyon tahlil usullari;
- ionizatsion usullar va hokazolar.

Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya

Nur optik zichligi kam bo'lgan muhitdan optik zichligi katta muhitga o'tayotganda uning tezligi o'zgarib, nur sinadi. Ya'ni **refraksiya** hodisasiga uchraydi. Agar nurning ikki xil muhitni ajratib turuvchi tekislikka nisbatan tushish burchagini - a , sinish burchagini - b deb belgilasak:

$$\frac{\sin a}{\sin b} = \frac{C_1}{C_2} = n \quad (1)$$

C_1 va C_2 - birinchi va ikkinchi muhitda yorug'lik tezligi,
 n - const sindirish ko'rsatkichi.

Moddalarning sindirish ko'rsatkichi refraktometr yordamida aniqlanadi. Ularning sindirish ko'rsatkichi va zichligini aniqlangach, Lorens-Lorens tenglamasi yordamida molekulyar refraksiya K_M hisoblanadi:

$$K_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d} \quad (2)$$

M - molekulyar massa,

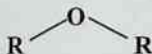
d - moddaning zichligi.

Molekulyar yoki solishtirma refraksiya molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi. Uning qiymati bosim, harorat va moddaning holatiga bog'lik emas, ya'ni elektronlarning sindirish ko'rsatkichi (K_M) - moddalar tozaligini belgilaydi. Sindirish ko'rsatkichi - n tajriba yo'li bilan aniqlanib, modda formulasi to'g'riligini tekshirishga juda katta yordam beradi. Odatda, moddaning sindirish ko'rsatkichi n_D bilan belgilanadi va natriy alangasidagi sariq spektr chizig'i tomoniga qo'yiladi. Molekulyar refraksiyani aniqlash moddalarning eritmalari uchun oson amalga oshiriladi.

Dipol momentlarini aniqlash

Dipol momentlarini o'lchash molekula konfiguratsiyasi haqida ma'lumot beradi. Eng oddiy misol: H_2O molekulasida kabi oddiy efirlar ham sezilarli dipol momentiga ega. Bu ma'lumotlar molekula to'g'ri chiziqli tuzilishga ega emasligini ko'rsatadi; ya'ni:

R—O—R emas, balki



Endi yorug'lik tabiati, uning xossalari haqida qisqagina ma'lumot bilan tanishib chiqaylik.

Elektromagnit to'liqlar haqida

Refraksiya hodisasidan ko'rdikki, har qanday modda, faqat ma'lum tebranish chastotalari to'g'ri kelgandagina yorug'lik nuri yoki elektromagnit to'liqlarini yutadi. Elektromagnit nurlanish yoki yorug'lik ikki xil xususiyatga ega:

- to'liqsimon, suv betidagi to'liqindek tarqaladi;
- korpuskulyar, ya'ni zarracha xususiyatiga ega.

To'liqin, odatda, to'liqin uzunligi - l , to'liqin balandligi - A va uning tarqalish tezligi - C bilan xarakterlanadi. To'liqin uzunligi (l), tezligi (C) va chastotasi (n) orasida quyidagicha bog'liqlik bor. Uning matematik ifodasini yozamiz:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad \text{yoki bundan} \quad C = \lambda \cdot \nu \quad (3, 4)$$

Nurlanish va yutilish energiyasi kvantlar bilan belgilanadi:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (5)$$

h - Plank doimiysi, $6,5 \cdot 10^{-27}$ erg · sek;

ν - tebranish chastotasi, birligi Gts yoki s^{-1} ;

C - yorug'lik tezligi, $3 \cdot 10^{10}$ sm / sek;

l - to'liqin uzunligi, sm, mkm (10^{-6} m), nm (10^{-9} m). A (10^{-10} m).

Demak, elektromagnit nurlanish energiyasi tebranish chastotalariga to'g'ri va to'liqin uzunligiga teskari proporsional ekan. Nurlanishni tushuntirish uchun to'liqin sonidan (n) ham foydalaniladi:

$$\nu^1 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c\nu} \quad (\text{sm}^{-1})$$

ya'ni, bu kattalik 1 sm. masofadagi yorug'lik nurining to'liqlar soni ifodasidir.

Shunday moslamalar borki, ular yordamida to'liqin uzunliklari va shunga muvofiq kvant energiyalari ham bir xil bo'lgan nurlar olinadi va bu moslamaga **monoxromator** deyiladi.

Elektromagnit to'liqin nurining yana bir muhim xarakteristik kattaligi ularning **intensivligidir**. Bu kattalik ma'lum birlik yuzadan vaqt birligida o'tgan kvantlar soni bilan belgilanadi.

Nurlarning barcha turlari elektromagnit to'liqlar deyiladi va ana shunday monoxromatik nurlar biror modda eritmasiga tushirilsa, uning ma'lum qismi yutilib, eritmadan o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Moddalarning eritmasidan o'tgan nurning yutilish intensivligi Buger-Lambert-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot n = D \quad (6)$$

I_0 – eritmaga tushayotgan nur intensivligi;

I – eritmadan o'tgan nur intensivligi;

k – yorug'lik oqimidagi nur yutuvchi modda konsentratsiyasi;

n – shu modda tabiatiga bog'liq doimiylik;

D – eritmaning optik zichligi.

Eritmadan o'tayotgan nur chastotasi bilan nur yutmaydigan (tiniq) erituvchidagi modda eritmasi uchun bu tenglama ko'rinishi quyidagicha o'zgaradi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (7)$$

l – eritma qalinligi yoki yorug'lik nuri uzunligi, sm;

C – modda konsentratsiyasi, mol/l;

ε – ekstinksiya yoki molyar yutilish koeffitsiyenti, (l / mol·sm).

Ya'ni ekstinksiya koeffitsiyenti (ε) qalinligi 1 sm bo'lgan kyuvetaga solingan va konsentratsiyasi 1 mol bo'lgan eritmadan o'tgan nurning yutilish kattaligi bilan ifodalanadi, boshqacha qilib aytganda, agar $C=1$ mol va $l=1$ sm bo'lsa, eritmaning optik zichligi va ekstinksiya koeffitsiyenti o'zaro teng bo'ladi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon = D$$

Ekstinksiya koeffitsiyenti kattaligi modda tabiati va yutiladigan nurning to'liq uzunligiga bog'liq. Yutilish intensivligining birligi sifatida nurning eritmadan o'tish foizi ishlatiladi:

$$\frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Molekulalarning ichki energiyasi kvantlangan bo'lib, ularga nurlar bilan ta'sir etilganda har qaysi modda ayrim to'liq uzunlikdagi yoki chastotadagi numri yutadi (1-jadval).

1- j a d v a l.

Elektromagnit to'liqlar spektri

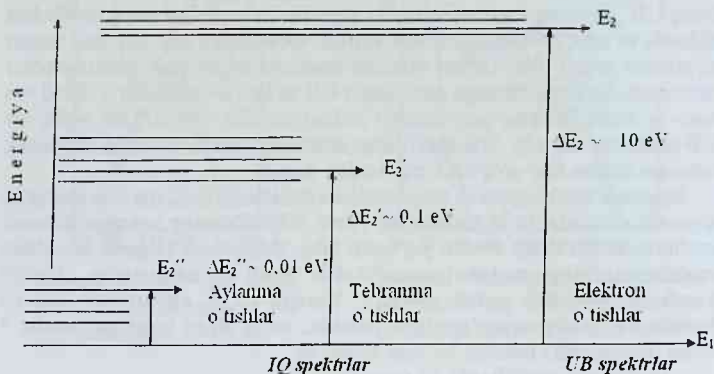
ν, sm^{-1}	10^{-3}	10^3	10^5	10^6	10^9	10^{10}	
λ, sm	10^3	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-10}	
Soha	Radiospek- troskopiya sohasi		IQ- sohasi	Ko'rish sohasi	UB- sohasi	Rentgen sohasi	Yadro reaksiyasi
Energetik holatning o'zgarishi	Elektron va yadro spini	Kristall panja- ra atomlari	Atomlarning tebranishi	Valent elek- tronlarining qo'zg'alishi		Ichki qobiq elektronlari	Yadrolar
Energiya, eV	10^{-6}	10^{-3}	10^{-1}	10		10^5	10^7

Pirovard natijada nur yutilishi va molekuladagi ichki energiyaning ortishi faqat kvant nurlanishi bilan moddaning ikki energetik darajasi orasidagi farq to'g'ri kelsa, amalga oshadi. Demak, moddaga tushirilgan nur ta'siridagi energetik o'zgarishlar nurning tabiatiga va ayni shu modda tuzilishiga bog'liq. (1-rasm)

Optik spektroskopiya

Har qanday molekulaga elektromagnit to'liq bilan ta'sir etilganda uning energiyasini yutgan modda o'zidan nur ajratadi. Ana shu ta'sirni spektroskopik

usul o'rganadi. Moddalarning yorug'lik nurlarini tanlab yutishini o'lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar optik spektroskopiya deyiladi. U elektron yutilish spektrlari va infraqizil spektroskopiyadan iborat.



1-rasm. Organik modda va to'liqin energiyasining o'zaro ta'siri natijasidagi aylanma, tebranma va elektron o'tishlar.

UB spektroskopiya

Organik molekularlar elektromagnit to'liqinlarni UB- va ko'zga ko'rinuvchi sohada yutganda aylanma, tebranma va qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni pastki pog'onadan yuqoriroq energetik pog'onachaga o'tkazish uchun sarflanadigan energiyadan kichik bo'lishini 1-rasm yordamida ko'rdik. Molekulaga UB-nurlar ta'sir etilganda uning har uchala: aylanma, tebranma va elektron energiyalari o'zgaradi. Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha, UB-spektroskopiyada elektromagnit to'liqinlar energiyasi ta'sirida elektronlarning bog'lovchi orbitallardan ajratuvchl orbitallarga o'tishi kuzatiladi. Molekulaning bu holati, ilgari qayd qilganimizdek, qo'zg'algan holat deyiladi.

Elektronlarning yorug'lik kvanti ($h\nu$) bilan o'zaro ta'sirlashganda energiya yutib yuqori orbitaldan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'atish uchun katta energiyali nur bilan ($\lambda=120-800$ nm) ta'sir etishimiz lozim. Bunda aylanma va tebranma spektrlar ham kuzatiladi, bu

spektr ba'zan UB-spektrlarining nozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi.

Barcha organik moddalar UB-spektrdagi yutilish maksimumlariga ega. Uzoq UB- va uning vakuum sohasida ($\lambda=120-190$ nm) havoning tarkibidagi kislorod va azot molekullari ham yutilish spektrlariga ega, shuning uchun bu sohada spektr olish uchun vakuum-moslamalari bo'lgan spektroskoplar ishlatiladi. Shularni hisobga olib, yaqin UB va ko'rish sohasida ($\lambda \geq 210$ nm havo va kvars tiniq bo'lgani uchun) to'liq uzunligi 190-800 nm oralig'ida UB-spektrlari olinadi. UB-spektrlarini olishning yana bir qulayligi shundaki, tadqiqot uchun bor-yo'g'i 0,1 mg modda kerak.

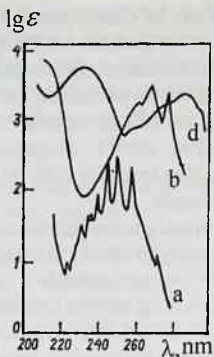
Bizga ma'lumki, atom va molekullarda elektronlar faqat ma'lum energetik qiymatli orbitallarda joylashganlar. Atom orbitallarining energiya darajasi ma'lum tartibli kvant sonlari yig'indisi bilan ifodalanadi Organik moddalar molekullaridagi molekulyar orbitallar atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. Shunga ko'ra, elektronlar ikki xil holatlarda: asosiy va qo'zg'algan (odatda, qo'zg'algan holat yulduzcha * bilan ifodalanadi) holatda bo'lishi mumkin:

- bog'lovchi orbitallarda $\uparrow\downarrow$ (asosiy holat),
- ajratuvchi orbitallarda $\uparrow\uparrow$ (qo'zg'algan holat).

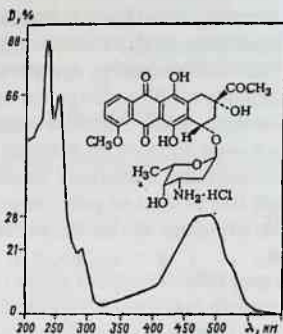
2-j a d v a l.

Ba'zi xromofor guruhlarining yutilish maksimumlari

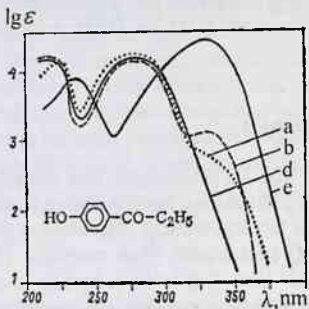
Xromofor guruhlar	Qo'zg'oladigan elektronlar tutuvchi guruhlar	Yutilish maksimumi, nm.	Soha intensivligi
$>C=C<$ $>C=O$	π -elektronlar a) π -elektronlar b) kislorodning erkin elektron juftlari	$\sim 175 - 200$ $\sim 180 - 195$ $\sim 270 - 295$	Kuchli soha Kuchli soha Kuchsiz soha
$-N=N-$	Azotning erkin elektron juftlari	$\sim 340 - 370$	Kuchsiz soha
$-O-H$	Kislorodning erkin elektron juftlari	~ 185	O'rtacha kuchli soha
$-NH_2$	Azotning erkin elektron juftlari	~ 275	O'rtacha kuchli soha



2-rasm. Benzol – (a), fenol – (b) va anilinning – (d) UB spektrlari.



3-rasm. Rubomitsin etanoldagi eritmasining UB- va ko'rish sohasidagi elektron yutilish spektri.



4-rasm. Konsentratsiyasi $C = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/litr bo'lgan 4-gidroksi propiofenonning siklogeksandagi – (a), etanoldagi – (b), xlorid kislotadagi (pH = 3,0) – (d) va o'yuvchi natriydagi (pH = 11,0) – (e) eritmalarining UB spektrlari.

Organik molekuladagi elektronlar, asosan, ikki xil: σ - va π -bog'lar hosil qiladi. Agar molekulada geteroatomlar bo'lsa, ularning bir yoki bir necha erkin elektron juftlari (n-elektronlar) ham uchraydi. Elektronlarning $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlari uchun, ya'ni mustahkam σ -bog' elektronlarini qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun juda katta energiyali kvantlar (qisqa to'lqin uzunlikdagi nur) kerak, $\nu \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari uchun kichikroq energiyali (yoki kattaroq to'lqin uzunlikdagi) nurlar ham kifoya. Erkin n-elektronlarning energetik sathi π -energetik sathdan yuqori, shuning uchun

$\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishdan ko'ra $\nu \rightarrow \sigma^*$ elektron ko'chishi oson amalga oshadi. Shuning uchun ham, UB-spektr eng oson qo'zg'aladigan π -elektronlar va umumlashmagan erkin elektron juftlari ko'chishini ko'rsatadi. Erkin elektron juftlari yoki π -elektronlarga ega atomlar guruhi u yoki bu yutilish sohaslarini beradi. Bunday o'rinbosarlarga xromofor guruhlar deyiladi (2-jadval).

UB-spektri yozib oluvchi spektroskoplarning ishchi diapazoniga, asosan, $\nu \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlariga mos keluvchi 200-760 nm to'lqin uzunlikdagi nurlarning yutilishi tanlab olingan.

Tutash tizimli dien va polienlarga nisbatan aromatik uglevodorodlarning UB spektrlari o'ziga xos bo'lib, murakkab shakl namoyon qiladi. Benzolning U B s p e k t r i d $\lambda_{maks} = 180$ nm) sohada $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos keluvchi yutilish chizig'i qayd qilinadi. Uning boshqa hosilalarida esa bu yutilish maksimumi spektrni qayd qilish chegarasida kuzatiladi. Bu xulosaning to'g'ri ekanligi (2-rasm, b va d) benzol halqasidagi vodorod atomlarini o'rinbosarlarga almashingan hosilalari spektrini olganda osonlik bilan ishonch hosil qilamiz. Masalan, benzol halqasiga musbat induktiv effektli o'rinbosar kiritilganda yutilish maksimumi batoxrom (alkil+6 nm, galogenlar+9 nm), ya'ni katta to'lqin uzunligi tomonga siljiydi. O'rinbosar tarkibidagi atomda erkin elektron juftlarining mavjud bo'lsa, u benzol halqasi bilan o'zaro ta'sirlashib kuchliroq ta'sir etadi (OH va OSH₃+15 nm, NH₂+25 nm).

IQ spektroskopiya

Optik spektroskopiyaning ikkinchi, eng ko'p tarqalgan turi infraqizil spektroskopiya'dir. Bu usul moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlarni beradigan fizik usullardan biri hisoblanadi. Moddaning gaz, suyuq va qattiq agregat holatida ham IQ spektrlarini olish mumkin. Har qanday moddaga ma'lum kvant energiyali ($h\nu$) nur ta'sir etilganda uning ichki energiyasi o'tib, aylanma, tebranma harakatlari va valent elektronlarining energiyalarini oshiradi. Aylanma va tebranma harakatlar molekulaning normal harakati bo'lib, nur energiyasi uning kinetik energiyasini oshiradi. Shuni e'tiborga olish lozimki, faqat nurlarning $E = h\nu$ energiyasi elektronlar kvant pog'onalariga o'tish energiyasiga (ΔE) mos kelsagina, energiya yutiladi va spektr kuzatiladi.

Ma'lumki, molekulada atomlar kimyoviy bog'lar orqali bog'langan va ularning harakatini prujina orqali bog'langan sarchalar harakatiga o'xshatish mumkin. Ya'ni ularning harakatiga cho'ziluvchi va qisqaruvchi prujina harakatlarning yig'indisi deb qarash mumkin. Odatda, molekula tebranishi

uchun kvant energiyasi to'liq uzunligi $\lambda = 1-15$ mkm va to'liq soni $\nu' = 400-4000$ sm^{-1} oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi.

Valent tebranishlar chastotasi atom massasi va bog' energiyasi bilan xarakterlanadi. Molekuladagi atomlarning massasi oshgan sari valent tebranish chastotalari pasayadi:

$$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-H} \approx 2950-3000 \text{ sm}^{-1}$$

Bog'larning karraligi (ya'ni mustahkamligi) ortgan sari ularning tebranish chastotasi ham ortadi:

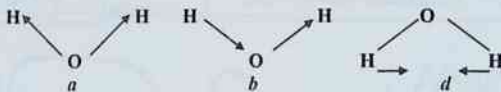
$$\begin{array}{lll} \nu_{C-C} \gg 1000 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-N} \gg 1050 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C-O} \gg 1100 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C=C} \gg 1600 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=N} \gg 1650 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C=O} \gg 1700 \text{ sm}^{-1} \\ \nu_{C\equiv C} \gg 2200 \text{ sm}^{-1} & \nu_{C\equiv N} \gg 2250 \text{ sm}^{-1} & \end{array}$$

Odatda, "v" harfi bilan valent tebranishlari ifodalanadi. IQ-spektrlarida valent tebranishlarini kuzatish uchun ikki tanlash qoidasiga rioya qilinishi lozim:

1. IQ-nurlanish energiyasining yutilishi uchun molekula tebranish paytida o'zining dipol momentini o'zgartirishi lozim.

2. Nurlanishning yutilishi paytida faqat $D_n = +1$ qiymatga teng energetik o'tishlar sodir bo'ladi.

Shunisi muhimki, har qaysi funksional guruh uchun tebranish chastotalari kichik sohada yotadi va uning shu chegaradagi o'zgarishi shu guruhning yaqin qurshoviga bog'liq. Spektrlarni to'liq tahlil qilish juda qiyin masala bo'lgani uchun va murakkab tuzilishdagi molekullarning spektrini o'rganish uchun qiyoslash usulidan foydalanadilar.



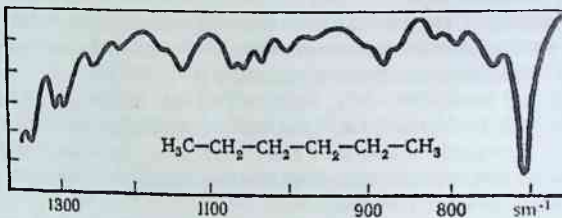
5-rasm. *a* - OH guruhining simmetrik valent tebranishi ($\nu_s = 3455-3650$ sm^{-1}), *b* - asimmetrik valent tebranishi ($\nu_{as} = 3765$ sm^{-1}), *d* - suv molekulasida, O-H bog'larining deformatsion tebranishi ($\delta = 1600$ sm^{-1}).

Shu usul bilan -ON, -NH₂, -NO₂, =C=O kabi atomlar guruhi va C-C, C=C, C≡C, C=N, C≡N kabi ayrim bog'larni aniqlashga erishadilar. Bular ma'lum tebranish chastotalari bilan belgilanadi. Bu xildagi tebranish chastotalar turli organik birikmalarda kam farq qilgani uchun ularga xarakterli chastotalar deyidilar (3-jadval).

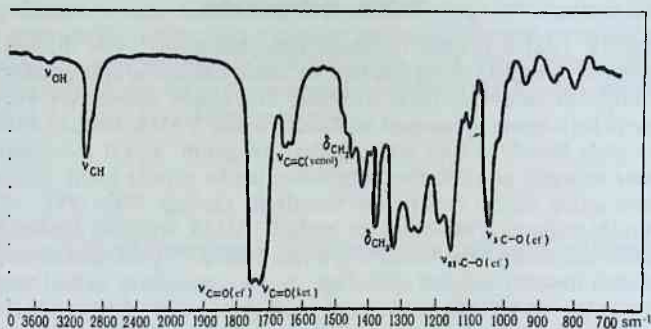
Fikrimizga misol tariqasida bir necha organik moddalarning IQ spektrlarini keltiramiz (6-8 rasmlar).

IQ spektridagi xarakteristik tebranish chastotalari

Bog' yoki atomlar guruhi	Birikmalar	Chastota, ν sm^{-1}	Intensivlik va tabiati
-C - H	Alkanlar	2850-2960	kuchli
= C - H	Alken va arenlar	3010-3100	o'rtacha
\equiv C - H	Alkinlar	3300	kuchli, o'tkir
- C - C -	Alkanlar	600-1500	kuchsiz
C = C	Alkenlar	1620-1680	o'zgaruvchan
- C \equiv C -	Alkinlar	2100-2260	o'zgaruvchan
- C \equiv N	Nitrillar	2200-2300	o'zgaruvchan
- C - O -	Spirtlar, oddiy efirlar, kislotalar, murakkab efirlar	1000-1300	o'zgaruvchan
C = O	Aldegidlar	1720-1740	kuchli
C = O	Ketonlar	1705-1725	kuchli
C = O	Kislotalar va murakkab efirlar	1700-1750	kuchli
- OH	Spirtlar, fenollar	3590-3650	o'zgaruvchan, keskin
- NH ₂	Birlamchi aminlar	3300-3500 qo'sh cho'qqi	o'rtacha
- NH	Ikkilamchi aminlar	3300-3500 singlet	o'rtacha

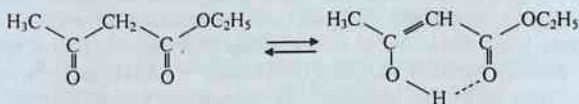


6-rasm. n-geksanning IQ spektri.



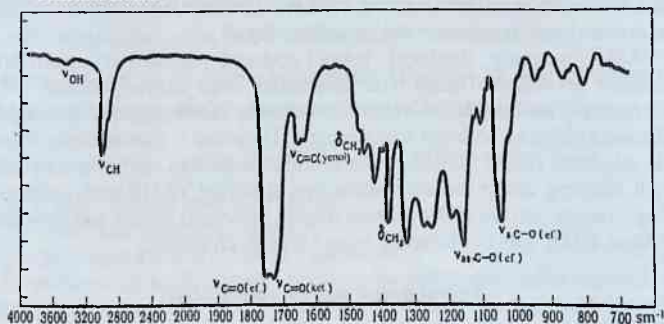
7-rasm. Metiletilketonning IQ spektri.

Quyidagi rasmda ko'rsatilgan IQ spektr va 3-jadvaldagi qiymatlardan foydalanib, atsetosirka kislota etil efirining ikki xil tautomer holda bo'lishi osonlik bilan aniqlanadi:



atsetosirka efirining
diketon shakli

atsetosirka efirining
keto-enol shakli



8-rasm. Atsetosirka kislota etil efirining IQ spektri.

YAMR spektroskopiya

YAMR (yadro magnit rezonans spektroskopiya) usuli diamagnit zarrachalar, kompleks va organik birikmalarning tadqiqotini amalga oshirish imkoniyatini beruvchi, jadal rivojlanib borayotgan zamonaviy yuqori samarali fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan biridir. YAMR hodisasi dastlab 1945-yilda Parsell va Blox rahbarligidagi ikki guruh AQSH nazariyotchi fiziklar va ingliz olimi Rollin tomonidan tajriba paytida kashf qilingan. Ammo uning kimyo fani uchun ahamiyatli ekanligi 1949-1951- yillar davomida anglandi. 1960-yillardan boshlab YAMR kimyoviy moddalarni o'rganuvchi asosiy fizik usullarning biriga aylandi. YAMR spektroskopik usul bilan xossalari tadqiqot qilinadigan modda atomlarining yadrosi magnit xususiyatiga ega bo'lishi kerak, ya'ni yadro spini noldan farq qilishi ($I \neq 0$) lozim. Spin deganda o'z magnit maydoniga ega bo'lgan, harakatdagi zaryadli zarrachani tushunamiz.

YAMR spektroskopiyasi radio to'lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossali yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radio to'lqinlarini yutib, signallar berishi kuzatiladi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bo'lgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq o'ta nozik strukturani hosil qiladi. Ya'ni molekuladagi yadrolarning o'zaro spin-spin ta'siri oqibatida signallar yig'indisi (majmuasi) — YAMR spektrlari olinadi. Hosil bo'lgan spektrdagi signallarning intensivligi (signal cho'qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to'g'ri proporsionaldir. Bu spektrlar yordamida birikmalarning fazoviy tuzilishi, organik modda molekularining reaksiya jarayonidagi yoki eritmadagi dinamikasi haqidagi muhim ma'lumotlar olinadi.

YAMR usulining dastlabki yutug'i vodorod yadrosi (^1H) spektrlarini statsionar holatda qayd qilish bilan belgilanadi va bu jarayon, odatda, svi-spektroskopik usul deyiladi. Organik molekular tarkibidagi boshqa magnitli yadrolarga nisbatan vodorod izotopining (^1H) yadrosi — proton tabiatda juda katta miqdorda (99,98 %) bo'lib, ular kuchli intensivlikka ega bo'lgan signallar beradi. Shuning uchun vodorod yadrosining spektrlari YAMR spektroskopiyasining xususiy holi va PMR (proton magnit rezonans) spektri deb yuritiladi. Biz faqat PMR spektroskopiyasi bilan tanishib chiqamiz.

Yadrolarning magnit xususiyatlari

Ko'z oldimizga yadroni sharsimon model sifatida tasavvur qilib, undagi musbat zaryad shu sferik hajmda bir tekis tarqalgan deb faraz qilaylik.

Zaryadlangan zarracha aylanishi oqibatida uning atrofidagi orbitasiga mos elektr toki paydo bo'lib, elektromagnit maydon hosil qiladi. Demak, atom tuzilishi haqidagi kimyoviy planetar model tushunchasiga ko'ra aylanayotgan zarracha o'zining burchak momentiga (harakat miqdori momenti) ega. Burchak momenti qiymati $h\nu$ birligida kvantlangan bo'ladi

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

\hbar – Plank doimiysi:

Burchak momentining maksimal qiymati yadro spini bilan belgilanadi:

$$p = I \cdot \hbar = \frac{Ih}{2\pi} \quad (8)$$

I – butun yoki kasr son qiymatlariga ega bo'ladi. Yadro spin kvant soni (I) yoki yadro spini tushunchasi elektron spini tushunchasiga o'xshaydi. Bu qiymat shu yadro atomining tartib raqami (n), uning massa soni (M) – ya'ni yadrodagi protonlar va neytronlar soni yig'indisi bilan belgilanadi. Tabiatda ko'p tarqalgan izotoplar ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$) juft son tartib raqami va massa soniga ega ($I > 0$), magnit xossasiga yo'q va ular YAMR spektroskopiyasi bilan o'rganilmaydi. Toq massa soni va toq tartib raqamli yadrolarning spini kasr sonlarga mos keladi: $I = 1/2$ (^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$); $I = 3/2$ ($^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$). Bu yadrolar tashqi magnit maydoni ta'sirida o'zlarini magnitlardek tutadi va ma'lum yo'nalishi bo'yicha ta'sirlashadi.

Bundan keyin faqat $I \neq 0$, aniqrog'i $I = 1/2$ spinli yadrolardan protonlarning spektrlarini (PMR) o'rganishga kelishgan edik, chunki ular magnit di pol momentiga (soddaroq qilib aytsak, magnit momentiga) ega.

Bu mitti magnitchalarning yadro magnit momenti vektori – $\vec{\mu}$ va burchak momenti vektori – \vec{p} o'zaro kolleniardir (kolleniardlik vektorlarning bir chiziqli yoki o'zaro parallel ekanligini ifodalovchi tushuncha):

$$\vec{\mu} = \vec{\gamma} \cdot \vec{p} \quad (9)$$

$\vec{\mu}$ – yadro magnit momenti vektori;

\vec{p} – burchak momenti vektori;

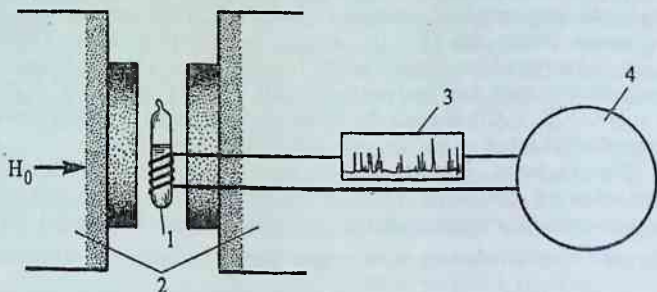
$\vec{\gamma}$ – giromagnit nisbat, radian / gauss-sek.

Proporsionallik koeffitsiyenti – γ boshqacha giromagnit nisbat deyiladi. Bu kattalik yadro magnit momentiga o'xshab shu xildagi yadrolarning fundamental xossasi bo'lib, bevosita YAMR eksperimentlari yordamida aniqlanadi.

PMR spektrini olish tartibi

Organik moddalarning PMR spektrlari zamonaviy YAMR spektrometrlarida yozib olinadi. Bugungi kunda 100, 200, 300, 400 MGs ($1 \text{ MGs} = 10^6 \text{ gers}$) chastotada ishlaydigan spektrometrlar ishlab turibdi. Ularning to'liq uzunligi 5-10 metrni tashkil qiladi, ya'ni radiochastotalarga mos keladi.

PMR spektri olish uchun, odatda, 5-10 foizli eritma tayyorlash kerak. Erituvchi sifatida YAMR spektrida signal bermaydigan erituvchilar (CCl_4 , CS_2) yoki vodorod atomlari deyteriyga almashtirilgan organik erituvchilar (CD_3OD , CDCl_3 , CF_3COOD , DMSO-d_6 , DMFA-d_7 , C_6D_6 va boshqalar) ishlatiladi. Spektrometrlarda kuchli magnet maydoni hosil qiluvchi induksion chulg'amlar (1) bor, ular orasiga namuna eritmasi solingan kvarts ampulalari (2) kiritiladi. O'zgaruvchan tok generatori (4) orqali chastota asta-sekin oshirilganda, ya'ni magnet maydoni kuchyib borgan sari modda orqali o'tuvchi radioto'liqin energiyasi rezonanslashib energiya yutiladi va bu o'zgarish yozib olivchi moslama (3) orqali qayd qilinadi (9-rasm).



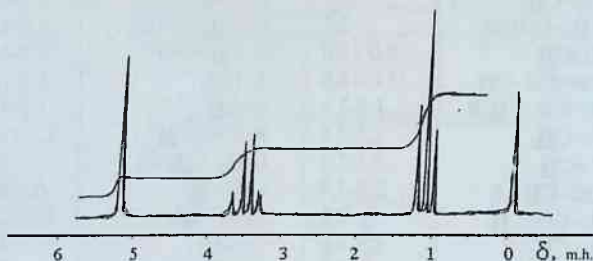
9-rasm. PMR spektri olishning oddiy ko'rinishi.

1- kuchli magnet maydoni, 2- namuna solingan ampula, 3- yozuv moslamasi, 4 – yuqori kuchlanish generatori.

Demak, modda magnet maydoniga kiritilganda radiochastota o'zgarib, energiya qiymati konkret proton uchun bo'lganda energiya yutiladi va rezonans signali yoziladi. Bir qarashda barcha proton birgina signal berishi lozimdek ko'rinadi, ammo molekulada har qaysi proton qo'shni atomlardagi elektron bulutlari ta'sirida turlicha ekranlashgani uchun rezonans signallar har qaysi hol uchun ham alohida qayd qilinadi. Proton qo'shni atomlar yoki funksional

guruhlar ta'sirida elektron bulut zichligini ko'p yo'qotsa kuchsiz maydonda, agar musbat induktiv effektli o'rinbosarlar qurshovida bo'lsa, kuchli magnit maydonida rezonanslashadi. Rezonans signallar o'rnini belgilash uchun kimyoviy siljish o'lchamsiz kattalik d harfi bilan belgilangan shkalada ifodalanadi.

Ko'pgina organik moddalar protonlarining kimyoviy siljish kattaligi $\delta = 10 \cdot 10^{-6}$ qiymatlari chegarasida kuzatiladi va 10^{-6} ishorasi o'rniga million hissa (m.h.) tushunchasi ishlatiladi. O'rganiladigan namuna protonlarining rezonans signallari ma'lum bir etalonga nisbatan solishtirib aniqlanadi. Etalon birlik sifatida eng kuchli magnit maydonida signal beruvchi tetrametilsilan [TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$] qabul qilingan. Uning 12 ta protonlari kimyoviy va magnit jihatdan o'zaro ekvivalent bo'lib, eng kuchli maydonda yagona singlet signal beradi va bu signal o'rnini $\delta = 0$ m.h. deb belgilash qabul qilingan. Misol tariqasida etil spirtining PMR spektri 10-rasmda keltirilgan, unda signallarning o'rnini, intensivligi va shaklini o'quvchi tushunadigan qilib izohlashga harakat qilamiz.



10-rasm. Etil spirtining PMR spektri.

Spektrni ko'rsak, kuchli maydonda (δ 1,20 m.h.) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ molekulasining maksimal ekranlashgan CH_3 -guruhi protonlari rezonanslashadi, kuchsiz maydonda (δ 5,34 m.h.) maksimal deekranlashgan OH-guruhi protonidan signal kuzatiladi. CH_2 -guruhi protonlaridan ularning orasidagi maydonda (δ 3,76 m.h.) signal qayd qilingan. Bu uch xil guruh protonlar signali cho'qqilarining intensivligini solishtirsak, 3:2:1 kabi nisbatlar hosil bo'lganiga amin bo'lamiz. Shunday qilib, etil spirti molekulasida uch guruh protonlar bo'lib, intensivligiga ko'ra ulardan uchta o'zaro ekvivalent bo'lib CH_3 -guruhi, ikkitasi - CH_2 -guruhi va bittasi - OH-guruhi protoni hisoblanadi.

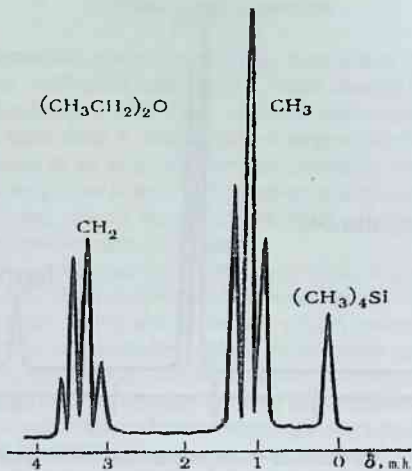
4 - jadval.

Har xil protonlarning kimyoviy siljishi (δ , m.h.)

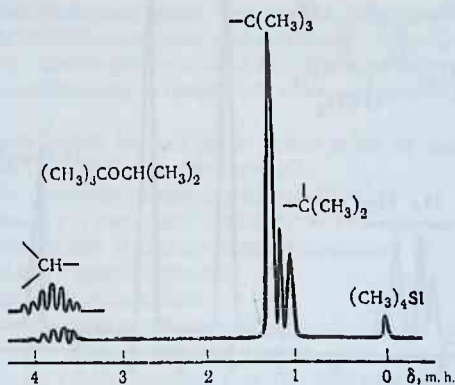
Molekuladagi o'rni	δ , m.h.	Molekuladagi o'rni	δ , m.h.
R- $\underline{\text{CH}}_3$	0,9-1,0	I- $\underline{\text{CH}}_3$	2,2
siklo- $\text{C}_6\underline{\text{H}}_{12}$	1,42	Br- $\underline{\text{CH}}_3$	2,6
R- $\underline{\text{CH}}_2$ -R	1,3-1,5	Cl- $\underline{\text{CH}}_3$	2,2
Cl- CH_2 - $\underline{\text{CH}}_3$	1,5	R- $\underline{\text{CH}}_2$ -I	3,0-3,4
Cl- CH_2 - $\underline{\text{CH}}_2$ -R	1,7	R- $\underline{\text{CH}}_2$ -Br	3,4-3,6
Cl- CH_2 - $\underline{\text{CHR}}_2$	1,6-1,7	R-O- $\underline{\text{CH}}_3$	3,3-3,7
R ₂ -C=CR- $\underline{\text{CH}}_3$	1,7-2,0	R- $\underline{\text{CH}}_2$ -OH	3,4-4,0
R-C \equiv C- $\underline{\text{CH}}_3$	2,0	R-O- $\underline{\text{CH}}_2$ -R	3,5-3,9
R ₃ - $\underline{\text{CH}}$	1,5-2,5	R-COO- $\underline{\text{CH}}_3$	3,7
R-CO- $\underline{\text{CH}}_3$	2,1	R-COO- $\underline{\text{CH}}_2$ R	3,6-4,5
R- $\underline{\text{CH}}_2$ -COOH	2,3	R- $\underline{\text{CH}}_2$ -Cl (Br, I)	4,0-4,6
R-COOH	10,0-13,0	R- $\underline{\text{CH}}_2$ -NO ₂	4,2-4,5
R-CH=CH- $\underline{\text{OH}}$	15,0-18,0	R- $\underline{\text{NH}}_2$	1,0-1,5
R ₂ -C=CR- $\underline{\text{CH}}_2$ R	1,9-2,4	R- $\underline{\text{OH}}$	1,0-5,5
C ₆ H ₅ - $\underline{\text{CH}}_3$	2,2-2,4	R-C(O)- $\underline{\text{H}}$	8,5-11,0
R-C \equiv C $\underline{\text{H}}$	2,3-3,0	C ₆ H ₅ - $\underline{\text{CH}}_2$ -Cl	4,5
R-CO- $\underline{\text{CH}}_2$ -R	2,0-2,8	C ₆ H ₅ - $\underline{\text{H}}$	6,5-8,6
C ₆ H ₅ -CO- $\underline{\text{CH}}_3$	2,6	C ₆ H ₅ - $\underline{\text{OH}}$	4,0-12,0
C ₆ H ₅ - $\underline{\text{CH}}_2$ -R	2,5-3,0	N- $\underline{\text{CH}}_3$	2,2
S- $\underline{\text{CH}}_3$	3,1	N- $\underline{\text{CH}}_2$ R	2,5
S- $\underline{\text{CH}}_2$ -R	3,3	N- $\underline{\text{CHR}}_2$	2,9

Kimyoviy siljish (δ) o'zgarish kattalik va spektrometrning ishchi chastotasiga bog'liq emas, faqat signal beruvchi protonning atrofidagi o'rinbosarlar tabiati bilan belgilanadi. 4-jadvalda har xil protonlarning kimyoviy siljish chegaralari keltirilgan. Jadvaldan ko'rinadiki, protonlarning kimyoviy siljish kattaligiga unga yaqin turgan elektromanfiyligi katta atomlar, elektronodonor va akseptor guruhlar, harakatchan p-elektronlar, ayniqsa, benzol halqasi elektron buluti kuchli ta'sir etadi.

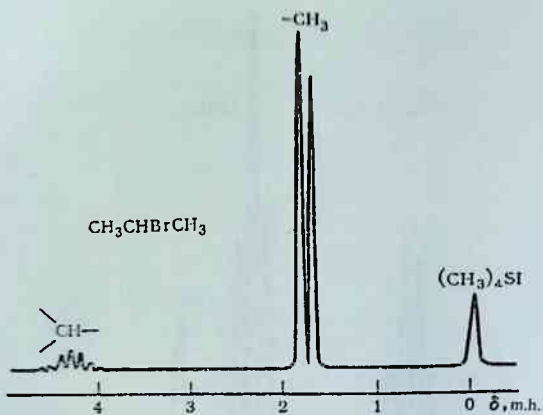
Fikrimizni oydinlashtirish maqsadida 10-13 rasmlardagi ayrim organik moddalarning PMR spektrlarini qarab chiqishingizni va tahlil qilishingizni so'raymiz.



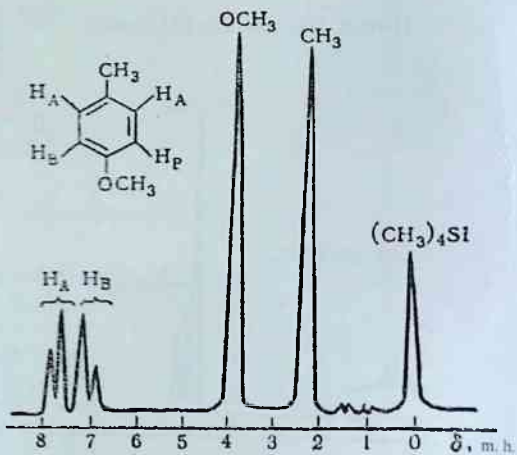
11-rasm. Dietil efrining PMR spektri.



12-rasm. Izopropiluchlamchibutil oddiy efrining PMR spektri.



13-rasm. 2-brompropaning PMR spektri



14-rasm. 4-metoksitoluolning PMR spektri.

Mass - spektrometriya

Kimyoviy elementlar atom massalarining kasr sonlar bilan ifodalanish sabablarini bilasiz. 1910-yilda ingliz olimi F. Soddi massasi farq qiluvchi har xil atomlar borligini taxmin qildi. Bular izotoplar deb aytiladi. Bu gi potezani isbotlash uchun ingliz fizigi F. Aston elektr va magnit maydonida neonning nisbiy atom massasi 20 va 22 ga teng bo'lgan izotoplari borligini aniqladi. Aston elementlarning atom massasini aniqlashda ular parchalanganda hosil bo'ladigan ionlarning magnit maydonida og'ishini o'lchaydigan asbob — mass-spektrometr yordamidan foydalandi.

Organik moddalarning mass-spektrometriya usulida o'rganish 1950-yillar o'rtalarida boshlandi. Optik spektroskopiyada moddaga elektromagnit to'lqin ta'siri to'xtatilgandan keyin shu molekula yutgan energiyasini ajratib, boshlang'ich holatiga o'zgarmsdan qaytadi. Ammo mass-spektrometriyada energiya yutgan molekula qo'zg'aladi va molekulyar ionlarga parchalanadi, o'z-o'zidan tushunarliki, bu ionlardan boshlang'ich molekulaning qayta hosil bo'lishi mumkin emas. Mass-spektrometriyaning boshqa usullardan afzalligi shundaki, bu usul bilan ishlash uchun 10 pikogramm (10^{-12} g.) miqdordagi o'rganiladigan modda namunasi bo'lsa ham etarli bo'ladi. Ayniqsa, biologik faol moddalar, dorivor moddalar, gormonal preparatlarni aniqlash uchun ko'p modda sarflab bo'lmaydi, chunki ularni ajratib olish juda mushkul.

Mass-spektrometrik usul bilan moddalarni o'rganish quyidagi sohalarda juda ko'p ishlatiladi: a) tabiiy gazlar, b) havo, d) sanoat chiqindilari, e) yonish natijasida hosil bo'lgan gazlar, f) aerozollar. Mass-spektrometriyada molekulada sodir bo'ladigan ionlanish va dissotsilanish hodisalari elektronlar, fotonlar oqimi va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

Tajriba uchun aniqlanadigan moddalarni mass-spektrometrlarga kiritish usullari:

1. Sovuq holda kiritish, bu usul gazlar uchun qulay va xona haroratida amalga oshiriladi ($P = 10^{-12}$ mm simob ustuni).
2. Issiq holda namunalarni kiritish (harorat 300°C).
3. To'g'ridan-to'g'ri namunani kiritish ($P = 10^{-6}$ mm simob ustuni), keyin sekinlik bilan isitish. Bu usulda molekulyar massasi $M = 2000$ gacha bo'lgan birikmalarni o'rganish mumkin.
4. Xromatograf yordamida kiritish.

Zamonaviy mass-spektrometrlarda yadro massalarini o'n milliondan bir atom birlik aniqlikda o'lchash mumkin. Demak, mass-spektrometriya gaz holiday moddaning kuchli vakuum ($P = 10^{-7}-10^{-9}$ mm simob ustuni)da elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion "bo'lak"larini tahlil qilishga asoslangan usul ekan.

Neytral molekula parchalanganda hosil bo'lgan molekulyar ion kation-radikal bo'lib, undan keyin hosil bo'lgan bo'lak ionlar yoki kation, yoki kation-radikal bo'lishi, molekulyar iondan ajralib chiqayotgan zarracha m^0 radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin:

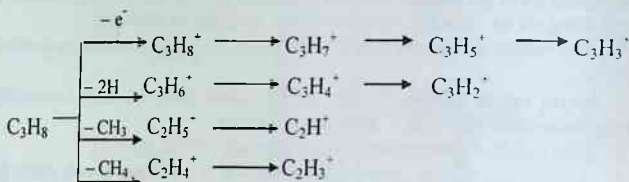


Mass-spektrometriyada bu ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish fragmentlarni hosil bo'lish yo'llari deyiladi.

Odatda, bombardimon qiluvchi elektronlar oqimining energiyasi 50-70 eV atrofida bo'ladi. Bu oqim ta'sirida modda molekulasidan bir dona elektron ajraladi va molekulyar ion deyiluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi:



Molekulyar ionlar va istalgan bo'lakli ionlar (A^+ , B^+ , C^+ ...) bir necha yo'nalishlar bo'yicha parchalanishlari mumkin. Mass-spektrometriyada neytral molekula o'rganilmaydi, shuning uchun ham, mass-spektrlarni tahlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi bo'lak molekulyar-ion musbat zaryadni o'zida saqlashini bilishimiz kerak. Ionlanish jarayonida barcha bog'lar zaiflashadi, bunda bir bog' boshqasiga nisbatan ozmi-ko'pmi, har xil darajada zaiflanishi mumkin. Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y beradi. Ular, asosan, boshlang'ich bo'lakli ionlarning dissotsilanishidan hosil bo'ladi:



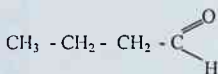
So'ngra molekulyar ionning (M^+) bir qismi yoki hammasi parchalanadi. Hosil bo'lgan ionlarning massasiga qarab tashqi magnit maydoni ta'sirida ajraladilar, chunki har qanday zaryadlangan zarra magnit maydonida o'zining harakat yo'nalishiga ega.

Mass-spektrlardagi har bir signal (cho'qqi) muayyan (m/z)ga teng ionga mos keladi. Ion miqdoriga qarab, unga muvofiq keladigan signal shuncha intensiv bo'ladi. Nisbiy intensivlikni ordinata (y) o'qiga, massa sonlarini

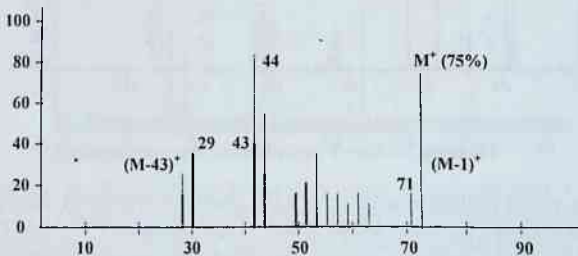
absissa (x) o'qiga qo'yib, mass-spektr grafik tasviri olinadi. Bunda eng baland cho'qqi 100 % deb hisoblanadi. Bu fikrimizni tushuntirish uchun moy aldegidining mass-spektrini (14-rasm) tahlil qilaylik. Spekrtdagi baland signal $m/z = 44$ (100%) ekanligini oson aniqlashimiz mumkin, ikkinchi $m/z = 29$ ($M-43$) signallining intensivligi 55 foiz ekanligini aniqlab, uchinchi intensiv signallardan biri $m/z = 72$ (M^+)ga va uning intensivligi 75 foiziga mos kelishi rasmdan ko'rinib turibdi. Demak, tahlil uchun olingan moy aldegidining 75 foizi o'zgarmaydi, qolgan qismi C-C va C-H bog'lari bo'yicha parchalanadi.

Ba'zan mass-spektrda $M+1$ va $M+2$ kabi ionlar uchun ham signallar qayd etiladi. Masalan, benzolning spektrida $m/z = 78$ (M^+) signallari bilan birga $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ va $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signallari ham kuzatilgan. Bular benzol tarkibida ¹³C yoki D izotoplari borligi bilan izohlanadi. Molekuladagi og'ir izotoplarning miqdori uning tabiatda tarqalganligi bilan mos tushadi. 5-jadval yordamida signal cho'qqilari intensivliklarining foiz miqdorini aniqlab, izotoplar signallarini ajratish mumkin. Benzolning mass-spektrlaridagi $m/z = 78$ (M^+) signallari 100 %, $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ga tegishli signallar 6,58 % va $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signallari 0,18 % gacha qayd qilingan. Bu signallarning $m/z = 78$ (M^+) qismi C₆H₆-benzolga taalluqli bo'lsa, $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ signali ¹³CC₅H₆⁺ yoki C₆H₅D⁺ birikmasidan kuzatiladi, $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signallari esa ¹³C₂C₄H₆⁺ yoki C₆H₄D₂⁺ kabi molekulalar borligini bildiradi.

Bir qator moddalarning mass-spektrlari namuna sifatida keltirildi va talabalar ularni mustaqil tahlil qilishi mumkin (15-19 rasmlar).



$$\begin{aligned} M &= 72 \\ (M-1) & \quad m/z = 71 \\ (M-43) & \quad m/z = 29 \end{aligned}$$



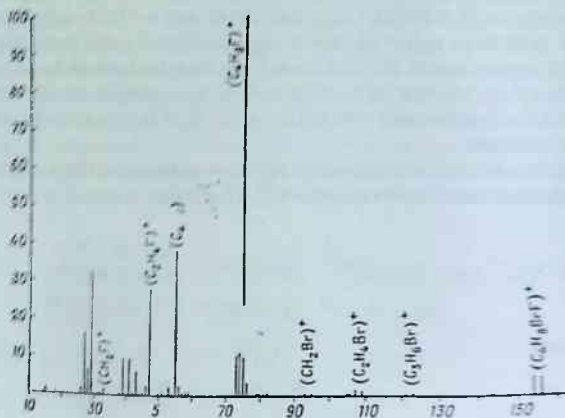
15-rasm. Moy aldegidining mass-spektri.

Demaq, organiklikda mavjud tarkibidagi elementlardan birining tabiatda barqaror uchraydigan izotop bo'lsa, ularga mos keluvchi fragmentdan hamisha bundan o'sib signalni qayd etiladi. $\text{CH}_2\text{-Br}$ spektrida intensivligi bir xil ikkita $m/z = 94$ va $m/z = 96$ kabi signallar qayd etiladi, bu signallar $(\text{CH}_2^{12}\text{C}^{79}\text{Br})^+$ va $(\text{CH}_2^{13}\text{C}^{79}\text{Br})^+$ molekulyar ionlarga tegishli ekanligini 5-jadval yordamida aniqlaymiz.

5- j a d v a l.

Og'it izotoplarining tabiatda tarqalishi

Og'it izotop	$^2\text{H(D)}$	^{13}C	^{15}N	^{18}O	^{33}S	^{34}S	^{37}Cl	^{79}Br	^{81}Br
Yengil izotopga nisbati, %	0,015	1,11	0,37	0,20	0,78	4,4	32,5	50,5	49,5

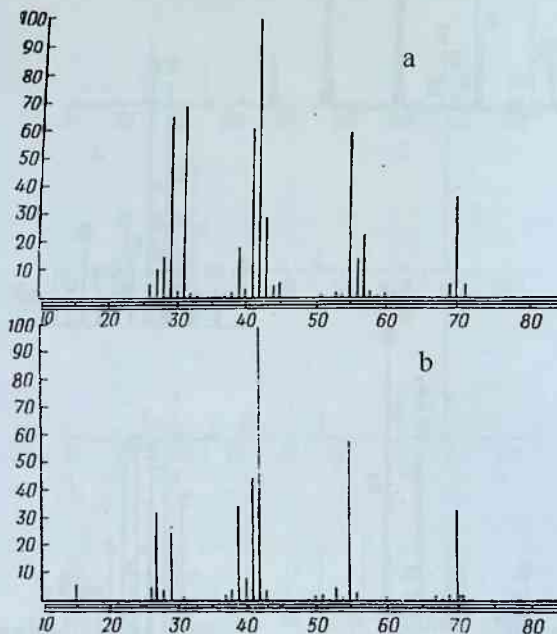


16-rasm. 1-itor-3-brombutanning mass-spektri.

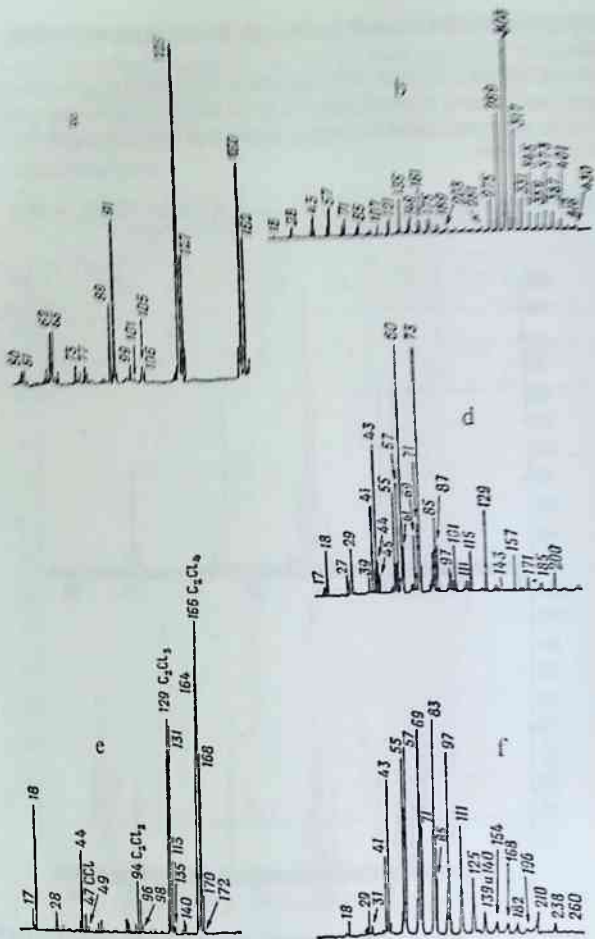
Mass-spektr olishda molekulaning qaysi qismidan ayni signal intensivligiga muvofiq keluvchi bo'lagini bilish uchun ayrim izotoplar [^2H yoki (D), ^{13}C , ^{33}S , ^{34}S] molekula tarkibiga kiritiladi. Bu ishlar natijasida spektrdagi m_1 ionga muvofiq keluvchi signal bir birlik o'ngga siljigan bo'lsa [ya'ni $(m_1 - \text{H}) + \text{D}$],

qilingan taxmin to'g'ri chiqqan hisoblanadi. Bu usul *deyteronishonlash* usuli deyiladi.

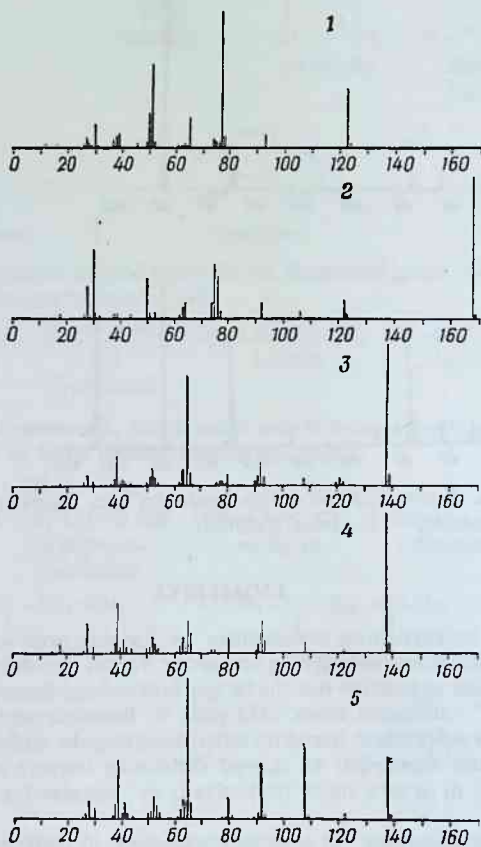
Nishonlash yo'li bilan benzoy kislota va metil spirti o'zaro reaksiyaga kirishganda efir hosil qiluvchi kislorod atomi metanol molekulasiga tegishli ekanligi va suv hosil qilishda benzoy kislota ning karboksil guruhidan OH ajralishi aniqlandi:



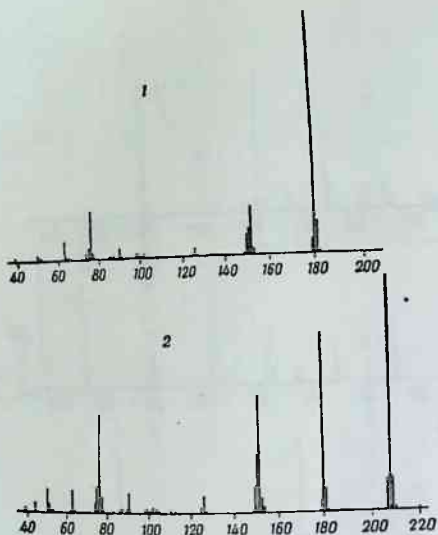
17-rasm. Parchalanishi bir-biriga guda yaqin bo'lgan pentanol-1 – (1) va penten-1 – (2) larning mass-spektrlari. (pentanol-1 mass-spektridagi $m/z = 45$ signalning qayd qilinishi o'rganiladigan modda tarkibida kislorod borligini ko'rsatadi).



18-rasm. Dixelortoluol – (a), 2,4-di(1-etil-2,4,6-trimetilgeptil)-fenol – (b), laurin $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}]$ kislota – (d), qizil bo'yoq tarkibidagi gaz – (c) va geptadetsil spirt – (f) larning katta tezlikda olingan mass-spektrlari.



19-rasm. Nitrobenzol – (1), *para*-dinitrobenzol – (2), *orto*-nitroanilin – (3), *meta*-nitroanilin – (4), *para*-nitroanilin – (5) kabi ayrim aromatik nitrobirikmalarning mass-spektrlari.



20-rasm. Intensivligi bir-biriga yaqin bo'lgan fluorenon – (1) va antraxinonlarning – (2) mass-spektrlari.

IZOMERIYA

Organik birikmalarning son jihatidan ko'pligining asosiy sabablaridan biri ular orasida izomeriyaning keng uchrashidir. Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, tuzilishi va xossalari turlicha bo'lgan birikmalarga *izomerlar* deyiladi. "Izomeriya" atamasini fanga 1832-yilda Y. Bersellius kiritdi. Organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlarini quyidagicha sinflash mumkin:

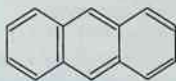
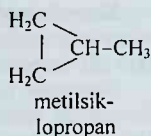
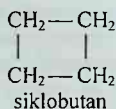
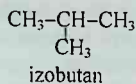
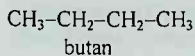
1. Struktur izomeriya: a) uglerod skeletining izomeriyasi; b) holat izomeriyasi; d) o'zaro holat izomeriyasi; e) metameriya; f) valent izomeriyasi.

2. Fazoviy izomeriya: a) geometrik izomeriya; b) optik izomeriya; d) diastereomeriya; e) aylanma izomeriya (konformatsiya).

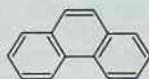
3. Dinamik izomeriya (tautomeriya).

Struktur izomerlar bir-biridan kimyoviy tuzilishi bilan farq qiladi.

Uglerod skeletining izomeriyasida molekulada uglerod atomlarining joylashish tartibi turlicha bo'ladi:

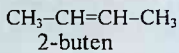
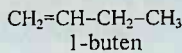
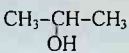
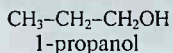


antratsen

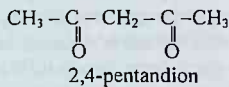
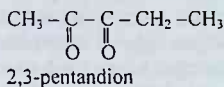
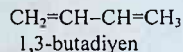
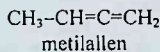
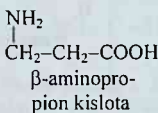
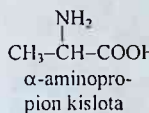


fenantren

Holat izomeriyasida uglerod skeleti bir xil, funksional guruh, qo'sh yoki uch bog'ning o'rnini esa turlicha bo'ladi:



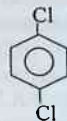
O'zaro holat izomeriyasida ikki va undan ortiq funksional guruh, qo'shbog' yoki uchbog'lar bir-biriga nisbatan turlicha joylashgan:



orto-dixlorbenzol



meta-dixlorbenzol

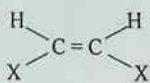


para-dixlorbenzol

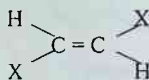
Strukturaviy izomerlar organik birikmalarning turli sinflariga mansub bo'lishi mumkin. Masalan, C_6H_6 formulasi $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{C-CH}=\text{CH}_2$ divinilatsetilen va benzolga, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formulasi $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ etanol va CH_3OSH_3 dimetil efirga mansub bo'lishi mumkin.

Stereoizomerlar – kimyoviy tuzilishi bir xil bo‘lib, fazoviy konfiguratsiyasi bilan farqlanadigan izomerlardir. Organik birikmalarda fazoviy izomerlarning ikki xili (geometrik va optik) keng tarqalgan.

Geometrik (yoki *sis-trans*-) izomeriya, asosan, qo‘shbog‘i bor organik birikmalar uchun xarakterlidir. $C = C$ qo‘shbog‘i atrofida erkin aylanish imkoniyatining yo‘qligidan $XHC = CHX$ kabi birikmalar ($X = CH_3, C_2H_5, Cl, Br$ va hokazo) *sis*- va *trans*- izomerlar holda uchraydi:

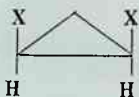


sis-izomer

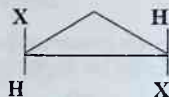


trans-izomer

Geometrik izomeriya ayrim halqali birikmalarda ham uchraydi, bunda o‘rinbosarlar halqa tekisligiga nisbatan fazoda turlicha joylashadi:

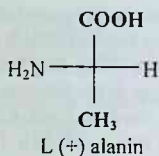
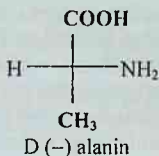


sis-izomer



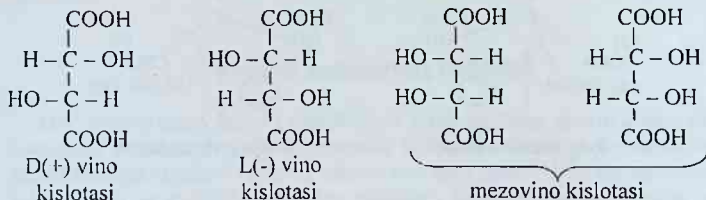
trans-izomer

Optik izomeriya tarkibida asimmetrik uglerod atomi tutgan organik birikmalarda uchraydi. Ularning tarkibi va tuzilishi bilan bir-biriga o‘xshash bo‘lsa ham, qutblangan nur tekisligiga munosabati bilan farqlanadilar. Bu hodisani to‘rtta har xil o‘rinbosar bilan bog‘langan uglerod atomi atrofida turli atomlar guruhining fazoda turlicha joylashishi bilan tuhsuntirish mumkin. Bunday uglerod atomi asimmetrik uglerod atomi (C^*) yoki xiral markaz deyiladi. Asimmetrik uglerod atomi bor barcha organik molekullar optik faol moddalar bo‘lib, ularning eritmalaridan qutblangan nur o‘tkazilganda yurug‘lik tekisligini o‘ngga yoki chapga burish xususiyatiga ega. Bu fikrni birinchi marta rus olimi A.M. Butlerov aytgan bo‘lsa ham, fransuz olimi L. Paster 1860-yilda optik faol birikmalarning “o‘ng” va “chap” izomerlarining bo‘lishi asimmetrik molekullarning mavjudligidan ekanligini aytadi. Bu fikr keyinchalik golland olimi Vant-Goff va fransuz olimi Lebel tomonidan rivojlantirildi. Natijada, bu olimlar bir-biriga bog‘liq bo‘lmagan holda optik izomeriya nazariyasini yaratdilar, ya‘ni bitta asimmetrik uglerod atomi tutgan organik moddalar ikkita *optik* yoki *ko‘zgu* izomerlari (*enantiomerlar* yoki *optik antipodlar*) holda bo‘ladi:

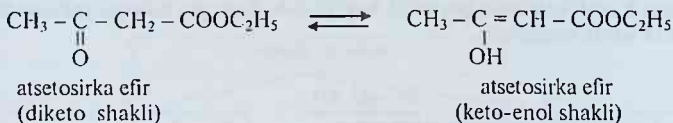


(-) va (+) belgilar qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda chapga yoki o'ngga burishini, D va L harflar esa ularning D- va L- qatorlarga mansubligini ko'rsatadi. Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi bir-birining optik faolligini so'ndiradi va bu optik faolliги yo'qolgan aralashmaga *ratsemat* deyiladi.

Diastereometriya, asosan, ikki va undan ortiq asimmetrik markazi bor birikmalarda uchraydi. Ularning optik izomerlari har qaysi xiral markazga nisbatan alohida topiladi. Masalan, D(+)-vino va L(-)-vino kislotalari bilan mezovino kislotasi o'zaro *diastereomerlardir*. Bulardan mezovino kislotasi optik faollik xossasini yo'qotgan hisoblanadi, chunki molekulaning bir qismi nur tekisligini chapga, ikkinchi qismi o'ngga buradi:



Tautomeriya (dinamik izomeriya) – ikkita izomer (tautomer)ning o'z-o'zidan bir-biriga aylanishida namoyon bo'ladigan izomeriyadir:



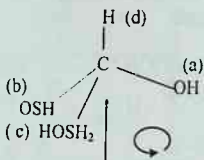
Xalqaro IYUPAK nomenklaturasiga ko'ra optik anti podlarni R (o'ngga buradigan, R-lotincha-*rectus*-o'ng so'zidan olingan) va S (chapga buradigan, S-lotincha-*sinister*-chap so'zidan olingan) – belgilar bilan belgilash qabul qilingan. Bu usul optik faol moddani etalon bilan solishtirish

natijasida emas, balki assimetrik S* atomi bilan bog'langan to'rt o'rinbosarning ma'lum fazoviy ketma-ketlikda joylashishini aniqlashga asoslangan. Bu sistemaga ko'ra C* atomi bilan bog'langan o'rinbosarlarni a,b,c,d – bilan belgilab, ulardan kichigi d-ga nisbatan qolgan o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi o'rganiladi. Ularning katta-kichikligi davriy sistemadagi tartib raqami bilan ifodalanadi, shu qoidadan foydalanib, galogenlarning kichrayib borish tartibida yozib chiqamiz:

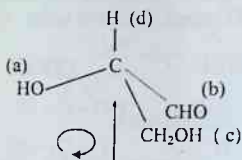


C* atomi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tartib raqami bir xil bo'lganda, shu o'rinbosar tarkibidagi keyingi atomlarning soniga qarab uning katta-kichikligi aniqlanadi, masalan: CH₃ va CH₃-CH₂- radikallaridan C₂H₅ > CH₃ bo'ladi va C₃H₇ > C₂H₅ > CH₃.

Shu qoidani esda saqlab, endi glitserin aldegidi uchun R, S- izomerlarining fazoviy tuzilishini yozishni mashq qilamiz. Dastlab eng kichik d - o'rinbosar (vodorod atomi) tomonidan C atomi bilan boglangan guruhlarining joylashishini ko'rib chiqaylik:



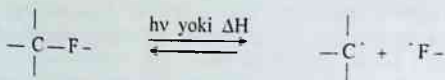
R- glitserin aldegidi



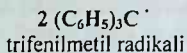
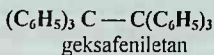
S- glitserin aldegidi

Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati

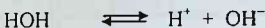
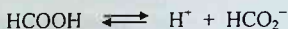
Organik moddalarda asosiy kimyoviy bog'lar (C-C, C-H, C-F, bunda F - funksional guruhlar) o'zining kovalentligi va qutbsizligi bilan belgilanadi. Organik molekullarda gomolitik bog' uzilishi faqat gaz holatda yoki kuchli nur ta'sirida kuzatiladi:



Ayrim hollardagina bu parchalanish eritmada kuzatiladi, masalan, geksafeniletanning benzoldagi eritmasi radikallarga dissotsilanadi va bu reaksiya uchun muvozanat, asosan, o'ngga siljigan bo'ladi:



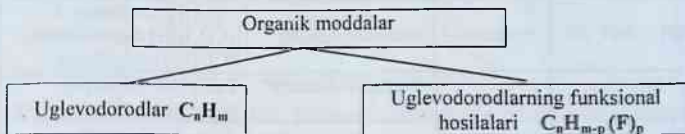
Funksional guruhli organik moddalar anorganik birikmalar kabi ion mexanizmda (geterolitik) ham parchalanishi mumkin.



Bu misollardan ko'rinadiki, organik molekulaning R-radikal qismi va F- funksional guruh qismi xossalari orasidagi farq kattadir. C-C, C-H, C-E kabi kovalent bog'lar qiyin *dissotsilanadi*, shuning uchun ham, organik molekulalarning reaksiyon qobiliyati juda past hisoblanadi. Barcha organik birikmalarning kimyoviy xossalari va reaksiyon qobiliyati uning tarkibidagi funksional guruhlar tabiati bilan aniqlanadi va shunga ko'ra ular ayrim sinflarga ajratiladi.

Organik moddalarning sinflanishi

Har qanday tabiiy fan o'z obyektlarini ayrim sinflarga ajratib o'rganadi. Anorganik moddalarni sinflash elementlar kimyoviy xossasiga ko'ra metall va metallmaslarga ajratiladi va davriy sistema asos qilib olinadi. Ular o'z navbatida yangi sinflar va guruhlar (oksidlar, gidridlar, kislotalar, asoslar, oddiy va qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar)ni vujudga keltiradi. Organik birikmalarni sinflash uglevodorodlar va ularning funksional hosilalariga ajratishdan boshlanadi. Bu hosila tarkibidagi funksional guruh bir yoki bir nechta bo'lishi mumkin.




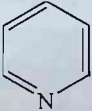
Demak, uglevodorod hosilalari, o'z navbatida, fazoviy va elektron tuzilishi, funksional guruh soni va tabiatiga ko'ra yangi birikmalar turkumiga ajratiladi.

Uglevodorodlarning har qanday funksional hosilalarini o'rganishda funksional guruh nomini va unga tegishli sinf birikmalari nomini yaxshi bilish talab etiladi. Quyidagi 6-jadvalda muhim organik birikmalarning ayrim namoyandalari va ularning nomlanishi haqidagi qisqa ma'lumotlar keltirilgan.

6- jadval

Monofunksional hosilalarning tuzilishi

Funksional guruh	Nomi	Birikmalar sinfi	Misollar
1	2	3	4
Hal	Galogeno-	Galogenli hosilalar	CH_3Cl xlorometan $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ fluorbenzol
-OH	Gidroksid	Spirtlar va fenollar	CH_3OH metanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etanol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ fenol
-O-	Oksidli	Oddiy efirlar Oksidlar	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ dimetil efiri $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ etilen  oksidi
-SH	Sulfgidril	Tiospirtlar (merkaptanlar)	CH_3SH tiometanol (metilmerkaptan)
-S-	Sulfid	Sulfidlar	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$ dietilsulfid
-SO ₂ OH	Sulfo -	Sulfokislotalar	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ benzol sulfokislota
-NO	Nitrozo	Nitrozobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}$ nitrozobenzol
-NO ₂	Nitro-	Nitrobirikmalar	CH_3NO_2 nitrometan
-NH ₂ -NH ₂ -N-	Amino -	Aminobirikmalar	CH_3NH_2 metilamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ dimetilamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ trimetilamin
-NH-NH-	Gidrazo -	Gidrazobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH-C}_6\text{H}_5$ gidrazobenzol
-N=N-	Azo -	Azobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$ azobenzol
-N≡N	Diazo -	Diazobirikmalar	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$ fenildiazoniy xloridi

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Formil	Aldegidlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ chumoli aldegidi
$\text{C}=\text{O}$	Keto- (karbo nil)	Ketonlar	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ metiletilketon
$-\text{COOH}$	Karboksil	Karbon kislotalar	CH_3-COOH sirka kislotasi $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ malon kislotasi
$-\text{COHal}$	Galogena ngidrid	Kislota galogenangidridi	CH_3-COCl atsetil xloridi
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Karba- mid	Kislota amidlari	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ sirka kislotasi amidi (atsetamid)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	Murak- kab efir	Kislotalar murakkab efiri	$\text{CH}_3-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ etilatsetat
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Karbo- angidrid	Kislota angidridlari	$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$ sirka angidridi
$-\text{C}-\text{M}$ (M – metall)	Metallo-	Metalloorganik birikmalar	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ dimetilrux $\text{CH}_3-\text{Mg}-\text{I}$ metilmagniy iodid
$-\text{C}-\text{E}$ (E – metall- mas)	Elemento-	Elementorganik birikmalar	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ trifenilfosfin $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ tetraetilsilan
$=\text{N}-, -\text{S}-,$ $-\text{NH}-,$ $-\text{O}-$ halqada	Aza-, tio-, imino-, okso va boshqalar	Geterohalqali birikmalar	 piridin

Shuni alohida qayd qilamizki, Vatanimiz kimyogarlari ham organik kimyo fani va sanoatini rivojlantirish uchun o'zlarining munosib hissalarini qo'shib kelmoqdalar. Dastlabki tadqiqot ishlari, asosan, bugungi Mirzo Ulugbek nomli O'zbekiston Milliy universitetida amalga oshirilgan. Akademiklar O.S. Sodiqov (1913-1987), I.P. Sukervanik (1901-1968), X.U. Usmonov (1916-1990),

Sh.T.Tolipov (1908-1990) shu universitetning kimyo fakulteti kafedralarini va undagi ilmiy-tadqiqotchilar maktabini yaratish uchun butun umrlarini bag'ishladilar. Bu fikrimizni tasdiqlash uchun birgina misol kifoya deb o'ylaymiz. Akad. Sh.T.Tolipov 1942-1984- yillar davomida universitet kimyo fakultetining dekani, 1938-1990- yillar davomida, ya'ni hayotining oxirigacha analitik kimyo kafedrasini mudiri lavozimida ishlagan. Hozirgi kunda Respublikamizda organik kimyo fani va sanoati yetakchi sohalardan biridir. Buyuk olimlarimiz yaratgan ilmiy yo'nalishlar bo'yicha izlanishlari O'zR Fanlar akademiyasi Bioorganik kimyo, O'simlik moddalar kimyosi, Polimerlar fizikasi va kimyosi ilmiy-tadqiqot institutlarida, bir qator universitet va institutlar kafedralarida ularning shogirdlari va maslakdoshlari tomonidan amalga oshirilmoqda.

ORGANIK BIRIKMALARDAGI KIMYOVIY BOG'LAR

Ko'pgina organik moddalar uglerod, vodorod, azot, kislorod, oltingugurt kabi bir necha elementlardan tarkib topgan, ba'zida ularning tarkibida boshqa elementlar ham uchraydi. Organik birikmalarning xilma-xilligi bir tomondan ularning miqdoriy tarkibi bilan belgilansa, ikkinchi tomondan atomlar orasidagi kimyoviy bog' tartibi va tabiati bilan belgilanadi. Atom tuzilishi haqidagi nazariya rivojidan keyin kimyoviy bog' haqidagi zamonaviy tushunchalar shakllandi. Atomlar orasidagi bog' elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida vujudga keladi. Har qaysi atomning elektronni tortish qobiliyati uning *elektromanfiyligi* bilan o'lchanadi. Bu kattalik atomlar orasida kimyoviy bog' hosil bo'lish jarayonida elektronni kuchli yoki zaifroq tortish qobiliyatini ko'rsatadi (7-jadval).

7-j a d v a l.

Ayrim atomlarning elektromanfiylik qiymatlari

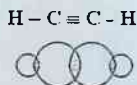
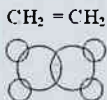
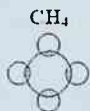
Atom	Elektro- manfiylik	Atom	Elektro- manfiylik	Atom	Elektro- manfiylik
K	0,8	As	2,0	S	2,6
Na	0,9	H	2,1	I	2,6
Li	1,0	P	2,1	Br	2,8
Mg	1,2	Se	2,4	Cl	3,0
Al	1,5	C (sp^3)	2,5	N	3,0
Si	1,8	C (sp^2)	2,8	O	3,5
B	2,0	C (sp)	3,1	F	4,0

Elementlarning elektromanfiylik qatorini AQSH olimi L. Poling tuzgan. Bu qatorda (7-jadval) uglerod atomidan oldin turgan va elektromanfiylik qiymati 2,5 dan kichik elementlar kimyoviy bog' hosil qilganda C atomidagi elektron bulut zichligini oshiradi, aksincha, elektromanfiyligi 2,5 dan katta elementlar — bulut zichligini o'ziga tomon tortadi va uglerod atomida qisman musbat zaryad paydo bo'ladi.

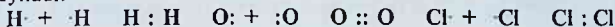
A. Kovalent bog'

Anorganik birikmalar uchun 1916- yilda G. Lyuis va V. Kossel dublet-oktet qoidasiga asoslangan ion bog'lar nazariyasini ishlab chiqdilar. Bu nazariya anorganik kimyo kursida o'tilgani uchun unga batafsil to'xtamaymiz.

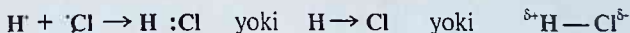
Bir xil atomlar yoki elektromanfiyligi yaqin atomlar o'zaro ta'sir etganda ular orasida elektron ko'chishlar yuz bermaydi, balki elektronlar umumlashadi. Inert gazlarning tugallangan elektron konfiguratsiyasini hosil qilish uchun atomlar orasida bir, ikki yoki uch juft elektronlar bog' hosil qiladi va ular **kovalent bog'** deb ataladi. Kovalent bog' tushunchasiga ko'ra elektronlar jufti ayni paytda har ikki atomga tegishli bo'lsa ham, alohida atomning elektronlar oktetini tashkil etadi. Vodород atomi bundan mustasno bo'lib, unda elektron dubleti hosil bo'ladi.



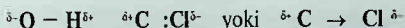
Kovalent bog' organik kimyoda eng ko'p uchraydigan bog' bo'lib, u maksimal energiyaga ega. Elektromanfiyligi bir xil atomlarning yoki elektromanfiyligi yaqin atomlarning kovalent bog'iga **qutblanmagan kovalent bog'** deyiladi:



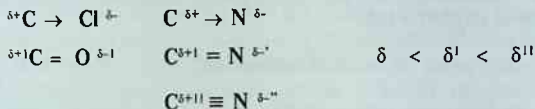
Agar har xil atomlardan molekula hosil bo'lsa, umumlashtiruvchi elektron jufti elektronga moyilligi katta atom tomonga siljiydi va **qutblangan kovalent bog'** hosil bo'ladi. Elektromanfiyligi katta atom elektron bulut zichligini o'ziga tortib qisman manfiy zaryad va molekula hosil qiluvchi ikkinchi atom elektron zichligi kamayishi natijasida qisman musbat zaryadga ega bo'ladi:



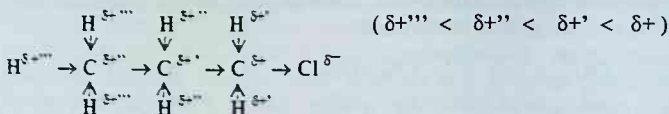
Demak, har xil atomlar kovalent bog' hosil qilganda, elektromanfiyligi katta atomda elektron bulut zichligi ortadi, ya'ni unda manfiy zaryad hosil bo'ladi va molekula qutblanadi:



Elektron siljish oddiy bog'dan ko'ra qo'sh bog' va ucbog'da osonroq kechadi, chunki π -bog' hosil qiluvchi elektronlar σ -bog' elektronlariga nisbatan harakatchan va ular oson qutblanadi:

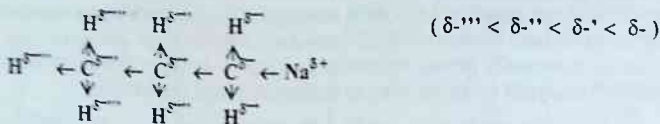


O'rinbosarlarning bunday ta'siri molekulaning fizik konstantalarini eksperimental o'lchash yoki reaksiya qobiliyatini o'rganish bilan aniqlanadi. Zaryadning molekuladagi atomlar zanjiri orqali elektrostatik induktivlanishi natijasida kuzatilishi *induktiv effekt* deb aytiladi va I harfi bilan belgilanadi. Induktiv effekti manfiy qiymatli (-I) bo'lishi mumkin. Bu hodisa molekuladagi o'rinbosarlarning elektromanfiyligi C va H atomlarinikidan kattaroq bo'lganda kuzatiladi. Masalan, xlor atomining manfiy induktiv effekti (-I) molekula bo'ylab quyidagicha tarqaladi:



-F, -Cl, -Br, -I, =O, =S atomlaridan tashqari, atomlar guruhidan iborat o'rinbosarlar yoki ayrim funksional guruhlar ham manfiy induktiv effektinga (-I) ega bo'ladi: -CN, -CF₃, -CCl₃, -CHCl₂, -OH, -NO₂, -NH₂, -OR, -CHO, -COOH.

Metallar, manfiy zaryadli O⁻ va S⁻ ionlar, alkil radikallari -CH₃, -C₂H₅, -C(CH₃)₃, kabi o'rinbosarlar musbat induktiv effektinga (+I) ega bo'ladi:



Umumlashgan elektronning bir atom tomoniga siljish darajasini ko'rsatish uchun *dipol momenti* tushunchasi kiritilgan va uning birligi debay (D) bilan o'lchanadi:

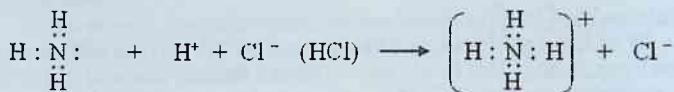
$$\mu = e \cdot l$$

- μ – dipol momenti;
- e – zaryadlar miqdori;
- l – zaryadlar orasidagi masofa.

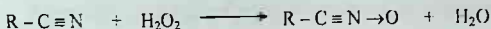
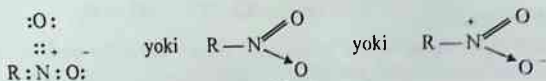
Agar molekula qutblangan bo'lsa, uning reaksiya qobiliyati oshadi va aksincha, qutblanmagan molekula reaksiyaga faollik bilan kirishmaydi.

B. Donor-akseptor bog'

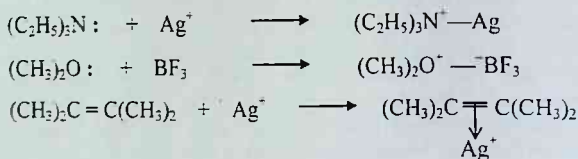
Kimyoviy bog' hosil bo'lishi uchun yuqorida ko'rsatilganidek, har doim ham atomlar bir xil elektronlar soni bilan ishtirok etavermaydi. Ba'zida bog' hosil qilish uchun elektron juftini bir atom berishi mumkin. Azot, kislorod, galogenlar va boshqa bir qator atomlar kovalent birikmalarida tugallangan oktetga ega bo'lsa ham, ularning tashqi qavatidagi hamma elektronlari ham kovalent bog' hosil qilishda ishtirok etmaydi. Bu elektronlar erkin (yoki umumlashmagan *n*-elektronlar) elektron juftlari deyiladi. Erkin elektron jufti tutgan atomlar proton yoki tugallangan qavat hosil qilish uchun elektron jufti yetishmaydigan boshqa atomlar bilan o'zaro ta'sirlashib yangi kovalent bog' hosil qiladi. Elektron juftini beruvchi atom *donor*, elektron juftini qabul qiluvchi atom *akseptor* deb ataladi. Bir atomning erkin elektron jufti hisobidan paydo bo'ladigan kovalent bog'ga *donor-akseptor bog'* yoki *koordinatsion bog'* deyiladi. Ammiak yoki aminlarning molekulasida bilan kislota orasida boradigan reaksiyada kislota protoni azot atomidagi erkin elektron jufti hisobidan birikadi. Ammoniy kationining bu so'nggi N-H bog'i hosil bo'lishi jihatidan boshqa uchta N-H bog'laridan farq qilsa ham, fizik va kimyoviy tabiati jihatdan ular bir-biridan farq qilmaydi:



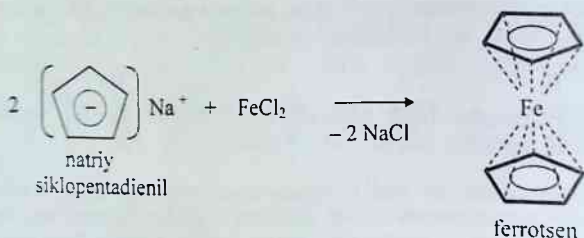
Koordinatsion bog' hosil bo'lganda donor atomining elektron jufti har ikki atom uchun umumiy bo'ladi. Bu donor atomi bir elektronni yo'qotgani bilan barobar bo'lib, musbat zaryadga ega bo'ladi. Koordinatsion bog'ning bir ko'rinishi nitrobirikmalardagi azot va kislorod atomlari orasida, N-oksidlarda [(CH₃)₃N→O] kuzatiladi. Nitrobirikmadagi azot atomi bir kislorod bilan elektronlar umumlashuvi hisobidan qo'shbog' hosil qiladi. Erkin elektron jufti hisobidan ikkinchi kislorodni biriktiradi va azot musbat, kislorod esa manfiy zaryadli ionlarga aylanadi. Demak, donor azot va akseptor kislorod atomlari orasidagi bog' kovalent va ion bog'lari yig'indisidan iborat. Organik kimyoda bu kabi bog'larni *semipolyar bog'* ham deyiladi:



Kompleks birikmalarda ham donor-akseptor bog' mavjud, ammo ularda elektron ko'chishi to'liq sodir etilmagani uchun zaif bog' hosil bo'ladi. Ularda donor sifatida atomlarning erkin elektron jufti (n -elektronlar), π -bog' elektronlari yoki π -bog' tizimi ishtirok etishi mumkin:



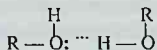
Siklopentadienil anioni oraliq metallar (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) bilan hosil qilgan metallotsenlari juda barqaror π -komplekslar hisoblanadi. Ulardan ferrotsen deb ataluvchi sendvich-kompleksi [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$] aromatiklik xossalarini namoyon qiladi va 400°C gacha parchalanmaydigan barqaror birikmadir.



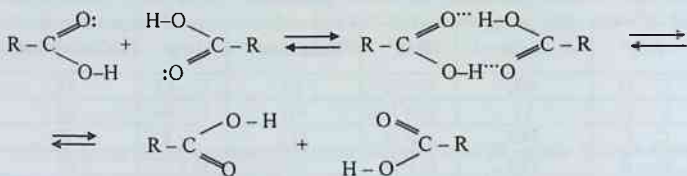
D. Vodorod bog'

Umumlashmagan elektron jufti tutgan va elektromanfiyligi katta atomlar (O, N, F, ba'zida Cl, Br, S) organik moddalarning molekularidagi faol vodorod atomi bilan **vodorod bog'lari** hosil qiladilar. Kuchli qutblangan bog' bilan bog'langan vodorodlarga ($\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{S}$, $\text{H}-\text{N}$) faol atomlar deyiladi. Bu vodorod atomlari qoldiq elektron moyilligi hisobidan donor atomlarning

erkin elektron jufti bilan zaif bog' hosil qiladi. Vodород atomi kichik o'lchamga ega va elektron qobig'i bilan ekranlanmagani uchun boshqa atom elektron juftiga juda yaqin keladi va u bilan bog'lanadi. Vodород bog'i tabiatan elektrostatik xarakterga ega va uch nuqta bilan ko'rsatiladi. Uning energiyasi kovalent bog'ga nisbatan ancha zaif va odatda, 1-8 kkal/mol kattalik bilan xarakterlanadi:

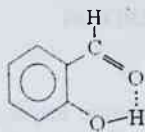


Mavjud elektrostatik tortishuv kuchi ta'sirida vodород bog' bilan assotsi-
langan molekularning vodород atomlari o'zaro almashinuvi ham mumkin:

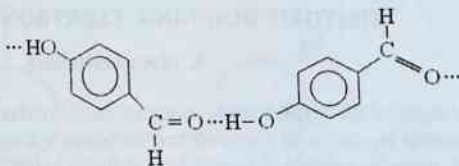


Bu xildagi vodород bog'larga **molekulararo vodород bog'lari** (MVB) deyiladi. Ular organik moddalarning kimyoviy va fizikaviy xossalarini belgilashda muhim ta'sir ko'rsatadi: ularning uchuvchanligi kamayadi, qovushqoqligi ortadi, suyuqlanish va qaynash harorati ko'tariladi. Masalan, chumoli kislotaning molekulyar massasi dietil efiriga nisbatan kichik bo'lsa ham, fizik konstantalari ancha katta, chunki kislota molekulari MVB bilan dimerlanganidir.

Ayrim organik moddalar molekulasining fazoviy tuzilishi **ichki molekulyar vodород bog'lari** (IMVB) hosil qilishga imkon beradi. Bu holda MVB hosil bo'lishiga to'sqinlik tug'iladi. Salitsil aldegid IMVB hosil qilishga moyil bo'lsa ham, uning izomeri *para*-oksibenzaldegid MVB bilan barqarorlashadi:



salitsil
aldegid



para-oksibenzaldegid

Biokimyoviy jarayonlarda vodorod bog'lari juda muhim vazifalarni bajaradi. Oqsillarning ikkilamchi va uchlamchi tuzilishini, RNK va DNK molekulasining qo'sh spiral tuzilishini vodorod bog'lari ta'minlaydi va boshqalar.

E. Bog' energiyasi

Atomlar orasidagi kimyoviy bog'ni uzish uchun sarflanadigan energiya kattaligi *bog' energiyasi* deyiladi (8-jadval). Bog' hosil bo'lganda esa xuddi shuncha miqdor energiya ajralib chiqadi.

8- j a d v a l.

Kimyoviy bog' energiyasi

Bog'	E, kkal/mol	Bog'	E, kkal/mol	Bog'	E, kkal/mol
C-H	99	C-N	73	C-Cl	78
C-C	81	C=N	142	C-Br	65
C=C	146	C≡N	212	C-I	57
C≡C	199	O-H	110	O-O	35
C-O	88	N-H	93	-H ⁺ O<	~ 5
C=O	173	N-N	39	-H ⁺ N<	~ 2

Bog' energiyasi kkal/mol, ba'zi hollarda kJ/mol bilan ifodalanadi. Simmetrik molekullardagi atomlarning elektromanfiyligi 2-2,5 D (H-H, C-C) chegaralarida bo'lsa, kimyoviy bog' barqaror bo'ladi.

Agar elementlarning elektromanfiylik qiymatlari juda katta yoki kichik bo'lsa, ular beqaror bog' (F-F, 36 kkal/mol; Na-Na, 18 kkal/mol) hosil qiladilar. Har xil atomlar orasidagi bog'lar maksimal (H-F, 135 kkal/mol) qiymatga ega bo'lsa, ion bog'larga o'tganda bu energiya (H-Li, 58 kkal/mol) kamayadi.

KIMYOVIY BOG'NING ELEKTRON NAZARIYASI

A. Atom orbitallari

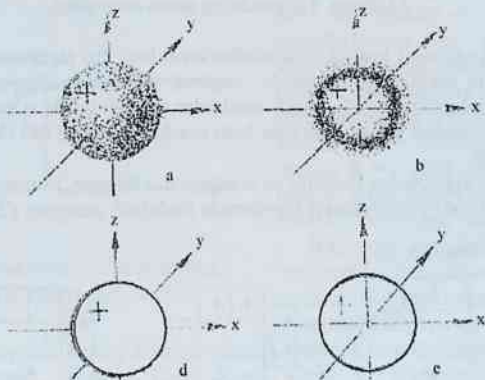
Yuqorida ko'rganimizdek, organik molekullarning tuzilishi haqidagi tushuncha bir necha xil kimyoviy bog'lar tabiatini o'rganish natijasida vujudga keldi. Atomlar orasida kimyoviy bog' vujudga kelishi uchun atom orbitallar-(AO)dan molekulyar orbitallar (MO) hosil bo'ladi.

Organik birikmalar ichida uglevodorodlar va ularning funksional hosilalarining elektron va geometrik strukturalarini har xil bog'lar tabiati belgilaydi.

1913- yili N. Bor tomonidan taklif etilgan atom tuzilishining planetar modeli hatto ikki elektron tutgan eng oddiy atomlarning spektral kattaliklarini tushuntira olmadi. Bu nazariyani takomillashtirish uchun Zommerfeld ikkinchi l – azimutal kvant sonini kiritdi va elektronlar sferik orbitallardan tashqari ellipsimon orbitallardajoylashishi mumkinligini ko'rsatdi. Bosh kvant soni n -ga bog'liq ravishda ikkinchi kvant soni $l = 0$ dan $n-1$ gacha sonlar bilan belgilanadi, uning har bir qiymatiga ma'lum shakldagi elektron orbitallari to'g'ri keladi: $l = 0$ s-orbital, $l = 1$ p-orbital, $l = 2$ d-orbital. 1924- yilda fransuz olimi Lui de Broyl harakatdagi mikro-zarrachaning to'liqini tabiatini tushuntirib berdi. Uning fikricha, har bir zarrachaning to'liqin uzunligi (λ) uning impulsiga teskari proporsionaldir ($p = mv$).

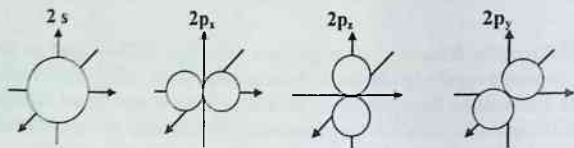
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Elektronlar difraksiyasini o'rgangan Tompson 1928- yilda Lui de Broyl tenglamasini tajribada isbotladi. Bularning barchasi 1926- yilda mikroolam kvant mexanikasi hisoblangan E. Shredingerning to'liqin kvant mexanikasini yaratilishiga olib keldi. Uning tenglamasi harakatdagi moddiy zarrachaning to'liqin tabiati, fazoviy koordinatlari va energiyasini tushuntiradi.



21-rasm. s-orbitallarining turlicha tasvirlanishi.

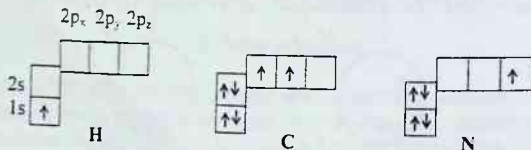
s-elektron orbitali sharsimon ekanligini juda yaxshi bilamiz. Nils Bor aniqlagan vodorod atomining radiusi 0,058 nm bo'lsa, undagi s - elektron orbitali fazoviy chegarasi atom yadrosi sirtidan 0,14 nm kichik bo'ladi. Kimyoviy bog' nazariyasiga ko'ra to'lqin funksiyalari yoki elektron bulutlari atom orbitalari (AO) deb nomlanadi. 20-rasmdan ko'rinadiki, barcha s-AO sferik simmetriyaga ega, boshqa elektron orbitalari farqli ravishda sferik simmetriyaga ega emas. Masalan, p-elektron AO-fazoviy chegarasi (21-rasm) gantelsimon bo'lib, ular fazoning x, y, z - o'qlari bo'yicha aniq yo'nalgan. Shuning uchun bu atom orbitalarini koordinataning uchta o'qlariga mos ravishda p_x , p_y va p_z -orbitalari deb belgilash qabul qilingan. Bu atom orbitalar koordinata o'qlariga nisbatan simmetrik tuzilgan va fazoviy yo'nalishidan tashqari barchasi o'zaro ekvivalentdir. p-AO ikki qismdan iborat, bu qismlarni ajratuvchi nuqtada elektronning bo'lish ehtimolligi nolga teng. To'lqin tenglamasi p-orbitalning shu nuqtasida o'zining qiymat ishorasini o'zgartiradi (+ qism va - qism):



22-rasm. Uglrodning atom orbitalari.

Bulardan tashqari beshta d-orbitallar ham bor. Bu elektron orbitalari, asosan, oraliq metallarda uchraydi, organik birikmalar kimyosida deyarli ulardan foydalanilmaydi. Organik moddalar molekulasida o'zaro s- va p-elektronlar orasidagi gibril orbitalar ham mavjudki, ularni AO deb hisoblash mumkin emas.

Atomdagi elektronlar holatini va energiyasini bilgach, ularning energetik taqsimotini kvant yacheykalari yordamida ifodalash mumkin (22-rasm):



23-rasm. Atom orbitalida elektronlarning joylashish tartibi.

B. Molekulyar orbitalar

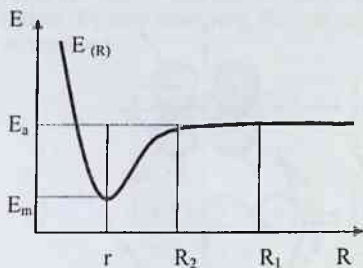
Kvant kimyosi rivojlanishi kimyoviy bog' hosil bo'lish tabiatini tushuntirdimi? Atomlardagi elektronlarning to'liq funksiyasi tenglamasini hisoblash EHM yordamida ham juda mushkul ish. Klassik organik kimyo bog' hosil bo'lishini atomlardagi elektronlarning o'zaro ta'siri va umumiy energiyani kamayishi deb tushuntiradi. Shredinger tenglamasi yordamida molekuladagi elektronlarning o'zaro ta'siri oqibatida energiya kamayishini isbotlash mumkin. Buni anglash uchun qabul qilingan bir necha postulatlar mohiyatini eslatib o'tamiz:

1. Molekuladagi elektronlar MO larning to'liq funksiyasi bilan karakterlanadi,

2. AO elektronning bir atom yadrosining kuchlanish maydoni bilan karakterlaydi, MO uning ikki va undan ortiq yadrolar ta'siri ostida ekanligini bildiradi,

3. MO, o'z navbatida, AO bazis funksiyasi bilan belgilanadi va MO ni hisoblash uchun AO chiziqli kombinatsiyasi usuli ishlatiladi.

Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasini tasavvur qilish uchun vodorod atomlaridan barqaror H_2 molekulasini hosil bo'lish shakli va grafigi bilan tanishaylik (23, 24-rasmlar).



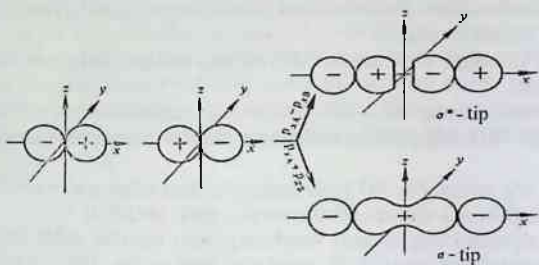
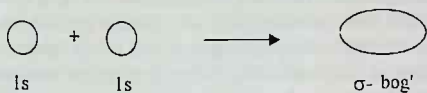
24-rasm. Vodorod molekulasining potensial energiya egri chizig'i.

Atomlar orasidagi R kattaligi kichiklashgan sari energiya ham minimal qiymatga intiladi, ya'ni $R=r$ bo'lganda (r -barqaror molekuladagi bog' uzunligi). Bundan keyingi atomlar yaqinlashuvi yadrolarning o'zaro itarilishi natijasida energiya qiymati keskin ortadi. Grafikdan ko'rinadiki, $R=r$ yoki shunga yaqin bo'lsa, atom orbitallari o'rnida molekulyar orbital hosil bo'ladi.

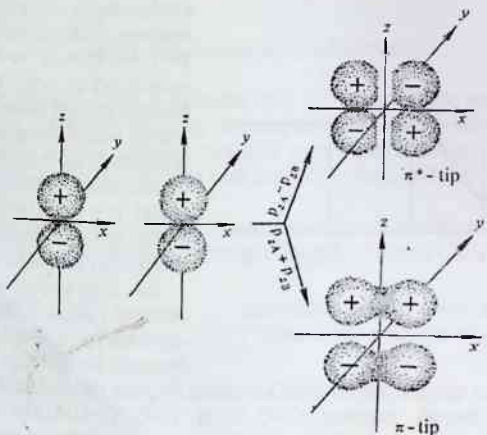
Ikki atom yaqinlashganda bir vodorod yadrosi ikkinchi yadro elektronini o'ziga torta boshlaydi. Potensial energiya egri chizig'ida

bu energiya qiymati kamayishini ko'rsatadi. Organik molekullalarda, asosan, σ - bog' uchraydi, masalan, C-C, C-H, C-O, C-Hal. Shu ikki atom orasida ikkinchi qo'shimcha bog' hosil bo'lganda, u, albatta, π -bog' bo'ladi. 26-rasmdagi uglerod atomining ikkinchi qavatida elektronlar joylashishi

$2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ekanligi ko'rinib turibdi, demak, uglerod atomi birikmalarida 2 valentli bo'lishi kerak. Holbuki, organik birikmalarning barchasida uglerod atomi 4 valentli hisoblanadi va bu bog'lar doimo o'zaro ekvivalentdir.



25-rasm. σ -bog'ning hosil bo'lishi.



26-rasm. π -bog'ning hosil bo'lishi.

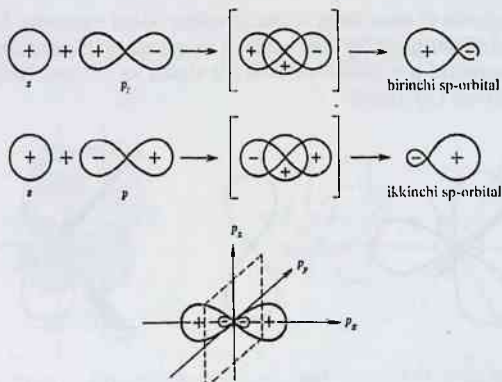
Faraz qilaylik, ma'lum energiya sarflab, 2s-orbitaldagi bir elektronni 2p-orbitaliga o'tkazdik, bunda C atomining elektron tuzilishi $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ bo'ladi. 1 ta s-elektron va 3 ta p-elektronlar o'zaro ekvivalent 4 ta bir xil bog' hosil qilmaydi. Buni tushunish uchun gibridlanish haqidagi gipotetani eslasak kifoya. Har xil energiya va simmetriyaga ega AO o'zaro energiyasi va simmetriyasi bir xil bo'lgan xuddi shuncha gibridlangan orbitallar hosil qiladi. Gibridlanish faqatgina kimyoviy bog' hosil bo'lish jarayonida va AO larda bittadan toq elektron joylashganda sodir bo'ladi.



27-rasm. Asosiy va qo'zg'algan holatdagi C atomining elektron tuzilishi.

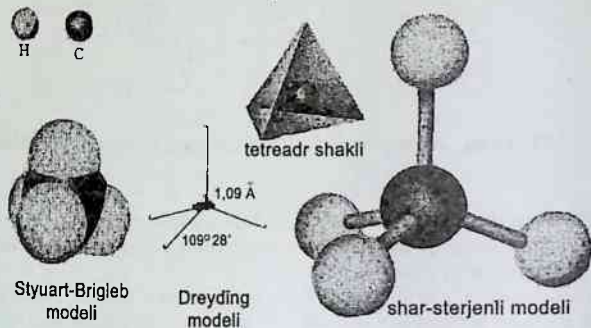
sp^3 -gibridlangan orbitallarining bog' hosil qilishida ajralib chiqqan energiya uglerod atomining qo'zg'alishi va orbitallarining gibridlanishiga sarflangan energiyaga nisbatan ancha kattadir.

Shunday qilib, gibridlanishda har qanday tizim o'z energiyasini kamaytiradi va hosil bo'lgan metan molekulasining barqarorligi shu bilan tushuntiriladi. Uglerod atomining birinchi valent holati va sp^3 -gibridlanish alkanlar uchun xosdir.



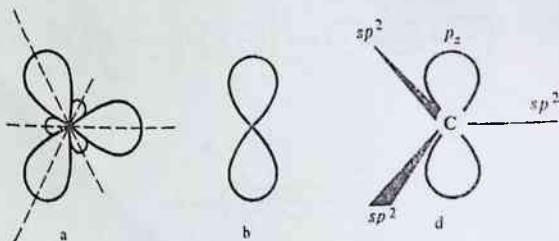
28-rasm. Uglerod atomidagi 1 ta s- va 1 ta p-orbitallarining gibridlanishi.

Demak, 1 ta s- va 3 ta p-orbitalning o'zaro ta'siri va qo'shilishi natijasida to'rtta sp^3 -gibridlangan orbitallar hosil bo'ladi. Gibrid orbitallarining simmetriya o'qlari fazoda o'zaro $109^{\circ}28'$ burchak (tetraedrik burchak) ostida yo'nalgan. Bu uglerod atomining birinchi valent holati deyiladi (29-rasm). Uglerod atomi atom orbitallaridagi elektronlarining gibridlanish gipotезasini birinchi marta L. Poling 1931- yilda taklif etgan. Uglerod atomi elektron qobiqlarining qo'zg'algan holatga o'tishi uchun 400-640 kJ/mol energiya sarflanadi.

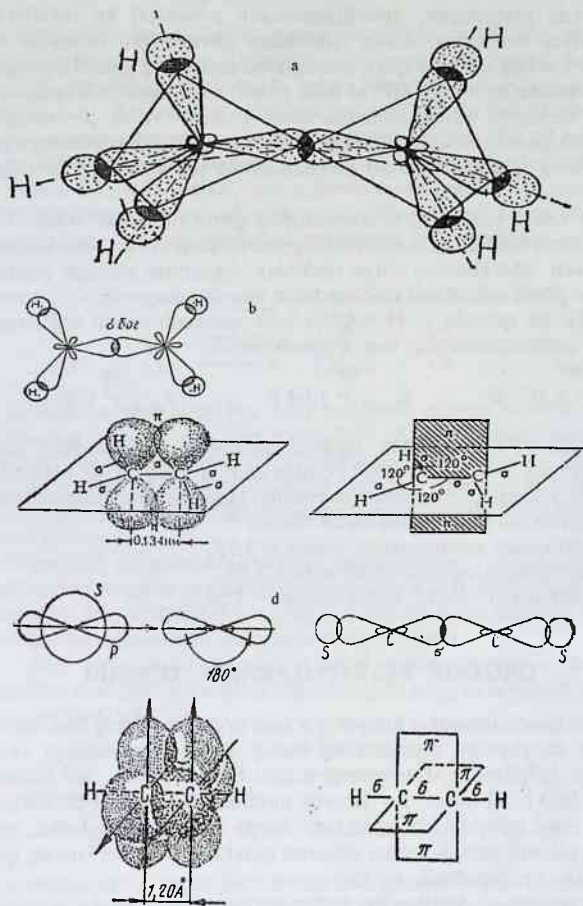


29-rasm. Metan molekulasining fazoviy tuzilishi.

Alkenlarda C atomining ikkinchi valent holati namoyon bo'ladi. Bunda gibrid orbitallar hosil bo'lishi uchun 1 ta s- va 2 ta p-orbitallar qatnashadi. gibridlanmagan p-elektron orbitali o'z shakli va simmetriyasini o'zgarmay saqlab qoladi (30-rasm).



30-rasm. Alkenlarda C atomining ikkinchi valent holatini namoyon qiluvchi sp^2 -gibrid orbitallarining tuzilishi.



31-rasm. Etan – (a), etilen – (b) va atsetilen – (d) molekullarning tuzilishi va bog'larning kattaliklari.

sp^2 -gibrid orbitalari valent burchagi 120° ga teng, ya'ni bu uchta orbital bir tekislikda joylashgan, gibridlashmagan p-orbital bu tekislikka perpendikulyar yo'nalgan. Alken tarkibidagi gibridlangan orbitalar bir tekislikda 3ta σ -bog'lar hosil qilsa, 2 ta uglerod atomining gibridlashmagan AO o'zaro qoplanib, π -bog' MO ni hosil qiladi. Alkinlarda uchraydigan C atomining uchinchi valent holatida faqat 1 tadan s- va p-orbitalar gibridlanishda qatnashadi va bu orbitalar to'g'ri chiziq bo'ylab gibridlashmagan elektronlarning orbitalari o'zaro perpendikulyar tekisliklardek yo'nalgan bo'ladi.

Uch xil valent holatidagi C atomlarining gibrid orbitalari o'zaro farq qiladilar. Gibrid orbitaldagi s-elektronning foiz miqdori ortishi bilan ularning fazoviy shakli cho'zinchoq ellips shaklidan sharsimon shaklga yaqinlashadi, ya'ni gibrid orbitaldagi elektron bulut uzunligi qisqaradi. O'z-o'zidan tushunarliki, bu qatorda C-H bog'lari ham qisqaradi va bu bog'larning qutbliligi, qutblanuvchanligi ham o'zgarib boradi:

$$d_{(C-H)}^{sp^3} = 1,102 \text{ E} \quad d_{(C-H)}^{sp^2} = 1,09 \text{ E} \quad d_{(C-H)}^{sp} = 1,06 \text{ E}$$

6-jadvalda ko'rsatilganidek, uglerod atomining qutblanishiga qarab elektromanfiyligi bir-biridan farqli ekanligi endi ravshan bo'ldi. Haqiqatan ham, uglerod atomlarining elektromanfiyligi eksperimental aniqlanganda, ularning qiymatlari quyidagicha bo'lib chiqdi:

- sp -gibridlangan uglerod atomi uchun $-2,75$,
- sp^2 -gibridlangan uglerod atomi uchun $2,62$,
- sp^3 -gibridlangan uglerod atomi uchun $-2,50$.

ORGANIK REAKSIYALARNING TURLARI

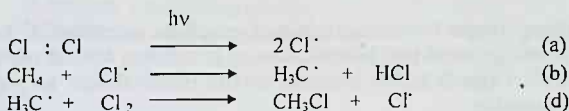
Atom va molekularning kimyoviy o'zaro ta'sirlashuvining bosh omilini reaksiyaga kirishuvchi atomlarning tashqi elektron qavatidagi valent elektronlari belgilaydi. Atomlarning o'zaro ta'sirlashuvida AO birlashib boglovchi MO hosil qiladi. Bu jarayon minimal ichki energiyali barqaror molekula hosil qiluvchi kimyoviy bog' paydo bo'lganini anglatadi, ya'ni kimyoviy reaksiya paytida tashqi elektron qavatidagi elektronlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi.

O'zaro reaksiyaga kirishuvchi birikmalarning tabiatiga ko'ra organik reaksiyalarni 4 ga bo'lish mumkin; a) *o'rin olish*, b) *birikish*, d) *ajralish*, e) *qayta guruhlanish*. Odatda, reaksiyaga kirishadigan asosiy organik moddani shartli ravishda "*substrat*", ikkinchisini "*reagent*" deb nomlash qabul qilingan.

A. O'rin olish reaksiyalari

Molekulalar tarkibidagi bir atom yoki atomlar guruhining ikkinchi atom yoki atomlar guruhi bilan almashtiruvchi jarayonlarga o'rin olish reaksiyalari deyiladi. Bu xildagi reaksiyalar S- belgisi bilan belgilanadi (*substitutio* - o'rin olish degani). Reaksiyalarda kovalent bog'ning uzilishi ikki xil amalga oshadi va bu jarayon kimyoviy reaksiya mexanizmi deyiladi. Bu xil reaksiyalarga **gomolitik va geterolitik mexanizmda** boruvchi reaksiyalar deyiladi.

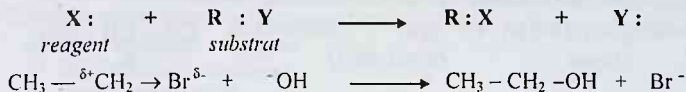
Gomolitik (yoki radikal) mexanizmda reaksiyaga kirishuvchi moddalar molekulasidagi elektron juftining uzilishi bilan boradi va bu reaksiyalarga radikal o'rin olish yoki gomolitik reaksiyalar (S_R) deyiladi:



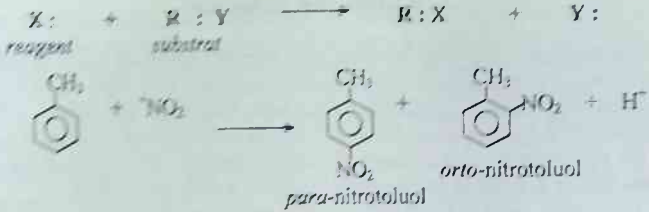
Bu reaksiyalarda yangi bog' hosil bo'lganda reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi. Radikal reaksiyalar yorug'lik ta'sirida, yuqori haroratda, erkin radikallar ta'sirida boradi. Bu reaksiya qutblanmagan erituvchilarda oson amalga oshib zanjir reaksiyalar hisoblanadi, ya'ni boshlangan reaksiya reagentlarning biri tugamaguncha davom etaveradi.

Geterolitik mexanizmda reaksiyon moddalarning biridagi elektron jufti buzilmasdan reaksiya mahsuloti molekulasiga o'tadi. Bu reaksiyalarni ionli reaksiyalar deb atashni biz anorganik kimyo kursidan bilamiz. Ionlarning zaryadiga ko'ra geterolitik reaksiyalar ikki xil bo'ladi.

1. Agar reaksiyani boshlovchi reagent manfiy zaryadli bo'lsa, bunday reagentlar nukleofil zarrachalar deb ataladi va jarayon nukleofil o'rin olish reaksiyasi deyiladi (S_N):



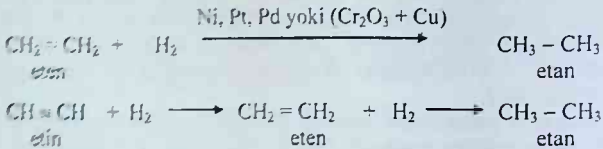
Aksincha, ayrim reagentlar elektron zichligining kamligi bilan belgilanadi {kationlar - $^+\text{NO}_2$, $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^+ \equiv \text{N}]$, yoki elektron bulut zichligi past molekulalar SO_3 , BF_3 } va ular substratning elektron zichligi katta bo'lgan markazlari bilan reaksiyaga kirishadi. Bu kabi zarrachalar reagent hisoblanib, reaksiyaga esa o'rin olish reaksiyasi deyiladi (S_E):



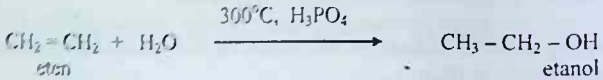
B. Birikish reaksiyalari

Qo'shbog' tutgan to'yinmagan organik moddalar tarkibidagi π - bog'ning uzilishi birikidan atom yoki molekullarning kiritilishiga *birikish reaksiyalari* (A) deyiladi. Organik kimyo kursidan birikish reaksiyalariga ko'p misollar keltirish mumkin:

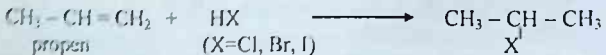
a) *Gidrogenlash* – vodorodning katalitik birikishi;



b) *Gidratlanish* – suvning birikishi:

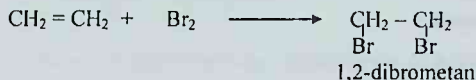


d) *Gidrogalogenlash* - galogenvodorodning birikishi:



To'yinmagan uglevodorodlarda uglerod atomlari soni ikkidan ortiq va qo'shbog'ga nisbatan nosimmetrik tuzilishli bo'lsa, vodorod atomi eng ko'p gidrogenlangan C atomi bilan, galogenlar yoki suv molekulasining gidroksili kam vodorod tutgan C atomi bilan birikadi. Bu birikish Markovnikov qoidasi bilan belgilanadi.

c) *Galogenlash reaksiyalari* - galogenlarning birikishi;



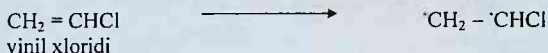
f) *Polimerlanish reaksiyalari*, ular bir xil monomerlar yordamida (izopolimerlanish) yoki har xil monomer molekulari ishtirokida (sopolimerlanish) amalga oshishi mumkin. Har qanday polimerlanish uch bosqichda kechadi;

I bosqich - zanjirni initsiirlash,

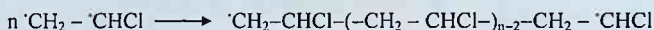
II bosqich - zanjirning o'sishi,

III bosqich - zanjirning uzilishi

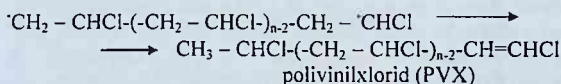
I bosqich



II bosqich ($n \rightarrow$ polimerlanish darajasi)



III bosqich



D. Ajralish reaksiyalari

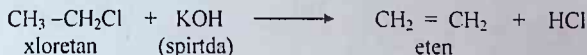
Ajralish reaksiyalarida (E) birikish reaksiyalariga (A) qarama-qarshi ravishda organik birikma molekulasida karrali bog' hosil bo'lishi amalga oshadi:

a) degidrogenlash reaksiyasi;

b) degidratlanish reaksiyasi;

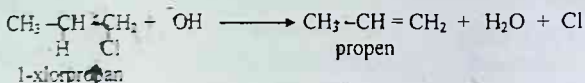
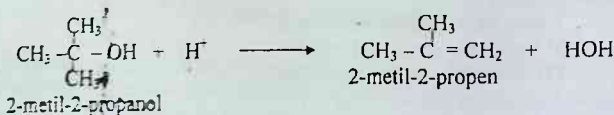
d) degidrogalogenlash reaksiyasi;

b) ichki molekulyar nukleofil qayta guruhlanish:





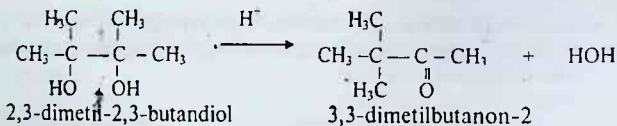
Ajralish reaksiyalari ko'pincha elektrofil yoki nukleofil reagentlar ta'sirida amalga oshadi:



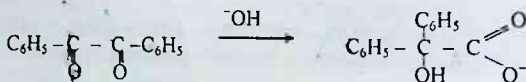
F. Qayta guruhlanish reaksiyalari

Qayta guruhlanish reaksiyalari ichki va boshqa molekulalar orasida o'zaro amalga oshadi. Agar qayta guruhlanish jarayonida ajraladigan zarracha shu molekulaning o'zida ko'chsa, ichki molekulyar reaksiya deyiladi. Reaksiyada ko'chadigan zarracha bir molekuladan ajralib ikkinchisiga biriksa, molekulalararo qayta guruhlanish reaksiyasi deyiladi. Ular, asosan, geterolitik xarakterga ega bo'lib, yoki nukleofil zarracha ta'sirida amalga oshadi, ammo ba'zan radikal mexanizm bo'yicha ham borishi mumkin.

a) ichki molekulyar qayta guruhlanish:



b) ichki molekulyar nukleofil qayta guruhlanish:



Bu misollardan ko'rinadiki, qayta guruhlanish reaksiyalarida ajralgan zarracha qayta birikib, barqaror moddalarga aylanadi.

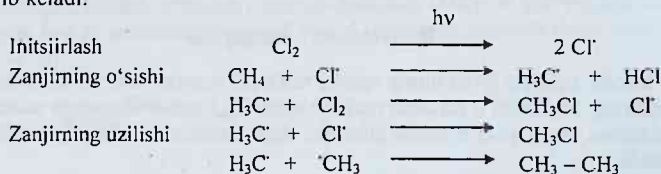
Organik reaksiyalarning mexanizmi haqida tushuncha

Reaksiya mexanizmiga ko'ra yoki kovalent bog'ning uzilishi va substratga ta'sir etuvchi reagentning tabiatiga ko'ra organik reaksiyalar radikal, va nukleofil deb sinflanadi. Biz yuqorida asosiy organik jarayonlar sifatida o'rin olish (S), birikish (A) va ajralish (E) reaksiyalari amalga oshishni e'tirof etdik. Bu reaksiyalarning har biri tabiatiga ko'ra radikal (R), nukleofil (N) va elektrofil (E) bo'ladi. Ayrim reaksiyalar mexanizmiga ko'ra yana bir necha xilga ajraladi, masalan: S_N1 – ko'p bosqichli nukleofil o'rin olish reaksiyasi, S_N2 – bir bosqichli nukleofil o'rin olish reaksiyasi.

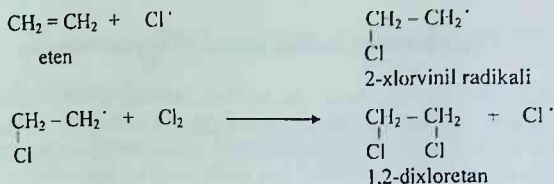
Organik reaksiyalarning bunday sinflanishi faqatgina shartli model sifatida qabul qilingan, ko'pincha jarayon ancha murakkab ko'rinishda amalga oshadi. Ba'zan bir molekulaning ikki qismiga biri nukleofil, ikkinchisi elektrofil bo'lgan ikki reagent hujum boshlaydi va oraliq modda sifatida ikki, uch yoki undan ortiq molekulalardan tarkib topgan halqali birikmalar hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalarga "halqali birikish" reaksiyalari deb aytiladi, hosil bo'lgan halqali oraliq holat elektronlarning siljishi oqibatida barqarorlashuvi, ba'zan esa buzilishi ham mumkin.

A. Radikal reaksiyalar

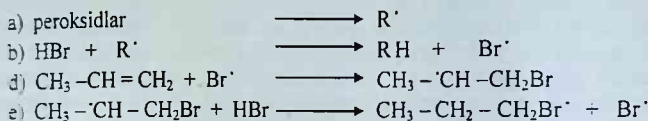
O'rin olish reaksiyasini boshlovchi zarracha radikal reagent bo'lsa, bu radikal o'rin olish (S_R) mexanizmi deyiladi. Masalan, metanning xlordanishida reaksiyani boshlovchi radikal reagent $Cl\cdot$ quyosh nuri ta'sirida Cl_2 molekulasining parchalanishidan hosil bo'ladi va reaksiyani boshlaydi. Radikallar hosil bo'lishi reaksiyaning boshlanishi va quyosh nuri initsiator deyiladi. Hosil bo'lgan $Cl\cdot$ radikallari substrat CH_4 molekulalari bilan to'qnashib, yangi radikallarni vujudga keltiradi (zanjirning o'sishi), ikki erkin radikalning o'zaro to'qnashib birikishi zanjir reaksiyaning to'xtashiga (zanjir uzilishi) olib keladi.



Birikish reaksiyalari (A_R) jarayonida erkin radikal reaksiya zanjirini boshlaydi:



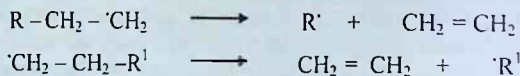
Propen kabi nosimmetrik alkenlarga HBr birikishi mexanizmi bo'yicha birikadi. Ammo reaksiya peroksidlar ishtirokida amalga oshirilsa, radikal mexanizm bo'yicha Markovnikov qoidasiga zid birikish reaksiyasi amalga oshadi. Bu Xarashning "peroksid effekti" deyiladi:



Ajralish reaksiyalari ham radikal ta'sirida amalga oshadi (E_R). Yuqori alkanlarning krekningida (pirolitik parchalanish) C - C bog'lari gomolitik uziladi:

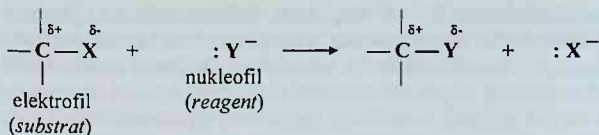


Hosil bo'lgan radikallar juda beqaror va ularning har xil parchalanishi kuzatiladi. Reaksiyaning keyingi bosqichlari turli yo'nalishda amalga oshadi:

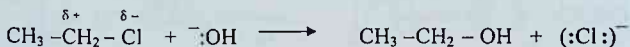


B. Nukleofil reaksiyalar

Bunda substrat (yoki uning qismi) nukleofil reagent ta'sirida reaksiyani boshlaydi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida (S_N) nukleofil reagent substrat tarkibidan atom yoki atomlar guruhini siqib chiqaradi va bog' geterolitik uziladi:

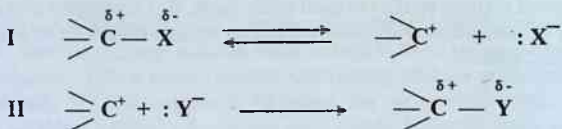


Monogalogenli hosilalarga ishqorning suvli eritmasi ta'siri bunga misol bo'ladi:

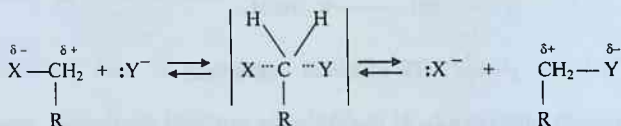


Nukleofil o'rin olish reaksiyalari olingan substratning tuzilishi va tabiatiga ko'ra ikki bosqichda (S_N1) yoki bir bosqichda (S_N2) amalga oshishi mumkin.

Ikki bosqichli mexanizm (S_N1) dastlab bir nukleofil o'rinbosar ajraladi, ikkinchi bosqichda boshqa nukleofil zarracha hosil bo'lgan karboniy ioniga birikadi. Bu reaksiyaning birinchi bosqichini amalga oshirish uchun aktivlanish energiyasi sarflanadi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichi juda oson amalga oshadi:



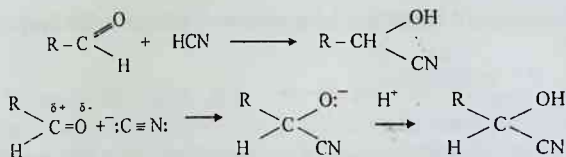
Bir bosqichli (S_N2) reaksiyada begona nukleofil zarrachaning hujumi va substrat tarkibidagi nukleofilning ajralishi bir bosqichda sodir bo'ladi:



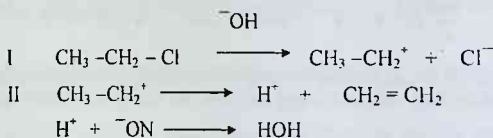
S_N2 reaksiyalarning yana bir ahamiyatli tomoni shundaki, substrat molekulasi tuzilishi o'zgaradi (inversiya hodisasi). Oddiyroq qilib aytganimizda, optik faol D-modda o'zining anti podi L-izomerga aylanadi (yoki aksincha L → D):



Alkenlarda doimo C = C bog'larida birikish radikal (A_R) yoki (A_E) mexanizm bo'yicha amalga oshadi, chunki qo'shbog' katta elektron bulut zichligiga ega. Ammo aldegid va ketonlarning karbonil guruhi C=O dagi kislorod atomining yuqori elektromanfiyligi tufayli uglerod atomida qisman musbat zaryad yig'iladi va nukleofil zarrachaning hujumiga moyil bo'ladi:

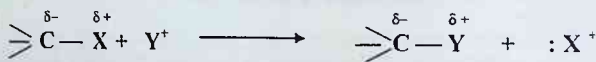


Nukleofil ajralish reaksiyalarida (E_N) nukleofil o'rin olish reaksiyasidek (CH), ikki bosqichli reaksiyada karboniy ioni yoki bir bosqichli reaksiyada oraliq kompleks hosil bo'ladi. Shunga ko'ra, E_{N1} va E_{N2} reaksiyalari mexanizmlari o'rganilgan. E_N reaksiyalari bilan S_N reaksiyalarining o'zaro raqobati natijasida almashib turadi. Masalan, agar etil xloridiga ishqorning suvli eritmasi o'rniga spirtli eritmasi ta'sir etsak, S_{N1} reaksiyasi o'rniga ikki bosqichli E_{N1} -degidrogalogenlash reaksiyasi amalga oshadi va to'yinmagan uglevodorod olinadi:



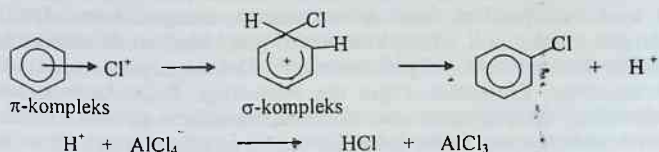
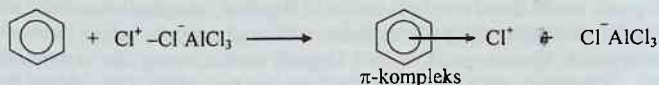
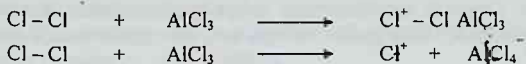
D. Elektrofil reaksiyalar

Nukleofil substratga (yoki molekulaning nukleofil markaziga) reagent tomonidan hujum bilan boshlanadigan jarayonlar elektrofil reaksiyalar deyiladi. O'rin olish reaksiyalari (S_E) natijasida substrat molekulasidan ajraladigan zarracha elektron juftini uglerod atomiga qoldiradi.

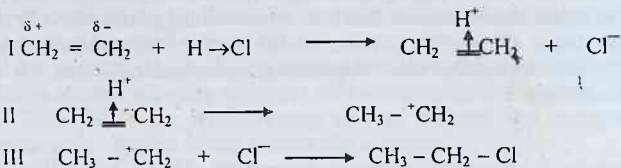


O'rin olish reaksiyalari aromatik uglevodorodlar uchun xosdir. Reaksiya ikki bosqichda amalga oshib, avval zarracha aromatik halqa bilan π -kompleks hosil qiladi va keyin areniy kationiga aylanadi. Reaksiyaning uchinchi bosqichida

H⁺ ioni ajralib, musbat zaryadli areniy kationi barqarorlashadi. Areniy kationidagi musbat zaryad butun aromatik halqa bo'ylab delokallashadi, bu reaksiyada katalizator sifatida (AlCl₃, FeCl₃) ishlatiladi:



Odatda, alkenlardagi C = C qo'sh bog'lari birikish reaksiyalariga oson kirishadi, chunki qo'sh bog' elektron bulut zichligi katta va uning π-elektronlari harakatchandir. Etilen bilan vodorod xloridning birikish reaksiyasi bunga misol bo'ladi. Birinchi bosqichda HCl dagi bog' geterolitik uzilib, H⁺ ioni substrat qo'sh bog' i bilan π-kompleks hosil qiladi. Ikkinchi bosqichda E_{aktiv} yutgan π-kompleks karboniy ioniga aylanadi. Reaksiyaning uchinchi bosqichida C⁺ ioni reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'lgan elektron jufti tutgan nukleofil Cl⁻ bilan birikadi:



Galoidvodorod o'rniga galogenlar ham qo'sh bog'ga elektrofil mexanizm bo'yicha birikadi. Molekulaning qutblanishi erituvchi yoki katalizator ta'sirida kechadi, yoki reagent molekulasini substrat qo'sh bog'iga yaqinlashgach, qutblanadi va bog' geterolitik uziladi. Masalan, bromlash reaksiyalarida Br₂ molekulasini geterolitik parchalanib Br⁺ va Br⁻ ionlariga aylanadi. Br⁺ kationi biriksa, Br⁻ anioni nukleofil birikib, reaksiyani tugatadi.

Tayanch iboralar

Organik kimyo. Vitalizm. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi. Radikallar nazariyasi. Iplar nazariyasi. Kimyoviy tuzilish. Izomeriya tushunchasi. Stereokimyo. Organik moddalarning xomashyo manbalari (toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, neft, tabiiy gazlar, slanets, torf, o'simliklar va tirik jonivorlar dunyosi).

Organik moddalarni tozalash usullari (haydash, fraksiyalb haydash, suv bug'i bilan haydash, qayta kristallash, sublimatlash yoki quruq haydash, ekstraksiyalash, xromatografik usullar). Organik moddalarning sifat va miqdoriy tahlili. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari (UB-, IQ-, YAMR-, EPR spektroskopiyalari, mass-spektrometriya, rentgenstruktur tahlil, belgilangan atomlar usuli, nazariy kvant-kimyoviy hisoblashlar). Moddalarning sindirish ko'rsatkichi, dipol momenti. Elektromagnit to'liqlar. Monoxromator. Eritmadan o'tgan nur intensivligi. Buger-Lambert-Ber qonuni. Asosiy va qo'zg'algan holat. Aylanma, tebranma va elektron o'tishlar. Valent va deformatsion tebranishlar. Simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalari. Yadrolarning magnit xossalari. Yadro magnit rezonansi. Protonlarning elektron qurshovi va magnit rezonansi. YAMR spektrining parametrlari (kimyoviy siljish, signallarning intensivligi, signallarning ajralishi). Paskal diagrammasi. Spin-spin ta'sir, spin-spin ta'sir kostantasi (SSTK). YAMR spektroskopiya etalonlari. Mass-spektrometriya. Molekulyar-ion, kation, kation-radikal, bo'lakli ionlar.

Struktur, fazoviy, dinamik izomeriya turlari. Optik izomeriya, optik antipodlar, enantiomerlar, ratsemat aralashma, diastereomerlar. Organik moddalarning sinflanishi. Funktsional guruhlar. Kimyoviy bog' tabiati. Kovalent bog'. Induktiv effekt. Semipolyar bog', vodorod bog'. Bog' energiyasi. Atom va molekulyar orbitalar. Elektron orbitalarining gibridlanishi. Organik reaksiya turlari. O'rin olish, birikish, ajralish qayta guruhlanish reaksiyalari. Reaksiya mexanizmi. Gomolitik va geterolitik mexanizmlar. Radikal, nukleofil va mexanizmlar.

Nazorat savollari

1. XIX asrgacha yashab, ijod etgan olimlardan qaysi birlari organik moddalar bilan ishlagan?

2. Bersellius Y.Ya., Vyoler F., Gmelin L., Shorlemmer K., Kuper R., Kekule A., Butlerov A.M. kabi olimlarning hayoti va ijodiy faoliyati haqida nimalarni bilasiz?

3. Organik kimyo fani va predmetini siz qanday ta'riflagan bo'lar edingiz?
4. XIX asrning birinchi yarmigacha bo'lgan davrdagi organik kimyoning nazariy asoslari haqida gapirib bering.
5. Sizning fikringizcha, hozirgi zamon talabalari tiplar va radikal nazariyasi bilan tanishuvi kerakmi?
6. Organik moddalarga xos xususiyatlarni bilasizmi? Fikringizni reaksiya tenglamalari va misollar bilan izohlang.
7. Izomeriya hodisasini tushuntirib bering.
8. Yer yuzida tarqalgan organik moddalar xomashyo manbalarini qayd qiling.
9. Organik birikmalarning sinflanishida nimalarga e'tibor beriladi?
10. Geometrik izomeriya qaysi uglevodorodlarda uchraydi?
11. Optik izomeriya hodisasini kim kashf etgan?
12. Organik birikmalar tarkibidagi atomlar va atom guruhlarini bir-biriga ta'sir ko'rsatadimi?
13. Sirka kislota amidi uchun Lyuis formulasini yozing. Bu birikmadagi azot atomini to'la tavsiflang (valentligi, kovalentligi, koordinatsion soni).
14. Hozirgi kunda organik birikmalarning tuzilishini A.M. Butlerov va kvantimiyoviy nazariyalar asosida tushuntiriladi. Nega bu ikki nazariya bir-birini rad etmaydi?
15. To'liq funksiyasi, elektron orbital va elektron bulut terminlarining mohiyatini oshib bering.
16. Qutblilik va qutblanuvchanlik so'zlarining mohiyati nimani anglatadi?
17. "Elektron orbitallarining gibridlanishi fizikaviy hodisa" degan tushunchani izohlang.
18. Nega $H_2C=O$ molekulasidagi C atomining $\delta+$ zaryadi $H_2C(OCH_3)_2$ molekulasidagi C atomi zaryadiga nisbatan kattaroq?
19. $H_2C=O$ va $CH_2=CH-CH=O$ molekularidagi π -bog'lar tizimi orasida qanday farq bor?
20. $R_2C=O$ va $R_2C=PR_3$ (R -eng oddiy uglevodorod radikalari) birikmalari tarkibidagi o'rinbosarlarning mezomer effektlari orasida farq bormi?
21. $ClCH_2N(CH_3)_2$ birikmasining suvdagi eritmasi ion xossalarini namoyon qiladi. Buning sababi nimada deb o'ylaysiz?
22. $(CH_3)_2C=CHC_2H_5$ moddaning geometrik izomerlarini yozing va nomlang.
23. Analitik va organik kimyo hamda fizikaviy va organik kimyo fanlari orasida genetik aloqalar mavjudmi?
24. Organik moddalarning termik parchalanishi natijasida metil, izopropil va uchlamchi-butil radikalari hosil bo'ldi, ularning qaysi biri barqaror va qaysi biri juda beqarorligini tushuntiring.

25. Organik moddalarni sinflarga ajratishda nimaga e'tibor berish lozim?
26. Organik birikmalardagi kimyoviy bog' tabiatini va uning hosil bo'lish mohiyatini tushuntiring.
27. Uglерod atomidagi gibrіdlanish hodisasi nimani tushuntiradi?
28. Kimyoviy reaksiya turlari va mexanizmlarini tushuntirib bering.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С- 3-144.
2. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 5 - 58- betlar.
3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- 688 с.
4. Umarov B.B. Fizikaviy tadqiqot usullari fanidan ma'ruzalar matni.- Buxoro.- "Ziyo-Rizograf".- 2000.- 176-bet.

ATSIKLIK BIRIKMALAR ALKANLAR

Uglерod va vodoroddan tarkib topgan eng oddiy organik birikmalarga uglevodorodlar deyiladi. Uglерod uglерod bog'ining tabiatiga qarab ular bir necha guruhga bo'linadi. Molekulasida har bir uglерod atomi boshqa uglерod atomi bilan oddiy σ -bog' hosil qilgan to'yingan organik birikmalarga *alkanlar* yoki to'yingan uglevodorodlar deb aytiladi.

Alkanlar (to'yingan uglevodorodlar) atomlari orasidagi σ -bog'lar mavjud va bu molekullalarda uglерod atomi sp^3 -gibrіdlangan holatda bo'ladi (uglерod atomining birinchi valent holati).

Alkanlarning gomologik qatori

Alkanlarning dastlabki eng oddiy vakillari - metan va etan molekullarini o'zaro taqqoslasak, etan molekulasi metan molekulasidan CH_2 -guruh bilan farq qilishini ko'ramiz. Xuddi shunday propan etandan, butan propandan, pentan butandan va hokazolar CH_2 -guruh bilan farq qiladi. Demak, uglevodorodlarning har bir a'zosi o'zidan oldingi va keyingi a'zosidan CH_2 -guruh bilan farq qiladi.

Kimyoviy xossalari jihatdan o'xshash bo'lib, molekularining tarkibi jihatidan bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 -guruh bilan farqlanadigan birikmalar **gomologlar** deb ataladi va ular **gomologik qatorni** hosil qiladi.

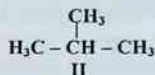
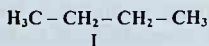
To'yingan uglevodorodlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ bilan ifodalanadi (n - uglerod atomlari soni, $2n + 2$ esa vodorod atomlarining soni).

Izomeriyasi va tuzilishi

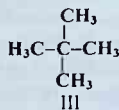
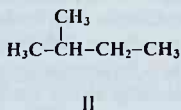
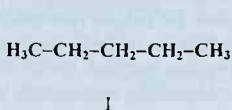
Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, ammo tuzilishi har xil bo'lib, fizik va kimyoviy xossalari jihatidan farqlanadigan birikmalar izomerlar deyiladi.

Alkanlarning gomologik qatorida izomeriya hodisasi C_4 vakildan, ya'ni butandan boshlanadi. Butan ikkita, pentan uchta, geksan esa beshta izomerga ega. Masalan:

C_4H_{10} ning izomerlari:



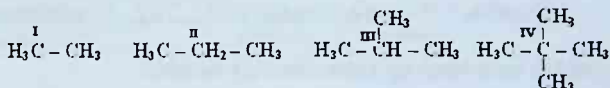
C_5H_{12} ning izomerlari:



Ikkala holda ham ushbu uglevodorodlar bir xil molekulyar formulalarga (C_4H_{10} va C_5H_{12}) va molekulyar massaga ega bo'lib, ammo tuzilishlari bilan farqlanadi. Birinchi holda uglerod atomlari tarmoqlanmagan zanjir yoki, boshqacha aytganda, normal zanjir hosil qiladi. Ikkinchi va uchinchi hollarda esa uglerod zanjiri tarmoqlangan yoki izo-tuzilishdagi zanjir hosil qiladi. Bunday birikmalar izo-birikmalar deyiladi.

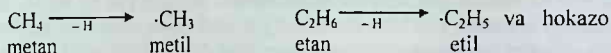
Uglerod atomi o'zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, birlamchi (I), ikkita uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, ikkilamchi (II), uchta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, uchlamchi (III) va nihoyat, to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, to'rtlamchi uglerod atomi (IV) deb ataladi.

Masalan:



Bir yoki bir necha vodorod atomlari siqib chiqarilgan uglevodorod qoldig'i uglevodorod radikalini – R deyiladi. Agar radikalda alkanga nisbatan bitta vodorod atomi kam bo'lsa, u holda bir valentli – alkil bo'ladi. Alkillar sof holatda beqaror bo'lib, kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachadir. Alkil radikalining nomi tegishli alkan nomidagi –an qo'shimchasini –il qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi.

Masalan:

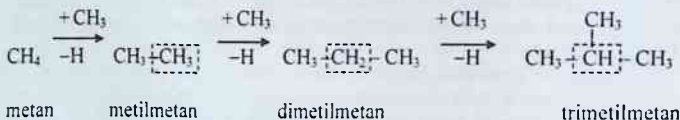


Nomenklaturasi

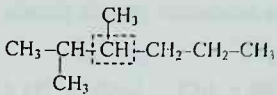
Organik birikmalarni nomlashda asosan, trivial, ratsional va xalqaro (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry inglizcha nazariy va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi so'zlarining bosh harflari) nomenklaturalardan foydalaniladi. IUPAC nomenklaturasi maxsus komissiya tomonidan ishlab chiqilgan qoidalarni 1957 va 1965- yillarda o'tkazilgan syezdlarida ko'rib chiqib, kimyogarlarga tavsiya qildi. Bu nomenklaturadan ilmiy adabiyotlarda va darsliklarda keng foydalaniladi. Ba'zida bu nomenklatura radikal-funksional nomenklatura deb ham yuritiladi. IUPAC tomonidan karbotsiklik va geterotsiklik birikmalar uchun maxsus nomlash tartibi ishlab chiqilgan. Nomenklaturaning asosiy vazifasi moddaning nomlanishi bilan uning tuzilish formulasini to'g'ri yozish yoki yozilgan tuzilish formulasiga qarab uni nomlash imkoniyatini berishdan iborat.

Gomologik qatordagi dastlabki to'rtta vakillari: metan, etan, propan va butan trivial nomga ega. Shu qatordagi boshqa vakillarni nomlashda molekula tarkibidagi uglerod atomlari sonining grekcha nomi asos qilib olinadi. Masalan, C_5H_{12} tarkibli uglevodorod pentan, C_6H_{14} -geksan, C_7H_{16} -septan va hokazo.

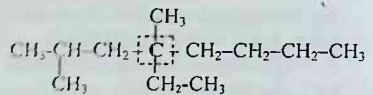
Uglevodorodlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda metan nomi asos qilib olinadi. Barcha tuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar metanning hosilasi deb qaraladi, masalan:



Murakkab tuzilishdagi uglevodorodlarning nomlanishi:

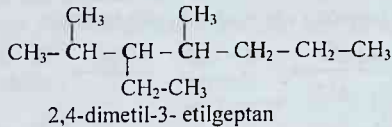
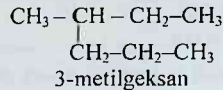
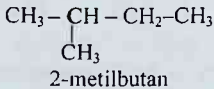


metil-propil-izopropilmetan



metil-etil-birlamchi butil-izobutil-metan

IUPAC nomenklaturasi bo'yicha tarmoqlangan zanjirli alkanlarni nomlash quyidagicha amalga oshiriladi. Birikmani nomlashda asosiy zanjirdagi uglerod atomlarining soniga mos keladigan uglevodorod nomi tanlab olinadi. Eng uzun va eng murakkab tuzilishdagi uglerod atomlari zanjiri asosiy zanjir hisoblanadi. Agar uglevodorod zanjirida ikki yoki bir necha bir xil uzun zanjir mavjud bo'lsa, u holda eng ko'p tarmoqlanish soniga ega bo'lgan hosila asosiy zanjir sifatida tanlanadi. Asosiy zanjir aniqlangandan keyin uglerod atomlarini to'g'ri raqamlash kerak. Raqamlash yon o'rinbosar yaqin tomondagi uglerod atomidan boshlanadi. Agar turli radikallar zanjirning ikki uchidan baravar uzoqlikda turgan bo'lsa, raqamlash uglerod atomlari soni kam bo'lgan kichik radikal tomondan boshlanadi, masalan:

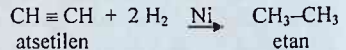
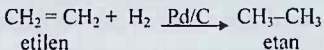


Alkanlarning olinishi

Alkanlar tabiatda keng tarqalgan moddalar bo'lib, uning quyi gomologlari (C_1 dan C_4 gacha) tabiiy gazning asosiy qismini tashkil etadi, neft esa alkanlar aralashmasining asosiy tabiiy manbai sanaladi. Bundan tashqari, alkanlarning ayrimlari o'simlik dunyosi qoldiqlaridan ham ajratib olinan.

Laboratoriyada alkanlar turli sintetik usullar bilan olinadi. Ularning ayrimlarini ko'rib chiqamiz:

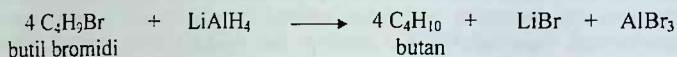
1. Alkenlarni gidrogenlash (qaytarilishi).



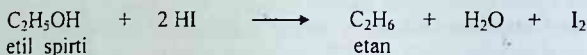
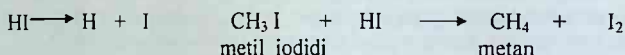
Bu xildagi gidrogenlash reaksiyalari uchun katalizator sifatida platina, palladiy, nikel metallari ishlatiladi.

2. Alkilgalogenidlarining qaytarilishi

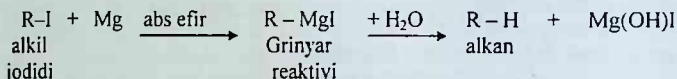
a) Katalitik qaytarilishi (qaytaruvchilar: $Zn + HCl$; $LiAlH_4$; $Na + spirt$)



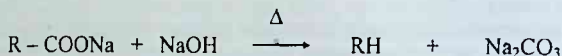
b) Iodid kislota bilan qaytarish (1868- yil, Bertlo) Iodid kislota qizdirilganda vodorod va iod atomlariga parchalanadi, atomar vodorod esa kuchli qaytaruvchidir:



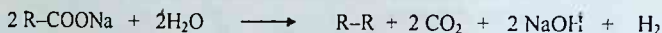
d) Alkil galogenidlarining magniy bilan ta'siri va oraliq mahsulotning gidrolizlanishi ancha qulay usuldur, bu reaksiyaning birinchi bosqichi suvsizlantirilgan (absolut) efir muhitida olib boriladi:



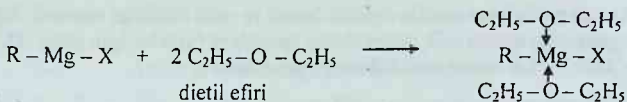
e) To'yingan monokarbon kislotalarning tuzlari o'yuvcchi natriy, natron ohak yoki bariy gidroksid bilan aralashtirib qizdirilsa alkanlar hosil bo'ladi (Dyuma).



f) To'yingan monokarbon kislotalar tuzlarining suvdagi eritmasini elektroliz qilish (Kolbe, 1849- yil.):

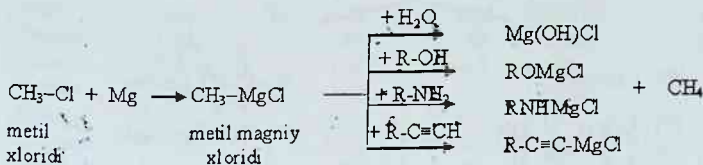


Efir reaksiyada erituvchi va magniy bilan kompleks hosil qiluvchi Lyuis kislotasi sifatida qatnashadi, chunki efir kislorodi erkin elektron jufti hisobidan elektronodonorlik xususiyatini namoyon qiladi.



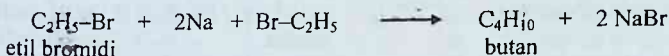
X = Cl, Br, I

Bu reaksiya yordamida metan deyarli miqdoriy umum bilan olinadi.

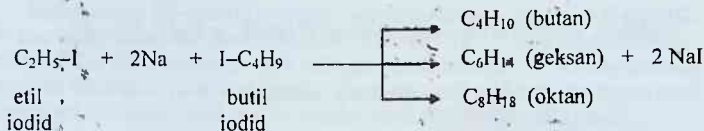


3. Vurs reaksiyasi (1855- yil, alkilgalogenidlarga natriy metalli ta'siri).

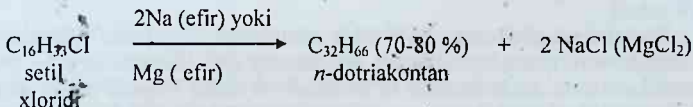
Reaksiya uchun bir xil alkilgalogenid olinsa, faqat birgina alkan hosil bo'ladi:



Agar reaksiyaga 2 xil galogenalkan kiritilsa, uch xil alkan aralashmasi hosil bo'ladi:



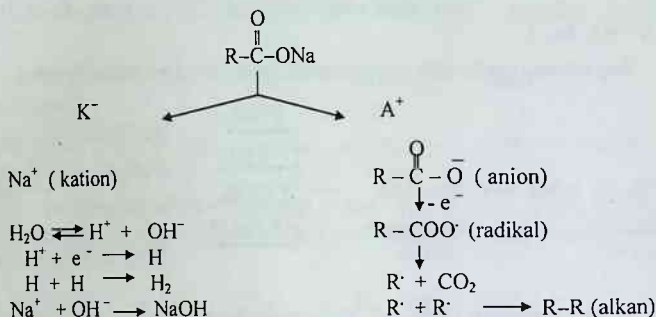
Vurs reaksiyasi yordamida simmetrik tuzilishdagi alkanlar olinadi:



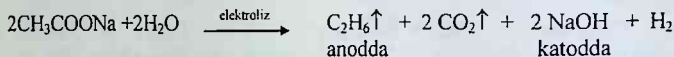
4. Karbon kislota tuzlarining elektrolizi. (Kolbe usuli, 1849- yil)

Kislota tuzlari eritmada ionlarga ajraladi, elektroliz vaqtida metall kationi katodga borib elektron birlashtiradi va neytral atomga aylanadi. Bu atom suv bilan reaksiyaga kirishib ishqor hosil qiladi, hamda vodorod ajralib chiqadi.

Kislota qoldig'i esa anodda elektron beradi va erkin radikalga aylanadi. Bu radikal barqarorligi uchun CO₂ molekulasini ajratadi va hosil bo'lgan yangi ikki radikal o'zaro birikib alkan molekulasini hosil qiladi:



Elektrolizning umumiy ko'rinishi quyidagicha:



5. Karbon kislotalar va ular tuzlarining ishqor ta'sirida parchalanishi (dekarboksillash):



Odatda, ishqor o'rniga natron ohagi (NaOH + CaO) olinadi:

Fizikaviy xossalari

Normal alkanlarning C₁ dan C₄ gacha bo'lgan a'zolari odatdagi sharoitda gaz, C₅ dan C₁₇ gacha suyuqliklar bo'lib, C₁₈ dan boshlab qattiq moddalardir. (9-jadval).

Molekulyar massalari ortishi bilan suyuqlanish va qaynash haroratlari oshib boradi, chunki molekulada atomlarning soni qancha ko'p bo'lsa, molekulalararo kuch shuncha katta bo'ladi va ularni yengish uchun ko'p energiya talab qilinadi. Alkanlarning zichligi suvdan kichik. Molekulyar massasi oshib borishi bilan zichligi ortadi. Ular qutbsiz moddalar bo'lib, suvda, katta qutbli erituvchilarda erimaydi, ammo benzol, efir, xloroform kabi qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Alkanlarning o'zi ham shunday moddalar uchun yaxshi erituvchidir.

Ayrim alkanlarning fizikaviy xossalari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ (suyuq holatida)
Metan	CH ₄	-183	-162	0,4150
Etan	C ₂ H ₆	-172	-88,5	0,5610
Propan	C ₃ H ₈	-187	-42	0,5853
Butan	C ₄ H ₁₀	-138	-0,5	0,60
Pentan	C ₅ H ₁₂	-130	36	0,626
Geksan	C ₆ H ₁₄	-95	69	0,659 (20°C da)
Geptan	C ₇ H ₁₆	-90,5	98	0,684 (20°C da)
Oktan	C ₈ H ₁₈	-57	126	0,703 (20°C da)
Nonan	C ₉ H ₂₀	-54	151	0,718 (20°C da)
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	-30	174	0,730 (20°C da)
Undekan	C ₁₁ H ₂₄	-26	196	0,740 (20°C da)
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	-10	216	0,749 (20°C da)
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	5,5	252	0,764 (20°C da)
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	10	266	0,769 (20°C da)
Eykozan	C ₂₀ H ₄₂	36,4	343	0,778 (20°C da)
Pentakontan	C ₅₀ H ₁₀₂	93,0	342,7	-
Gektan	C ₁₀₀ H ₂₀₂	115,4	-	-

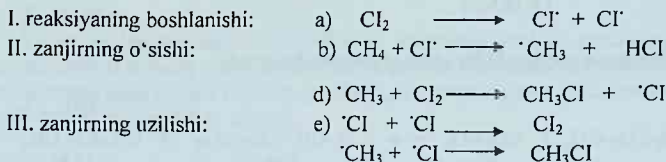
Alkanlarning IQ-spektrida ularga xarakterli bo'lgan 2800–3000 sm⁻¹ (C–H bog'ining valent tebranishi) va 1380–1470 sm⁻¹ (C–H bog'ining deformatsion tebranishi) atrofida yutilish chiziqlari qayd qilingan. C–C bog'larining yutilish chiziqlari juda zaif bo'lib, ular xarakterli spektral ma'lumotlarni bermaydi va olingan natijalar ko'pincha chalkashliklarga olib keladi.

Kimyoviy xossalari

Alkanlar kimyoviy jihatdan inert moddalardir. Odatdagi sharoitda konsentrlangan sulfat kislotasi, qaynoq nitrat kislotasi, xromli aralashma, suyuqlantirilgan natriy gidroksidi alkanlarga ta'sir qilmaydi.

Alkanlarga xos reaksiyalar o'rin olish va parchalanish reaksiyalaridir. Ularning molekulasidagi o'zgarishlar vodorod atomlarining boshqa atom yoki guruhda o'rin olish va alkan zanjiridagi C–C bog'ining uzilishi natijasida ro'y beradi. Bu reaksiyalar juda qattiq sharoitda amalga oshadi. Odatda, reaksiyalar mahsuloti bir necha birikmalarning aralashmasidan iborat bo'ladi. Bu reaksiyalarning mexanizmi radikal o'rin olish bo'yicha boradi. Haqiqatan

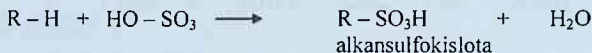
Akademik N.N. Semyonovning metanni fotokimyoviy xlorlash jarayonidagi kuzatishlari bu reaksiya uchun quyidagi mexanizmni ko'rsatdi:



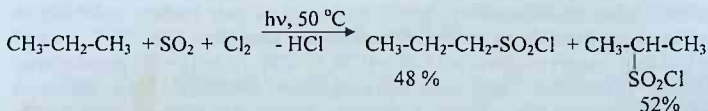
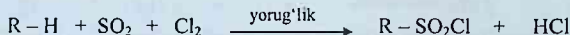
Bu reaksiya zanjirli mexanizm bo'yicha metan molekulasidagi barcha vodorod atomlarining xlorga almashinishi bilan tugaydi, reaksiya mexanizmi shartli belgisi - S_R (S - lotincha almashinish sibtituti, R - radikal mexanizmi)

2. Sulfoxlorlash va sulfooksidlash

Organik modda molekulasida sulfoguruhni (-SO₃H) kiritish bilan boradigan reaksiya **sulfolash** deyiladi. Sulfolash reaksiyasi natijasida birikmada C-S bog'i hosil bo'ladi. Odatdagi sharoitda konsentrlangan sulfat kislota alkanlarga ta'sir etmaydi, yuqori temperaturada ularni oksidlaydi. Tutaydigan sulfat kislota - oleum metandan boshqa alkanlar bilan qizdirilganda sulfoalkanlar hosil qiladi.

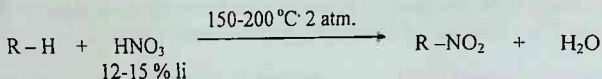


Bu reaksiya yorug'likda yoki katalizator ishtirokida amalga oshadi. Sulfoxlorlash reaksiyasi ham zanjirli erkin radikal mexanizmida boradi.

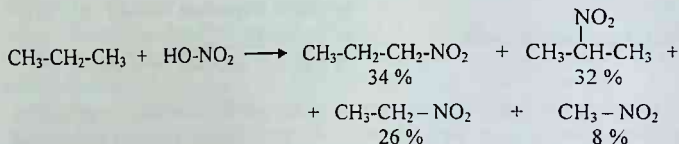


3. Nitrolash (1888-yil, M.I. Kononov reaksiyasi)

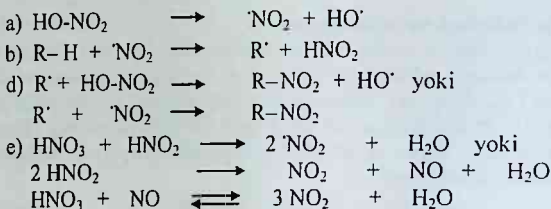
Organik modda molekulasiga nitroguruhni kiritish bilan boradigan reaksiyalarga **nitrolash** deyiladi. Bunda C-N bog' paydo bo'ladi.



Reaksiya natijasida bir qism alkan parchalanadi.

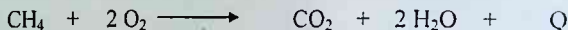


Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi:



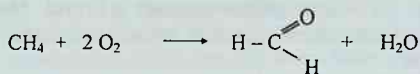
4. Oksidlash

Alkanlarning kislorod ishtirokida yonib katta issiqlik berishidan kundalik turmushda doimo foydalanamiz, bu reaksiya jarayonida tabiiy gaz yonib, karbonat angidridi va suvni hosil qiladi:



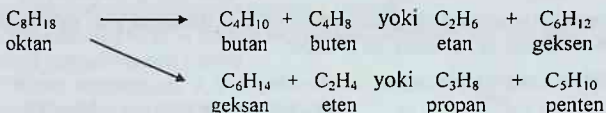
Alkanlar yuqori haroratda va kuchli oksidlovchilar ta'sirida C - C bog'ining uzilishi bilan oksidlanadilar. Asosiy mahsulot sifatida karbon kislotalar va karbonat angidridi hosil bo'ladi. Sanoatda shu usul bilan 110-120°C da neft tarkibidagi yuqori molekulyar CH₃-(CH₂)_n-CH₃ (n = 18-33) parafinlarini KMnO₄ katalizator-ligida havo bilan oksidlab, tarkibida 10 dan 20 gacha uglerod atomlari bor karbon kislotalar olinadi. Ular sovun pishirishda, sintetik yuvuvchi moddalar, surkov moylari, sintetik kauchuk, linoleum va boshqalarni ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Sanoatda metanni azot oksidlari katalizatorligida 500-600 °C da havo kislorodi bilan chala oksidlab, formaldegid olinadi:



5. Kreking

Yuqori molekulyar alkanlar 500-700 °C haroratda pirolitik parchalanadi va molekulyar massasi kichik bo'lgan to'yingan, to'yinmagan uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi (kreking jarayoni). Bu jarayon yordamida texnikada turli-tuman mahsulotlar olinadi:

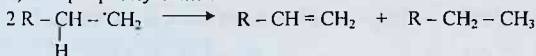


Alkanlar AlCl_3 yordamida izomerlanadi, platina ishtirokida esa aromatik uglevodorodlar hosil qiladi. Kreking erkin radikal mexanizmi (Rays, 1931 yil) bo'yicha amalga oshadi:

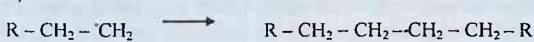
a) parchalanish



b) disproporsiyalanish



d) birikish



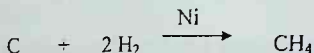
e) izomerlanish



Ayrim vakillari

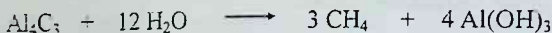
Metan CH_4 Hidsiz va rangsiz gaz, havodan yengil, suvda yomon eriydi, Botqoqlik yoki kon gazi deyiladi, chunki botqoqlikning havo kirmaydigan sharoitida o'simlik va tirik jonzodlarning qoldiqlari chirishi hamda yer ostida ko'mirning sekin parchalanishidan hosil bo'ladi. Metan tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismi (90-98%)ni tashkil etadi. Ko'p miqdorda neftning yo'ldosh gazlari va kreking gazlarida, shuningdek, yog'osh, torf, toshko'mirni quruq

haydashda hosil bo'ladigan gazlar tarkibida uchraydi. Metan uglerod va vodorodning nikel katalizatori ishtirokida bevosita ta'sirlashuvi natijasida ham olinishi mumkin:

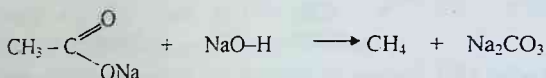


Metan laboratoriyada quyidagi usullar bilan olinadi:

a) Aluminiy karbidga suv ta'sir etish orqali:



b) natriy atsetati tuzi va ishqor aralashmasini qizdirish yoki natron ohagi ($\text{NaOH} + \text{CaO}$) ta'sir etish yo'li bilan:



Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. U hozirgi vaqtda bir qator muhim kimyoviy moddalar olinishi uchun dastlabki xomashyo sifatida keng ishlatilmoqda. Masalan, 1400-1500°C da metanning pirolizi natijasida muhim gaz aralashmasi $\text{CO} + \text{H}_2$ (sintez-gaz) va to'yinmagan uglevodorodlarning eng muhim vakilidan biri – atsetilen hosil bo'ladi:



Etan C_2H_6 – suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Tabiiy gazda (0,6–5%), neftning yo'ldosh gazlari (3–19,5%) tarkibida uchraydi. U sanoat miqyosida xlorli hosilalar, etilen, etilen oksidi, polietilen, etilenglikol, akrilonitril, etilbenzol va boshqa moddalarni sintez qilish uchun dastlabki xomashyo sifatida ishlatiladi.

Izooktan C_8H_{18} – Benzin tarkibidagi uglevodorodlarning asosiy vakili. Avtomobil benzinining sifati va markasi izooktan miqdori bilan belgilanadi.

Surkov moylari C_{15} – C_{25} tarkibli uglevodorodlardan iborat, ularning qaynash harorati 340-350°C ni tashkil etadi.

Tayanch iboralar

Alkanlar. Gomologik qator. Botqoqlik gazi. Karbon kislota tuzlarining elektrolizi. Nomenklatura va uning turlari. Galogenlash. Sulfolash, sulfoksidlash, sulfoxlorlash. Nitrolash reaksiyalari. Kreking jarayoni. Surkov moylari.

Nazorat savollari

1. To'yingan uglevodorodlarning umumiy formulasini yozing.
2. Quyidagi uglevodorodlarning qaysi birlari alkanlar hisoblanadi: C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_5H_8 , C_5H_{12} , C_6H_{12} , C_8H_{10} ?
3. C – C oddiy bog'ining xususiyatlarini aytib bering.
4. Alkanlar tarkibidagi uglerod atomi qanday gibrid holatida bo'ladi?
5. Butil va ikkilamchi pentil radikalining formulasini yozing.
6. 3-propilgeptan, 2,3-dimetilbutan, 2,2-dimetilpropan, 3,3,4-trimetilgeksan uglevodorodlarining formulasini yozing.
7. Alkanlarning to'la va qisman oksidlanishi natijasida nimalar hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
8. Butan, neopentan, 2,3-dimetilpentan, propanni nitrolash reaksiyalari natijasida qanday mahsulotlar olinadi?
9. Butan va 2,5-dimetilgeksan krekinglanganda nima hosil bo'ladi?
10. 60 litr (normal sharoitda) metan to'la yonganda qancha karbonat anhidridi va suv hosil bo'ladi?
11. Natriy propionat tuzining elektrolizi natijasida qaysi alkan olinadi?
12. 1,3 mol etan nitrolanganda necha gramm nitrat kislota sarflanadi?
13. Gaz, suyuq va qattiq holdagi alkanlar qayerlarda va qanday maqsadlarda ishlatiladi?
14. Pentandan 2-metilbutan olish mumkinmi? Reaksiya tenglamasini yozib, fikringizni izohlang.
15. Quyidagi moddalarning nomlari to'g'ri yozilganmi : a) 4-metilpentan, b) 2-etil-3-metilbutan, d) 2,3-dimetilbutan, e) 2-etilpropan. Fikringizni isbotlash uchun tegishli alkan formulalarini yozib ko'rsating.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- “Дрофа”.- 2002.- С- 145 – 163.
2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- “O'qituvchi”.- 1979.- 97-127- betlar.
3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- “Meditsina”.- 1987.- 58-75- betlar.
4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- “O'qituvchi”.- 1996.- 8-22- betlar.
5. Вивьюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- “Владос”.- 1999.- С 11-12.

A L K E N L A R (TO'YINMAGAN YOKI ETILEN . UGLEVODORODLAR)

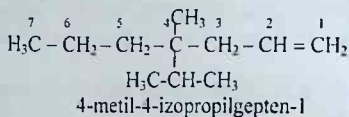
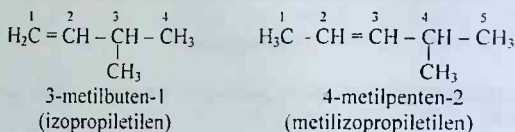
Uglevodorod molekularida C—C va C—H bog'lanishdagi oddiy σ -bog'-lardan tashqari yana C—C π -bog'lar mavjud bo'lsa, bunday birikmalar **alkenlar** yoki *etilen qatori to'yinmagan uglevodorodlar* deyiladi.

Alkenlarning gomologik qatori

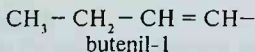
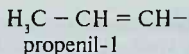
To'yinmagan uglevodorodlar molekulasida vodorod atomlarining kamligi tufayli ular bir yoki bir necha qo'shbog'ga ega bo'lishi mumkin. To'yinmagan uglevodorodlar molekulasidagi qo'shbog'ning soniga ko'ra alkenlar va alkadienlarga bo'linadi.

Molekulasida bitta qo'shbog' bo'lgan uglevodorodlar alkenlardir. Alkenlarning gomologik qatori $C_n H_{2n}$ umumiy formula bilan ifodalangani. Alkenlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi —an qo'shimchani —ilen qo'shimchaga almashtirish yo'li bilan hosil qilinadi. Masalan, $C_2 H_4$ — etan: $C_2 H_4$ — etilen : $C_3 H_6$ — propan: $C_3 H_6$ — propilen va hokazo.

Sistematik nomenklaturaga binoan alkenlarni nomlashda ularning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi —an qo'shimchasini —en qo'shimchaga almashtirish orqali hosil qilinadi. Qo'shbog' tutgan uglerod zanjiri asosiy zanjir deb olinadi. Zanjirdagi qo'shbog' o'rnini ko'rsatish uchun uglerod atomlari raqamlanadi. Raqamlash zanjirning qo'shbog' yaqin bo'lgan uchidan boshlanadi. Zanjir tarmoqlangan bo'lsa, u holda uglerod atomlarining eng uzun zanjiri raqamlanadi. Bunda raqamlash zanjirning tarmoqlangan uchiga yaqin qismidan yoki qo'shbog'ga qaysi o'rinbosar yaqin turgan bo'lsa, shu uchidan boshlanadi:

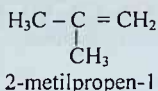
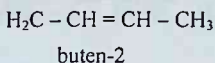
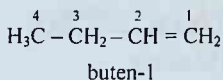


Alkenlardan hosil bo'lgan uglevodorod radikallari nomiga —enil suffiksi qo'shib o'qiladi. Radikal erkin valentlikka ega bo'lgan uglerod atomdan boshlab raqamlanadi:



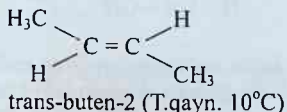
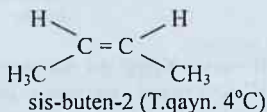
Izomeriya

Alkenlar qatorida ikki xil izomeriya mavjud. Bu qo'shboq' holatining izomeriyasi hamda fazoviy (sis-trans) izomeriyadir. Alkenlar oddiy vakillarining: etilen va propilenlarning izomerlari yo'q. Butilen qo'yidagi uchta izomerlarga ega. Buten-1 va buten-2 qo'shboq'ning holat izomerlari bo'lsa, 2-metilpropen esa tuzilish izomeriga misol bo'ladi:



5 ta C atomiga ega bo'lgan uglevodorod-pentening 5 ta, geksenning 13 ta, nonening 154 ta izomeri mavjud. Alkenlarda alkanlardagi singari uglerod-uglerod bog' atrofida ayrim metilen halqalar erkin harakat qilolmaydi. Shuning uchun vodorod atomlari va atomlar guruhi qo'shboq' atrofida har xil fazoviy joylashgan bo'lishi mumkin. Natijada fazoviy sis - trans izomeriya yoki geometrik izomeriya paydo bo'ladi.

Alkenlardagi o'rinbosarlar qo'shboq'ning bir tomonida joylashgan bo'lsa, sis-izomer, turli tomonida joylashgan bo'lsa, trans-izomer deyiladi. Buten-2 molekulasida atomlar faqat tekislikda yotgani uchun CH_3 -guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishi turlicha bo'ladi:

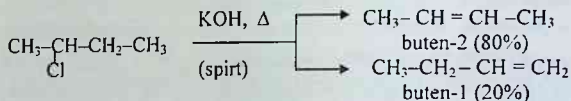
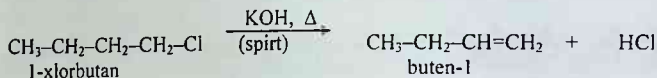
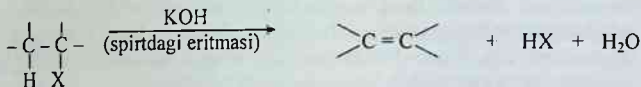


Bu izomerlarning biridan ikkinchisiga o'tish uchun 250 kJ/mol energiya sarflab π -bog'ni uzish lozim. Bunday izomerlar diastereomerlar deyiladi. Qo'shboq' atrofida burilishi qiyin diastereomerga geometrik izomerlar deyiladi. Geometrik izomerlar faqat fizikaviy xususiyati bilan farqlanmasdan ular molekula shakli qutblanganligi bilan ham bir-biridan ajralib turadi. Diastereomerlarni fraksiyalab haydash usuli bilan ajratish mumkin. Bundan tashqari qayta kristallash yoki xromatografiya usulida ham ularni bir-biridan ajratsa bo'ladi.

Alkenlarning olinishi

Sanoat miqyosida alkenlar neft mahsulotlarini krekinglab olinadi. Ularning ayrim vakillarini sof holda ajratib olish mumkin. Molekuladagi oddiy C-C bog' o'rniga C=C bog' kiritish uchun qo'shni uglerod atomlaridan ayrim o'rinbosarlar ajratiladi.

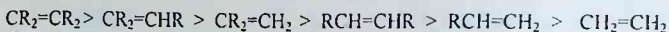
1. Alkilgalogenidlarni degidrogalogenlash



Degidrogalogenlash mexanizmi C atomidan H⁺ ionini OH⁻ yordamida tortib olish bilan belgilanadi, ayni shu paytda X⁻ galogen anioni ham ajraladi:

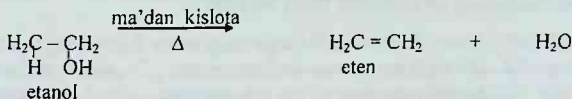


Erkin radikallardan farqli ravishda C-H va C-X bog'lari nosimmetrik uziladi: galogen elektron jufti bilan uzilsa H⁺ ioni valent elektronlari juftini uglerod atomida qoldiradi va bu elektron jufti π-bog' hosil qilishda qatnashadi. π-bog'ning hosil bo'lishi va C-X anioni spirtida solvatlanishida ajralib chiqqan energiyalar C-H va C-H bog'larini uzish uchun sarflangan energiyani to'liq qoplaydi. Ajralish reaksiyasi yo'nalishi hosil bo'ladigan alken molekulasida tuzilishiga bog'liq; alkenning barqarorligi qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha osonlik bilan boradi:

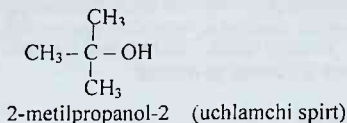
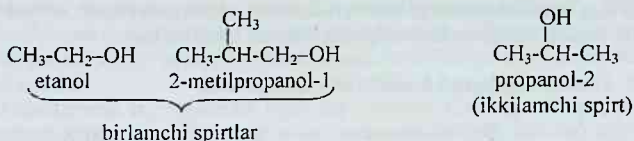


← Alkenlar barqarorligi

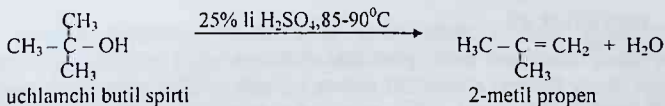
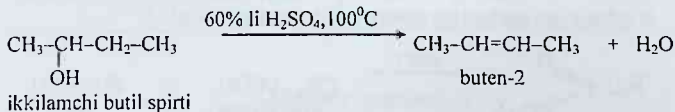
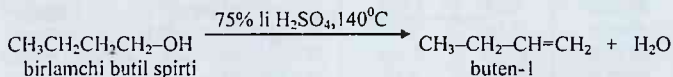
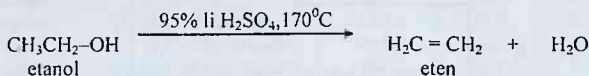
2. Spirtlarning degidratlanishi



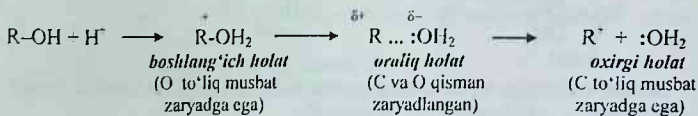
Spirtlar tuzilishiga ko'ra suvning ajralish tezligi quyidagicha kamayib boradi:
uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi.



Spirtlarni suvsizlantirish uchun ular sulfat yoki fosfat kislo'ta ishtirokida 250°C gacha qizdiriladi yoki spirt bug'i 350-400°C da Al_2O_3 ustidan o'tkaziladi. Reaksiya tezligi spirt tuzilishiga uzviy ravishda bog'liq.



Spirtlar degidratlanganda karboniy ioni protonlangan $R-OH_2$ spirt ionidan suv molekulasining ajralishidan hosil bo'ladi:



Oraliq holat barqarorligi aktivlanish energiyasini pasaytiradi va reaksiya tezligi ortadi. Barqaror karboniy ioni juda tez hosil bo'ladi.

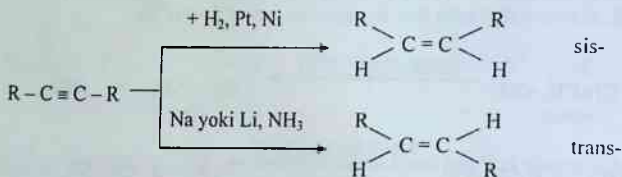
3. Vitsinal digalogenli hosilalarini degalogenlash



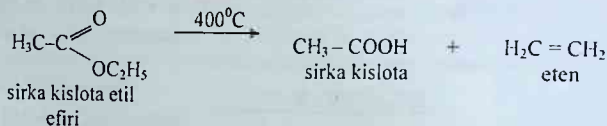
Bu usul qo'shbo'g'ni "himoya qilish" uchun eng qulaydir: alken avval bromlanadi va keyin qaytib qo'shbo'g'ga o'tiladi.

4. Alkinlarning qaytarilishi

Bu reaksiyada gidrogenlovchi agentlarni tanlab sis-va trans-izomerlarni olish mumkin.



5. Murakkab efirlarning termik parchalanishi



Fizikaviy xossalari

Alkenlar gomologik qatorining dastlabi uch vakili gaz, C_5 dan C_{17} gacha bo'lganlari suyuqlik, C_{18} dan yuqorilari qattiq moddalardir. Ularning fizik kattaliklari 10-jadvalda keltirilgan. Bu ma'lumotlardan ko'rinadiki, gomologik qatorda alkenlarning suyuqlanish va qaynash harorati, zichligi ortib boradi. Alkenlarning tarmoqlanmagan zanjirli hosilalari tarmoqlangan hosilalariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Ularning sis-izomerlari trans-izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Alkenlar suvda erimaydi, organik erituvchilarda (metil spirt dan tashqari) yaxshi eriydi. Alkenlarning barchasi yaxshi yonadi. Etilen va propilen tutab yonadi, havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

Alkenlarning IQ spektrida 1650 sm^{-1} sohada $C=C$ qo'shbog'ga mos keladigan valent tebranish chastotalari namoyon bo'ladi. Bundan tashqari spektrda deformatsion tebranish sifatida $=CH_2$ guruhlar uchun 915 sm^{-1} sohada hamda CH -guruh uchun 1000 sm^{-1} sohalarda xarakteristik yutilish chiziqlari kuzatiladi.

10- j a d v a l.

Ayrim alkenlarning fizikaviy xossalari

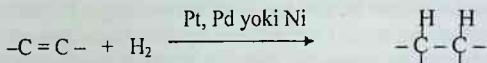
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, $^{\circ}C$	Qaynash harorati, $^{\circ}C$	$20^{\circ}C$ dagi zichligi, g/sm^3
Etilen	$H_2C=CH_2$	-169,1	-103,7	0,5700
Propilen	$H_2C=CH-CH_3$	-187,6	-47,7	0,6100
Buten-1	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	-185,3	-6,3	0,6300
Penten-1	$H_2C=CH(CH_2)_2CH_3$	-165,2	30,1	0,6400
Geksen-1	$H_2C=CH(CH_2)_3CH_3$	-139,8	63,5	0,6730
Gepten-1	$H_2C=CH(CH_2)_4CH_3$	-119	93,6	0,6970
Okten-1	$H_2C=CH(CH_2)_5CH_3$	-101,7	121,3	0,7140
1 Nonen-1	$H_2C=CH(CH_2)_6CH_3$	-81,4	146,8	0,7290
1 Detsen-1	$H_2C=CH(CH_2)_7CH_3$	-66,3	170,6	0,7410

Kimyoviy xossalari

Alkenlar kimyosi – bu qo'shbog' xususiyatidir. Chunki "inert" alkil radikaliga nisbatan doimo molekula tarkibidagi biror funksional guruh yoki uning qutblangan qo'shni atomlar guruhi reaksiyada ishtirok etadi. Asosiy tipik reaksiyalar - bo'shroq π -bog'ning uzilib yangi ikki σ -bog' hosil

bo'lishidir Ko'pgina reaksiyalarda qo'shbog' xuddi asoslardek donor vazifasini o'taydi. U elektron juftini yo'qotgan (elektrofil agent) birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. Bu birikmalarni kislotalar deb qarash mumkin. Alkenlar ayrim hollarda erkin radikal mexanizm bo'yicha birikish reaksiyasiga kirishsa ham, ular uchun, asosan, elektrofil birikish reaksiyalari xosdir.

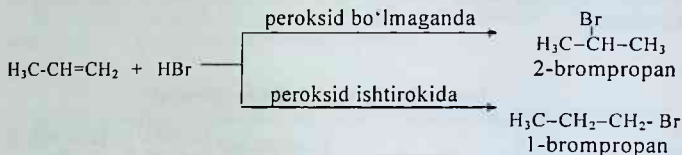
1. Katalitik gidrogenlash



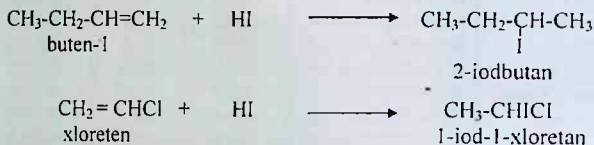
Bu reaksiya yordamida birikkan vodorod miqdoriga qarab alken molekulasidagi qo'shbog'lar sonini aniqlash mumkin.

2. Galoidvodorodning birikishi

Alkenlar galoidvodorodlar HX (X = Cl, Br, I) bilan ta'sirlashib, tegishli alkilgalogenid hosil qiladi. Propen etilendan farqli ravishda, reaksiya sharoitiga ko'ra ikki xil mahsulot hosil qiladi.

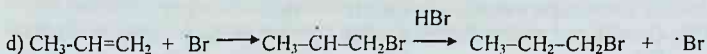


V.V. Markovnikov ishlari (1869- yil) quyidagi qoidani isbotladi. Kislotalarning alken molekulasiga birikishida kislota vodorodi ko'p gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi.



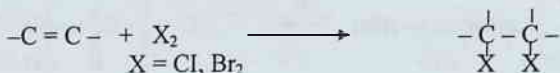
HCl va HI doimo Markovnikov qoidasiga muvofiq biriksa ham, HBr reaksiya sharoitiga qarab ba'zan boshqacha birikadi. M. Xarash va F. Mayoning ishlari bu hodisani tushuntirib berdi (1933- yil), ya'ni reaksiya sistemaga ayrim ingibitorlar kiritilsa (gidroxinon, difenilamin), HBr alken molekulasi bilan Markovnikov qoidasiga teskari birikadi. Bu Xarashning "peroksid effekti" deyiladi. Reaksiya erkin radikal mexanizmi bo'yicha amalga oshadi:





3. Galogenlarning birikishi

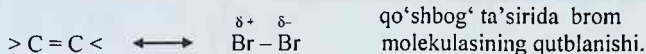
Alkenlar inert erituvchilar (CCl_4) muhitida xlor va brom bilan oson reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiya hozirgacha vitsinal digalogenli birikmalar olish usulining eng qulayidir.



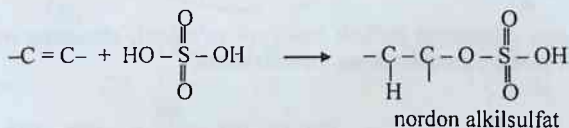
Reaksiya mexanizmi ikki bosqichda amalga oshadi:



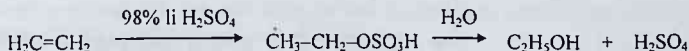
Brom molekulasini qutblanmagan, ammo π -bog'ni hosil qilgan elektron jufti orbitali brom molekulasiga ta'sir etib uni qutblaydi.



4. Sulfat kislotaning birikishi



Alkilsulfatlar suv bilan oson reaksiyaga kirishadi va spirt hosil qiladi: masalan:



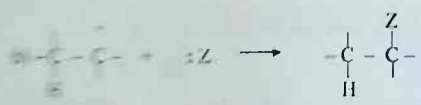


2. Suvning birikishi (gidratlanish)

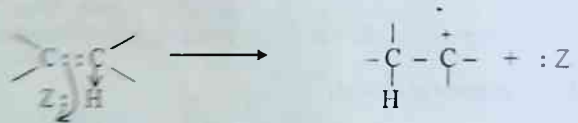
Katyonlar sintezida alkenlarning qo'shibog'i suv molekulasini Markovnikov qoidasiga muvofiq biriktiradi:



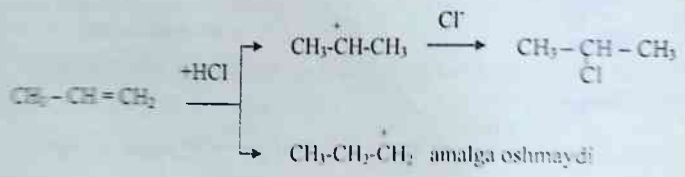
Elektrfil birikish reaksiyasi ikki bosqichda amalga oshadi:



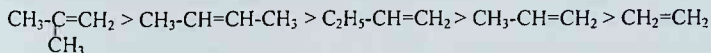
Reaksiyaning birinchi bosqichi – elektrofil zarracha hujumi bilan qiyin amalga oshadi va reaksiya tezligini belgilaydi:



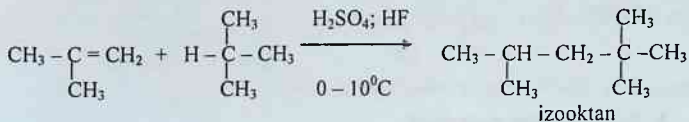
Reaksiya mexanizmi birikish reaksiyasi yo'nalishi, alkenning reaksiya qobiliyati va qayta guruhlanishiga muvofiq keladi.



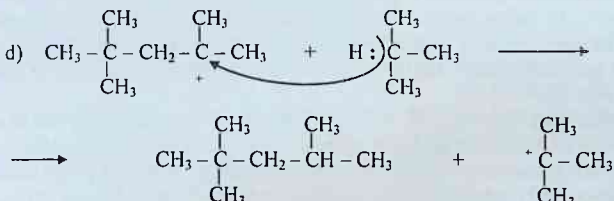
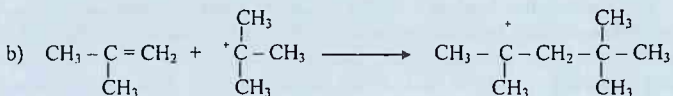
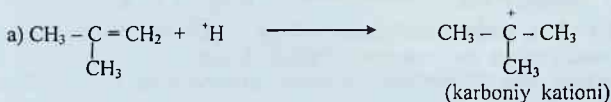
Reaksiya yo'nalishi qanday oraliq karboniy ionni hosil bo'lishi va uning tezligiga bog'liq. Alken qo'shbog'iga elektrofil birikish barqaror karboniy ionni hosil bo'lish bosqichi orqali amalga oshadi, H⁺ ionining qo'shbog'iga birikish tezligi karboniy ionni barqarorligi bilan belgilanadi, barqaror karboniy kationni hosil qiluvchi alkenlarning reaksiyon qobiliyati quyidagicha kamayadi:



6. Alkillash reaksiyasi

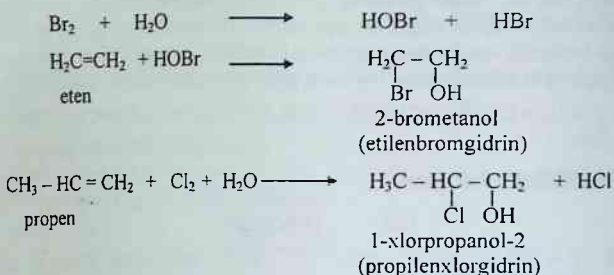


Bu reaksiya ham karboniy kationni orqali, lekin uch bosqichda amalga oshadi:



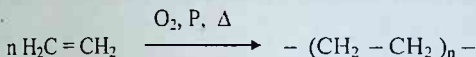
Reaksiyaning (d) bosqichida karboniy ionni alkan molekulasidan vodorod atomini valent elektron jufti bilan qo'shib (gidrid-ion) tortib oladi va yangi karboniy ionni reaksiyani davom ettiradi.

7. Gipogalogenid kislotalarning birikishi



8. Polimerlanish reaksiyasi

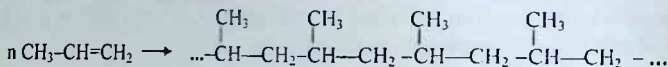
Yuqori harorat va bosim ostida, kislorod ishtirokida etilen polimerlanadi:



Hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikma – polimer, reaksiya uchun olingan oddiy etilen esa monomer deyiladi. Etilenning turli gomolog va hosilalari ham oson polimerlanadi va bunda turli o'rinbosar tutgan polimer zanjiri hosil bo'ladi.

Polimerlanishni boshlash uchun initsiator sifatida peroksidlar olinadi, ular erkin radikal birikish reaksiyasini boshlab beradi va bu jarayon bir necha bosqichda amalga oshadi. Ammo bu usul, asosan, 1953- yillargacha keng ishlatildi. K. Sigler va J. Natta ishlaridan keyin turli katalizatorlarni qo'llash natijasida sanoatda etilenning ionli polimerlanishi joriy qilindi. Bu usulda olingan etilen polimerlanib tarmoqlanmagan zanjirli polimer hosil qiladi. Bunday polimer yuqori bosimda olingan polietilendan elastikligi jihatdan qolishsa ham, mustahkamligi va yuqori haroratga chidamliligi kabi afzalliklarga ega.

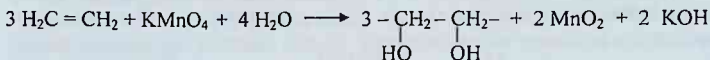
Propilen ham etilen kabi K. Sigler va J. Natta qo'llagan aluminiy etilati va titan xloridi ishtirokida oson polimerlanadi. Natijada polimerning tarkibidagi barcha metil guruhlarini zanjir bir tomonida joylashgan *izotaktik polipropilen* olish imkoniyati yaratildi. Bu usuldagi polimerlanish koordinatsion polimerlanish usuli deb nom oldi va sanoatga joriy qilindi. Polimerning zanjirining bunday tuzilishi uning yuqori mustahkamligini belgilaydi:



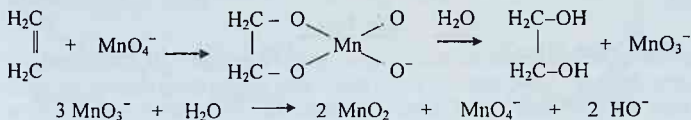
Undan sintetik tolalar olish mumkin, hatto poli propilen turli xil quvurlar tayyorlashda ham keng ishlatiladi. Bu polimerning o'ta pishiqligi undan sintetik tolalar olishga ham imkoniyat yaratdi.

9. Oksidlanish reaksiyasi (Vagner reaksiyasi)

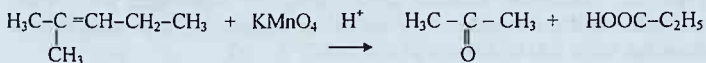
Odatda, KMnO_4 ning neytral muhitdagi yoki ishqoriy eritmasidan foydalanish mumkin. Bu reaksiya HCOOOH – perchumoli kislotasi ishtirokida ham amalga oshiriladi. Reaksiya natijasida qo'shbog' uzilib, alken tarkibiga ikkita gidroksil guruhi kiritiladi.



Birinchi reaksiya natijasida *cis*-, ikkinchisida esa *trans*-konformatsiyadagi glikollar hosil bo'ladi.

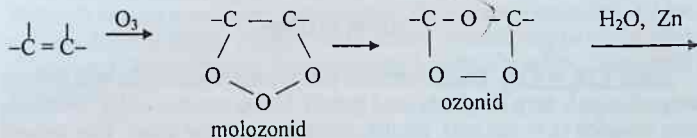


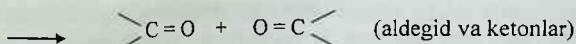
Kaliy permanganatining kislotali eritmasi ta'sir ettirilganda alken tarkibidagi qo'shbog'ning uzilishi hisobidan karbon kislotalar yoki kislotalar va ketonlar olinadi.



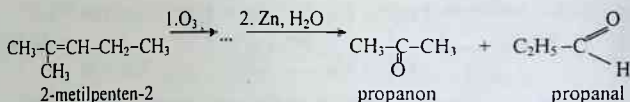
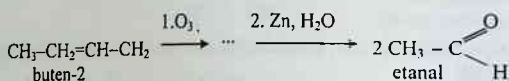
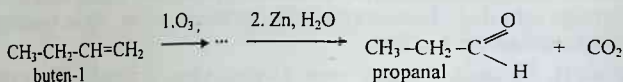
10. Ozonoliz (ozonlash reaksiyasi)

Birikish va o'rin olish reaksiyalaridan tashqari alkenlar qo'shbog' hisobidan ajralish reaksiyasiga kirishadi va ikki kichik molekullarni hosil qiladi. Ozonlash reaksiyasi ikki bosqichda amalga oshadi. Dastlab ozon alkenning qo'shbog'iga birikib moysimon oraliq mahsulot (beqaror va kuchli portlovchi xususiyatga ega molozonid)ni hosil qiladi va so'ngra u suv ishtirokida qaytaruvchi agent bilan parchalanib, aldegid va ketonlarga aylanadi.



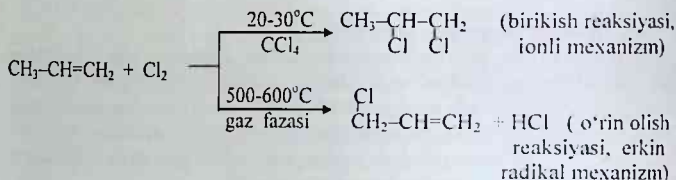


Qaytaruvchi agentning (rux kukuni) vazifasi aldegid va ketonlar bilan oson reaksiyaga kirishuvchi vodorod peroksidi hosil bo'lishiga yo'l qo'y-maslikdir. Olingan aldegid va ketonlar tuzilishi ularning reaksiya qobiliyatiga ko'ra oson aniqlanadi va alkenning tuzilishi shu yo'sinda aniqlanadi:



11. Allil o'rin olish reaksiyasi

Hozirgacha alkenlarning qo'shbog'i orqali boradigan birikish reaksiyalarini o'rgandik. Ma'lumki, alkanlar ultrabinafsha nur ishtirokida yoki yuqori haroratda radikal mexanizm bo'yicha galogenlanadi. Alkenlar ham reaksiya sharoitiga ko'ra ikki xil reaksiyaga kirishadi:



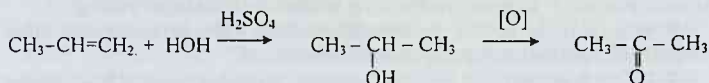
Ayrim vakillari

Etilen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Etanga nisbatan past haroratda qaynaydi, neft krekingi jarayonida guda ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Uning molekulasida UB spektrning uzoq sohasida ($\lambda = 180 \text{ nm}$) yutilish chizig'ini namoyon qiladi. Eten organik

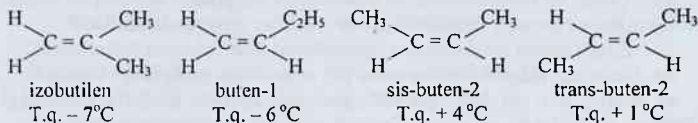
sintezlar orasida sanoat miqyosida eng ko'p ishlab chiqariladi va kimyoviy korxonalar uchun xomashyo hisoblanadi. U o'stiruvchi gormon hisoblanadi, mevalarning pishib etilishini boshqaradi va ularning rangini belgilaydi. Mahsulotlarning tez yetilishini ta'minlash uchun fermerlar mevali bog'larga etilenni purkab chiqadilar.

Kislotali muhitda eten va benzolning o'zaro reaksiyasidan stirol sintez qilinadi. Etilenni gidratlash bilan sintetik etil spirti va oksidlash orqali etilenglikolni kimyo sanoat korxonalarida ishlab chiqarish keng joriy qilingan.

Propilen $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$. Asosan, neftni krekninglab olinadi. Juda ko'p miqdordagi propilen polimer mahsulotlar ishlab chiqarishda sarflanadi. Yaxshi erituvchi hisoblangan izopropil spirti sanoat miqyosida propilenni sulfat kislota ishtirokida gidratlab olinadi. Yuqori erituvchi xossasiga ega atseton ham sanoatda propilendan olinadi:



Butenlar C_4H_8 . Ilgari qo'shbog' tutgan alkenlarda geometrik izomeriya uchirashi haqida aytib o'tgan edik. Shu fikrni hisobga olsak, butenlarning to'rtta izomeri bo'lishi mumkin: buten-1, izobutilen (2-metilpropen) hamda sis- va trans-buten-2. So'nggi ikki izomerlar o'zaro stereooizomerlardir:



Bu organik moddalardan izobutilen va buten-1 bir-biriga struktur izomerlar bo'lsa, sis- va trans-buten-2 lar o'zaro stereooizomerlardir. Ular turli fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan farqlanadi.

Tayanch iboralar

Alkenlar. Alkenlarning gomologik qatori. Geometrik (sis-trans) izomeriya. Elektrofil birikish reaksiyalari. Gidrogenlash. Gidratlanish reaksiyasi. Vodorod galogenidlarning ta'siri. Markovnikov qoidasi. Xarashning peroksid effekti. Galogenlash. Polimerlanish. Polimerlarning tuzilishi. Ozonoliz. Molozonid va ozonidlar.

Nisbatni savollari

1. Etilen qatori to'yinmagan uglevodorodlarning umumiy formulalarini yozing.
2. Quyidagi birikmalarning qaysi birlari alkenlar ekanligini ko'rsating va nomlang. C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_5H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{10} , C_6H_{12} , C_6H_{14} .
3. Alkenlar tarkibidagi qo'shbog' tutqan uglerod atomi qanday gibrid holatda bo'ladi?
4. $C=C$ qo'shbog'dagi α - va β boq'larining xususiyatlari va farqini aytib baring.
5. Etil spirti va butanol-2 sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda qanday alkenlar hosil bo'ladi?
6. Quyidagi uglevodorod karui nomlang: a) $CH_2=CH-CH=CH-CH_2$.
7. 3-propilpenten-2, 2,3-dimetilbuten-1, 2,2-dimetilgeksen-3, 3,3,4-trimetilpenten-1 uglevodorodlarining tuzilish formulalarini yozing.
8. Alkenlarning neytral va kislotali muhitda kaliy permanganatni bilan oksidlanishi natijasida qanday mahsulotlar olinadi?
9. Buten-2, penten-1, 2,3-dimetilpenten-1, propenga vodorod bromidining birikish reaksiyasi natijasida qanday mahsulotlar olinadi?
10. Butan va 2,6-dimetilgeksan kreklinglanganda nima hosil bo'ladi?
11. 33,6 litr eten to'la yonganda qancha kislorod sarf bo'ladi va necha gramm suv hosil bo'ladi?
12. Etilen va propilenning polimerlanishi natijasida olinadigan yuqori molekulyar birikmalar orasida farq bormi? Ular qayerda ishlatiladi?
13. Etilen qatori to'yinmagan uglevodorod ham tabiatda uchraydimi?
14. Quyidagi reagentlarning qaysi biri etilen bilan reaksiyaga kirishadi: a) bromli suv, b) kaliy permanganatning kuchsiz ishqoriy muhitdagi eritmasi, d) kislorod, e) ozon. Tegishli reaksiya tenglamalarini yozing.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- М.: "Дрофа".- 2002.- С. 164-180.
2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1979.- 180 - 209- betlar.
3. Primuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 76-86- betlar.
4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 28 - 51- betlar.
5. Визюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- С. 27-34.

ALKADIENLAR (DIEN UGLEVODORODLAR)

Molekulasida ikkita qo'shbog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlar *alkadienlar* yoki dien uglevodorodlar deb ataladi.

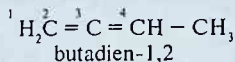
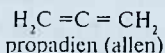
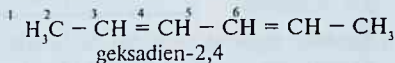
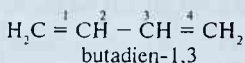
Dien uglevodorodlar atsetilen qatori uglevodorodlariga o'xshab $C_n H_{2n-2}$ umumiy formulaga ega. Demak, molekulada ikkita qo'shbog' bo'lishi uchun kamida uchta uglerod atomi kerak. Shu sababli dien uglevodorodlar ikkita qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashuviga qarab va kimyoviy xossalariga ko'ra uch turga bo'linadi.

1. Tutash qo'shbog'li uglevodorodlar (kumulirlangan) $-C = C = C-$ dienlar

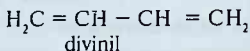
2. Qo'shbog'lar bir-biriga nisbatan uzoqda joylashgan (izolirlangan) $-C = C - C - C = C -$ dienlar

3. Oraltma qo'shbog'li (kon'yugirlangan) $-C = C - C = C -$ dienlar.

Dien uglevodorodlar ko'pincha sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Dien uglevodorodlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi oxirgi harfni -dien qo'shimchasi bilan almashtirish orqali hosil qilinadi. Zanjir shunday raqamlanadiki, unda qo'shbog'ning holati eng kichik raqamlar bilan ifodalangan bo'lishi kerak. Masalan:



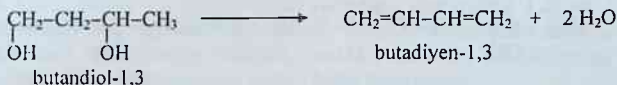
Ba'zida alkadienlar ikkita to'yinmagan radikalning hosilasidek ham nomlanadi:

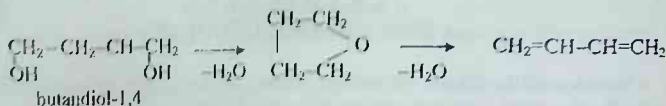


Bu to'yinmagan va ikkita qo'shbog' tutgan uglevodorodlar ichida katta ahamiyatga ega bo'lgani konyugirlangan dienlardir va ular haqida batafsil to'xtalamiz.

Olinish usullari

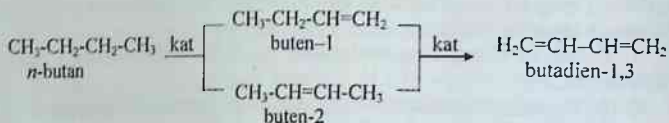
1. Glikollarning degidratlanishi





2. Alkanlarni degidrogenlash

Odatda, alkanlar Cr_2O_3 tutgan katalizator ishtirokida krekinglanadi (A.A. Balandin va boshqalar).



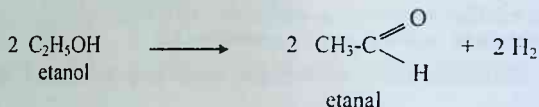
3. Etil spirti bug'larini katalizator ustidan o'tkazish

Sintetik kauchuk olishning bu usulidan dastlab sobiq SSSRda foydalanilganlar va sanoatga joriy qilganlar (S.V. Lebedev, 1933- yil). Etil spirti esa kartoshka yoki bug'doydan olinardi, ammo qimmatli ozuqa manbalarini tejash maqsadida keyinchalik boshqa xomashyo manbalari topildi.



Reaksiya quyidagi bosqichlardan iborat:

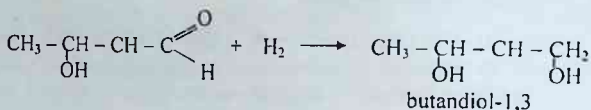
a) spirtning aldeidga aylanishi (degidrogenlash)



b) aldeidning aldol kondensatlanishi



d) aldolning qaytarilishi



e) glikolning degidratlanishi



Fizikaviy xossalari

Butadien-1,3 oson suyuqlanadigan rangsiz gaz modda. Sintetik kauchuk olish uchun muhim xomashyo hisoblanadi. Uning ikkinchi gomologi izopren yoki 2-metilbutadien-1,3 ham 34,1^{os} haroratda qaynaydigan suyuqlik bo'lib tabiiy kauchukning monomer zvenolari izoprendan tarkib topgan. Alkadienlar ayrim vakillarining fizikaviy kattaliklari 11-jadvalga keltirilgan. Ko'pgina boshqa tabiiy birikmalar tarkibida ham izopren uchraydi, masalan, A vitamini sintezida qatnashuvchi β-karotin va xlorofill zarrachasi tarkibidagi fitolda uchraydi, tabiiy uglevodorodlar hisoblangan terpenlarning asosi ham izopren zanjiridan iborat.

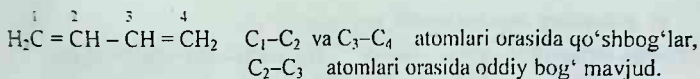
11 - j a d v a l.

Alkadienlarning fizikaviy xossalari

Nomi	Tuzilish formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰
Propadien	CH ₂ =C=CH ₂	-136,1	-34,1	0,662
Butadien-1,2	CH ₂ =C=CH-CH ₃	-	10,3	0,676
Butadien-1,3	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-113	- 4,5	0,650
Pentadien-1,2	CH ₂ =C=CH-CH ₂ -CH ₃	-	44,7	0,690
Pentadien-1,3	CH ₂ =CH-CH=CH-CH ₃	-87,5	42,0	0,683
Pentadien-2,3	CH ₃ -CH=C=CH-CH ₃	-	49,0	0,702
Pentadien-1,4	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂	148,3	26,1	0,661

Kimyoviy xossalari

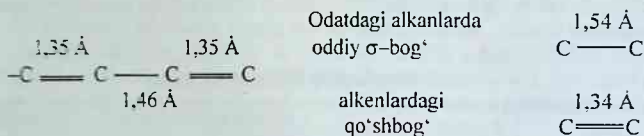
Konyugirlangan dien uglevodorodlari kimyoviy xossalari bilan alkenlarga o'xshasa ham, ayrim jihatlari bilan farqlanadi. Ayrim birikish reaksiyalariga osonlik bilan, ammo ayrimlariga qiyin kirishadi, ular uchun 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalari xarakterli hisoblanadi. Birikish mahsulotlarining hosil bo'lish nisbati alkadienning tuzilishi, reaksiya sharoiti, erituvchining va reaksiyaga kirishuvchi reagentlar tabiati bilan belgilanadi.



Butadien-1,3 molekulasida C_2 va C_3 uglerod atomlarining p-elektron orbitallari fazoda qisman qoplanadi va natijada $\text{C}_1 - \text{C}_2$ va $\text{C}_3 - \text{C}_4$ orasidagi π -bog'lar qisman delokallashadi, ya'ni butadienni I va II rezonans gibrid strukturadan iborat deb qarash mumkin.

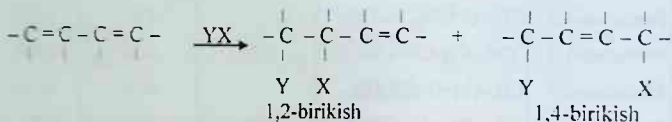


II Gibrid strukturada molekula qisman barqarorlashgan.

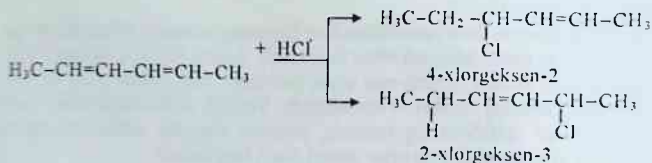


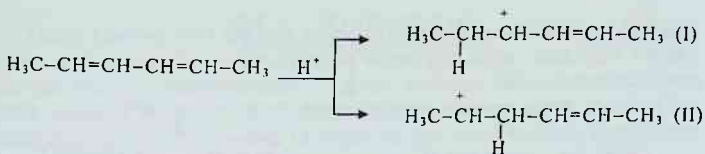
1. 1,4-Birikish

Butadien-1,3 ko'pgina reaksiyalar paytida 1,2-birikish reaksiyalaridan tashqari 1,4-birikish mahsulotlarini ham hosil qiladi. Bu jarayonni quyidagicha tushuntirish mumkin.



Ilgari aytib o'tganimizdek, elektrofil birikish reaksiyasi ikki bosqichda boradi va oraliq barqaror karbokationning hosil bo'lishi reaksiya yo'nalishini belgilaydi.



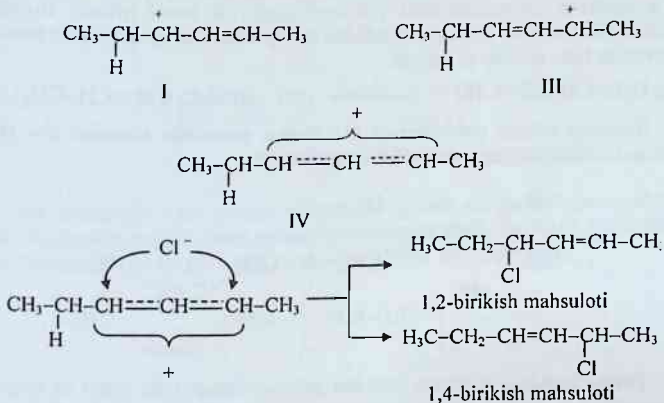


Hosil bo'lgan bu ikki karbokationlardagi musbat zaryad ikkilamchi uglerod atomida bo'lsa ham, ulardan I oraliq mahsulot barqarordir, chunki musbat zaryadli uglerod atomi qo'shbog' tutgan uglerod atomi bilan bog'langan.

Karboniy ionlari barqarorligi:

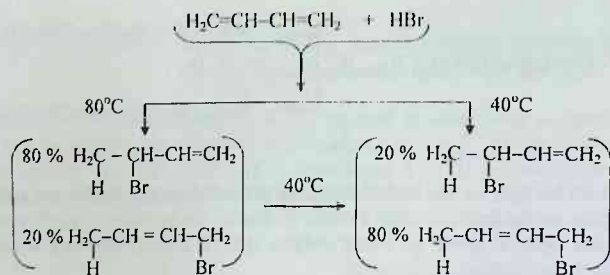
Allil > uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi > $\cdot\text{CH}_3$

I ko'rinishdagi karbokationini unga ekvivalent bo'lgan III va IV shaklida ham yozish mumkin. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida, ya'ni Cl^- anionining oson birikishi karbokationning IV rezonans shakliga ham 1,2-, ham 1,4-birikish yo'nalishida amalga oshadi:



2. 1,2- va 1,4-birikish, tezlik va muvozanat

Quyida keltirilgan reaksiya tenglamasidan ko'rinadiki, 1,2- yoki 1,4-birikish haroratga bog'liq bo'lib, uning yo'nalishini o'rganish mumkin. Reaksiya mahsulotining unumdorligi past haroratda birikish tezligi bilan belgilanadi, yuqori haroratda esa mahsulotning ikki izomeri orasidagi muvozanat bilan belgilanadi:

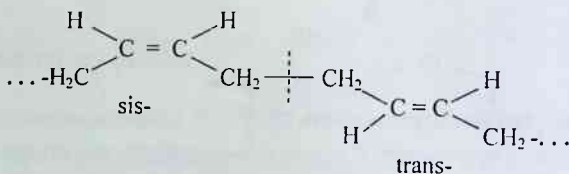


3. Dienlarning erkin radikal polimerlanishi

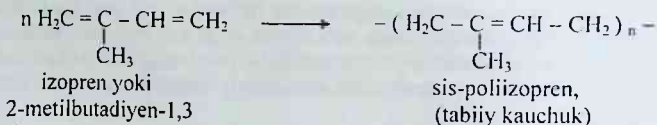
Alkadienlar har xil katalizatorlar ishtirokida yoki ultrabinafsha nur ta'sirida osonlik bilan radikal mexanizm bo'yicha polimerlanadi, Polimer tarkibidagi monomerlarning soni ikkidan boshlab (dimer) bir necha o'n minglargaacha bo'lishi mumkin. Butadien-1,3 polimerlanish jarayonida osonlik bilan 1,2- va 1,4-birikish yo'nalishidagi polimer zanjirini hosil qiladi. Bunday polimerlanishda reaksiya yo'nalishidan qat'iy nazar har bir monomer zvenosi tarkibida bitta qo'shboq' qoladi:



Shuning uchun polibutadien tarkibidagi monomer zvenolar sis- yoki trans-konfiguratsiyaga ega bo'lishi mumkin:

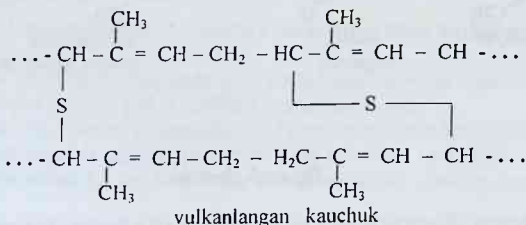


Tabiiy kauchuk tuzilishi jihatdan polibutadienga juda yaqin va izopren zvenolaridan iborat, ammo monomer zvenolari fazoviy jihatdan faqat sistuzilishga ega bo'ladi:

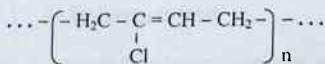


Tabiiy kauchukning yana bir izomeri Indoneziya mamlakati va Malakka yarim orolida o'sadigan o'simliklardan olinadigan shira tarkibini tashkil etuvchi polimer *guttaperchadir*. U tarkibi jihatidan tabiiy kauchukka mos kelib umumiy $(C_5H_8)_n$ formula bilan ifodalansa ham, tabiiy kauchukdan trans-tuzilishi bilan farqlanadi. Guttapercha kabellarni izolatsiyalash uchun keng ko'lamda ishlatiladi.

Kauchuk molekulasidagi qo'shbog'ning mavjudligi katta ahamiyat kasb etadi, ya'ni allil vodorod atomlari reaksiyon qobiliyatini belgilovchi xossalarni namoyon qiladi. Bu vodorod atomlari vulkanlash jarayonida oson sulfid guruhlariga almashinadi va polimer zanjirining zvenolarini o'zaro fazoviy bog'laydi. Hosil bo'lgan bunday to'rsimon tuzilish kauchuk molekulasining elastikligi va chidamliligini belgilaydi, issiq haroratda esa uning yopishqoqligini yo'qotadi.



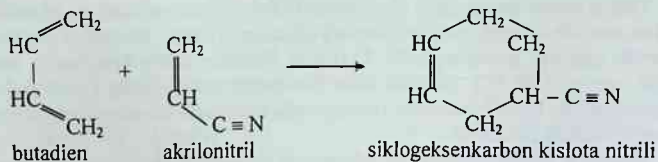
Polixloropren ham sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan sintetik kauchuklardan biridir, faqat uning molekulasida tabiiy kauchuk zanjiridagi tarmoqlangan metil guruhi o'rniga xlor atomi kiritilgandir.



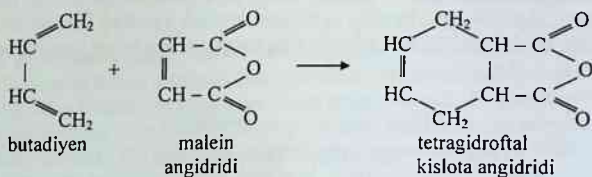
3. Dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi)

Oralatma qo'shbog' tizimi tutgan alkadienlar tarkibida faol qo'shbog' saqlagan alkenlar bilan 1,4-birikish reaksiyalariga kirishib bir qo'shbog' tutgan olti a'zoli halqali birikmalarga aylanadi (tarkibida CH, COOR, COR, CHO kabi elektromanfiy guruhlar bilan qo'shni bo'lgan qo'shbog'ga faollashgan qo'shbog' deyiladi va ularning reaksiyon qobiliyati yuqori bo'ladi).

a) akril kislota nitrili bilan reaksiyasi;



b) to'yinmagan kislota anhidridlari ta'siri:

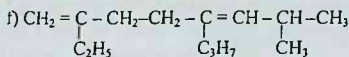
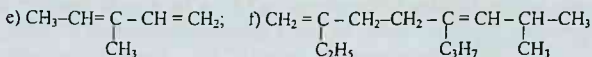
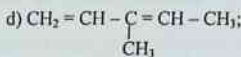
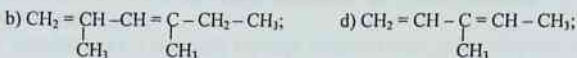


Tayanch iboralar

Alkadienlar. Kumulirlangan yoki tutashgan alkadienlar. Konyugirlangan yoki oralatma qo'shbo'g'li dienlar. Izolirlangan yoki ajratilgan qo'shbo'g'li dien uglevodorodlar. Tutash tizim. 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalari. Tabiiy va sintetik kauchuklar. Rezina va ebonit. Dien sintezi. Dienofil reagentlar.

Nazorat savollari

1. Alkadienlarning umumiy formulasini yozing.
2. Dien uglevodorodlarda qanday izomeriya hodisasi uchraydi?
3. C_8H_8 uglevodorodi uchun mumkin bo'lgan barcha izomerlarning formulasini yozing va xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang.
4. Metandan butadien va izopren olish reaksiya tenglamalarini yozing.
5. Izoprenning tabiiy manbalarini bilasizmi, u sanoatda qanday olinadi?
6. Quyidagi uglevodorodlarni to'g'ri nomlang:



7. a) 4-propilgeptadien-1,3, b) 2,3-dimetilbutadien-1,3, d) 3,3-dimetilgeksadien-1,4, e) 2-etil-4-metilpentadien2,3 uglevodorodlarning tuzilish formulasini yozing. Ularning qaysi biri noto'g'ri nomlangan?

8. Pentadien-1,3 uglevodorodi bilan 2 molekula vodorod bromidining birikish reaksiyasi tenglamalarini yozing.

9. 33,6 litr geksadien aralashmasi to'la yonganda qancha hajm kislorod sarflanadi?

10. 2,5 mol pentadien-1,3 necha gramm brom bilan birikish reaksiyasiga kirishadi?

11. 10 litr izopren yonganda hosil bo'ladigan karbonat angidridini yutish uchun necha gramm 5 % li NaOH eritmasi sarflanadi?

12. Divinil, izopren va pentadien-1,3 dien uglevodorodlarining brom bilan o'zaro reaksiyasida qanday moddalar hosil bo'lishi mumkin?

13. Butadien-1,3 va stipolning sopolimerlanish reaksiya tenglamasini yozing.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- М.: "Дрофа".- 2002.- С-191-207.

2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1979.- 220 – 258- betlar.

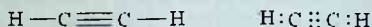
3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 96–103- betlar.

4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 51–60- betlar.

5. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- С 34-35.

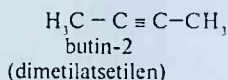
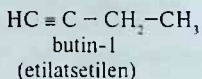
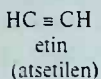
A L K I N L A R (ATSETILEN QATORI UGLEVODORODLARI)

Uglevodorodlarning molekulasida uglerod atomlari o'zaro uchbog' bilan bog'langan bo'lsa, bunday birikmalarga *alkinlar* yoki atsetilen qatori uglevodorodlari deyiladi, chunki bu qator uglevodorodlarining birinchi vakili atsetilendir. Alkinlarning gomologik qatori $C_n H_{2n-2}$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Alkinlarning gomologik qatorida eng oddiy tuzilishdagi birinchi vakili atsetilen hisoblanadi. Uning tarkibidagi uchbog'ning ikkitasi π - va bittasi σ -bog'dir:

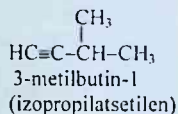
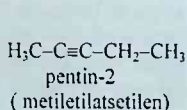
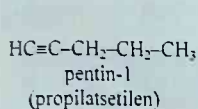


Nomenklatura va izomeriyasi

Atsetilen qatori uglevodorodlarini sistematik nomenklaturaga binoan nomlash uchun tegishli to'yingan uglevodorod nomidagi -an qo'shimchasini -in qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi. Alkinlarni nomlashda uchbog' tutgan zanjir asosiy zanjir deb olinadi va raqamlash uchbog'ga yaqin tomondan boshlanadi. Oddiy tuzilishdagi quyi alkinlar ko'pincha ratsional nomenklaturaga binoan nomlanadi. Bu nomenklaturaga muvofiq ular atsetilening bir yoki ikki vodorod atomi turli uglevodorod radikaliga almashingan hosilalar deb qaraladi va radikal nomiga atsetilen so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:

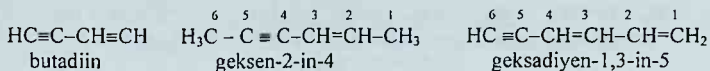


Alkinlarda uglerod zanjirining tarmoqlanishiga hamda uchbog'ning joylashishiga ko'ra izomeriya hodisasi kuzatiladi. Alkinlarda holat izomeriyasi C_2 -dan boshlansa ham, tuzilish izomeriyasi C_3 -dan boshlanadi:



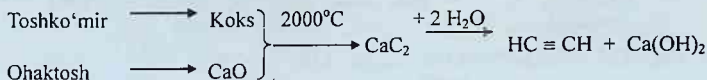
Atsetilen qatori uglevodorodlari tarkibidagi uchbog'lar soni ikki va undan ortiq bo'lsa, ular alkadiin yoki alkatriinlar deb ataladi. Uglevodorod tarkibida ham qo'shbog', ham uchbog' uchrasa, qo'shbog' tutgan uglerod atomlari

kichik raqamga ega bo'lishi kerak. Agar qo'shbog' va uchbog' zanjir ikki chekkasidan bir xil uzoqlikda joylashgan bo'lsa, raqamlash qo'shbog' tomondan boshlanadi:

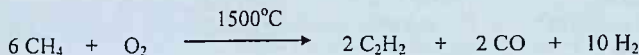


Alkinlarning olinishi

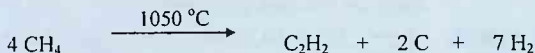
Alkinlarning birinchi vakili – atsetilen sanoat miqyosida katta ahamiyatga ega. U, asosan, kalsiy karbididan (CaC_2) sintez qilinadi. Kalsiy karbidi, o'z navbatida, sanoatda ikki usul bilan olinadi:



Hozirgi paytda atsetilen ancha arzon usul – tabiiy gaz va neft mahsulotlarini krekinglab olinadi:

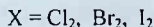
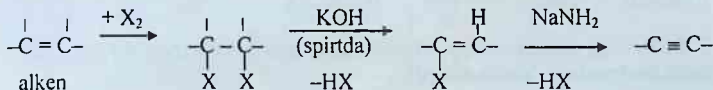


Bugungi kunda Respublikamizda kimyo korxonasi giganti bo'lgan "Navoiy-azot" birlashmasida bu usul havosiz joyda ancha past haroratda olib boriladi:

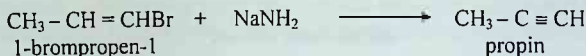
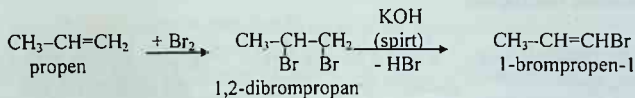


Bu usuldahar 1 t. atsetilen ishlab chiqarganda 100 kg gacha tipografik bo'yoqlar olish uchun zarur bo'lgan qurum olinadi. Ajralib chiqqan vodorod esa ammiak ishlab chiqarish uchun asosiy xomashyodir.

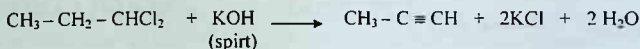
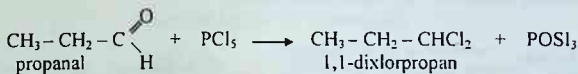
2. Vitsinal va geminal digalogenalkanlarni degidrogalogenlash



Bu usul qo'shbog'ni uchbog'ga aylantirishning eng oson usullaridan biri sifatida katta ahamiyatga ega:



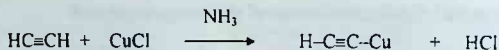
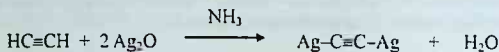
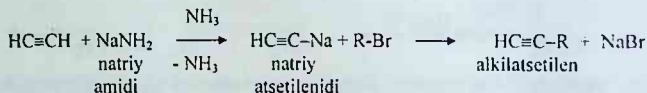
Bu reaksiyani geminal digalogenalkanlar bilan ham amalga oshirish mumkin, ular aldegid yoki ketonlardan PCl_5 ta'sirida olinadi.



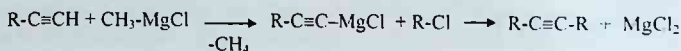
3. Natriy atsetilenidi va birlamchi galoidalkillarning o'zaro ta'siri

Atsetilen gomoglari atsetilenning o'zidan olinishi mumkin. Avval atsetilenning metallorganik birikmasi – atsetilenidlar olinadi, keyin unga alkil guruhi kiritiladi. Bu usul bilan mono- va dialkilatsetilenidlar atsetilendan olinadi (J.I. Iotsich reaksiyasi).

a) Metall atsetilenidlari olish uchun atsetilenga ammiak ishtirokida metall amidi, oksidi yoki tuzlari ta'sir ettiriladi:

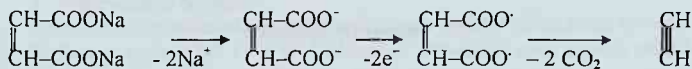


b) Hozirgi paytda mono- va dialkilatsetilenidlar atsetilendan magniyorganik birikmalar ta'sirida olinadi:



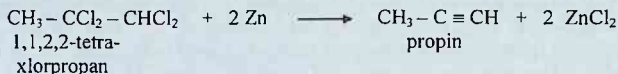
Bu reaksiya efir yoki tetragidrofuran (TGF) ishtirokida olib boriladi. Alkillovchi agent sifatida birlamchi alkilgalogenidlar olinishi kerak, chunki ikkilamchi va uchlamchi alkilgalogenidlar qo'shimcha reaksiyaga kirishadi.

4. To'yinmagan ikki asosli karbon kislota tuzlarining gidrolizi



5. Tetragalogenidlarni degalogenlash

Bu usul bir muncha chegaralangan bo'lib, uchbog'ning qo'shimcha reaksiyalardan himoya qilish uchun ishlatiladi. Bunda dastlab alkin tetragalogenalkanga aylantiriladi va so'ngra qaytadan rux kukuni bilan ta'sir ettirilib uchbog' hosil qilinadi:



Fizikaviy xossalari

Alkinlarning birinchi ikki vakili gaz moddalar. Gomologik qatorda molekulyar massaning ortib borishi bilan ularning fizik konstantalari ortib boradi (12-jadval). Sindirish ko'rsatkichi ham alkan va alkenlarga nisbatan katta.

12 - j a d v a l.

Alkinlarning fizikaviy xossalari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	20 °C dagi zichligi
Etin	HC≡CH	-82	-75	0,620(-80 °C da)
Propin	HC≡C-CH ₃	-101,5	-23	0,678(-27 °C da)
Butin-1	HC≡C-CH ₂ -CH ₃	-122	9	0,678(0 °C da)
Pentin-1	HC≡C(CH ₂) ₂ CH ₃	-98	40	0,695
Geksin-1	HC≡C(CH ₂) ₃ CH ₃	-124	72	0,719
Oktin-1	HC≡C(CH ₂) ₅ CH ₃	-70	126	0,747
Nonin-1	HC≡C(CH ₂) ₆ CH ₃	-65	151	0,763
Detsin-1	HC≡C(CH ₂) ₇ CH ₃	-36	182	0,770

Alkinlarning IQ spektrida yuqori chastotali 3300 sm⁻¹ sohada chekka ≡C-H guruh uchun xarakterli bo'lgan valent tebranish chastotasi kuzatiladi.

Quyiroq chastotada (2100 sm^{-1}) intensivligi kuchsizroq bo'lgan uchbog'ga xos valent tebranish chastotasi qayd qilinadi.

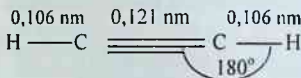
Ularning ultrabinafsha spektrlaridagi yutilish chizig'i alkan va alkenlarga o'xshab 200 nm dan past sohada namoyon bo'ladi.

Kimyoviy xossalari

Alkinlar alkenlardan ham faolroq elektrofil va nukleofil birikish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil zarracha bilan reaksiyaga kirishish sababi alkinlarning chiziqli tuzilishi bilan tushuntiriladi. Alkinlar birikish, polimerlanish, oksidlanish, qaytarilish, almashinish, izomerlanish va kondensatlanish reaksiyalariga kirishadilar.

Atsetilen molekulasidagi uglerod atomlari sp-gibridlangan. Hosil bo'lgan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan fazoda 180° burchak ostida joylashgan, shuning uchun ular o'rtasidagi o'zaro itarishish minimal bo'ladi. sp-gibridlanish holatidagi uglerod atomi uchinchi valent holatida bo'lib, uglerod atomida ikkita «foydalanilmagan» sof p-orbital qoladi. Atsetilen molekulasi hosil bo'lganda ikkita uglerod atomining sp-gibridlangan orbitallari bir-birini maksimal qoplaydi va σ -bog'ni hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomidagi ikkita p-elektron orbitallari esa bir-birini o'zaro perpendikular tekislikda yon tomondan qoplaydi.

Demak, atsetilen molekulasidagi uglerod atomlari ikkita π - va bitta σ -bog' bilan bog'langan. Atsetilen molekulasida $\text{C}\equiv\text{C}$ uchbog' energiyasi 725 kJ/mol bo'lib, uzunligi $0,121\text{ nm}$, C–H boglarining energiyasi 463 kJ/mol va uzunligi $0,106\text{ nm}$ ga teng:



Uchbog'ning ($0,121\text{ nm}$) qo'shbog'ga nisbatan ($0,134\text{ nm}$) qisqargani bu bog'ning qutblanuvchanligini pasaytiradi. Atsetilenning C–H bog'larini hosil qilishda s-elektronlarning hissasi katta, s-elektronlarning gibridlanishdagi hissasi qancha katta bo'lsa, gibrid elektronlar yadroga shuncha yaqin joylashadi. Atsetilenda p-elektronlar bir-birini etilendagiga nisbatan kuchliroq qoplagan. Shuning uchun atsetilendagi π -bog' etilendagiga nisbatan mustahkam. Demak, alkinlar birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan qiyinroq kirishadi. Atsetilenda uglerod atomlari orasidagi masofa etilendagiga nisbatan qisqa bo'lganidan ularga hujum qiladigan reagentlarning reaksiyasi sekin boradi. Lekin alkinlar nukleofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan osonroq kirishadi.

Atsetilen molekulasida C–H bog‘ining elektron jufti etilendagiga nisbatan ancha qutblangan va bu qutblanish atsetilen va alkilatsetilenlarning kislota xossasini namoyon qilishiga sabab bo‘ladi.

A. Birikish reaksiyalari

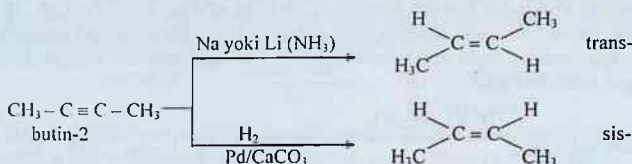
1. Vodородning birikishi

Uchbog‘ga bir molekula vodorod birikkanda tegishli alken hosil bo‘ladi.

Birikish reaksiyasi Pd, Pt va Ni katalizatori ishtirokida oson amalga oshadi, qaytarilish reaksiyasi davom ettirilsa, alkanga aylanadi.

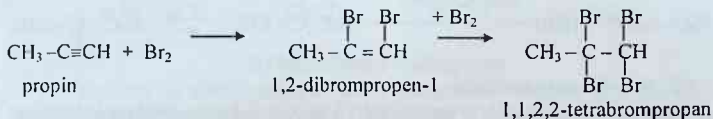


Qaytarilish reaksiyasining turli usullarini amalga oshirib, stereoselektiv mahsulotlarni olish mumkin. Maxsus katalizator ishtirokida (Lindlar katalizatori – yangi qaytarib tayyorlangan palladiy) vodorod molekulasida ta‘sir ettirilganda, *sis*-alken hosil bo‘ladi. Buning sababi shundaki, avval vodorod molekulasidagi atomlar katalizator sirtida faollashadi va so‘ngra alkin uchbog‘ining bir tomonidan birikadi. Suyuq ammiakdagi natriy yoki litiy ta‘sirida *trans*-alkenlar olinadi:



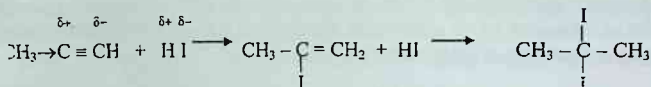
2. Galogenlarning birikishi

Alkinlarni galogenlash alkenlarni galogenlashga nisbatan sekin borib, *sis*- va *trans*-digalogenalkenlar hosil bo‘ladi. So‘ngra reaksiya davom etib, ular ikkinchi molekula galogenni biriktirib, tetragalogenalkanlarga aylanadi:

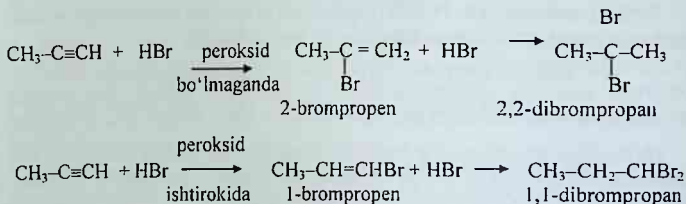


3. Galoidvodorodning birikishi

Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlar (HI, HCl) V.V. Markovnikov qoidasiga (1869- yil) muvofiq birikadi:

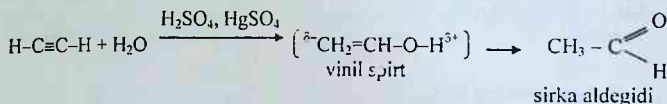


Vodorod bromid esa peroksidlar ishtirokida Markovnikov qoidasiga teskari birikadi:

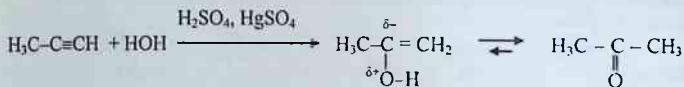


4. Suvning birikishi (gidratlanish reaksiyasi)

Alkinlar H_2SO_4 ishtirokida sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasi ta'sirida gidratlanadi (M.G. Kucherov, 1881- yil). Birinchi bosqichda suvning $\text{C}\equiv\text{C}$ uchbog'ga nukleofil hujumi natijasida beqaror enollar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan enollar barqaror shaklga o'tib aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi (A.P. Eltekovning qayta guruhlanishi, 1887- yil). Agar atsetilen olingan bo'lsa, aldegid hosil bo'ladi:

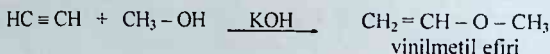


Atsetilening barcha gomologlari gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi. Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan amalga oshadi:



5. Spirtlarning birikishi

Atsetilen va 1-alkinlar o'yuvchi kaliy ishtirokida bosim ostida spirtlar bilan birikib, oddiy alkilvinil efrlar hosil qiladilar:



6. Vodorod sianidining birikishi

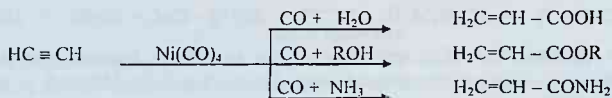
Vodorod sianidi katalizatorlar (NH_3 va Cu_2Cl_2) ishtirokida atsetilenga nukleofil birikadi. Bu reaksiyadan foydalanib sanoat miqyosida **akrilonitril** olinadi:



Akrilonitril sanoatda sintetik tola — **nitron** va **sintetik kauchuklar** ishlab chiqarishda qimmatli xomashyo hisoblanadi.

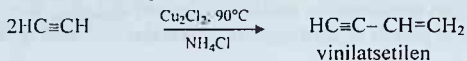
7. Karbonillash (oksosintez)

Nikel tetrakarbonili katalizatorligida atsetilen uglerod oksidi va harakatchan vodorod atomi bor birikmalar (suv, spirtlar, ammiak, aminlar) bilan reaksiyaga kirishganda akril kislotani va uning hosilalari olinadi (V. Reppe, 1944- yil):

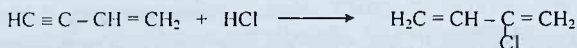


8. Dimerlanish reaksiyasi

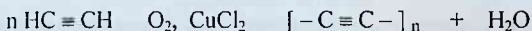
Alkinlar katalizatorlar ishtirokida (Cu_2Cl_2 va NH_4Cl larning kislotali muhitdagi eritmasi) dimer, halqali va chiziksimon polimerlarni hosil qiladi, chunki katalizatorlar uchbog'ni faollashtiradi.



Ishlab chiqarilgan vinilatsetilenni asosiy qismidan sanoatda xloropren olinadi, u esa xloroprenli sintetik kauchuk (nairit)ning monomeridir:

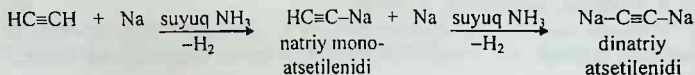


Atsetilen CuCl_2 va oksidlovchilar ishtirokida polikondensatlanish reaksiyasiga kirishib karbin hosil qiladi:

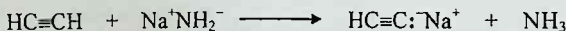


B. Almashinish reaksiyalari

1. Yuqorida biz atsetilenni etilen va etanga nisbatan kislotani xossalari namoyon qilishi va uning sabablari haqida to'xtalgan edik. Atsetilen va monoalkil-atsetilenlar uchbog' tutgan uglerodning vodorod atomi hisobidan boshqa guruhlar bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Bu xildagi reaksiyalar bilan biz qisman atsetilen gomologlarini olishda tanishgan edik:



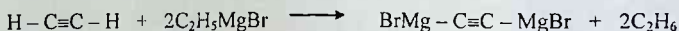
Reaksiya natriy amidi ta'sirida osonroq amalga oshadi:



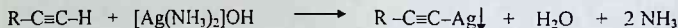
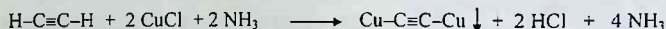
2. Propin va butin-1 esa faqat bitta harakatchan vodorod atomi tutgani uchun bir xil birikmalar hosil qiladi:



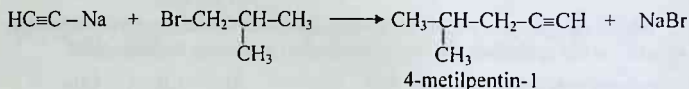
3. Atsetilenni magniyorganik birikmaning eritmasidan o'tkazish orqali uning dimagniygalogenli hosilalari olinadi:



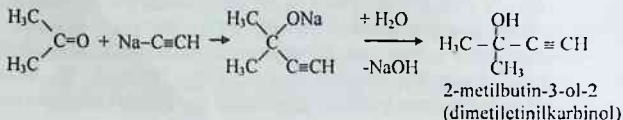
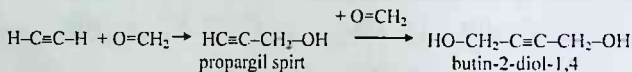
4. Atsetilen va uning gomologlari mis tuzlari va kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan ham almashinish reaksiyalariga kirishadi va uning tuzlari cho'kmaga tushadi:



Hosil bo'lgan atsetilenidlar portlovchi xususiyatga ega, ularning reaksiyon qobiliyati ancha yuqori va turli organik birikmalar sintezida qo'llaniladi:

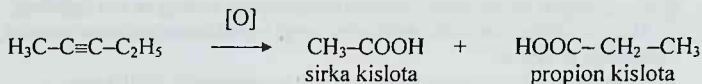


5. Natriy atsetilenidi aldegid yoki ketonlar bilan suyuq ammiak muhitida reaksiyaga kirishib, atsetilen qatori spirtlarini hosil qiladi:



Alkinlarning oksidlanishi

Alkinlar alkenlarga qaraganda oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Ozon yoki kaliy permanganati kabi kuchli oksidlovchilar ta'sirida uchbog' uziladi va karbon kislotalar hosil bo'ladi. Bu reaksiya yordamida olingan kislotalarni aniqlab alkinlarning tuzilishini o'rganish mumkin:



Ishlab chiqariladigan atsetilenning juda katta miqdori metallarni payvandlashda sarflanadi. Chunki atsetilen kislorod ishtirokida yonganda katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi va harorat 2800°C gacha yetadi:



Ayrim vakillari

Atsetilen oson siqiluvchan rangsiz gaz. Suv (1,15:1) va spirda (6 : 1) yomon eriydi, atseton (25 : 1) va dimetilformamidida (33,5 : 1) yaxshiroq eriydi. Bosim ostida atsetilenning atsetondagi eruvchanligi keskin ortadi va bundan atsetilenni ballonlarda tashish uchun foydalaniladi. Erituvchisiz balonda bosim ostida siqilgan atsetilin juda xavfli — katta kuch bilan portlaydi.

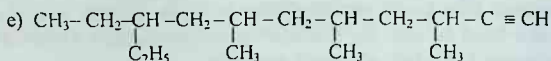
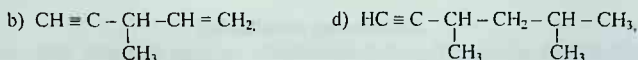
Atsetilen dunyo miqyosida bir yilda 5 mln. tonnagacha ishlab chiqariladi. Uning 70 % organik sintez uchun, qolgan 30 % metallarni payvandlash va kesish uchun ishlatiladi.

Tayanch iboralar

Alkinlar. Alkinlarning gomologik qatori. Atsetilenidlar. Atsetilenidlar yordamida gomologlarning olinishi. Elektrofil birikish reaksiyalari. Gidrogenlash. Alkinlarning gidratlanishi. Galoidvodorodlarning ta'siri. Alkinlarning polimerlanishi. Sintetik tolalar olish.

Nazorat savollari

1. Alkinlarning umumiy formulasini yozing.
2. Quyidagi birikmalarning qaysi birlari alkinlar ekanligini ko'rsating: C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_5H_8 , C_5H_{12} , C_6H_{10} .
3. $\text{C}\equiv\text{C}$ uchbog'dagi σ - va π -bog'larning xususiyatlari va farqini aytib bering.
4. Alkinlar tarkibidagi uchbog' tutgan uglerod atomi qanday gibrid holatda bo'ladi?
5. Quyidagi uglevodorodlarni to'g'ri nomlang:



6. Atsetilendan benzol olish reaksiya tenglamasini yozing va uni izohlang.
7. Atsetilen bilan kumush oksidining yangi tayyorlangan eritmasi qanday reaksiyaga kirishadi?
8. Propin bilan natriy amidining reaksiya tenglamasini yozing.
9. Atsetilendan xloropren qanday reaksiyalar yordamida olinadi?
10. Atsetilendan butin-2 va etilatsetilen olish reaksiyalarini yozing.
11. Propin va butin-1 suv bilan o'zaro reaksiyaga kirishganda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- М.: "Дрофа".- 2002.- С- 181 – 190.
2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1979.- 209–220- betlar.
3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 87-95- betlar.
4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 41 – 51- betlar.
5. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- С. 35-42.

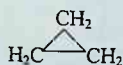
KARBOTSIKLIK BIRIKMALAR (SIKLOPARAFINLAR)

Yopiq zanjirli, faqat uglerod atomlaridan tarkib topgan uglevodorodlarga karbotsiklik birikmalar deyiladi. Ular alitsiklik va aromatik sinflarga bo'linadi. Alitsiklik uglevodorodlar *sikloparafinlar* yoki *naftenlar*, ba'zi adabiyotlarda *siklanlar* deb ham yuritiladi. Birinchi marta bu birikmalarni V.V. Markovnikov Kavkaz nefti tarkibidan ajratib olgani uchun naftenlar deb atagan edi.

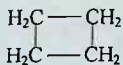
Nomenklatura va izomeriyasi

Bu uglevodorodlar kimyoviy xossalari alkanlarga o'xshagani uchun sikloalkanlar ham deyiladi. Ularning umumiy formulasi: C_nH_{2n}

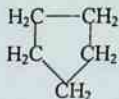
Tarixiy nomlanishi uchun ularning halqasidagi metilen guruhlarini sonini qayd qilish kifoya:



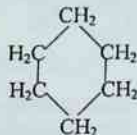
siklopropan
(trimetilen)



siklobutan
(tetrametilen)

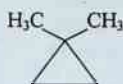


siklopentan
(pentametilen)

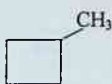


siklogeksan
(geksametilen)

Halqadagi o'rinbosarlar soni birdan ko'p bo'lsa, ularning o'rni raqamlar bilan ko'rsatiladi:



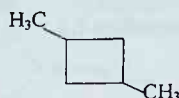
1,1- dimetil -
siklopropan



metil -
siklobutan

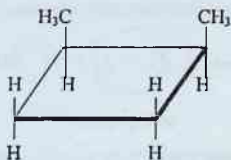


1,2- dimetil -
siklobutan

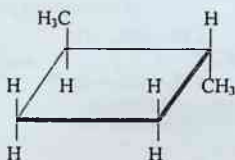


1,3- dimetil -
siklobutan

Yuqoridagi to'rtta moddalardan birinchi va ikkinchisi o'zaro izomer, ular halqaning katta - kichikligi bilan farqlanadilar, uchinchi va to'rtinchi moddalar esa o'rinbosarlarning holati bilan bir-biridan farq qiladi. Uch- va to'rt a'zoli sikloalkanlarda C-C bog'i atrofida erkin aylanish imkoniyati bo'lmagani sababli qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar uchun cis-trans izomeriyasi ham bo'lishi mumkin:

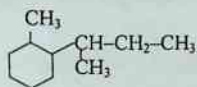


sis-1,2-dimetilsiklobutan

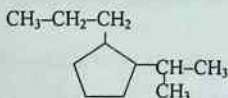


trans-1,2-dimetilsiklobutan

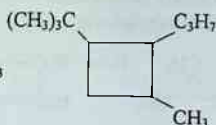
Sikloparafin halqasi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tarkibidagi uglerod atomlari soni va ularning tuzilishiga ko'ra har xil izomerlar mavjud bo'lishi mumkin:



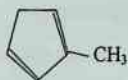
1 -metil-2-ikkilamchi-butilsiklogeksan



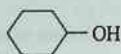
1 -propil-2-izopropil-siklopentan



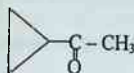
1-metil-2-propil-3-uchlamchibutil-siklobutan



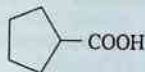
2-metilsiklopentadien-1,3



siklogeksanol



metilsiklopropilketon



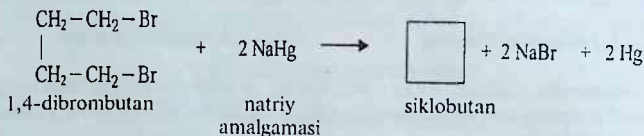
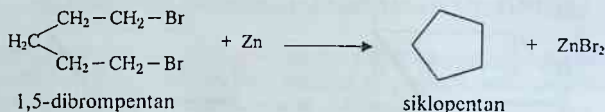
siklopentan-karbon kislota

Olinish usullari

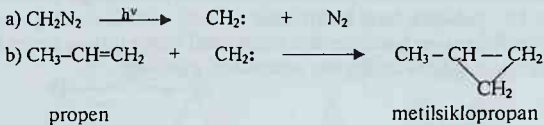
Sikloparafinlarning asosiy tabiiy manbayi neft hisoblanadi. MDH dagi barcha neft konlari ichida Boku nefti tarkibida eng ko'p miqdorda sikloparafinlar uchraydi. Markovnikov bu neftning tarkibini o'rganib, birinchi marta sikloparafinlarni ajratib olgani uchun ham ularni **naftenlar** deb atashni taklif qilgan edi.

1. Gustavson usuli

Uglevodorodlarning digalogenli hosilalariga rux metali ta'sir etib uch-, to'rt- va besh a'zoli sikllar olish. Fraynd rux o'rniga ishqoriy metallar amalgamasidan foydalandi:

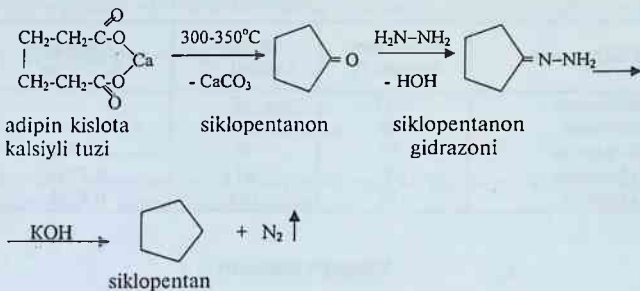


2. Uch a'zoli halqalar alkenlarga diazometan parchalanishidan hosil bo'ladigan karbenlar ta'sir etib olinadi:

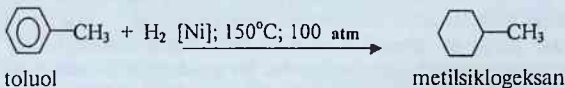


3. Ikki asosli karbon kislotalarning kalsiyli yoki toriyli tuzlarining pirolizi

Reaksiya natijasida dastlab siklik keton hosil bo'ladi, so'ngra u tegishli uglevodorodgacha qaytariladi. Bu usulda, asosan, besh- va olti a'zoli sikloalkanlar olinadi:



4. Aromatik uglevodorodlarni qaytarish (gidrogenlash)



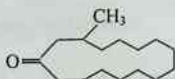
5. Alkadienlarning dimerlanishi



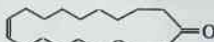
Fizikaviy xossalari

Sikloparafinlar fizikaviy xossalari jihatidan alkanlarga o'xshaydi, bu keltirilgan 12 - jadvalda ham ko'rinadi.

Sikloparafinlarning hosilalaridan katta sonli halqa tutgan ayrim ketonlar o'tkir hidli va ular parfumeriyada ishlatiladi, masalan:



muskon



sibeton (viverra)

12 - j a d v a l.

Sikloparafinlarning fizikaviy doimiyliklari

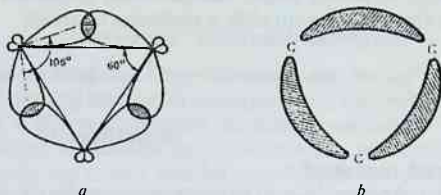
Sikloalkan nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20} , g/sm ³
Siklopropan	-127	-35	-
Siklobutan	-50	-13	-
Siklopentan	-93	49	0,7512
Siklogeksan	-7	81	0,7793
Siklooktan	-14	151	0,8351

Kimyoviy xossalari

Siklopropan va siklobutandan boshqa sikloparafinlar kimyoviy xossalari jihatidan inert alkanlarga o'xshaydi. Siklopropan molekulasining elektron tuzilishi boshqa sikloalkanlarnikidan keskin farq qiladi. Zamonaviy tadqiqot usullarning aniqlashicha, siklopropan molekulasidagi - bog'lar oddiy σ - bog'lardan farqli va uglerod atomining sp^3 - gibrid orbitallarining tuzilishi alkanlarnikiga qaraganda ham boshqacha. Bu quyidagicha tushuntiriladi: uglerod atomlari orasida kimyoviy bog' hosil bo'lganda gibrid elektron orbitallarining qoplanishi maksimum darajada bo'lmaydi, chunki siklopropan molekulasidagi valent burchaklari nazariy jihatdan 60°ga teng bo'lishi kerak. Aslida σ - bog'lar hosil qilgan orbitallarning o'zaro bir-birini itarilishi natijasida valent burchaklari 106° gacha yiriklashib, molekula ichki kuchlanishi kamayadi (30-rasm).

Buning oqibatida σ - bog'larni hosil qiluvchi orbitallarning maksimum qoplanishi uglerod atomlari yadrosini tutashtiruvchi chiziqlardan chetga chiqadi va ular alkenlardagi π - bog'larga o'xshab qisman to'yinmaganlik

xossalariga ega bo'ladilar. C-C bog'lar energiyasi ham alkanlardagi oddiy σ - bog'larnikidan kichik bo'ladi. Bunday bog'larga banan bog'lar deyiladi (32-rasm). Shuning uchun ham 80° C haroratdayoq nikel katalizatori ishtirokida siklopropan gidrogenlanib, propan hosil qiladi.

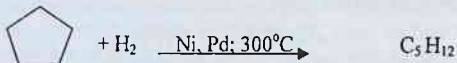


32- rasm. Siklopropan molekulasining elektron tuzilishi: elektron orbitalarining qoplanishi - (a) va elektron bulut zichligining maksimal taqsimoti - (b).

1. Gidrogenlash reaksiyasi

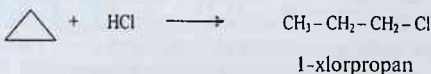


b) siklopentanning ayni shunday reaksiyaga kirishi uchun katalizatoridan tashqari 300° C harorat talab qilinadi:

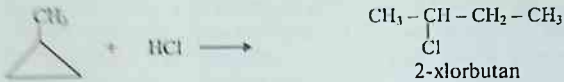


2. Galogen va galoidvodorodlarning ta'siri:

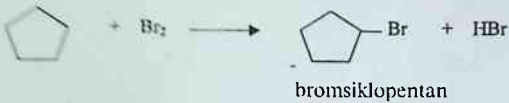
a) uch- va to'rt a'zoli sikloparafinlar galogenlar va galoidvodorodlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi:



b) agar siklopropan molekulasida o'rinbosarlar bo'lsa, birikish reaksiyasi Markovnikov qoidasiga binoan amalga oshadi:

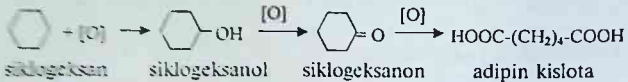


4) Siklopentan va undan yuqori sikloparafinlar galogenlar bilan o'zaro ta'sirlashganda alkanlardek o'rin olish reaksiyasiga kirishadi:



3. Oksidlanish reaksiyasi

Sikloalkanlar oksidlovchilar ta'sirida oxirgi mahsulot sifatida ikki asosli karbon kislotalar hosil qiladi:

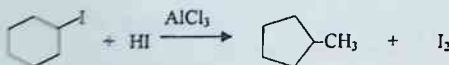
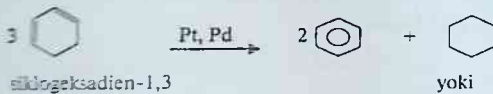


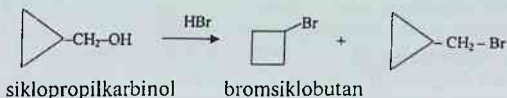
4. Degidrogenlash reaksiyasi

Siklogeksan yuqori haroratda degidrogenlanib, benzolga aylanadi. Bu reaksiya N.D. Zelinskiy tomonidan o'rganilgan bo'lib, siklogeksan bug'i maydalangan palladiy kukuni ustidan o'tkaziladi. Neftni qayta ishlash sanoatida katta ahamiyat kasb etgan bu reaksiya neft mahsulotlarini aromatlashtirish jarayonining asosini tashkil etadi:



5. Izomerlanish reaksiyalari





Bayerning “kuchlanish nazariyasi”

Siklopropan va siklobutan kimyoviy xossalarning boshqa sikloparafinlardan farqlanishi Bayerning kuchlanish nazariyasi bilan tushuntiriladi. 1885- yilda Adolf Bayer o‘zining kuchlanish nazariyasi yordamida sikloparafinlar halqasining nisbiy mustahkamligini birinchi marta tushuntirib berdi. Bayer halqali birikmalardagi nazariy jihatdan olganda uglerod atomlari bir tekislikda yotadi deb faraz qildi. Halqani hosil qilgan uglerod atomlari valent burchaklar tetraedrik burchakdan qancha ko‘p og‘sa, halqadagi ichki kuchlanish shuncha katta va bu sikloparafin beqaror deb tushuntiradi. Oddiy halqali birikmalar uchun uglerod atomi valent burchaklarini hisoblab topish juda oson:

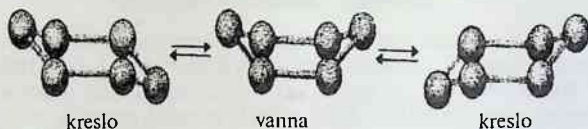
	$\beta = (\alpha_{\text{icr}} - \alpha_{\text{sikl}}) : 2$
siklopropanda	$\beta = (109^{\circ}28' - 60^{\circ}) : 2 = 24^{\circ}44'$
siklobutada	$\beta = (109^{\circ}28' - 90^{\circ}) : 2 = 9^{\circ}44'$
siklopentanda	$\beta = (109^{\circ}28' - 108^{\circ}) : 2 = 0^{\circ}44'$
siklogeksanda	$\beta = (109^{\circ}28' - 120^{\circ}) : 2 = -5^{\circ}16'$

Bu hisoblashlardan ko‘rinadiki, siklopropan va siklobutan molekulasidagi burchaklarning normal holatdan og‘ishi ancha katta va ular beqaror bo‘lib birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Siklopentanda valent burchaklari orasidagi farq juda kichik va uning halqasi eng mustahkam hisoblanadi.

Siklogeksandagi konformatsion izomeriya

Siklogeksan molekulasidagi valent burchaklari 120° ga teng bo‘lib, normal burchakdan farq qiladi. Shuning uchun ham, siklogeksan siklopentanga nisbatan beqaror bo‘lishi kerak, aslida bu hodisa kuzatilmaydi. Buning sababi shundaki, siklogeksan molekulasidagi barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotmaydi. Uning tuzilishini o‘rganish konformatsion tasavvurlarning yaratilishiga olib keldi. Konformatsiya molekularning turli xil fazoviy shakllari bo‘lib, ular oddiy C–C bog‘i atrofida atomlarning erkin aylanishi oqibatida vujudga keladi. Siklogeksanning ikkita konformatsiyalari kam ichki kuchlanishga ega, ular “qayiqcha” (yoki “vanna”) shakli va “kreslo” shaklidir (31-rasm). Oddiy xona haroratida siklogeksan, asosan, “kreslo” shaklida bo‘ladi.

Siklogeksanning tarkibidagi 12 ta vodorod atomlari 2 katta guruhga bo'linadi. Oltita vodorod atomi halqaning yon tomonlariga yo'nalgan bo'lib, ular ekvatorial bog'langan (H_e) atomlari deyiladi. Qolgan oltita vodorod atomlarining bog'lari siklogeksan molekulasi o'rtacha tekisligiga taxminan perpendikulyar yo'nalgan bo'lib, ular aksial bog'langan (H_a) atomlari deyiladi.

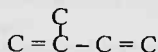


33-rasm. Siklogeksanning “vanna”, “kreslo” - konfiguratsiyalari va ularning bir-biriga o'tishi.

Demak, siklogeksandagi har bir uglerod atomlari bitta ekvatorial va bitta aksial vodorod atomlari bilan bog'langan. “vanna” shaklidagi konformer “kreslo” konformatsion ko'rinishga o'tadigan paytida molekuladagi barcha ekvatorial vodorod atomlari aksial holatga o'tadi va aksincha, bu hol takrorlanib turadi.

TERPENLAR

Sikloparafinlarning tabiatda eng ko'p uchraydigan hosilalari terpenlardir. Ularning umumiy formulasi ($C_5H_8)_n$ bo'lib, $n = 1$ dan 8 gacha qiymatlarga egadir. Terpenlardagi umumiy takrorlanadigan zveno izopren zanjiridan iborat:



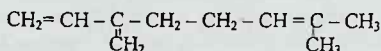
Terpenlar izopren qoldig'i soniga qarab quyidagilarga ajratiladi:

- Alifatik terpenlar $C_{10}H_{16}$ umumiy formula bilan ifodalanadi, molekulada uglerod atomlari to'g'ri zanjir hosil qilgan va tarkibida uchta qo'shbo'g' tutadi.
- Monotsiklik terpenlar, uning tarkibida oltita uglerod atomi bitta halqa hosil qiladi va ikkita qo'shbo'g' uchraydi.
- Seskviterpenlar $C_{15}H_{24}$,
- Diterpenlar $C_{20}H_{32}$,
- Triterpenlar $C_{30}H_{48}$.

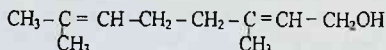
Bu terpenlarning barchasini shartli ravishda izopren zvenolariga ajratish mumkin. Terpen uglevodorodlaridan xohlagan spirt, karbonil birikmalar va

boshqa organik moddalarni olish mumkin. Tabiatda mono- va diterpenlar ko'p tarqalgan. Ular igna bargli daraxtlar shirasi va smolasi, turli o'simliklardagi efir moylari tarkibida uchraydi va ularning hidini belgilaydi.

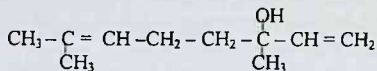
Alifatik terpenlar



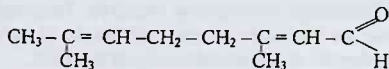
mirsen – xmel moyi tarkibida uchraydi,



geraniol – atirgul moyi tarkibida uchraydi,



linalool – marvaridgul tarkibidan ajratib olingan,



sitral – evkalipt moyi tarkibida uchraydi.

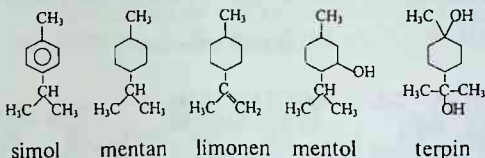
Yuqorida keltirilgan terpenlar, asosan, parfumeriya va qandolatpazlik sanoatida ishlatiladi. Bundan tashqari, sitral A vitamini sintezi uchun xomashyo hisoblanadi.

Monotsiklik terpenlar

Bularga mentan qatori terpenlari deyiladi, chunki ularning asosida ikkita izopren dimeri – mentan skeleti yotadi. Mentan simolni (4-izopropiltoluol) to'liq gidrogenlab olinadi. Monotsiklik terpenlarning eng birinchi oddiy vakili limonendir, u dastlab limonning efir moyidan ajratib olingani uchun shunday deb atalgan. Limonen asimmetrik uglerod atomi tutgani uchun optik izomeriyani namoyon qiladi. D-limonen limon moyidan tashqari apelsin po'stlog'i, selderey va zira moylarida ham bo'ladi,

L-limonen qarag'ay va paxta kabi ignabargli daraxtlarning efir moyida uchraydi. Limonening ratsemat aralashmasiga dipenten deyiladi va u ski pidarning ba'zi turlarida saqlanadi, kauchukni quruq haydash usuli bilan olinishi mumkin.

Mentanning gidroksil guruhi tutgan hosilalaridan mentol va terpin muhim ahamiyatga ega.

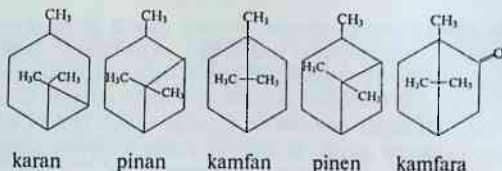


Mentol yoki *3-mentanol* yalpiz efir moyining asosiy tarkibiy qismi bo'lib, uning hidini belgilaydi. Odatda, u yalpizning efir moyidan ajratib olinadi yoki timolni gidrogenlab sintez qilish mumkin. Mentol suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydi, tibbiyotda bosh og'rig'ini tinchlantiruvchi va antiseptik vosita sifatida ishlatiladi. Mentolning izovalerian kislova mentil efiridagi eritmasi validol nomli doridir.

Terpin yoki *1,8-mentandiol*, bu ikki atomli spirt tabiatda uchramaydi. Odatda, skipidar tarkibidagi pinendan olinadi. Terpin bir molekula suv bilan kristallanadi, uning bu hosilasiga terpingidrat deyiladi. Terpingidrat tibbiyotda bronxit kasalligida balg'am ko'chiruvchi vosita sifatida, ba'zi hollarda antiseptik va kuchsiz siydik haydovchi vosita sifatida ham qo'llaniladi.

Bitsiklik terpenlar

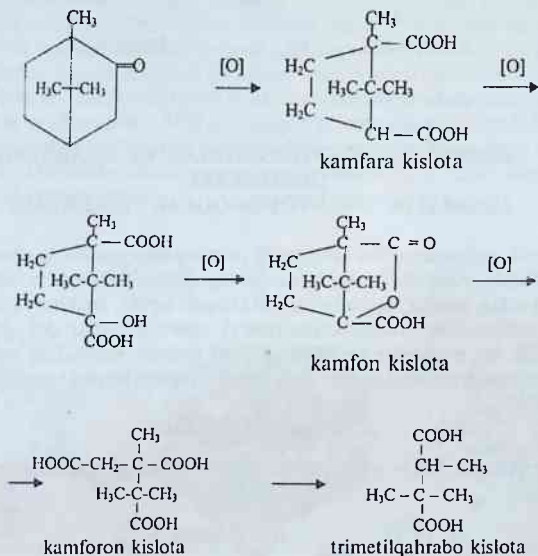
Bitsiklik terpenlar tarkibida olti a'zoli halqa, uning ichida yana bir halqa va bir qo'shboq' bo'ladi. Ular yettita katta guruhga bo'linsa ham, eng asosiylari uch guruhdan iborat bo'lib, tarkibida qo'shboq'i bo'lmagan uglevodorodlar karan, pinan, kamfandan hosil qilinadi. Shunga binoan ular karan, pinan va kamfan guruhi terpenlariga bo'linadi.



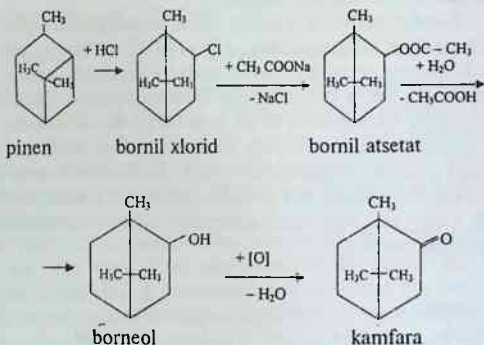
Pinen – pinan guruhining eng muhim vakili, odatdagi sharoitda o'ziga xos hidli suyuqlik 156 °C haroratda qaynaydi. Havo kislorodi bilan oson oksidlanadi. U ignabargli daraxtlardan olinadigan skipidarning asosiy qismini tashkil etadi. Skipidar ignabargli daraxtlarning smolasini haydab olinadi va

uning ahamiyati tarkibidagi pinen bilan belgilanadi. Smola qoldig'i sifatida kanifol olinadi. Skipidar, asosan, erituvchi va tibbiyotda ko'p ishlatiladigan terpingidrat va kamfara olish uchun asosiy xomashyodir, bundan tashqari oksidlovchi sifatida ham ishlatiladi. Sovutilgan skipidarga vodorod xloridi ta'sir ettirilganda pinenning gidroxloridi $C_{10}H_{17}Cl$ ajralib chiqadi. Pinen faqat birkimlar holida ajratib olinishi mumkin.

Kamfara — kamfan guruhining asosiy vakili, odatdagi sharoitda o'ziga xos hidli va achchiq ta'mli kristall modda, $175-179\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratda suyuqlanadi, suvda erimaydi, ammo organik erituvchilarda va moylarda yaxshi eriydi. U kimyoviy tuzilishiga ko'ra terpenlardan karbonil guruhi tutganligi bilan farqlanadi. Kamfara Yaponiya va Xitoy igna bargli daraxtlarining tarkibida uchraydigan keton bo'lib, tibbiyotda, tutunsiz porox olishda, nitro- va atsetilsellulozaga qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Kamfara efir moyi tarkibidan suv bug'i bilan haydab olinadi. Suv sovuganda kamfara kristallari cho'kmaga ajralib tushadi. Uning tarkibida ikkita asimmetrik uglerod atomi borligi uchun to'rtta optik izomer mavjud.



Kamfara tuzilishini birinchi marta Bredt aniqladi. U oson oksidlanib kamfara kislota va oxirgi mahsulot sifatida trimetil qahrabo kislotasini hosil qiladi. Sintetik kamfara pinendan yoki pixta moyi tarkibidagi bornilatsetatdan olinadi. Bornilatsetat borneol spirtining sirka kislota efiri bo'lib, pixta moyida 30 - 40 % miqdorida uchraydi.

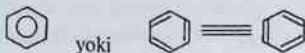


AROMATIK UGLEVODORODLAR VA ULARNING HOSILALARI AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR)

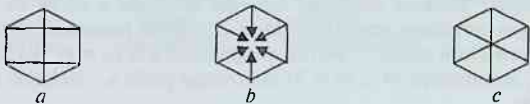
Aromatik uglevodorodlar sistematik nomenklaturaga ko'ra arenlar deb ham yuritiladi. Arenlar sinfining dastlabki vakillari tabiatda uchraydigan mahsulotlardan (smola, balzam) ajratib olingan bo'lib, xushbo'y hidga ega. Shuning uchun ular aromatik (xushbo'y) uglevodorodlar deb yuritiladi. Keyinchalik bu moddalar tarkibida benzol yadrosi mavjudligi aniqlandi. Demak, aromatik uglevodorodlar molekulasida benzol halqasini tutgan birikmalardir.

Benzolning tuzilishi

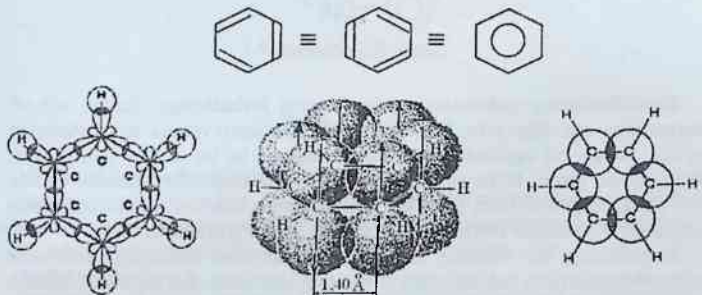
Avgust Kekule 1865- yilda benzol uchun quyidagi tuzilish formulasini taklif qilgan:



Bu formulalar halqadagi 6 uglerod atomlarining 4 valentli ekanligini tushuntiradi, ammo nega benzol to'yinmagan uglevodorodlar xossalarini namoyon qilmasligini tushuntira olmadi. Shundan keyin benzol uchun olimlar tomonidan boshqa xil formulalar taklif etildi. 1869- yilda Ladenburg o'zining prizmatik (a), 1887- yilda Armstrong-Bayer sentrik (b) va nihoyat, Klaus diagonal (c) formulalarini taklif etdilar:

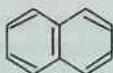


Lekin bu formulalarning hammasi ham benzolning barcha kimyoviy xususiyatlarini tushuntirib berishga ojizlik qildi. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra benzolda oddiy va qo'shbog'lar yo'q, balki uglerod atomlari orasida bog' hosil qiluvchi elektronlarning bulutlari atomlar o'rtasida bir xil taqsimlangan. Benzol molekulasida esa simmetrik tuzilishga ega va molekuladagi barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotadi. Benzol halqasidagi C-C bog' orasidagi masofa 1,40 va C-H bog'lari orasidagi masofa 1,09 E ga teng, chunki molekuladagi barcha uglerod atomlarining 6 ta gibridlanmagan p-elektronlari delokallashib, yaxlit π -elektron buluti hosil qiladi. Agar alkanlarda uglerod atomlari orasidagi masofa 1,54 va alkenlarda 1,34 E ga tengligini hisobga olsak, benzol halqasidagi uglerod atomlari orasidagi bog'lar oddiy bog' ham, qo'shbog' ham emasligi aniq boladi. Quyida benzolning rezonans strukturalari, σ -va π - bog'larning hosil bo'lishi tasvirlangan:

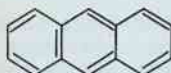


Xyukkelning aromatiklik qoidasi

Aromatik birikmalarning barqaror bo'lishi uchun delokallashish shartigina kifoya qilmaydi. 1931- yilda Xyukkel kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida aromatiklik qoidasini e'lon qildi. Uning qoidasiga muvofiq molekula halqalari tekis tuzilishga va $4n + 2$ ta ($n = 0, 1, 2, 3$ va hokazo, aromatik halqalar soni) umumlashgan p-elektronlarga ega bo'lsagina aromatiklik xossasini namoyon qiladi. Demak, Xyukkel qoidasiga muvofiq tarkibida 6, 10, 14 va hokazo umumlashgan p-elektron tutgan bir, ikki va uch halqali birikmalar aromatiklik xossasiga ega bo'lishi mumkin. Benzol molekulasida 6 ta ($n = 1$), naftalinda 10 ta ($n = 2$), anratsenda 14 ta ($n = 3$) elektronlar yaxlit π - elektron bulutini hosil qiladi:



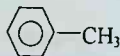
naftalin



anratsen

Arenlarning nomlanishi va izomeriyasi

Benzol gomologik qatorining umumiy formulasi $C_n H_{2n-6}$. Benzol molekulasidagi vodorod atomlaridan birtortasi radikal bilan almashingan bo'lsa, monoalkilbenzol, ikkitasi – dialkilbenzol deb ataladi. Monoalkilbenzollarning izomerlari bo'lmaydi, chunki benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari teng qiymatlidir:

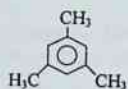


toluol (metilbenzol)

Dialkilbenzollar molekulasida radikallarning joylashuviga ko'ra uch xil izomerlarga ega. Agar benzol halqasidagi alkil guruhlar yonma-yon joylashgan bo'lsa, *orto*-, bir uglerod atomi bilan ajratilgan bo'lsa, *meta*- va nihoyat, ikki uglerod atomi bilan ajratilgan bo'lsa, *para*-izomerlar mavjud. Bunda yon zanjirning o'zi ham tuzilishi jihatidan farq qilishi mumkin, shuning uchun C_8H_{10} tarkibli benzol gomologining to'rtta izomeri bo'ladi:

Benzolning bir valentli radikali *fenil* deyilsa, umuman aromatik uglevodorodlarning radikallariga arillar deb yuritiladi. Ko'pincha aromatik uglevodorodlarni nomlashda trivial nomenklaturadan ham foydalanadilar.

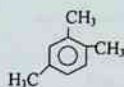
Masalan, metilbenzol – to–luol, dimetilbenzollar – ksilol, izopropilbenzol – kumol, vinilbenzol – stiroil deb yuritiladi va hokazo.



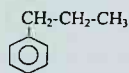
1,3,5-trimetilbenzol
(mezitilen)



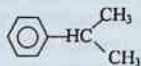
1,2,3-trimetilbenzol
(gemelitil)



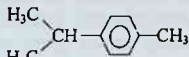
1,2,4-trimetilbenzol
(pseudokumol)



propilbenzol

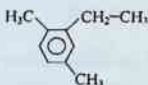


izopropilbenzol
(kumol)



1 -metil-4-izopropilbenzol
(simol)

Murakkab tuzilishdagi arenlarni xalqaro nomenklaturaga binoan nomlashda ham alitsiklik birikmalarni nomlagandagidek o‘rinbosarlarni raqamlashda ularning yig‘indisi kichik sonni ifodalashiga alohida e‘tibor berish kerak. Dastlab kichik zanjirli o‘rinbosarlar, keyin katta o‘rinbosarlar nomi aytilishi lozim. Masalan, tuzilishi quyida keltirilgan dimetiletilbenzolni 1,4-dimetil-6-etilbenzol deb nomlagandan ko‘ra 1,4-dimetil-2-etilbenzol deb nomlash maqsadga muvofiqdir.



1,4-dimetil-2-etilbenzol

Olinish usullari

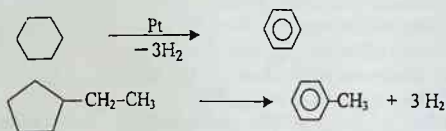
Aromatik uglevodorodlarning tabiiy manbalari

Aromatik uglevodorodlar, asosan, neftdan, toshko‘mir smolasidan va koks gazidan olinadi. Birinchi marta arenlar XIV asrda botqoqlik gazidan topilgan. 1825- yilda Faradey benzolni koks gazidan ajratib olgan.

Neftdan olish

Aromatik uglevodorodlarni ko‘p miqdorda olish uchun neftni ikkilamchi qayta ishlashda katalitik riforming jarayonidan foydalaniladi. Bu jarayonda

benzin fraksiyasining mahsulotlari 500°C da, bosim ostida aluminiy—kobalt yoki platina katalizatorlari ishtirokida qizdiriladi:



Toshko'mir smolasidan olish

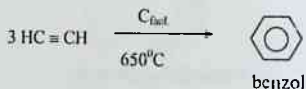
Koks-kimyoviy zavodlardan maxsus koks pechlarda toshko'mirni 1000°C atrofida havosiz qizdirib, to'rtta asosiy mahsulot: koks, toshko'mir smolasi, ammiakli suv va koks gazi hosil qilinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida yuzdan ortiq birikmalar bor. Ularning asosiy qismi aromatik xossaga ega bo'lgan moddalardir. Toshko'mir smolasini fraksiyalarga ajratib haydash yo'li bilan benzol gomologlari, naftalin, antratsen, fenantren, shuningdek, kislorodli aromatik birikmalar: fenol, krezollar, azotli moddalar: piridin, xinolin va boshqalar ajratib olinadi.

Koks gazidan olish

Toshko'mir quruq haydalganda ajralib chiqadigan mahsulot koks gazining kondensatlanishi natijasida hosil bo'ladigan yengil moylar o'zining tarkibida 60% gacha aromatik uglevodorodlar tutadi. Yengil moydan benzol toluol va boshqa moddalar ajratib olinadi.

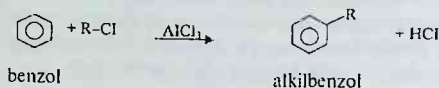
1. Atsetilendan olinishi

Faollangan ko'mir solingan naychani 650°C gacha qizdirib, u orqali atsetilen o'tkazilsa, benzol hosil bo'ladi;



2. Fridel-Krafs-Gustavson usuli (alkillash)

Benzolga katalizator ishtirokida galogenalkillar, spirtlar, alkenlar, etilen oksidi, oddiy yoki murakkab efsirlar ta'sir ettirib, benzol gomologlari olinadi. Katalizator sifatida suvsiz aluminiy xlorid yoki boshqa birikmalar ishlatiladi:



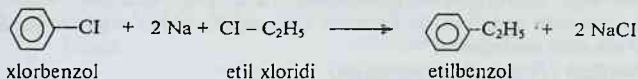
Bu reaksiyada benzol hosilasining faolligiga qarab alkillovchi agent tanlanadi, kat = Al₂O₃; AlBr₃; TiCl₄; BF₃; ZnCl₂; H₂SO₄.

Alkillash reaksiyalarida alkilgalogenidning reaksiya qobiliyati galogen tabiati bilan belgilanadi:



3. Vyurs — Fittig usuli

Aromatik galoidli birikma va galoidalkil aralashmasiga natriy ta'sir ettirib, tegishli benzol gomologi olish:



Fizikaviy xossalari

Aromatik uglevodorodlar, odatda, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlikdir, ularning ayrim qattiq vakillari ham uchraydi. Arenlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichi alkan va alkenlarga nisbatan katta. Tarkibida ko'p miqdorda uglerod tutgani uchun ular tutab yonadi, suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda oson eriydi, o'zlari ham organik moddalar uchun juda yaxshi erituvchi. Izomer uglevodorodlarning qaynash harorati bir-biriga yaqin bo'lsa-da, suyuqlanish harorati o'zaro katta farq qiladi (14-jadval).

Ko'pincha *para*-izomer *orto*- va *meta*-izomerga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadi.

14-jadval

Aromatik uglevodorodlarning fizikaviy xossalari

Nomi	Brutto - formula	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰
Benzol	C ₆ H ₆	5	80	0,8791
Toluol	C ₆ H ₅ -CH ₃	-95	111	0,8670
<i>o</i> -Ksilol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	-25	144	0,8802
<i>p</i> -Ksilol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	13	138	0,8610
<i>m</i> -Ksilol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	-48	139	0,8642
Naftalin	C ₁₀ H ₈	80	218	—
Antratsen	C ₁₄ H ₁₀	217	354	—
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	101	340	—

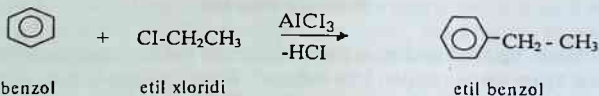
Kimyoviy xossalari

Benzol halqasidagi vodorod atomlarining reaksiyon qobiliyati ilgari o'rganilgan to'yinagan va to'yinmagan uglevodorodlarnikidan keskin farq qiladi. Benzolning aromatiklik xossalari uning tuzilishi bilan belgilanib, kimyoviy xossalari namoyon bo'ladi. Aromatik halqa to'yinmagan bo'lsa ham, benzol birikish reaksiyalariga juda qiyinchilik bilan kirishadi. Alkenlar va butadienga xos bo'lgan bromli suv va kaliy permanganat eritmalarining rangsizlanishi arenalar uchun kuzatilmaydi. Benzol va uning gomologlari birikish reaksiyasidan ko'ra osonlik bilan o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Ular oksidlovchi ta'siriga chidamli.

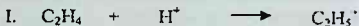
O'rin olish reaksiyalari

Alkillash (Fridel-Krafts reaksiyasi)

Benzol yadrosidagi vodorod atomlari Lyuis kislotalari ishtirokida (FeCl_3 , AlCl_3) alkil radikallarga almashinishidan benzol gomologlari hosil bo'ladi:

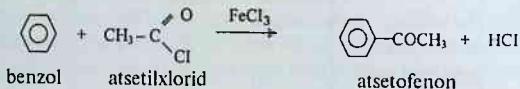


Reaksiya mexanizmi:



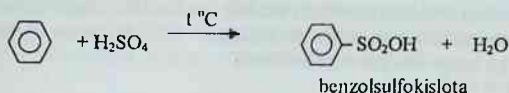
Atsillash

Benzolga katalizatorlar ishtirokida galogenangidridlar yoki kislota anhidridlari ta'sir ettirish yo'li bilan aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari olinadi:



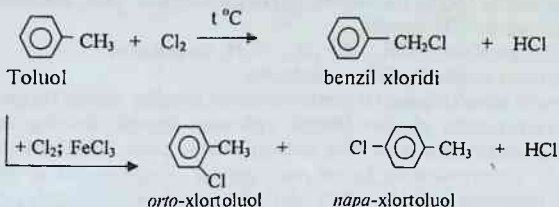
Sulfolash

Benzolga konsentrlangan sulfat kislota yoki oleum ta'sir ettirilganda benzolsulfokislota hosil bo'ladi:



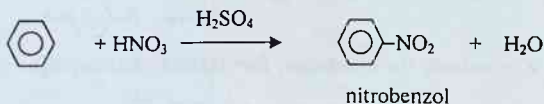
Galogenlash

Reaksiyaning olib borilish sharoitiga ko'ra galogen yadroga yoki yon zanjirga yo'nalib, aromatik uglevodorodlarning galogenli hosillarini hosil qiladi:

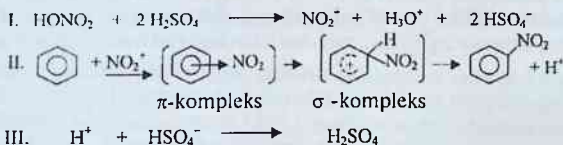


Nitrolash

Benzol va uning gomologlariga nitrolovchi aralashma ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ kons.) ta'sir ettirilganda aromatik halqaga nitroguruh kiritiladi:



Reaksiya mexanizmi:



Benzol yadrosidagi o'rin almashinish qoidasi

Benzol gomologlari va boshqa hosillarida yadrodagi uglerod atomlarining reaksiyon qobiliyatini uch narsa belgilaydi:

- halqadagi o'rinbosarning tabiati va tutgan o'rni;
- ta'sir etadigan reagentning tabiati;
- reaksiyani olib borish sharoiti.

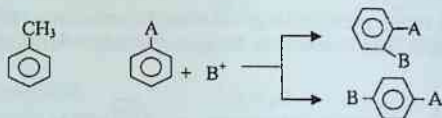
Benzol yadrosidagi har bir o'rinbosar reaksiyaga kirishayotgan ikkinchi o'rinbosarni yadrodagi ma'lum joyga yo'naltiradi. O'rinbosarlar o'zining yo'naltirish ta'siriga ko'ra ikki guruhga bo'linadi.

I. Birinchi tur o'rinbosarlar

Elektron bera oladigan, ya'ni elektronodonor atomlar guruhi kiradi, ular boshqacha *orto*- va *para*- orientantlar (yo'naltiruvchilar) deb ham yuritiladi:

- birlamchi $-NH_2$; ikkilamchi $-NHR$; uchlamchi $-NR_2$ aminoguruhlar;
- gidroksil $-OH$ guruhi;
- alkil guruhlar ($-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ va hokazo);
- alkoksi guruhlar $-OR$ va boshqalar.

Birinchi tur o'rinbosarlar elektronodonor atomlar guruhi tutgani uchun ular elektronlarini qisman benzol yadrosiga beradi. Buning natijasida yadrodagi elektronlar bulutining zichligi *orto*- va *para*- holatlarda oshadi va elektrofil o'rinbosarning kirishi osonlashadi. Birinchi tur o'rinbosarlar benzol halqasiga o'zidan keyin kiruvchi o'rinbosarlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.



bunda: A – birinchi tur o'rinbosar, B – ikkinchi kiritilayotgan o'rinbosar guruhi

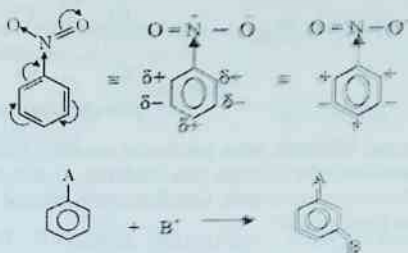
Galogenlar ($-Cl$, $-Br$, $-I$, $-F$) elektronakseptor guruh bo'lsa ham, *orto*- va *para*- orientantlar (yo'naltiruvchilar) hisoblanadi. Chunki ulardagi erkin elektron juftlari benzol halqasining π -elektron buluti bilan ta'sirlashadi va benzol halqasining *orto*-, *para*-holatlaridagi elektron zichligini oshiradi:



II. Ikkinchi tur o'rinbosarlar

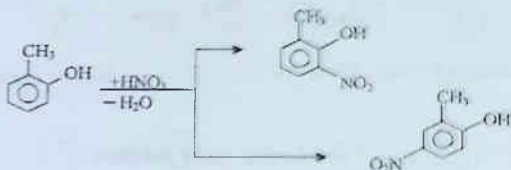
Elektronoakseptor guruhlar, ular yangi o'rinbosarni *meta*-holatga yo'naltirgani uchun *meta*-orientantlar deyiladi: $-C=N$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COOH$, NO_2 va shunga o'xshash, qo'sh va uchbog'li funksional guruhlar

kiradi. Benzol yadrosidagi elektron bulut bu guruhlar tomon tortiladi, ayniqsa *orto*- va *para*-holatda elektron bulut zichligi kamayadi. Shuning uchun ikkinchi tur o'rinbosarlar keyingi o'rinbosarlarni *meta*-holatga yo'naltiradi:



bunda: A – ikkinchi tur o'rinbosar, B – yangi kiritilayotgan guruh.

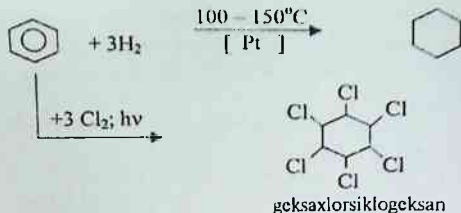
Ikki vodorodi har xil funksional guruhlarga almashingan benzol hosilalaniga yangi uchinchi o'rinbosarning kiritilishi turli xil yo'natishda bo'lishi mumkin. Masalan: molekulasida ikkita birinchi tur o'rinbosarlar bor *orto*-krezol nitrolanganda halqadagi ikkala birinchi tur o'rinbosarlardan gidroksil guruhining yo'naltiruvchi ta'siri kuchliroq bo'ladi:



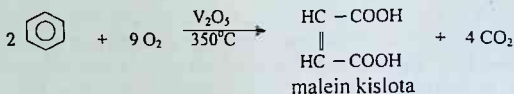
Har qanday o'rinbosar o'zining elektron tabiatiga ko'ra benzol halqasiga ikki xil ta'sir etadi. Ulardan birinchisi induktiv effekt (\tilde{I}) bo'lsa, ikkinchisi benzol halqasi bilan tutash tizim hosil qiluvchi o'rinbosarlarning mezomer effekti (\tilde{M})dir. Ularning har ikkalasi ham benzol halqasidagi uglerod atomlarining elektron zichligini o'zgartiradi, bu, ayniqsa, reagentlarning o'zaro reaksiyasi jarayonida yaqqol seziladi.

Aromatik uglevodorodlarning birikish va oksidlanish reaksiyalari

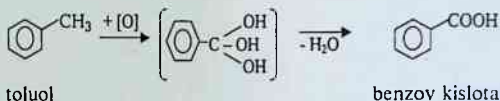
Aromatik uglevodorodlarga vodorodning birikishi faqat yuqori haroratda katalizatorlar (Ni, Pt, Pd, V_2O_5) ishtirokida boradi.



Benzol ozonni biriktirib, oson portlovchi modda – triozonid hosil qiladi. Benzol oksidlovchilar ta'siriga juda chidamli. U yuqori haroratda (350 - 450°C) katalizatorlar ishtirokida oksidlanganda, benzol halqasi uziladi va malein kislota hosil bo'ladi:



Benzolga nisbatan uning gomologlari oson oksidlanadi.



Arenlarning ayrim vakillari

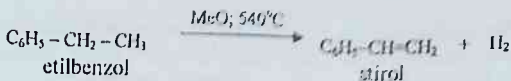
Benzol. C_6H_6 xushbo'y hidli, 80°C da qaynaydigan suyuqlik, suvda yomon eriydi. Spirtlar, efirlar va ketonlar bilan istalgan nisbatlarda aralashadi. Benzol ko'pchilik organik birikmalar uchun erituvchi sifatida ishlatiladi.

Toluol (metil benzol) - $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ Rangsiz suyuqlik o'ziga xos hidga ega suvdan yengil, qaynash harorati 110,6°C. Toluol kuchli portlovchi modda hisoblangan trinitrotoluol (trotol, tol) anilin, sintetik yuvuvchi moddalar ishlab chiqarishda, shuningdek, oziq-ovqat va parfumeriya sanoatida ishlatiladi.

Ksilol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Rangsiz suyuqlik, o'ziga xos hidga ega. Ksilol uchta (orto, meta-, para-) izomerlar holida uchraydi. Texnik ksiloldan erituvchi sifatida foydalaniladi, para-ksilol sintetik tola – lavesan ishlab chiqarishda yarim tayyor mahsulot, tereftal kislota sintezida ishlatiladi.

Stirol (vinilbenzol) $C_6H_5-CH=CH_2$, Zuhbat / i hidli, suvdan yengil $145^\circ C$ da qaynaydigan suyuqlik. Stirol oson polimerlanib, shaffof polimer – polistirol hosil qiladi. Polistirol yuqori haroratda depolimerlanib, qayta stirolga aylanishi mumkin.

Sanoatda stirol etilbenzoldan bug' fazada $540-590^\circ C$ da katalitik degidrogenlanib olinadi:



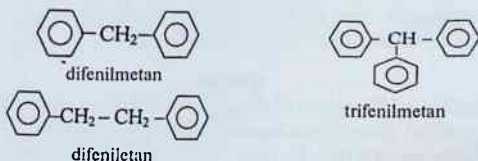
KO'P HALQALI AROMATIK BIRIKMALAR

Aromatik uglevodorodlar tarkibidagi benzol halqalarining soniga qarab bir yadroli va ko'p yadroli bo'ladi. Molekulasi bir necha benzol halqalaridan tarkib topgan uglevodorodlar ko'p halqali aromatik birikmalar deyiladi. Benzol halqalarining o'zaro birikishiga qarab, ular quyidagi guruhlariga bo'linadi:

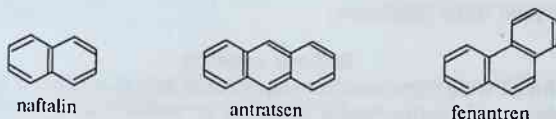
1. Benzol halqalari o'zaro oddiy bog' orqali bog'langan birikmalar:



2. Benzol halqalari o'zaro bir yoki bir necha uglerod atomlari orqali bog'langan birikmalar:



3. Ikki yoki bir necha benzol halqalari o'zaro kondensirlangan birikmalar:



Demak, ko'p halqli aromatik birikmalar ikki guruhga bo'linadi: a) tutashmas ko'p halqli aromatik birikmalar (difenil, difenilmetan va trifenilmetan qatori uglevodorodlar); b) kondensirlangan (tutash) ko'p halqli aromatik birikmalar (naftalin, antratsen, fenantren va boshqalar).

Naftalin va uning tuzilishi

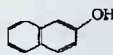
Naftalin molekulasidagi barcha uglerod atomlari elektron bulut zichligi va kimyoviy jihatdan o'zaro farq kilganligi uchun uning monoalmashingan hosilalari ikki xil, ya'ni α - va β -izomerlar ko'rinishida mavjud bo'lishi mumkin:



naftalin

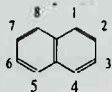


α -bromnaftalin

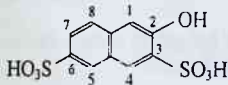


β -oksinaftalin
(β -naftol)

Agar o'rinbosarlar soni ikkidan ortiq bo'lsa, u holda naftalin halqasining uglerod atomlari quyidagi tartibda raqamlanadi va o'rinbosarlar o'rni tegishli sonlar bilan ko'rsatiladi. Bunda 1,4,5,8-uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar α -holatga va 2,3,6,7 —o'rinbosarlar β -holatlarga tegishli bo'ladi:



naftalin



2-oksi-3,6-naftalindisulfokislota

Olinishi

Naftalin tarkibida 5% gacha naftalin tutgan toshko'mir smolasidan olinadi. Toshko'mir smolasi fraksiyalab haydalganda naftalin fenollar bilan birga karbol moyi fraksiyasiga o'tadi. Keyingi bosqichda naftalin fenollardan ishqor yordamida ajratiladi, chunki bunda fenollar ishqor ta'sirida fenolyatlar hosil qilib ajraladi. So'ngra naftalin vakuumda haydalib, sublimatsiya (quruq haydash) usuli bilan tozalanadi.

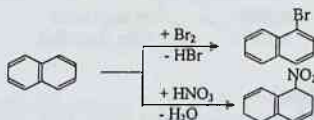
Fizikaviy xossalari

Naftalin 80°C da suyuqlanadigan oq, yaltiroq kristall modda, o'ziga xos o'tkir hidga ega. U qattiq modda bo'lishiga qaramasdan oson uchuvchan,

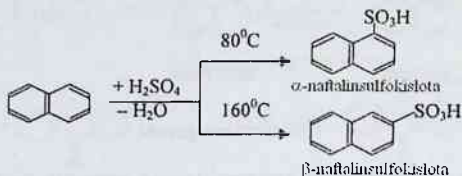
suvda erimaydi, benzol va efirda yaxshi eriydi, qizdirilganda spirtlarda ham eriydi. Fizikaviy kattaliklari 13 — jadvalda berilgan.

Kimyoviy xossalari

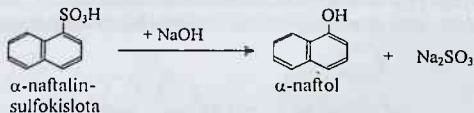
Naftalin kimyoviy xossalari bilan benzolga o'xshaydi, aromatiklik xossalari namoyon qilib, o'rin olish va birikish reaksiyalariga kirishadi. Naftalin α -holatdagi vodorod atomlari hisobidan oson galogenlanadi, nitroflanadi:



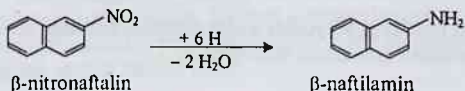
Naftalinning α - va β -uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari reaksiya qobiliyatini, reaksiya yo'nalishining haroratga bog'liqligini sulfolash reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:



Naftalinsulfokislotalardagi sulfoguruh benzolsulfokislotalar o'xshash xossalarni namoyon qilib, oson gidroksil guruhiga almashinishi mumkin. Bu reaksiya natijasida naftollar hosil bo'lib, ular kimyoviy xossalari bilan fenollarga o'xshaydilar.

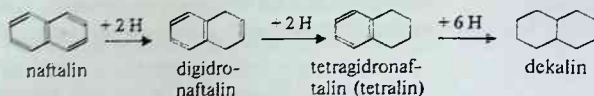


Nitronaftalinlar vodorod yordamida qaytarilganda aminonaftalin (yoki naftilaminlar) hosil bo'ladi:



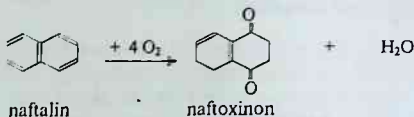
Qaytarilish reaksiyasi

Naftalinning girogenlanishi natijasida reagentlarning miqdori va reaksiya sharoitiga qarab di-, tetra- va dekagidronaftalinlar hosil bo'ladi. Bular ichida tetralin va dekalin sanoat miqyosida ishlab chiqariladi, chunki ular juda ko'p ishlatiladigan yaxshi organik erituvchilardir:



Oksidlanish reaksiyasi

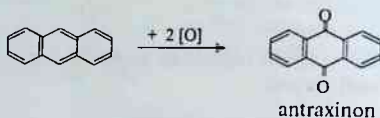
Naftalin bug'larini havo aralashmasi bilan V_2O_5 katalizatori ishtirokida $450^\circ C$ gacha qizdirilganda, bitta aromatik halqa uzilib, ular oksidlanadi va ftal kislotasi hosil:



Anratsen guruhi

Anratsen — uch yadroli kondensirlangan aromatik birikma. Uning molekulyar formulasi $C_{14}H_{10}$. Anratsen kristall modda, $213^\circ C$ da suyuqlanadi. Suvda erimaydi, benzolda qizdirilganda yaxshi eriydi. Kimyoviy xossalari jihatidan naftalin xossalari o'xshaydi. Uni toshko'mir smolasi tarkibidagi «anratsen moyi» fraksiyasidan ajratib olinadi. Anratsen hosilalarining eng ko'p ahamiyaga ega vakillari antraxinon va alizarindir.

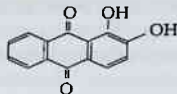
Antraxinon anratsenning nitrat kislotasi bilan oksidlanishidan hosil qilinadi:



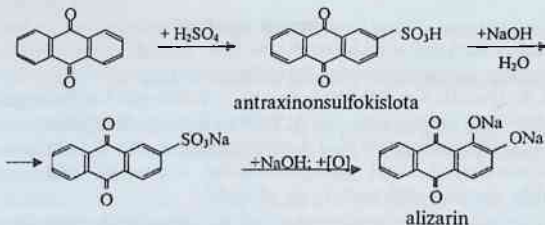
Antraxinon hosilalari bo'yoqlar sintez qilishda, xususan, alizarin bo'yoqlari uchun dastlabki xomashyo hisoblanadi.

Alizarin (1,2-dioksiantraxinon)

Alizarin qizil rangdagi ignasimon yoki ninasimon kristall modda bo'lib, 289°C da suyuqlanadi, suvda yomon eriydi. Fenol bo'lgani uchun ishqorlarda yaxshi eriydi. Alizarin bevosita bo'yovchi birikma emas, lekin ba'zi metallarning (Al, Cr, Fe,) oksidlari bilan rangli birikmalar hosil qiladi:

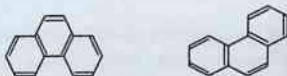


Alizarin 1869- yilgacha Janubiy Yevropada o'sadigan marena o'simligidan olingan. 1873- yildan boshlab u sanoat miqyosida ishlab chiqarila boshlandi. Hozirgi paytda alizarin antraxinondan sintetik usul bilan olinadi:



Fenantren

Fenantren antratsenning izomeri bo'lib 101°C da suyuqlanadigan kristall modda. Fenantren molekulasini ham uchta olti a'zoli halqalardan tashkil topgan, uning formulasi ikki xilda ifodalanadi:



Aslida bu formulalarning hech qanday farqi yo'q. U texnika ahamiyatiga ega emas, ammo fenantren halqasi bir necha fiziologik ta'sir qiluvchi birikmalar asosini tashkil qiladi. Qisman gidrogenlangan fenantren yadrosi morfin, kodein alkaloidlari, yurak glikozidlari, ayrim gormonlar va vitaminlar molekulasining asosini tashkil qiladi.

Tayanch iboralar

Karbotsiklik birikmalar. Sikloalkanlar (siklanlar). Naftenlar. Banan bog'lar. Bayerning kuchlanish nazariyasi. Siklogeksanning "vanna" va "kreslo" konformatsiyalari. Ekvatorial va aksial vodorod atomlari. Zelinskiyning qaytmas katalizi.

Terpenlar. Seskviterpenlar, di- va triterpenlar. Alifatik terpenlar. Monotsiklik va bitsiklik terpenlar. Mirsen, ge-raniol, linalool, sitral. Mentan, limonen, mentol, terpin, terpingidrat. Karan, pinan, kamfan, pinen, kamfora. Kamfon, kam-foron, trimetilqahrabo kislotalar. Borneol.

Arenlar. Benzolning prizmatik, sentrik va diagonal formulalari. Xyukkelning aromatiklik qoidasi. π - va σ -komplekslar. Benzol halqasidagi o'rinbosarlarning orientatsion qoidasi. Birinchi va ikkinchi tur orientantlar. Ko'p halqali aromatik birikmalar. Tutash va tutashmas halqali aromatik birikmalar. Naftalin, antratsen, fenantren. Alizarin, antraxinon. Trifenilmetan bo'yoqlari.

Nazorat savollari

1. Qanday birikmalar sikloparafinlar deb ataladi?
2. Quyidagi sikloalkanlarning formulasini yozing:
 - a) 1,4-dimetil-5-etilsiklogeksan, b) 1,4-dimetil-3-etilsiklogeksan, d) 1,4-dimetil-2-etilsiklogeksan, e) 1,2-dimetil-4-etilsiklogeksan.
3. a) 1,2-dibrompentan, b) 2,4-dibrompentan, d) 1,4-dibrom-pentan, e) 1,2-dibrompentan kabi galogenalkanlar rux metali bilan reaksiyaga kirishganda qanday sikloparafinlar olinadi?
4. Quyidagi birikmalarning qaysilari bir gomologik qatorning vakillari hisoblanadi: a) etilsiklopropan, b) siklobutan, d) siklopropan, e) propan, f) izopren?
5. Gaz holdagi uglevodorodning havoga nisbatan zichligi 2,414 ga teng bo'lsa, uning formulasini aniqlang.
6. Qanday sikloparafinlardan benzol molekulasini hosil qilish mumkin?
7. Sikloparafinlar tabiatda uchraydimi? Ularning eng muhim vakillarini aytib bering.
8. Qaysi siklanlarning hosilalarida sis-trans izomeriya hodisasi kuzatiladi? Fikringizni misollar bilan isbotlang.
9. Uch- va to'rt a'zoli sikloparafinlar brom, vodorod va suv molekulasini bilan reaksiyaga kirishganlarida nima hosil bo'ladi?
10. Besh- va olti a'zoli sikloalkanlar birikish reaksiyasiga kirishadimi?
11. Siklogeksan molekulasining konformatsion izomerlari formulasini yozing. Ular qanday izomerlar deb ataladi?
12. Siklogeksan molekulasidagi 12 vodorod atomlari fazoda ikki xil yo'nalgan, ularning farqi nimada?

13. Terpenlar molekulyar formulasining asosini qanday zanjir bilan ko'rsatish mumkin?

14. Mono- va bisiklik terpenlarning farqini bilasizmi?

15. Tabiatda uchraydigan diterpenlarga misollar keltiring.

16. Mentan va uning hosilalarini bilasizmi? Ular qayerda uchraydi?

17. Terpin hosilasi bo'lgan terpingidrat nima uchun ishlatiladi?

18. Bitsiklik terpenlardan karan, pinan va kamfanlarning formulasini yozing.

19. Kamfora va uning qanday hosilalarini bilasiz?

20. C_6H_6 tarkibli organik modda uchun barcha tuzilish formulalarini yozing.

Ularning qaysi biri benzol formulasini to'g'ri tushuntiradi?

21. Benzol molekulasidagi oddiy va qo'shbog'lar bir-biridan farq qiladimi?

22. Nega benzol molekulasidagi C – C bog'lari oddiy va qo'shbog'lardan farq qiladi va kattaligi jihatidan ular orasida yotadi?

23. Benzol molekulasidagi barcha vodorod atomlari o'zaro ekvivalent ekanligini izohlab bering.

24. Benzol va uning gomologlariga qanday reaksiyalar xos hisoblanadi?

Ularga misollar keltiring.

25. Benzoldan siklogeksan, xlorbenzol, geksaxlorsiklogeksan, toluol olish reaksiyalarini yozing.

26. Tarkibida 92,31 % uglerod va 7,69 % vodorod tutgan ugle–vodorod bug'larining vodorodga nisbatan zichligi 39 ga teng bo'lsa, uning molekulyar formulasini aniqlang.

27. 73,8 g nitrobenzol olish uchun necha gramm benzol sarflanadi?

28. Qanday reaksiyalar yordamida benzol gomologlarining to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlardan farqini ko'rsatish mumkin?

29. Toluol bilan xlor o'zaro ekvimolyar nisbatda yorug'lik nuri ta'sirida reaksiyaga kirishdi. Reaksiya natijasida qanday mahsulot olindi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва- “Дрофа”.- 2002.- С- 208 – 260.

2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- “O'qituvchi”.- 1979.- 372 – 390- betlar.

3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- “Meditsina”.- 1987.- 103–125 va 387–393- betlar.

4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- “O'qituvchi”.- 1996.- 239–270- betlar.

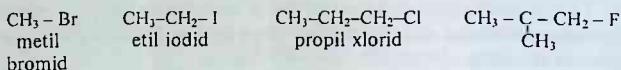
5. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- “Владос”.- 1999.- С. 35-42.

UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI MONOGALOGENALKANLAR

Alifatik uglevodorodlar molekulasidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab mono-, di- va poligalogenli, galogen bilan bog'langan radikalning tabiatiga qarab esa to'yingan va to'yinmagan galogenli hosilalarga bo'linadi. Galogen atomi bilan bog'langan radikalning tuzilishiga qarab, monogalogenalkanlar birlamchi RCH_2X , ikkilamchi R_2CHX va uchlamchi R_3CX bo'lishi mumkin.

Nomenklaturasi va izomeriyasi

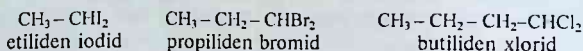
To'yingan uglevodorodlarning monogalogenli hosilalari $C_nH_{2n+1}X$ umumiy formula bilan ifodalanadi ($X = F, Cl, Br, I$). Oddiy monogalogenli hosilalarni nomlashda bir valentli uglevodorod radikali nomiga galogen nomini qo'shish bilan hosil qilinadi:



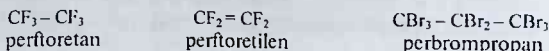
Ikki qo'shni uglerod atomidagi ikkita vodorod atomlari galogenlar bilan almashingan bo'lsa, bunday digalogenli birikmalarning nomi oxiriga $-en$ qo'shimchasi qo'shish bilan digalogenid nomi hosil qilinadi.



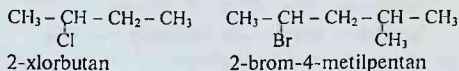
Uglevodorod zanjiri chekkasidagi uglerod atomlari bilan ikkita galogen bog'langan bo'lsa, hosil bo'lgan radikallar nomiga $-iden$ qo'shimchasi qo'shib nomlanadi:



Molekulasidagi barcha vodorod atomlari galogenga almashingan hosilalar pergaloqenli hosilalar deyiladi:



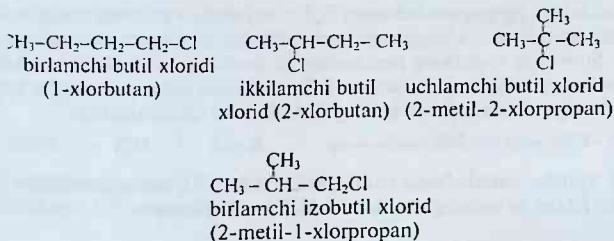
Uglevodorod zanjiri murakkab tuzilishga ega bo'lsa, bunday hosilalarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlash qulaydir. Sistematik nomenklaturaga ko'ra galogenli birikmalarning nomi tegishli uglevodorod nomidan hosil qilinadi. Bunda dastlab galogen atomi bilan bog'langan uglerod atomining bosh zanjirdagi raqami, so'ngra esa galogen va alkanning nomi aytiladi. Bosh zanjirni raqamlash o'rinbosar yaqin tomondan boshlanishi kerakligi o'z-o'zidan tushunarli bo'lsa kerak:



Monogalogenli hosilalarning izomerlari soni tegishli uglevodorodlarning izomerlari sonidan ko'proq bo'ladi. Masalan, propanda izomer bo'lmagan holda xlorpropan uchun ikkita izomer mavjud:



Bundan tashqari monogalogenli hosilalar galogen tutgan uglerod atomi tabiatiga ko'ra birlamchi, ikkilamchi va uchlamchiga ajraladi:



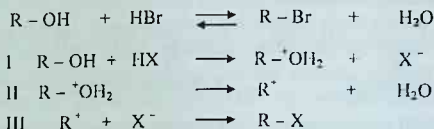
Olinish usullari

1. Alkil xlorid va bromidlarning olinish usullari

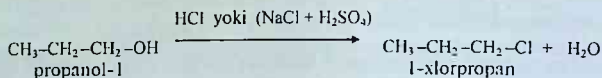
Monoxlor- va bromalkanlar alkanlarni bevosita xlorlash va bromlash orqali radikal mexanizm bo'yicha olinishi bilan alkanlar mavzusida tanishgan edik. Erkin stor bilan alkanlarni bevosita storlash juda qiyin va uglevodorodning molekulasi bu reaksiyada parchalanib ketadi. Shuning uchun alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri storlash amalda mumkin emas. Iodli xosilalarni esa bu usulda olib bo'lmaydi.

2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirish:

a) Spirtlarga galogenid kislota ta'sir etganda kislota miqdori ko'proq olinadi yoki suvni tortib oluvchi vositalar (H_2SO_4) ishtirokida olib boriladi. Katalizator sifatida kislotalarning ishlatilishi reaksiyaning birinchi bosqichida spirtning protonlanishidan dalolat beradi:

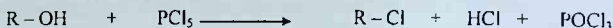


Dastlab reaksiyaning birinchi bosqichida spirt vodorod kationini biriktirib, protonlangan spirt hosil qiladi (I), so'ngra u suv va karboniy kationiga ajraladi (II), uchinchi bosqichda karboniy kationi galogen bilan birikadi.



Keltirilgan reaksiya mexanizmi S_N1 – nukleofil o'rin olish reaksiyasidir, substrat sifatida protonlangan spirt nukleofil sifatida galogen ioni qatnashadi.

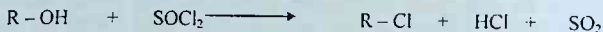
b) Spirtlarga fosforning pentagalogenli hosilalari ta'sir etganda reaksiya yaxshi unum bilan boradi, ammo PCl_3 olinganda birlamchi spirtlar galoid alkil o'rniga fosforli efirlar hosil qilib reaksiyani qiyinlashtiradi.



d) Spirtlar molekulasiga iodni kiritish uchun PI_3 bevosita reaksiya jarayonida fosfor va iodning o'zaro ta'siridan hosil qilinadi:



e) Spirtlarga tionil xloridi ta'sirida reaksiyani amalga oshirish eng maqbul usul hisoblanadi, chunki reaksiya natijasida hosil bo'lgan qo'shimcha mahsulotlar gaz holida bo'lib ularni asosiy mahsulotdan ajratish qiyinchiligi tug'ilmaydi.

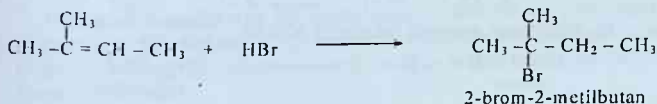
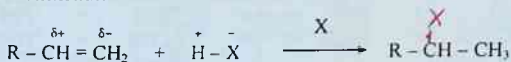


3. Alkenlarga galogen vodorodning ta'siri



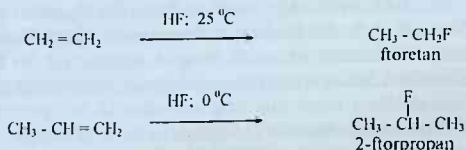
Odatda galogen vodorod gazi bevosita alkenga ta'sir ettiriladi. Ko'pincha erituvchi sifatida sirka kislotasi ishlatiladi, chunki qutbli galogen vodorod qutbsiz alken molekulasini ham eritadi. Galogen vodorodning suvli eritmasi reaksiyada ishlatilmaydi, chunki bu holda HX molekulasini o'rniga suv molekulasini birikib, spirt aralashmasi hosil bo'lishi mumkin.

Alkenlarga HX molekulasini birikishida H va X atomlarining qaysi uglerod atomiga yo'nalishi ularning tuzilishiga bog'liq va buni Markovnikov qoidasi tushuntirib beradi; ya'ni birikish reaksiyasi paytida qo'sh bog' tutgan C=C atomlaridan ko'p vodorod tutgani kislotaga vodorodini ikkinchisi esa kislotaga qoldig'ini biriktiradi:

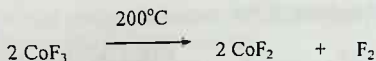


Alkilfloridlarning olinishi

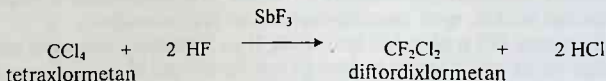
a) Alkenlarga HF ning birikishi:



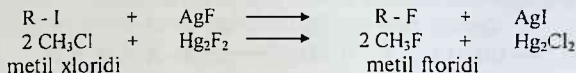
b) Alkanlarni fluor tuzlari yordamida fluorlaganda perfloralkanlar hosil qiladi. Odatda, alkanlarga CoF_3 ni 200°C haroratda ta'sir ettirib olinadi. Bunda CoF_2 200°C da asta-sekin fluor ajratib chiqaradi:



d) Bundan tashqari polixlorli hosilalarga surma(III)-florid katalizatori ishtirokida vodorod florid ta'sir ettirib, poliflorli hosilalar olinadi:



e) alkil iodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt, sur'ma va shu kabi boshqa flordlarni ta'sir ettirish orqali:

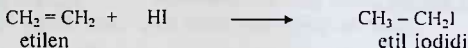


Alkil iodidlarning olinishi

a) Tegishli alkil xloridga natriy iodidni ta'sir ettirish:



b) Alkenlarga vodorod iodidining birikishi:



Fizikaviy xossalari

Odatdagi sharoitda metil, etil, propil va butil florid, metil va etil xlorid hamda metil bromidi gazlardir. Boshqa to'yingan uglevodorodlarning ko'pgina galogenli hosilalari odatdagi sharoitda rangsiz suyuqliklar bo'lib, ularning o'ziga xos hidi bor. Alkilgalogenidlarning molekulasida tarkibidagi galogen atom massasining kattalashuvi bilan ularning suyuqlanish va qaynash harorati, nisbiy zichligi ham ortib boradi (14-jadval). Molekuladagi uglevodorod zanjirining uglerod atomlari soni ortishi bilan ularning nisbiy zichligi kamayadi, ammo qaynash harorati oshib boradi. Ular suvda yomon eriydi, chunki suv molekulasidek vodorod bog'lari hosil qilmaydi, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Galogenalkanlarning o'zlari ham ko'pgina organik moddalar uchun erituvchi hisoblanadi.

C-F, C-Cl, C-Br, C-I qatorida kimyoviy bog'ning energiyasi kamayadi, bog' uzunligi va qutblanishi esa kattalashadi. C-I bog'ining energiyasi eng kichik, qutblanuvchanligi eng katta bo'lib, iodalkanlar nukleofil almashinish reaksiyalariga osongina, fluoralkanlar juda katta qiyinchilik bilan kirishadi.

Galogenalkanlarning spektral tadqiqoti ularning o'ziga xos xususiyatlarini ko'rsatadi. UB-spektrlari ko'rib chiqilganda quyidagi sohalarda yutilish maksimumlari qayd qilingan: xlorli hosilalar uchun – 172 nm, bromli hosilalar – 204 nm va iodli hosilalar - 257 nm.

14 - j a d v a l.

Alkanlar monogalogenli hosilalarining fizikaviy xossalari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	20 °C dagi zichligi
Metil florid	-141,8	-78,6	0,877
Metil xlorid	-103,6	-23,7	0,992
Metil bromid	-96,8	4,5	1,732
Metil iodid	-66,1	42,5	2,293
Etil florid	-143,2	-37,7	0,816
Etil xlorid	-140,8	12,2	0,918
Etil bromid	-119,0	38,4	1,468
Etil iodid	-110,9	72,8	1,944

Galogenli hosilalarning IQ spektrlarida 1350-1000 sm^{-1} sohasida C-F bog'larining, 800-600 sm^{-1} C-Cl bog' uchun, hamda 600-500 sm^{-1} oralig'ida C-Br va C-I bog'lari uchun xarakterli bo'lgan valent tebranish chastotalari namoyon bo'ladi.

Kimyoviy xossalari

Uglevodorodlar galogenli hosilalarining reaksiyaga kirishish xususiyati galogenning tabiatiga va organik radikalning tuzilishiga bog'liq. Galogenlarning qo'zg'aluvchanligi quyidagi tartibda ortib boradi: $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Shuning uchun C-I bog'i boshqa C – Hal bog'lariga nisbatan oson qutblanadi. Radikalning tabiati esa galogenning reaksiyaga kirishish xususiyatiga quyidagicha ta'sir qiladi:

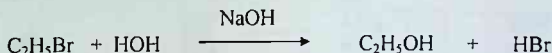
- allil tipidagi $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ birikmalarda galogen faol bo'lsa,
- vinil tipidagi $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ birikmalarda galogen faolligi qisman yo'qolgan.

Galogenli hosilalardagi galogen o'rnini boshqa o'rinbosar bilan almashtirish nukleofil almashinish reaksiyasi hisoblanadi. Galogenalkillardagi

galogen atomi bilan bog'langan uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega bo'lganligi uchun, u nukleofil o'rin olish reaksiyalarida manfiy zarrachaning hujum qilishi uchun moyillikka ega. Umuman olganda galogenalkillarning nukleofil o'rin olish reaksiyaları ikki xil mexanizm bo'yicha amalga oshadi. Bu mexanizm bilan tanishish uchun galogenalkillarga ishqorning suvdagi eritmasi ta'sirini ko'rib chiqaylik, bu reaksiya natijasida galogenalkillar osonlik bilan spirt hosil qiladi:



Yuqoridagi ikki reaksiyaning ikkinchisi qaytar bo'lib, reaksiya muvozanatini o'ngga siljitish uchun ko'p miqdorda suv olish yoki ishqor qo'shib turish kerak.

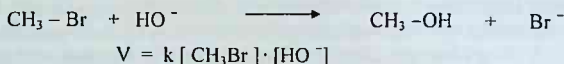


Bu reaksiya mexanizmi alkil radikalni tuzilishiga ko'ra ikki xil amalga oshishi mumkin.

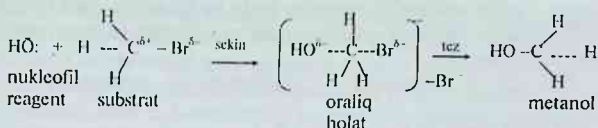
1. Nukleofil o'rin olish reaksiyasi S_N2

Mexanizm va kinetikasi

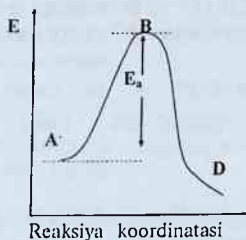
Birlamchi galogenalkillar ishqoriy gidroliz natijasida spirt hosil qiladi va reaksiya bir bosqichli bimolekulyar o'rin olish reaksiyasi mexanizmi bo'yicha amalga oshadi. Bu reaksiya uchun oraliq kompleks hosil bo'lishi xarakterli hisoblanadi, masalan, metil bromidi va OH^- anioni reaksiyasi ikkinchi tartibli o'rin olish reaksiyasi bo'lib, uning tezligi har ikki reagent konsentratsiyasi bilan belgilanadi:



Bu holatni oddiyroq qilib tushuntiradigan bo'lsak, reaksiyaning amalga oshishi uchun metil bromidi va HO^- ioni o'zaro to'qnashuvi kerak. Metil bromidning gidrolizlanishi S_N2 mexanizm bo'yicha borishi uchun manfiy zaryadli HO^- anioni (nukleofil zarracha) CH_3Br molekulasining qisman musbat zaryadli uglerod ato-miga bromga teskari tomondan hujum qilib, oraliq holatni hosil qiladi:

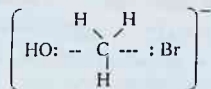


Bunda C-Br bog'i hali uzilmagan, ammo zaiflashgan bo'lib, metil guruhidagi uchta vodorod atomlari bir tekislikda joylashgan (valent burchaklari 109,5° dan 120° gacha o'zgaradi) Oraliq holatida uglerod atomi qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog'langan va ular bir-biridan maksimal uzoqlikda molekula tekisligining ikki tomonida bir chiziq bo'ylab joylashgan. Unda C-OH bog'i hali to'liq hosil bo'lmagan va C-Br bog'i esa butunlay uzilgan emas. Reaksiyaning ikkinchi bosqichi tezlik bilan amalga oshib, uglerod atomi sp²-gibrid holatdan sp³-gibridlangan holatiga qaytadi. Ayni shu paytda uglerod va gidroksil anioni haqiqiy C-OH kovalent bog'i hosil qiladi, uglerod atomi bilan brom o'rtasidagi bog' esa to'la uziladi. Oraliq holatning hosil bo'lishi uchun maksimal faollanish energiyasi kerak, buni S_N2-mexanizmlı reaksiyaning energetik diagrammasidan ko'rishimiz mumkin (34- rasm).



A - dastlabki holat energiyasi
(HO : + CH₃Br)

B - oraliq holati energiyasi



E_a - faollanish energiyasi

D - oxirgi holat energiyasi
(CH₃OH + :Br⁻)

34- rasm. S_N2-mexanizmlı reaksiyaning energetik diagrammasi.

Angliyalik olimlar Ingold va Xyuz metil bromid bilan ishqorning suvli eritmasida gidroksil ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o'rganishdi. Nukleofil almashinish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga bog'liq bo'lishini aniqladilar.

Erituvchining qutbliligi S_N2-reaksiyalar tezligiga juda kam ta'sir ko'rsatadi. S_N2-reaksiyaning tezligi, asosan, radikal o'rinbosarlar hajmiga bog'liq. Metil

guruhining hajmi vodorodga nisbatan katta bo'lganidan, ular C atomiga nukleofil zarracha kelishini qiyinlashtiradi va ularning reaksiyon qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:



1. Nukleofil o'rin olish reaksiyasi S_N1

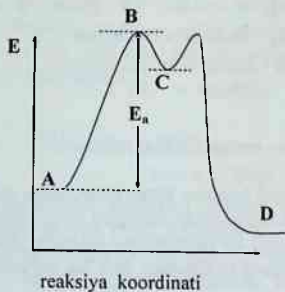
Mexanizm va tezlikni belgilovchi omillar

Uchlamchi galogenalkillar vaallil tipidagi birikmalar uchun ikki bosqichli monomolekulyar o'rin olish reaksiyalari xosdir. Uchlamchi butil bromidning ishqoriy gidroliz reaksiyasi birinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning tezligi faqat $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ konsentratsiyasiga bog'liq:

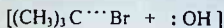


$$V = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

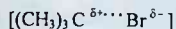
Reaksiya tezligiga gidroksil anionlari konsentratsiyasi ta'sir etmaydigan bo'lsa, reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda HO^- anionlari qatnashmaydi degan xulosa chiqaramiz va bu xulosa to'g'riligini quyidagi mexanizm bilan tushuntiramiz. Reaksiya tezligini belgilovchi sekin boradigan birinchi bosqichda uchlamchi butil bromidning molekulasida $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ va Br^- ionlariga geterolitik parchalanadi. Ikkinchi bosqichda esa karbokation va HO^- anioni tez birikib, uchlamchi butil spirtini hosil qiladi:



A - dastlabki holat energiyasi



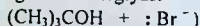
B - oraliq holat energiyasi



E_a - faollashish energiyasi

C - I bosqich (solvatlangan ionlar – $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, Br^- , $:\text{OH}^-$ hosil bo'lishi) energiyasi

D - oxirgi holat energiyasi

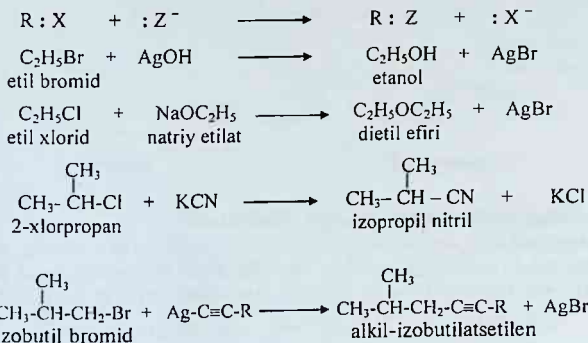


35-rasm. S_N1 -mexanizmli reaksiyaning energetik diagrammasi.

Reaksiya tezligini belgilaydigan birinchi bosqich S_N1 - monomolekulyar nukleofil o'rin olish mexanizmini ham aniqlaydi. Monomolekulyar deyilishining sababi reaksiya tezligi birgina reagent konsentratsiyasiga bog'liq, ya'ni alkilgalogenid qancha tez ionlarga ajralsa, reaksiya shunday tezlik bilan amalga oshadi. Buni S_N1 -mexanizmli reaksiyaning energetik diagrammasidan bilishimiz mumkin (35-rasm).

Galogenli hosilalar reaksiyasining asosiy mohiyati galogen atomining boshqa atomlar va turli radikallar bilan almashinishidir yoki parchalanish natijasida galogenvodorodni ajratib, to'yinmagan hosilalarning olinishi hisoblanadi.

1. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari



Malon efiri ishtirokidagi sintezlar



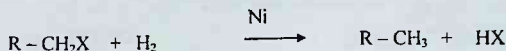
Atsetosirka efiri ishtirokidagi sintezlar



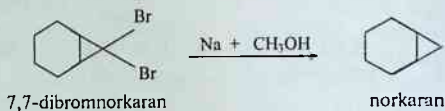
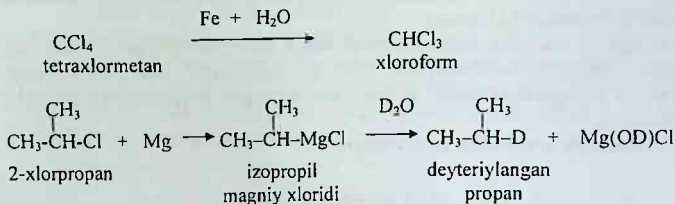
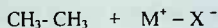
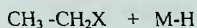
2. Galogenalkanlarning qaytarilishi

a) katalitik qaytarilish reaksiyasi

Monogalogenalkanlar katalizatorlar (Pd, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda alkanlar hosil bo'ladi :



b) kimyoviy qaytarilish reaksiyasi

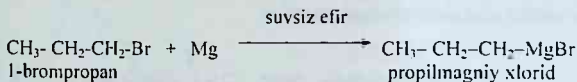


3. Galogenning metall atomiga almashinishi

Galogenalkillar suvsiz dietil efirda litiy, natriy, rux, magniy singari metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalar hosil qiladi, bulardan eng muhimi Grinyar reaktivi ham xuddi shu usul bilan olinadi:

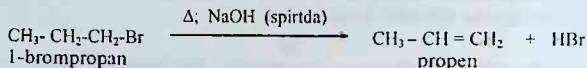


Bu reaksiyadan Vurs usuliga ko'ra alkanlar olishda foydalanadilar va biz buni alkanlar mavzusining olinishi bo'limida ko'rib chiqqan edik.



4. Degidrogalogenlash (ajralish) reaksiyasi

Galogenalkillarga ishqorning spirtidagi eritmasi ta'sir etib qizdirilganda, vodorod galogenidlarning ajralishi natijasida alkenlar hosil bo'ladi:



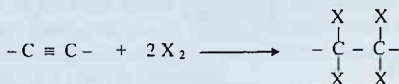
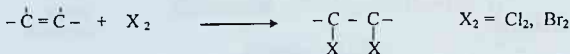
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari singari galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari ham ikki xil mexanizm (E_N1 va E_N2) bo'yicha borishi mumkin. E_N1 -reaksiyasi ikki bosqichda boradi, uning tezligi sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta modda (uchlamchi galoidli alkil) konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. E_N2 -reaksiyasi bir bosqichda borib, reaksiya tezligini birlamchi galogenalkil va gidroksil anionlari konsentratsiyasi belgilaydi.

DI-, TRI- VA POLIGALOGENALKANLAR

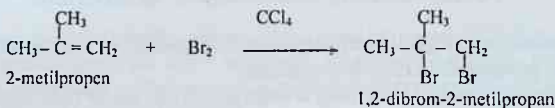
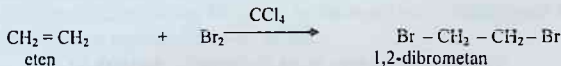
Agar 2 va undan ortiq galogenlar bir uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, ular (CH_2Cl_2) *geminal* galogenalkanlar deyiladi, agar galogenlar har xil uglerod atomlari bilan bog'langan bo'lsa, ular ($\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) *vitsinal* galogenalkanlar deyiladi. Galogenlar bir uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, C-Hal bog'i ancha qisqargan bo'ladi va ularning reaksiyon qobiliyati tegishli monogalogenalkanlarga nisbatan zaifroqdir.

Olinish usullari

1. Alken va alkinlarga galogenlarning birikishi

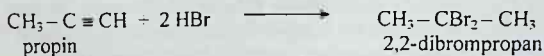


Iod alken va alkinlar bunday birikish reaksiyasiga kirishmaydi. Xlorlash va bromlash reaksiyalari galogen bilan alkenni inert erituvchi muhitida aralash-tirganda oson amalga oshadi. Hozirgacha bu usul vitsinal digalogenli hosila olishning eng qulay usuli bo'lib, reaksiya xona haroratida va katalizatorlarsiz kechadi. Alkenlar birikish mexanizmi bo'yicha reaksiyaga kirishsa, alkinlar uchbog' hisobidan bu reaksiyada ikki marta ko'proq galogeni biriktirib oladi:

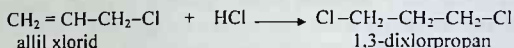


2. To'yinmagan uglevodorodlarga galoid vodorod ta'siri

a) Nosimmetrik uglevodorodlar uchun galoid vodorod doimo Markovnikov qoidasiga binoan birikadi:

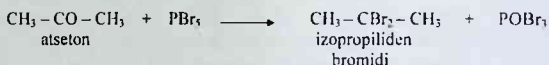


b) Agar qo'shbog' bilan galogen qo'shni 1,3-holatda bo'lishsa, reaksiya doimo Markovnikov qoidasiga teskari amalga oshadi:



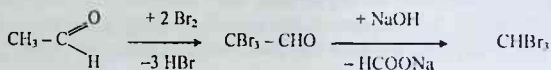
3. Bir uglerod atomida ikki galogen kiritish usuli

Aldegid va ketonlarga fosfor(V)-xloridi yoki bromidi ta'sir etish



4. Galoformlarning olinishi

Sirka aldegidiga galogenlarning ishqordagi eritmasini ta'sir etish usuli bilan CHCl_3 -xloroform, CHBr_3 -bromoform, CHI_3 -iodoformlarni sintez qilish mumkin:

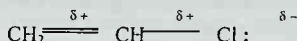


TO'YINMAGAN GALOGENLI HOSILALAR

To'yinmagan galogenli hosilalarning olinish usullari va nomlanishi xuddi to'yingan galogenalkillarnikidek bajariladi.

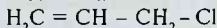
Ular galogen va qo'shbog'ning o'rniga qarab uch xil bo'lishi mumkin:

1. Galogen qo'shbog' tutgan uglerod atomi bilan bog'langan:



Bu birikmalarda qo'shbog'ning ham, galogenning ham reaksiya qobiliyati past. Birikish va nukleofil o'rin olish reaksiyalariga qiyin kirishadi, Bu hodisa galogenning erkin elektron jufti va qo'shbog'ning π -bog'i orasida tutashish tizimi hosil bo'lishi bilan izohlanadi.

2. Galogen qo'shbog'ga nisbatan α - C atomi bilan bog'langan:

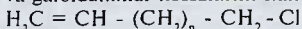


Bu xil galogenli hosilalarning reaksiya qobiliyati katta, chunki galogen-uglerod bog'i geterolitik uzilganda hosil bo'lgan karboniy kationining zaryadini qo'shbog' barqarorlashtiradi:



3. Qo'shbog' bilan galogen bir-biridan uzoqlashgan:

Qo'shbog' bilan galogen orasida bir necha CH_2 -guruhlarining borligi uchun ular odatdagi alkenlar va galoidalkillar xossalari namoyon qiladi.



Muhim vakillari

CH_3Cl -*metil xlorid*. Sanoatda metan xlorlab olinadi, suvda erimaydi, metil va etil spirtlarida yaxshi eriydi. Asosan, metillovchi agent sifatida ishlatiladi. Sanoat miqyosida issiqqa chidamli silikon kauchuklar va boshqa kremniyorganik birikmalar olishda ishlatiladi.

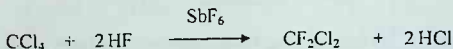
CH_2Cl_2 -*metilen xlorid*. Yonmaydigan va oson uchuvchan erituvchi, qaynash harorati -41°C . Selluloza atsetatidan kinoplyonka olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

CHCl_3 -*xloroform*. Rangsiz, o'ziga xos hidli og'ir suyuqlik, $61,3^\circ\text{C}$ da qaynaydi, suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, o'zi ham kuchli erituvchi sifatida ishlatiladi. Ilgari hushsizlantiruvchi narkotik modda sifatida ishlatilar edi. Sanoat usulida spirt va ketonlardan olinadi. Xloroform ancha beqaror modda bo'lgani uchun yorug'lik ta'sirida kislorod bilan reaksiyaga kirishib, o'ta zaharli fosgen moddasini hosil qiladi:



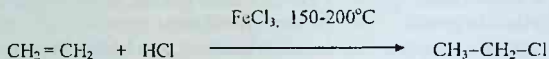
Fosgen hosil bo'lmashligi uchun, xloroformni barqarorlashtirish maqsadida bir foizgacha suvsiz etil spirti qo'shiladi. Xloroform kauchuk, polimerlar, yog'lar, alkaloidlar, sellulozaning ba'zi efitrlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida ishlatiladi.

CCl_4 – *tetraxlorometan*. Yonmaydigan erituvchi sifatida ishlatiladi, kimyoviy laboratoriya va sanoat korxonalarida yong‘inni o‘chirishda keng qo‘llaniladi. Sanoatda undan freon-12 olinadi:



CF_2Cl_2 – *freon-12 (diflordixlorometan)*. Aralash poligalogenli hosila, odatdagi sharoitda rangsiz va hidsiz gaz, bosim ostida -30°C da qaynaydigan suyuqlikka aylanadi. Freon-12 oson uchuvchan, zaharsiz va yonmaydigan organik modda bo‘lgani uchun sovutgichlar va kondinsionerlarda sovutuvchi agent sifatida keng qo‘llaniladi, chunki u gidrolizlanmaydi va metallarni korroziyalamaydi. Freon-12 aerozollar olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Masalan, qishloq xo‘jaligi zararkunandalari va hasharotlarga qarshi kurashish uchun ishlatiladigan zaharli kimyoviy preparatlar – pestitsidlar tayyorlashda keng qo‘llaniladi. Tayyorlangan eritma yerga sepilganda freon-12 tezda bug‘lanib ketadi va zaharli preparatlar aerazol qatlami hosil qiladi. Bunday preparatlarga propellentlar deyiladi.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ – *etil xlorid*. Odatdagi sharoitda gazsimon modda. Tibbiyotda og‘riqni qoldiruvchi mahalliy narkoz sifatida keng ishlatiladi. Etil xlorid sanoatda etil selluloza va antidetonator sifatida ishlatiladigan tetraetil qo‘rg‘oshin olishda xomashyo sifatida ishlatiladi va o‘zi sanoatda etilendan olinadi:



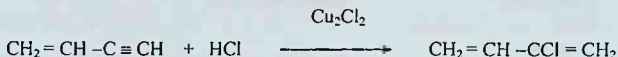
CF_3CHClBr – *ftorotan*. Xloroform o‘rnida tibbiyotda hushsizlantiruvchi narkotik modda sifatida ishlatiladi, bemorlar narkozdan tezda o‘ziga keladi va uncha salbiy ta‘sir ko‘rsatmaydi.

$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$ – *geksaxloreten*. Oddiy sharoitda, $189,5^\circ\text{C}$ haroratda suyuqlanmasdan bug‘lanadigan kristall modda. Zararli hasharotlarga qarshi insektitsid sifatida ishlatiladi. Don va g‘allalarni omborlarda saqlashdan avval shu maydon u bilan dezinfeksiya qilinadi. Shuning uchun bu modda qishloq xo‘jaligi zararkunandalariga qarshi ishlatiladi.

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ – *vinil xlorid*. Odatdagi sharoitda gaz, atsetilen yoki etilendan olinadi, juda yaxshi polimerlanadi. Undan yuqori haroratga chidamli va elektr izolatsion materiallar tayyorlanadigan polivinilxlorid (PVX) polimeri sintez qilinadi.

$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ – *alilil xlorid*, 45°C da qaynaydigan suyuqlik. Propilenni yuqori haroratda xlorlab olinadi. Alilil spirti va glitserin olish uchun ishlatiladi.

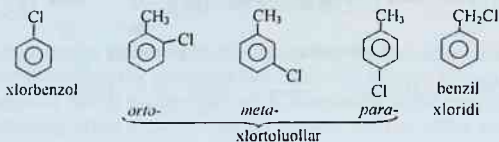
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ – 2-xlorbutadien-1,3 yoki xloropren, 59°C da qaynaydigan suyuqlik. Xloroprendan o'tga chidamli, yedirilmaydigan va gazlarni o'tkazmadigan sintetik kauchuk olinadi. Uning polimerlanishi va vulkanlanishi o'z-o'zidan havo kislorodi ishtirokida boradi. Sanoatda xloropren vinilatsetilendan olinadi:



AROMATIK UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

Aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari ikki xil bo'lishi mumkin:

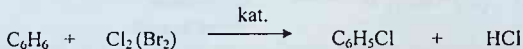
- galogen bevosita halqa bilan bog'langan;
- galogen halqaning yon zanjiri bilan bog'langan.



Olinish usullari

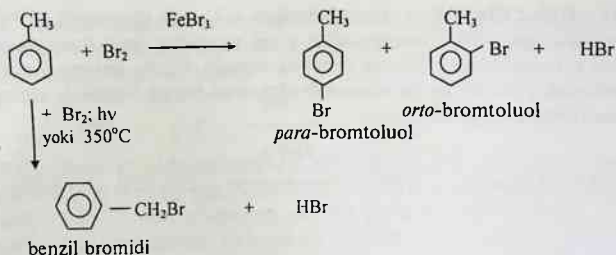
1. Galogenlarni bevosita benzol halqasiga kiritish

Aromatik uglevodorodlar katalizator ishtirokida galogenlanadi:



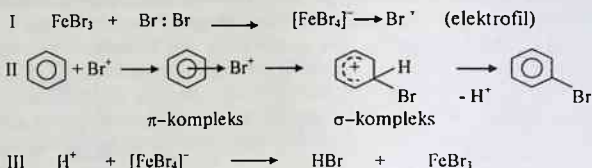
kat = Lyuis kislotalari (FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_3).

Alkilbenzollar reaksiyaning o'tkazilish sharoitiga qarab galogen atomlari bilan yon zanjirdagi vodorod atomlari hisobidan ham o'rin olish reaksiyasiga kirishi mumkin. Masalan, toluolga katalizator ishtirokida brom ta'sir ettirilsa, reaksiya, asosan, yadro bo'yicha boradi, agar quyosh nuri ta'sirida yoki yuqori haroratda olib borilsa, reaksiya mahsulotidagi galogen atomi yon zanjir vodorodlari o'rnini egallaydi:

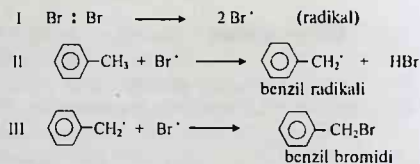


Reaksiylarning mexanizmi quyidagicha amalga oshadi:

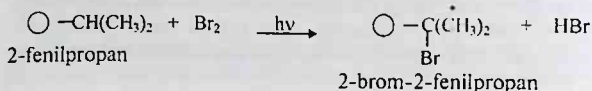
a) Geterolitik mexanizm



b) Gomolitik mexanizm

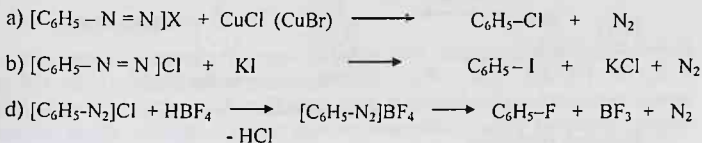


Gomolitik o'rin olish reaksiyalarida benzol gomologlari yon zanjirning tuzilishidan qat'iy nazar doimo fenil halqasiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomi vodorodlari hisobidan o'rin olish reaksiyasiga kirishadi:



2. Diazoniy tuzlari orqali sintezlar

Benzol halqasiga fluor kiritish fenildiazoniy tuzlari orqali amalga oshiriladi. Umuman, barcha galogenlar bu usul bilan benzol halqasiga oson kiritiladi:

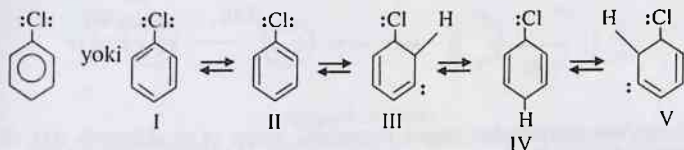


Fizikaviy xossalari

Galogenli hosilalar ko'pincha suyuqliklar zichligi birdan katta bo'lib, suvda erimaydi. Halqada galogen tutgan hosilalar aromatik hidga ega, yon zanjirda galogen tutganlari o'tkir hidli, ko'zni yoshlantiradigan birikmalardir.

Kimyoviy xossalari

Oddiy galoid arenlar kimyoviy jihatdan juda inert va barqaror birikmalardir. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalaridek ishqor, kumush tuzlari, sianidlar, sulfidlar natriy alkogolyati bilan reaksiyaga kirishmaydi. Chunki galogen atomining erkin elektron juftlari benzol halqasi bilan kuchli bog' hosil qilib, bir qancha rezonans strukturalar hosil qiladi:

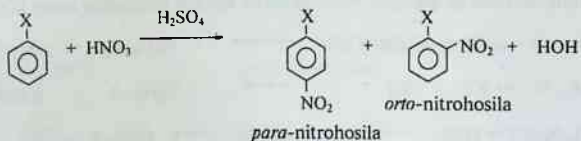


III rezonans struktura ancha beqaror bo'lgani uchun zarrachalar o'rin olish reaksiyalari paytida *ortho*- va *para*-holatga birikadi.

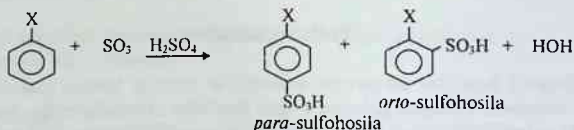
Galoidalkillardek nukleofil o'rin olish reaksiyalari galogenarillar uchun xos emas, faqat kuchli nukleofil reagent ta'sirida reaksiya borishi mumkin. Bunda dastlab HX ajralib chiqib, degidrobenzol oraliq kompleksi hosil bo'ladi. Bu gibridlashgan elektron orbitallari p-elektron orbitasi bilan yaxlit π -bog' hosil qilish o'rniga juda zaif bog' hosil qiladi. Reaksiya jarayonida u osonlik bilan uzilib, yangidan birikish reaksiyasiga kirishadi.

A. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari

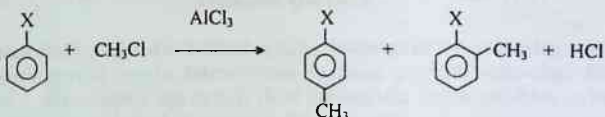
1. Nitrolash reaksiyasi



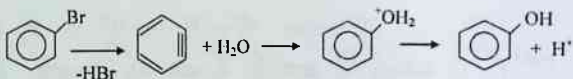
2. Sulfolash reaksiyasi



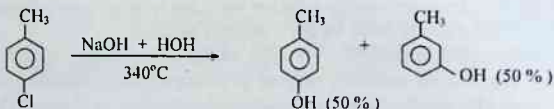
3. Alkillash reaksiyasi



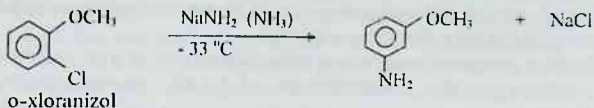
B. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari



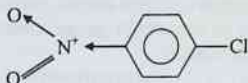
a) *Para*-xlortoluolga yuqori haroratda ishqor ta'sir etilganda ikki xil izomer hosil bo'ladi:



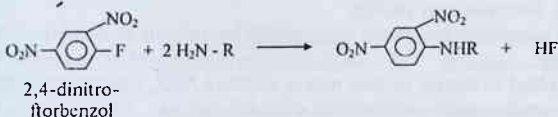
b) Aminlash reaksiyasi paytida esa faqatgina bir xil izomer hosil bo'ladi:



Galogenarillarning galogenga nisbatan *orto*- va *para*-holatidagi vodorod atomi elektronoakseptor guruhlar bilan (CN, NO₂, COOH, SO₃H) almashtirilgan bo'lsa, nukleofil o'rin olish reaksiyalarida galogen atomining faolligi ortadi, chunki hosil bo'lgan σ-kompleks manfiy zaryadni qisman delokallashtirishda qatnashadi:



Galogen bilan bog'langan uglerod atomidagi elektron zichlikning siyraklashganligi sababli bu atom nukleofil zarrachalar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Hatto reaksiyon jihatdan ancha inert hisoblangan fluor atomi ham osonlik bilan nukleofil zarrachalar ta'sirida almashinadi. Bioorganik kimyo fani bilan mashg'ul olimlar bu reaksiyadan tabiiy polimer hisoblangan oqsil molekulasining tarkibida aminokislotalar ketma-ketligini aniqlashda unumli foydalanadilar:



Tayanch iboralar

Monogalogenalkanlar. Poligalogenalkanlar. Etilen xloridi, etiliden xloridi, perftoretan. Fosfop(III)- xlorid. Tionil xlorid. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari (S_N2, S_N1). Oraliq holat, reagent, substrat. Grinyar reaktivi. Geminal va vitsinal di- yoki trigalogenalkanlar. Vinil xloridi, allil xloridi. Fosgen. Ftorotan. Freon-12 (diflordixlormetan). Xloropren. Diazoniy xloridi tuzlari. Galogenarillar. Degidrobenezol. 2,4-dinitroftorbenzol.

Nazorat savollari

1. Mono- va poligalogenalkanlarning farqini bilasizmi?
2. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi butil xloridi formulalarini yozing va ularni xalqaro nomenklaturaga binoan nomlang.

3. $C_4H_8Cl_2$ tarkibli dixloralkanning barcha izomerlari formulalarini yozing va xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang.

4. Quyidagi galogenli hosilalarning formulalarini yozing: a) 1,1-dixloretran, b) 1,2-dixloretran, d) 1,2-dixlorpentan, e) 1,1,12,2-pentaxlorpentan, f) perxlorbutan.

5. Galogenli hosilalarning molekulasini qicman qutblangan bo'ladi. Buni nima bilan izohlaysiz?

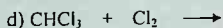
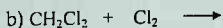
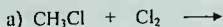
6. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalariga misollar yozing va ularni xalqaro nomenklaturaga binoan nomlang.

7. Vinil xlorid va allil xloridlarining reaksiya qobiliyatidagi farqlarini tushuntirib bering. Izohingizni elektron nuqtai nazaridan asoslang.

8. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galogenalkanlarning gidrolizi qanday mexanizm bo'yicha amalga oshadi?

9. Monoxlorbutan, 2,2-dixlorpropan va 1,1,1-tribrombutan gidrolizlanganda qanday organik moddalar hosil bo'ladi?

10. Quyidagi reaksiyalarning qaysi biri katta tezlik bilan amalga oshadi?



11. Etil xlorid, ftorotan, xloroform qanday maqsadlarda ishlatiladi? Ularning formulalarini yozing.

12. Geksaxlorosiklogeksan qaysi usul bilan olinadi va qanday maqsadda ishlatiladi?

13. Toluol va benzol quyosh nuri ta'sirida va $AlCl_3$ katalizatori ishtirokida bromlanganda qanday mahsulotlar olinadi?

14. 70 litr (n.sh.da) propen bromli suv bilan reaksiyaga kirishganda necha gramm brom sarflanadi?

15. Propen, buten-2 va 3-metilpenten-2 vodorod bromidi bilan reaksiyaga kirishganda nimalar olinishini reaksiya tenglamalari orqali yozib ko'rsating.

16. Aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari ishqor bilan reaksiyaga kirishganda qanday mahsulotlar olinadi?

17. Xloroprenning polimerlanish reaksiyasini yozing. Olingan bu yuqori molekulyar birikma nima uchun ishlatiladi?

18. Tarkibida 8 % uglerod va 92 % xlor tutgan organik birikmaning molekulyar massasi 152 ga teng bo'lsa, uning formulasini aniqlang.

19. 36,5 % li xlorid kislota va marganets(IV) oksidining o'zaro reaksiyasi natijasida ajralib chiqqan xlor bilan metan reaksiyaga kirishdi. Hosil bo'lgan xlorometanning hajmini aniqlang.

20. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ va $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ tarkibli organik moddalarning kimyoviy reaksiya qobiliyatini solishtiring. Ularning qaysi biri osonroq gidrolizlanadi yoki ishqorning spirtidagi eritmasi bilan oson reaksiyaga kirishadi?

21. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ va $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ tarkibli organik moddalarning qaysi biri ishqorning spirtidagi eritmasi bilan oson reaksiyaga kirishadi?

22. Qaysi galogenalkanlar kundalik turmushda va sanchat miqyosida ko'p ishlatiladi? Ularning ishlatilishi qanday kimyoviy xossalari asoslangan?

23. Benzol molekulasini temir(III) xloridi ishtirokida xlor bilan reaksiyaga kirishib, quyidagi moddalarning qaysi birini hosil qiladi: a) geksaxlorcikloheksan, b) xlorbenzol, d) xlorcikloheksan, e) vinil xloridi, f) geksaxloran.

24. Quyidagi o'zgarishlarni qanday reaksiyalar yordamida amalga oshirasiz:

- a) $\text{C} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}$
b) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

25. Metandan benzol olish uchun qanday oraliq reaksiyalarni amalga oshirish lozim?

26. Geksaxloreten formulasini yozing. Bu modda qishloq xo'jaligi va kundalik turmushda ishlatiladimi?

27. Freon 12 qanday organik modda va u nima uchun ishlatiladi?

28. Nega alkanlarni xlorlash va bromlash mumkin-u, ammo bevosita ftorlash mumkin emas?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- М.: "Дрофа".- 2002.- С. 261-277.

2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1979.- 615-bet.

3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 136-147- betlar.

4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 60 - 73 va 270-278- betlar.

5. Вивьюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- "Москва".- Владос.- 1999.- С. 35-42.

II. KISLOROD TUTGAN ORGANIK BIRIKMALAR

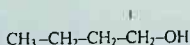
SPIRTLAR (ALKANOLLAR YOKI ALKOGOLLAR)

Uglevodород radikali bilan bir yoki bir nechta gidroksil guruhlarini bog'langan birikmalarga *spirtilar* deyiladi.

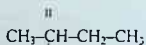
Molekula tarkibidagi gidroksil guruhining soniga qarab, ular *bir-, ikki-, uch- va ko'p atomli spirtilarga* bo'linadi:

- CH_3OH — bir atomli spirt (metanol);
- $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ — ikki atomli spirt (etandiol);
- $\text{HOCH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$ — uch atomli spirt (propantriol).

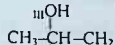
Radikal xarakteriga ko'ra, spirtilar to'yingan, to'yinmagan, atsiklik va siklik bo'ladi. Gidroksil guruh bilan bog'langan uglerod atomining tabiatiga ko'ra, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtilarga bo'linadi



birlamchi
butil spirti



OH
ikkilamchi
butil spirti



OH
CH₃
uchlamchi
butil spirti

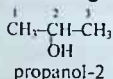
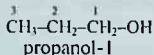
BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

Izomeriya va nomenklaturasi

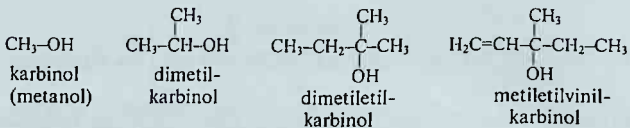
Bu sinf spirtilarining umumiy formulasi R-OH bilan belgilanadi. Bir atomli spirtilar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ umumiy formulaga ega bo'lgan gomologik qator hosil qiladi. Spirtilarning izomeriyasi ikkiga bo'linadi:

- uglerod zanjirining izomeriyasi;
- uglerod zanjiridagi gidroksil guruhining holat izomeriyasi.

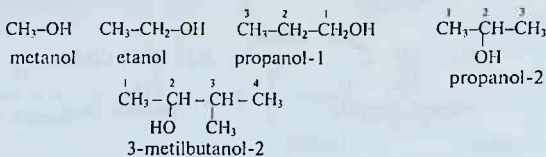
Metanol, etanol kabi oddiy spirtilarning izomerlari bo'lmaydi, bu hodisa propil spirtidan boshlanib, uning ikkita izomerlari bor, chunki gidroksil guruhi birlamchi yoki ikkilamchi uglerod atomlari bilan bog'lanishi mumkin:



Ratsional nomenklaturasiga ko'ra spirtilar metil spirti - **karbinol** hosilalari deb qabul qilinadi va shunga binoan nomlanadi:



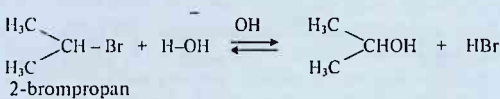
Sistematik nomenklaturaga binoan spirtlarni nomlash uchun tegishli to'yingan uglevodorodlar nomiga *-ol* qo'shimchasini qo'shish orqali hosil qilinadi va gidroksil guruhi bog'langan uglerod atomi raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash OH-guruhga yaqin tomondan boshlanadi:



Spirtlarning olinishi

1. Monogalogenalkillarning gidrolizi

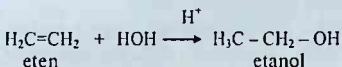
Organik moddalarning molekularida gidroksil guruhni kiritishning umumiy usullaridan biri:

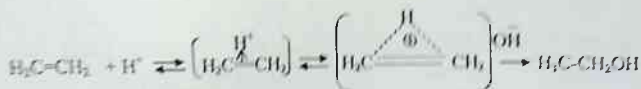


Gidroliz ishqoriy muhitda olib boriladi. Ishqor jarayonni tezlashtiradi va hosil bo'ladigan kislotani neytrallab, uni qaytmasligini ta'minlaydi.

2. Alkenlarning gidratlanishi

Spirtlar olish uchun etilen uglevodorodlarini katalizatorlar (H_2SO_4 , ZnCl_2) ishtirokida suv bilan qizdirish kerak:

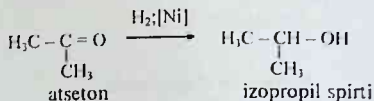
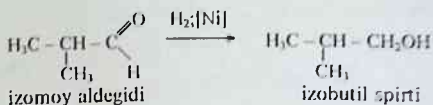




Etilendan birlamchi spirt olinadi. Etilen gomologlari esa ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni hosil qiladi.

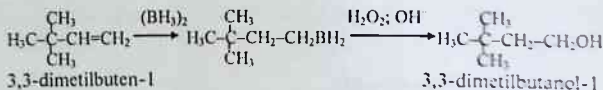
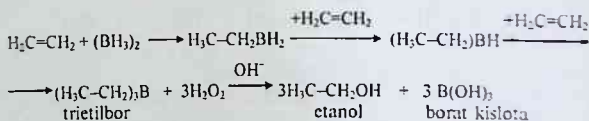
3. Aldegid va ketonlarni qaytarilishi

Bu reaksiyada aldegidlar birlamchi, ketonlar esa ikkilamchi spirtlarni hosil qiladi:



4. Hidroborlash-oksdlash usuli

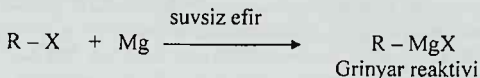
Alkenlar diboran (BH_3)₂ bilan reaksiyaga kirishib, alkilboranga aylanadi, keyin esa yumshoq oksidlovchi bilan oksidlanadi:



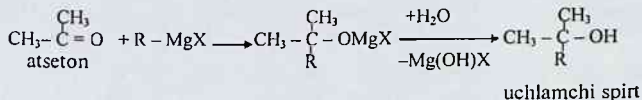
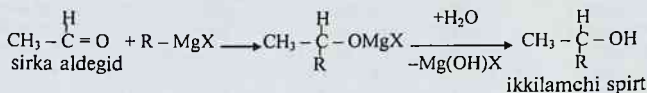
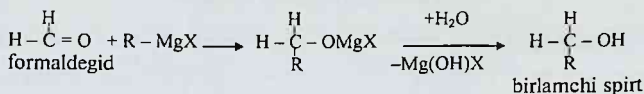
Hidroborlash reaksiyasi oson va qulay bo'lib, reaksiyaning unumdorligi kattadir.

5. Grinyar reaktivi yordamida spirtlarning sintezi

Grinyar reaktivi RMgX tegishli alkilgalogenidga magniy metali ta'sirida olinadi. (R = birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi, allil, aril radikalari bo'lishi mumkin), $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ yoki I .



Reaksiya natijasida olinadigan spirt dastlab olingan karbonilli birikma tuzilishiga bog'liq: chumoli aldegidi birlamchi, boshqa aldegidlar – ikkilamchi, ketonlar uchlamchi spirtlarni hosil qiladilar:



Fizikaviy xossalari

Spirtlarni molekulyar massasi yaqin bo'lgan uglevodorodlar bilan solishtirilganda, ular fizikaviy xossalari jihatidan keskin farq qiladilar. Spirtlar tegishli uglevodorodlarga nisbatan yuqori suyuqlanish va qaynash haroratiga ega bo'lib, uchuvchanligi pastroq. Ammo gomologik qatorda molekulyar massasining ortib borishi bilan bu farq kamayadi. Tarmoqlanmagan zanjirli birlamchi spirtlarning 11 uglerod atomi tutgan vakili $(C_{11}H_{23}OH)$ undetsilgacha bo'lganlari suyuqlik, $(C_{12}H_{25}OH)$ dodetsildan boshlab keyingilari qattiq moddalardir.

Quyi spirtlar (metil, etil va propil) suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Masalan, metil spirti tarkibidagi gidroksil guruhining massasi molekulyar massaning yarmini tashkil qiladi. Shuning uchun ham, metanol suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Molekulyar massasi ortishi bilan spirtlarning suvda eruvchanligi keskin kamayib boradi. Yuqori spirtlar suvda deyarli erimaydi. Gomologik qatordagi o'rta spirtlar o'tkir hidli, yuqori spirtlar esa hidsiz bo'ladi. Birlamchi spirtlar ikkilamchi spirtlarga nisbatan, ikkilamchi

spirtlar esa uchlamchi spirtlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Spirtlarning fizikaviy xossalari dagi bunday farqlarning asosiy sababi – ularning tarkibidagi gidroksil guruhlarini o'zaro molekulararo vodorod bog'lari hosil qilib assotsiatlarga aylanishi bilan tushuntiriladi. Bu ma'lumotlar 15-jadvalda keltirilgan.

15 - j a d v a l.

Spirtlarning fizikaviy xossalari

Birikmaning nomi	Spirtlarning formulasi	T.suyuq., t°C	T.qayn. t°C	Zichligi d ₄ ²⁰
Metanol	CH ₃ OH	-98	65	0,7924
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117	78	0,7891
Propanol-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127	97	0,8044
Propanol-2	CH ₃ CH(OH)CH ₃	-88	82	0,7849
Butanol-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-89	118	0,8096
Butanol-2	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	-89	100	0,8087
2-metilpropanol-1	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108	108	0,8008
2-metilpropanol-2	(CH ₃) ₂ COH	25	83	0,7882
Etilenglikol	HOCH ₂ -CH ₂ OH	-17	197	1,1155
Glitserin	CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ OH	17	290	-
Allil spirti	CH ₂ =CH-CH ₂ -OH	-129	97	0,855
Krotil spirti	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -OH		118	0,853

Kimyoviy xossalari

Spirtlar neytral modda bo'lib, yaqqol ifodalangan kislota va asos xossalariga ega emas. Spirtlarning (R-OH) kimyoviy xossalari ularning funksional OH-guruhi bilan belgilanadi. Spirtlar reaksiya paytida kimyoviy bog'larning ikki xil uzilishi bilan ishtirok etadi:

C – OH bog'i uzilib, gidroksil guruh ajraladi;

O – N bog'i uzilib, vodorod ajraladi.

Bu xildagi reaksiyalar o'rin olish yoki ajralish reaksiyasi bo'lishi mumkin. Spirtlardagi R-radikali tuzilishi ularning reaksiya qobiliyati o'zgarishiga va ba'zan reaksiya yo'nalishini butunlay o'zgartirishga olib keladi.

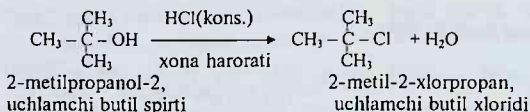
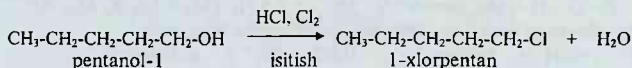
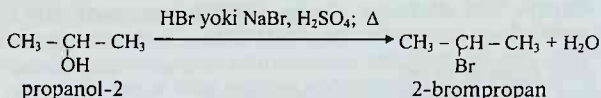
1. Galogenvodorodlarning ta'siri



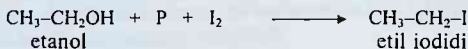
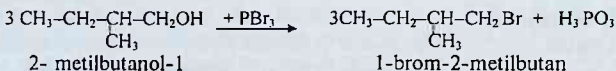
Bu reaksiya jarayonida R radikali qayta guruhlanishi mumkin. Galogenvodorodning tabiati va spirtidagi gidroksil guruhi bilan bog'langan radikalning tuzilishiga ko'ra reaksiya tezligi turlicha bo'ladi:



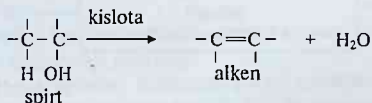
R - OH: allil > benzil > uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi



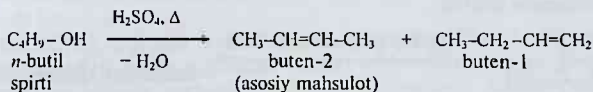
2. Fosfor (III) galogenidi ta'siri

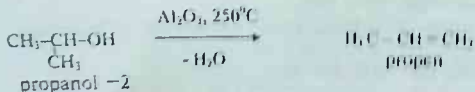


3. Spirtlarning degidratlanishi (suvning ajralishi)



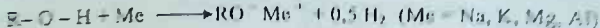
Spirtlarning reaksiyon qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:
uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi





4. Aktiv metallar ta'siri

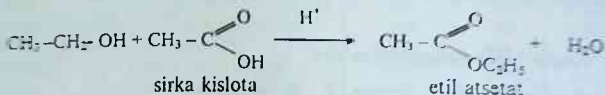
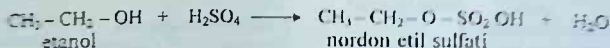
Bunda spirtlar kislotaldek reaksiyaga kirishadi.



Spirtlarning reaksiya qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:

1. -OH > birlamchi > ikkilamchi > uchlamchi

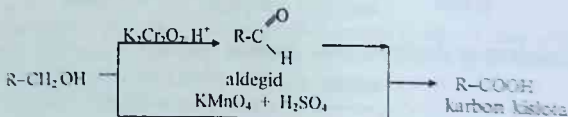
5. Efilarning hosil bo'lishi



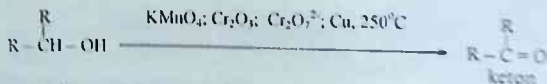
6. Oksidlanish

Odatda, spirtlarni oksidlanish reaksiyasi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ yoki $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ kabi kuchli oksidlovchi agentlar ta'sirida amalga oshiriladi.

Birlamchi spirtlar:



Ikkilamchi spirtlar:

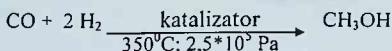


Uchlamchi spirtlar:



Spirtlarning ayrim vakillari

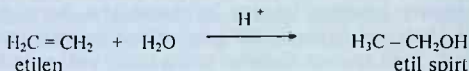
CH₃OH - Metil spirti (metanol) rangsiz, o'ziga xos hidli suyuqlik, 65°C da qaynaydi, o'ta zaharli modda! Metil spirt turli organik mahsulotlarni sintez qilish uchun kimyo sanoatida ko'p miqdorda ishlatiladi. Hozirgi vaqtda metil spirt uglerod(II)-oksidi bilan vodorod aralashmasini yuqori harorat va bosim ostida rux va xrom oksidlari katalizatorlari ustidan o'tkazib olinadi:



Metil spirti formaldegid, dimetilamin, metil xlorid, murakkab metil efirlar, metilamin, bo'yoqlar va boshqa organik moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

C₂H₅OH - Etil spirt (etanol) rangsiz suyuqlik, 78,3 °C da qaynaydi. Kartoshka va boshqali o'simliklardan olingan etil spirtidan, asosan, oziq-ovqat sanotida, ichimlik mahsulotlari tayyorlashda va konditer mahsulotlari ishlab chiqarishda foydalaniladi. Ularning tarkibidagi uglevodlarning bijg'ishidan har xil mahsulotlar aralashmasi olinadi. Xomaki haydash usuli bilan ajratib olingan aralashmada etil spirtidan tashqari o'tkir va yoqimsiz hidli moddalar ham bo'ladi. Bu aralashma qayta haydash usuli bilan 96% C₂H₅OH tutgan spirt-rektifikat va sivush moylari deb ataluvchi qoldiqa ajratiladi. Sivush moyi tarkibida propil, izobutil va izoamil spirtlari ham uchraydi va ular kishi organizmi uchun o'ta zaharli ta'sir etuvchi moddalar hisoblanadi.

Hozirgi vaqtda etil spirti, asosan, etilendan olinadi va u ko'pincha erituvchi sifatida yoki texnik maqsadlarda ishlatiladi.

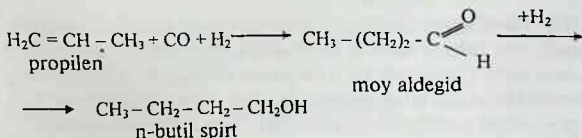


Olingan spirtning konsentratsiyasi, massa va hajmi foizlarda ifodalanadi. Spirtning hajmiy foizi daraja deyiladi.

C₃H₇OH - Propil spirtlar. Birlamchi propil spirti sivush moyi tarkibida 7% gacha bo'ladi. U rangsiz suyuqlik, 97,2°C da qaynaydi, suv bilan yaxshi aralashadi, yonadi. Izopropil spirt (CH₃)₂CHOH erituvchi sifatida, atseton va murakkab efirlar olishda katta amaliy ahamiyatga ega. U 82,5°C da qaynaydi, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Propil spirt va uning efirlari erituvchi sifatida ishlatiladi.

CH₃(CH₂)₂-CH₂OH n-butil spirti, suyuqlik, 117,9 °C da qaynaydi. Plastifikatorlar, ayrim murakkab efirlar, erituvchilar (lak-bo'yoq sanoati uchun) va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishda muhim xomashyo hisoblanadi.

Propilendan oksosintez orqali butil spirt olish eng qulay usul hisoblanadi:



TO'YINMAGAN SPIRTLAR

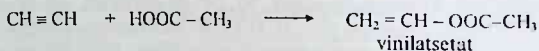
To'yinmagan spirtlarning eng oddiy vakili vinil spirtidir, u juda beqaror va erkin holda ajratib olinmagan.



Vinil spirti darhol qayta guruhlanib, sirka aldegidi hosil qiladi. Bu hodisani 1887- yilda birinchi marta A.P. Eltekov kuzatgan va tushuntirgan (Eltekov qoidasi). Bu qoidaga ko'ra qo'shbog' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhi bilan bog' hosil qilmaydi. Qo'shbog' tutgan uglerod va OH-guruhi tutgan fragment enol-shakl deyiladi. Bu tautomer shaklning barqaror holatga o'tishi keto-enol tautomeriyasi deyiladi:



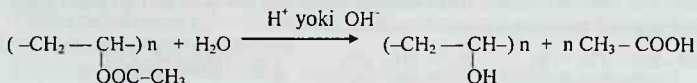
Kvant-kimyoviy hisoblashlarning ko'rsatishicha, keto-shakl enolga nisbatan ~ 14 kkal/mol barqaror bo'lgani uchun muvozanat to'liq o'ng tomonga siljiydi. Vinil spirtiga nisbatan uning oddiy yoki murakkab efirlari barqaror va juda muhim ahamiyatga ega birikmalar hisoblanadi:



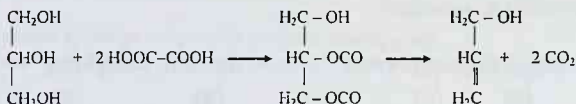
Vinilatsetat 73°C da qaynaydigan suyuqlik, u oson polimerlanib, polivinilatsetatga aylanadi:



Polivinilatsetat (PVA) ishqorli yoki kislotali muhitda oson gidrolizlanib, polivinil spirtiga aylanadi. Polivinil spirti asosida olingan polimer shaffof va suvda juda yaxshi eriydi. Polivinil spirtidan sintetik tolalar, dorivor moddalar va lak ishlab chiqarishda unumli foydalaniladi:

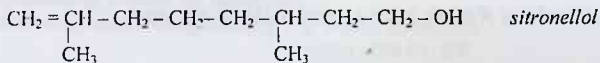


$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ – *Allil spirti*, 97°C da qaynaydigan suyuqlik, suvda cheksiz eriydi. Dastlab allil spirti yog‘oshni quruq haydash mahsuloti tarkibidan ajratib olingan. Glitserin bilan oksalat yoki chumoli kislotasini qo‘shib qizdirilganda ham allil spirti hosil bo‘ladi:

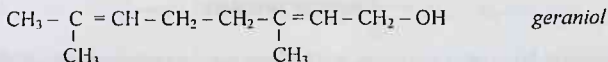


Agar to‘yinmagan spirt molekulasidagi qo‘shbog‘ va gidroksil guruhlar orasida bir qancha uglerod atomlari bo‘lsa, ular bir-birining ta‘sirini sezmaydi va modda bifunksional xossalarini namoyon qiladi, ya‘ni qo‘shbog‘ oddiy alkenlardek, OH-guruhi esa spirtlardek reaksiyaga kirishadi.

To‘yinmagan spirtlarning keyingi vakillaridan *sitronellol* spirti *geraniol* bilan birga ko‘p o‘simliklar tarkibida uchraydi. Ular o‘tkir yoqimli hidga ega va shuning uchun parfumeriyada keng ishlatiladi. Atirgul, limon va geran moylarida sitronellol boshqa spirtlar bilan birga aralashma tarzida uchraydi.

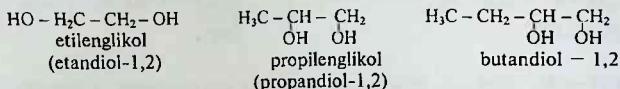


Tarkibida ikkita qo‘shbog‘ tutgan spirtlarning birinchi vakili geranioldir. U atirgul, geran, limon moylari tarkibida uchraydi.



IKKI ATOMLI SPIRTLAR (GLIKOLLAR)

Ikki atomli spirtlar molekulasida ikkita gidroksil guruhi uglerod zanjiridagi har xil uglerod atomlari bilan bog'langan bo'ladi. Ikki atomli spirtlarning ratsional nomlari tegishli olefinlarning nomlariga glikol so'zini qo'shish bilan ifodalanadi: masalan,



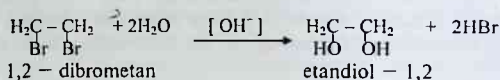
Sistematik (IUPAC) nomenklaturaga ko'ra ikki atomli spirtlarni nomlash uchun to'yingan uglevododrodlarning nomiga — **diol** qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Bunda gidroksil guruhi bilan birikkan uglerod atomlari raqamlar bilan ko'rsatiladi, masalan:



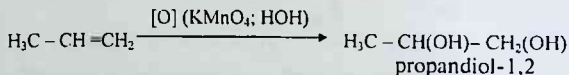
Olinish usullari

1. Digalogen alkanlarning gidrolizlanishi

Etilenglikol ishqorli muhitda dibrometandan hosil bo'ladi (Vyurs reaksiyasi):



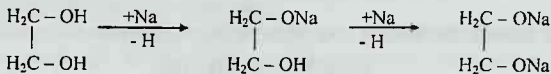
2. Alkenlarni KMnO_4 bilan neytral muhitda oksidlash



Kimyoviy xossalari

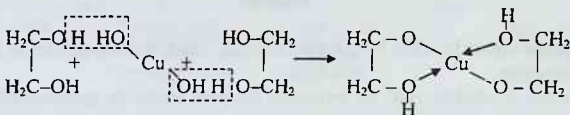
Glikollar bir atomli spirtlarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ularning molekulasida ikkita gidroksil guruh bo'lganligi uchun reaksiyada bitta yoki ikkala gidroksil guruhi ham qatnashishi mumkin.

Ishqoriy metallar ta'sir ettirilganda, glikolyatlar hosil bo'ladi:



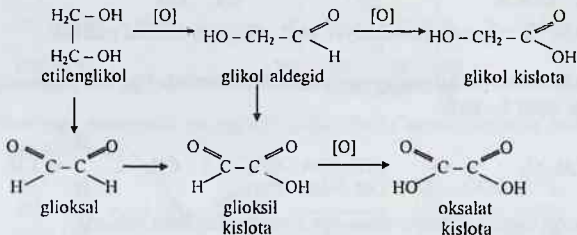
Ushbu reaksiyadan ko'rinib turibdiki, dastlabki bosqichda oraliq mahsulot natriy monoglikolyat hosil bo'ladi.

Glikollar oraliq metallarning ionlari bilan xelat tuzilishga ega rangli kompleks birikmalar hosil qiladilar:



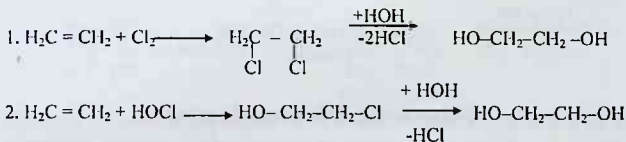
Bu reaksiya glikollar uchun sifat reaksiya hisoblanadi.

Glikollar oksidlanishi natijasida bir qator organik moddalar aralashmasi hosil bo'ladi:



Etilenglikolning olinishi va ishlatilishi

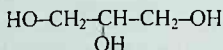
Sanoatda etilendan etilenglikol quyidagi usullarda olinadi:



Etilenglikoldan antifriz xususiyatlariga ega bo'lgan moddalar tayyorlashda foydalaniladi. Etilenglikol murakkab poliefirlar, lak-bo'yoq va sintetik tolalar (masalan, lavsan) olishda muhim xomashyo hisoblanadi.

UCH ATOMLI SPIRTLAR (GLITSERINLAR)

Uch atomli spirtlarning eng oddiy vakili — *glitserin*



U sistematik nomenklaturasiga binoan *propantriol-1,2,3* deb ataladi.

Olinishi

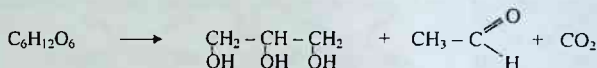
Glitserin tabiatda erkin holda uchramaydi, lekin murakkab efirler holida keng tarqalgan.

Glitserin sanoatda yog' va moylarni ishqorli muhitda gidrolizlash yo'li bilan olinadi:

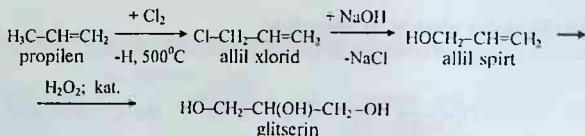


Bunda R — yuqori molekulyar yog' yoki moy kislotalar radikalidir.

Qandsimon moddalarning yatriy bisulfit ishtirokida bijg'ishi natijasida ham glitserin hosil bo'ladi:



Hozirgi vaqtda glitserin sanoatda propilendan ham olinadi:

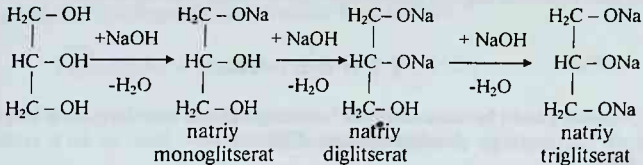


Glitserinning fizik-kimyoviy xossalari

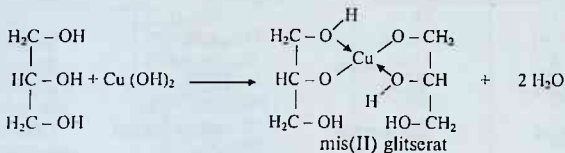
Glitserin quyuq moysimon, shirin ta'mli suyuqlik. U suv bilan istalgan nisbatda aralashadi, zichligi 1,26 g/ml, spirtida eriydi, efir va xloroformda erimaydi.

Glitserin spirtlarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Glitserin mono-, di- va tribirikmalar hosil qiladi.

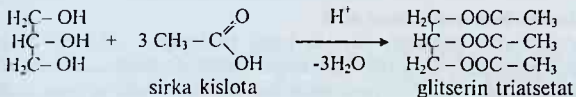
Glitseringa ishqoriy metallar ta'sir ettirib, glitseratlar olinadi. Bunda kimyoviy reaksiyaga kirishayotgan gidroksil guruhlarning soniga qarab monoglitserat, diglitserat va triglitseratlar hosil bo'lishi mumkin.



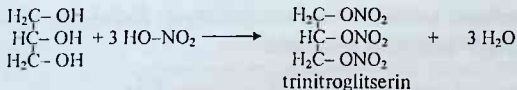
Glitserin ikki valentli metall gidroksidlari ta'sirida ham glitseratlar hosil qiladi:



Glitseringa noorganik va organik kislotalar ta'sir ettirilganda murakkab efirlar hosil bo'ladi:



Glitserin nitrat kislota bilan trinitroglitserin hosil qiladi:



Glitserin oziq-ovqat sanoatida vino, likyor, limonad ichimliklariga shirin ta'm berishda, to'qimachilik sanoatida matolarni pardozlashda, elektrotexnika sanoatida, nitroglitserin va tutunsiz porox olishda, parfumeriya va tibbiyotda ishlatiladi.

Glitserin ko'p asosli karbon kislotalari bilan polikondensatlanish reaksiyalariga kirishganda poliefir (alkid) polimerlari olinadi. Bu polimerlar plenka hosil qiluvchi material sifatida va lak-bo'yoq sanoatida qo'llaniladi.

Glitserindan ham ko'proq gidroksil guruhlari tutgan spirtlar tabiiy birikmalar holida uchraydi. Ularning barchasi normal tuzilishdagi uglerod skeletidan iborat va tegishli qansdsimon moddalardan hosil bo'ladi.

FENOLLAR

Gidroksil guruhi bevosita aromatik halqadagi uglerod atomlariga bog'langan organik birikmalarga *fenollar* deyiladi. Fenollar bir-, ikki- va ko'p atomli bo'ladi.

Bir atomli fenollarning eng oddiy vakili fenol C_6H_5OH hisoblanadi. Fenolning izomeri yo'q. Toluil $CH_3C_6H_5$ - radikal fenolning uchta izomeri bor. Ular krezollar deb ataladi.



fenol



orto-krezol



meta-krezol

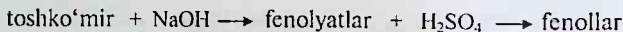


para-krezol

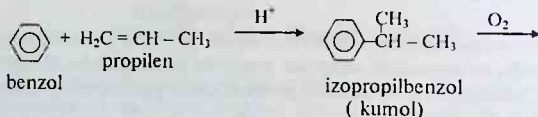
Fenollarning olinishi

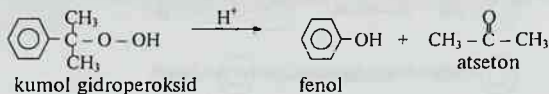
1. Toshko'mir smolasidan olish

Toshko'mirni kokslash paytida hosil bo'ladigan ikkinchi fraksiyani (qoramoy fraksiyasi) ishqorlar bilan qayta ishlab haydalganda fenol va uning gomologlari (*orto-*, *meta-* va *para-*krezollar) olinadi. Hosil bo'lgan fenolyatlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, fenollarga aylanadi, nihoyat ular qaytadan fraksiyalab haydaladi va tozalanadi:



2. Izopropil benzoldan fenol olish





3. A. Kekule reaksiyasi. Sulfokislota tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan aralastirib qizdirganda ham fenollar hosil bo'ladi:



Fizikaviy xossalari

16 - j a d v a l.

Fenollarning fizikaviy xossalari

Birikmaning nomi	Fenollarning formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	41	182
o-Krezol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	30	192
m-Krezol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	11	203
p-Krezol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	36	202
Pirotakexin	$1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	105	245
Rezorsin	$1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110	277
Gidroxinon	$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	171	286
Pirogallol	$1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	133	*
Floroglyutsin	$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	219	*

Izoh : * - yuqori haroratda parchalanadi

Bir atomli fenollar o'tkir hidli kristall modda. Ular suvda yomon, spirt va efirda yaxshi eriydi. Fenollar antiseptik xossaga ega. Ularning fizikaviy doimiyliklari 16-jadvalga keltirilgan.

Kimyoviy xossalari

Fenollar spirtlardan farqli ravishda kuchsiz kislota xossasini namoyon qiladi. Fenol uchun $\text{pK}_a = 9,7$ bo'lib, ularning kislotali xossalari spirtlardan kuchli. Bunga sabab kislorodning erkin elektron jufti benzol halqasining π -bog'i bilan p- π tutashish tizimi hosil qilishidir. Buning natijasida elektron buluti zichligining bir qismi kisloroddan C-O bog'i orqali halqaga tomon siljiydi. Shunday qilib, vodorod atomida musbat zaryad paydo bo'ladi va fenol gidroksilining vodorodi kislota xossalari ega bo'lib qoladi:



1. Alkillash reaksiyasi (Fridel-Krafts-Gustavson reaksiyasi)



2. Fenollar oddiy efirlarining hosil bo'lishi

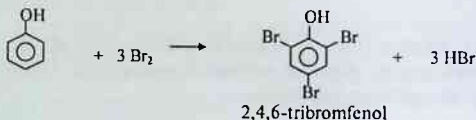
Fenolyatlarga galogenalkanlar yoki galogenarenlar ta'sir ettirib olinadi:



3. Fenollar murakkab efirlarining hosil bo'lishi

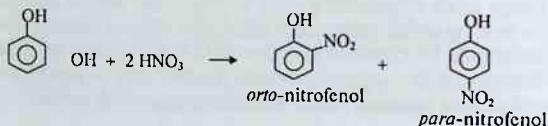


Fenollarga galogenlar ta'sir ettirilsa, uchta vodorod atomi o'rin almashinib, uch galogenli fenollar hosil bo'ladi:



Fenollarining nitrolanishi

Suyultrilgan nitrat kislota ta'sir ettirilganda *orto*- va *para*-nitrofenollar aralashmasi hosil bo'ladi:



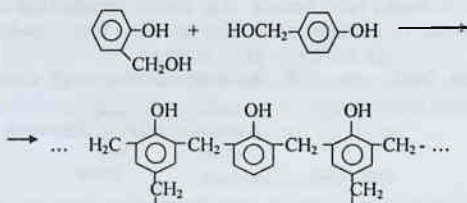
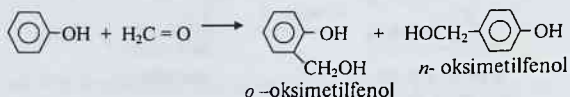
4. Fenolga konsentrlangan nitrat kislotaga ta'sir ettirilganda faqat trinitrofenol hosil bo'ladi:

Fenol va uning sanoatda ishlatilishi

Fenol, asosan, sintetik smolalar va plastmassa ishlab chiqarishda, shuningdek, bo'yoqlar, dori-darmonlar va har xil organik birikmalar sintezida xomashyo sifatida qo'llaniladi. Fenolning ma'lum miqdori poliamid tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Fenol kuchli antiseptik modda bo'lgani uchun ilgari tibbiyotda ishlatilardi. Uning 0,5-3 % li eritmalari jarrohlik asboblarni dezinfektsiyalash uchun ishlatiladi.

Fenol formaldegid bilan kondensatlanib, *orto-* va *para-*oksimetilfenollar hosil qiladi. Bu modda, o'z navbatida, yana fenol bilan reaksiyaga kirishib, yuqori molekulyar birikmaga aylanadi:

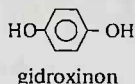
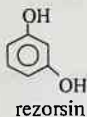
Olingan fenoplastlar elektrotexnikada, mashinasozlik, kimyo sanoatining turli tarmoqlarida rangli va qora metallar o'rnida ishlatiladi.



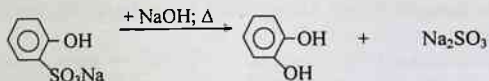
IKKI- VA UCH ATOMLI FENOLLAR

Ikki atomli fenollar uchta izomer holida mavjud.

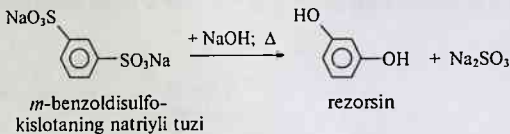
Ikki atomli fenollar fenollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Bunda bitta yoki ikkita gidroksil guruh reaksiyada qatnashishi mumkin. Molekuladagi gidroksil guruhlar soni ortishi bilan ularning oksidlovchilar ta'siriga moyilligi ortadi va oson oksidlanadi.



Piroteksin. Orto-sulfofenoldan ishqorlar ishtirokida qizdirish yordamida suyuqlantirib olinadi:

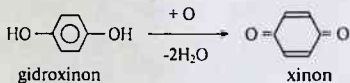


Piroteksin FeCl_3 bilan yashil rang hosil qiladi. U oson oksidlanadi.



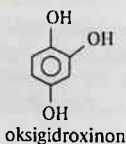
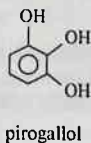
Rezorsin. Rezorsin ham boshqa ikki atomli fenollar kabi oksidlanadi. Undan bo'yoqlar va polimer materiallar sintezida oraliq mahsulot sifatida foydalaniladi.

Gidroxinon. Suvda oson eriydi, oksidlanganda sariq rangli xinonga aylanadi:

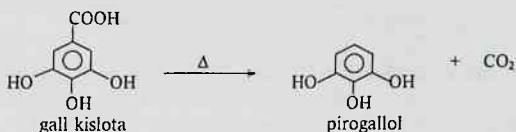


Gidroxinon juda tez oksidlanganligi uchun fotografiyada ochiltirgich (proyavitel) va sanoat tarmoqlarida antioksidant sifatida ishlatiladi.

Uch atomli fenollarning uchta izomeri bor:

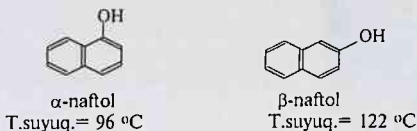


Pirogallol. Kristall modda, 132°C da suyuqlanadi. U tabiatda uchraydigan gall kislotasini qizdirib olinadi:



Pirogalloldan gazlarni tahlil qilishda, fotografiyada va bo'yoqlar sintezida foydalaniladi.

Benzol kabi qo'sh yadroli aren hisoblangan naftalinning ham gidroksil guruhi tutgan hosilalari mavjud. Ular halqadagi OH-guruhi o'rniga ko'ra ikki xil izomerlar hosil qiladi:



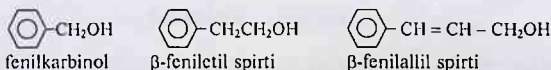
Naftollar fenollardek tegishli sulfokislotalarni ishqor bilan suyuqlantirib olinadi. Naftollarning diazoniyl tuzlari bo'yoqlar olishda juda muhim birikmalar hisoblanadi.

AROMATIK SPIRTLAR

Yon zanjirida gidroksil guruhlarini tutgan alkilaromatik uglevodorodlarning hosilalari **aromatik spirtlar** deb ataladi.

Nomenklaturasi

Odatda, aromatik spirtlar ratsional nomenklatura bo'yicha nomlanadi:

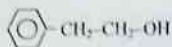


Olinishi

Erkin holatda va ayniqsa efirlar ko'rinishida aromatik spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Odatda, ular efir moylari tarkibida bo'ladi. Aromatik spirtlarning sintez qilish usullari, xuddi alifatik spirtlarnikidek, masalan, tegishli aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalariga ishqorlar ta'sir ettirish:



Benzil spirti (fenilkarbinol) rangsiz suyuqlik bo'lib, 250°C haroratda qaynaydi, suvda yomon eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Xushbo'y hidga ega murakkab efirlar ko'rinishida o'simlik smolalarida va jasmanning efir moyida (sirka kislota efiri ko'rinishida) uchraydi. Benzil spirtning murakkab efirlari parfumeriya sanoatida ishlatiladi.



β-feniletil spirti. Qaynash harorati 220°C bo'lgan suyuqlik, atirgul hidli. U atirgul moyining asosiy qismini (60% ga) tashkil qiladi.

β-feniletil spirti parfumeriya sanoatida qimmatbaho modda hisoblanadi. Sanoat miqyosida β-feniletil spirti benzol va etilen oksiddan quyidagi reaksiya bo'yicha olinadi:

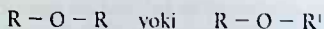


Xossalari

Aromatik spirtlarning fenollardan dastlabki farqi shundan iboratki, ularda yaqqol ifodalanadigan kislotali xossalari deyarli yo'q. Ular kimyoviy xossalari jihatidan alifatik qator spirtlarga juda yaqin. Ishqoriy metallar ta'sirida alkogolyatlar hosil qiladi, oksidlanganda esa tuzilishiga ko'ra tegishli aldegid yoki ketonlarga aylanadi. Osonlik bilan oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi va hokazo.

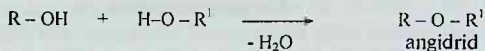
ODDIY EFIRLAR

Spirtlar molekulasidagi gidroksil guruhi vodorod atomining boshqa uglevodorod radikaliga o'rin almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar **oddiy efirlar** deyiladi. Oddiy efirlarning umumiy formulasi:



Bunda R va R' — uglevodorod radikallari.

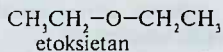
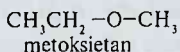
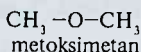
Oddiy efirlarni spirtlarning anhidridlari deb qarash mumkin:



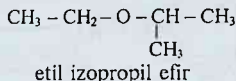
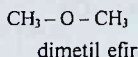
Oddiy efirlar molekulasidagi radikallarning tuzilishiga qarab bir xil yoki aralash bo'lishi mumkin. Aralash oddiy efirlarning molekulasida radikallar har xil bo'ladi.

Nomenklatura va izomeriyasi

Sistematik (IUPAC) nomenklaturasiga binoan oddiy efirlar ikki usulda nomlanadi: vodorod atomi alkoksi guruh bilan o'rin almashgan hosila $-\text{O}-\text{R}$ deb qaraladi va nomlashda alkoksi guruh nomiga uglevodorod nomi qo'shib aytiladi:



Ratsional nomenklaturaga binoan oddiy efirlar nomi uglevodorod radikali nomiga efir so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



Oddiy efirlarning olinishi

Oddiy efirlar olishning umumiy usuli – alkilgalojenidlarga alkogolyatlar ta'sir ettirishdir:



Kislota ta'sirida spirtlarning bevosita ikki molekulasini o'zaro dehidratlanib, oddiy efirlar hosil qiladi:



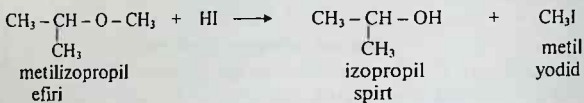
Bu reaksiya faqat simmetrik efirlar olish uchun ishlatiladi.

Fizikaviy xossalari

Dimetil va metiletil efirlar gaz, dietil efirdan boshlanadi. Ular rangsiz suyuqlik. Yuqori molekulyar oddiy efirlar qattiq moddalardir. Oddiy efirlar suvda yomon, ko'pchilik organik erituvchilarda oson eriydi. Ularning qaynash harorati tegishli spirtlarning qaynash haroratidan ancha past, chunki ular molekulararo vodorod bog'i hosil qilmaydi. Oddiy efirlarning solishtirma og'irliklari esa birdan kichik bo'ladi.

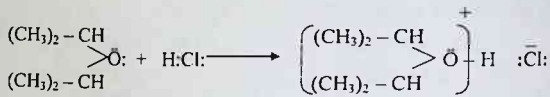
Kimyoviy xossalari

Kimyoviy jihatdan oddiy efirlar neytral xossaga ega, shu sababdan ularning reaksiyon qobiliyati past. Ular odatdagi sharoitda ishqoriy metallar, suv, o'yuvchi ishqorlar va kislotalar (H_2SO_4 va HI lardan tashqari) bilan reaksiyaga kirishmaydi. Konsentrlangan yodid kislota oddiy efirlarni parchalaydi:



Analitik kimyoda bu reaksiya yordamida fenollarning efirlari tarkibidagi metoksi $\text{CH}_3\text{O}-$ va etoksi $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ guruhlar aniqlanadi (Seyzal usuli). Sof aromatik efirlar masalan, difenil efir (C_6H_5)₂O yodid kislota ta'sirida parchalanmaydi.

Oddiy efirlarga konsentrlangan kislotalar ta'sir ettirilganda ular issiqlik ajratib o'zaro aralashadi, natijada oksoniy birikmalar hosil bo'ladi:



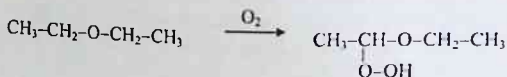
Bu reaksiyada H^+ protoni erkin elektron juftli kislorod atomiga birikadi:



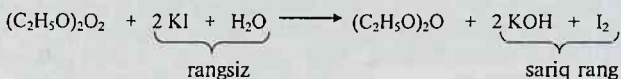
Bunda yangi kovalent bog'lanish hosil bo'ladi, bu bog'lanish o'zining hosil bo'lish mexanizmiga binoan koordinatsion bog'lanish hisoblanadi. Bunda kislorod atomi uchta kovalent bog' hosil qilganidan oksoniy kompleks ioni xlor anioni bilan elektrovalent bog'lanadi. Oksoniy tuzlar beqaror, ularga suv qo'shilganda parchalanib, dastlabki mahsulotlarga aylanadi.

Ayrim vakillari

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, dietil efir rangsiz, ancha xushbo'y suyuqlik, qaynash harorati 35°C , nisbiy zichligi 0.714 kg/m^3 , u juda uchuvchan, oson alanganadi. Dietil efirni uzoq vaqt saqlaganda, yorug'lik ta'sirida u havo kislorodi bilan asta-sekin oksidlanib, portlovchi gidroperoksidlar hosil qiladi:



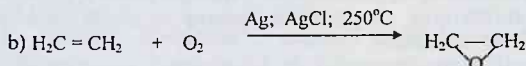
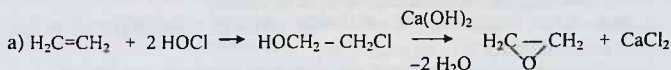
Uni haydashdan oldin KI yordamida peroksid birikmalar bor-yo'qligini aniqlash lozim:



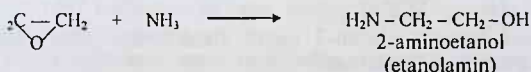
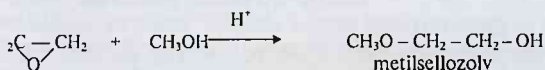
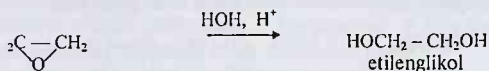
Dietil efir yog', smola va boshqa organik moddalar uchun yaxshi erituvchi hisoblanadi. Uning spirt bilan aralashmasi **Gofmann tomchilari** nomi bilan og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

$H_2C-O-CH_2$ **Etilen oksid** etilen hidini eslatuchi, past haroratda qaynaydi ($T_{\text{qayn}} = +11^\circ C$).

Etilen oksidi etilenglikolning ichki efiri hisoblanadi. U ikki usul bilan olinadi:



Alitsiklik oddiy efirlarga nisbatan etilen oksidi juda yuqori reaksiyon qobiliyatga ega bo'lib, ham nukleofil, ham elektrofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi. Uning yuqori reaksiyon faolligi uch a'zoli halqaning katta ichki kuchlanishi bilan tushuntiriladi:



Halqali efirlarning keyingi boshqa vakillari molekulasidagi ichki kuchlanish yo'qolgani uchun oddiy efirlardek juda past reaksiyon xossalarni namoyon qiladi.

Tayanch iboralar

Spirtlar. Bir-, ikki-, uch atomli spirtlar. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar. Karbinollar. Hidroborlash—oksidlash reaksiyasi. Ichki va molekulararo vodorod bog'lari. Spirtlarning degidratlanishi. Xromli aralashma ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Eltekov qoidasi. Glikollar. Xelat tuzilishli rangli kompleks birikmalar. Glitserin. Glitseridlar. Natriy mono-, di- va tri- glitserati. Mis glitserati. Glitserin triatsetati. Trinitroglitserin.

Fenollar. Krezol. Fenolyatlar. Fridel -Krafts -Gustavson reaksiyasi. Fenol -formaldegid polimerlari. Fenoplastlar. Ikki atomli (gidroksinon, rezorsin va pirokateksin) va uch atomli (pirogallol, floroglyutsin) fenollar. Naftalin qatori fenollari (α -naftol, β -naftol). Aromatik spirtlar, benzil spirti.

Oddiy efirlar. Etoksietan. Anizol. Fenetol. Etilen oksidi. Gofman tomchilari.

Nazorat savollari

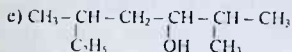
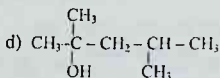
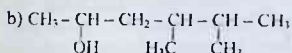
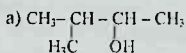
1. Qanday organik birikmalarga spirtlar deyiladi?

2. Birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarga misollar yozing va ularni xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang.

3. a) 2-metilpropanol-2, b) butanol-2, d) 2-metilpentanol-3, e) propanol-2 nomli spirtlarning formulalarini yozing va ularni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlang.

4. a) 2,2-dimetil-4-propilbutanol-1, b) 3,3-dimetil-2-propilbutanol-2, d) 4,5,5-trimetilgeksanol-4, e) 2,2,3-trimetilgeksanol-3 nomlariga mos keluvchi tegishli spirtlarning formulalarini yozing. Yozilgan spirt formulalariga qarab ular xalqaro nomenklatura qoidalariga muvofiq nomlanganligini tekshirib ko'ring va xatolarini tuzating.

5. Quyidagi spirtlarni xalqaro nomenklaturaga ko'ra nomlang:

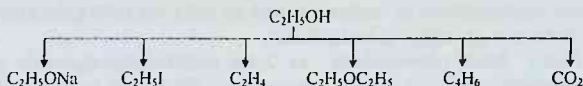


6. Propen-1, buten-1, buten-2 nomli alkenlar suv bilan reaksiyaga kirishganda qanday spirtlar olinadi?

7. Propanol-2 quyidagi qaysi moddalar bilan reaksiyaga kirishadi:

a) sirka kislota, b) kaliy, d) mis(II) gidroksidi, e) vodorod bromidi, d) etilen.

8. Etanolning sanoat usulida olish reaksiyasi tenglamalarini yozing.
9. Etil spirti va dimetil efiri o'zaro izomer bo'lsa ham, etil spirti efirga nisbatan yuqori qaynash haroratiga ega ekanligini nima bilan izohlaysiz?
10. Spirt molekulasida tarkibidagi uglerod atomlari sonining ortib borishi ularning xossalriga qanday ta'sir ko'rsatadi?
11. Quyidagi birikmalarning qaysi biri yuqori qaynash harorati bilan boshqalaridan farqlanadi: a) etan, b) dimetil efiri, d) etanol, e) xloretan.
12. Quyidagi o'zgarishlarni qaysi reaksiyalar yordamida amalga oshirish mumkin?



13. Noma'lum moddalarning yonishidan hosil bo'lgan uglerod(IV) oksid va suvning molyar nisbatlari 6:8 va 2:3. Ularning molekulyar formulalarini aniqlang va mumkin bulgan struktura formulalarini yozib, xalqaro nomenklaturaga muvofiq nomlang.

14. Gidroksil guruhlarining soni spirtning xossasiga qanday ta'sir ko'rsatadi? Misol keltiring.

15. Glitserin, etilenglikol va izopropil spirtlardan qaysi biri kimyoviy faolroq?

16. Qanday reaksiyalar yordamida quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirish mumkin:



17. Qaysi reaksiya yordamida etanoldan glitserinni farqlash mumkin?

18. Etilenglikolning 50% li eritmasi avtomobillar dvigatellarini sovutish uchun antifriz sifatida qo'llaniladi. 5 litr (zichligi 1,11 g/sm³) etilenglikol olish uchun qanday xajmdagi (n.sh. da) etilen zarur?

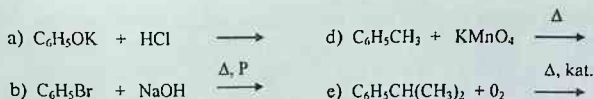
19. Fenollar deb qanday moddalarga aytiladi?

20. Molekulyar formulasi C_nH_{2n-2}OH bo'lgan barcha fenollar va aromatik spirtlarning struktura formulalarini yozing va xalqaro nomenklaturaga binoan nomlang.

21. C₆H₃(OH)₃ izomerlarining soni nechta bo'lishi mumkin? Formularini yozib, ularni nomlang.

22. Quyida keltirilgan qaysi moddaning umumiy formulasi C_nH_{2n+2}O bilan ifodalanadi: *para*-krezol, metilpropil efir, benzil spirt, 3-metilpentanol-3.

23. Fenol hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya tenglamalarini ko'rsating:



24. Etil spirti, etilenglikol va fenol qatorida gidroksil guruhidagi vodorod atomining harakatchanligi qanday o'zgaradi? Gidroksil guruhining xossalarni farqini ko'rsatish uchun tegishli reaksiya tenglamalaridan misollar keltiring.

25. Quyida keltirilgan moddalarning qaysi biri bilan benzil spirti fenol kabi reaksiyaga kirishadi: a) vodorod xlorid; b) kaliy; d) kaliy gidroksidning suvdagi eritmasi; g) natriy gidrokarbonat.

26. Fenol, 2,4,6-tribromfenol va 2,4,6-trinitrofenol qatorida qaysi moddaning kislota xossasi kuchli va nima uchun? Fikringizni tegishli reaksiya tenglamalari bilan isbotlang.

27. Quyidagi birikmalarning qaysi ikkitasi organik sintez sanoatida fenol olish uchun ishlatiladi: a) toluol; b) benzol; d) etilen; e) propilen.

28. Sanoatda miqyosida qaysi moddalarni olish uchun fenol xomashyo sifatida ishlatiladi: Ularni toping. a) plastmassa; b) dorivor preparatlar; d) buyoklar; e) etanol.

29. Quyidagi qaysi moddalar juftidan foydalanib, kaliy fenolyat olish mumkin: a) fenol va kaliy; b) fenol va kaliy gidroksid; d) kaliy atsetat va fenol; e) fenol va kaliy xlorid.

30. Atirgul moyining asosini tashkil etuvchi aromatik spirt formulasini yozing.

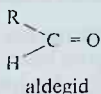
31. Oddiy efirlar oksoniy birikmalari shaklidagi komplekslar hosil qiladi. Ana shunday moddalarning formulasini yozing.

Adabiyotlar

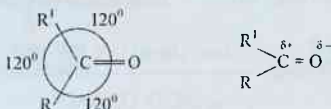
1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 1980.- С. 278 – 310.
2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1979.- 615-bet.
3. Pirmuxamedov I. Organik kimyo.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 148-183- betlar.
4. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 73 – 94 va 294-301- betlar.
5. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- С. 51-58.

OKSOBIRIKMALAR (ALDEGID VA KETONLAR) ALIFATIK ALDEGID VA KETONLAR

Tarkibida karbonil guruh $>C=O$ tutgan organik birikmalar **oksobirikmalar** yoki **karbonil birikmalar** deyiladi. Ular o'z navbatida aldegid va ketonlarga bo'linadi. Aldegidlar $R-CHO$, ketonlar $R-C(O)-R'$ umumiy formulaga ega. R va R' radikal guruhlari alifatik, aromatik, geteroaromatik bo'lishi mumkin.



Aldegidlar ham, ketonlar ham $>C=O$ guruhi tutgan organik birikmalar bo'lib, ularning kimyoviy xossalari shu guruh bilan belgilanadi. Karbonil guruhining uglerod atomi boshqa uchta atomlarga σ -bog' bilan birikkan. Bu bog'lar sp^2 -gibrid bog'lari bo'lib, bir tekislikda joylashgan, valent burchaklari 120° ga teng. Uglerod atomining gibridlanmagan p -orbitali kislorod atomi p -orbitali bilan qoplanib π -bog' hosil qiladi.



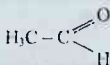
π -bog' elektronlarining elektromanfiyligi bir-biridan farqli atomlar orasida hosil bo'lib, uning elektron buluti kislorodga tomon sarfjigan. Aldegid va ketonlarning katta dipol momenti (2,3–2,8 D) karbonil guruhidagi $C=O$ bog'ining qutblanganligini ko'rsatadi.

Nomenklatura va izomeriyasi

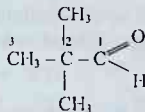
Aldegidlarni nomlashda tarixiy, ratsional va xalqaro (IUPAC) nomenklaturalaridan foydalanish mumkin. Xalqaro nomenklaturaga binoan, aldegidlar nomi ularga mos uglevodorodlar nomiga **-al** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi.



chumoli aldegid (tarixiy)
metanal (sistematik)

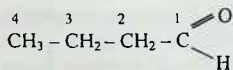


sirka aldegid (tarixiy)
etanal (sistematik)

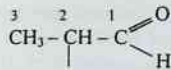


2,2-dimetil propanal

Aldegidlar qatorida izomeriya to'rtta uglerod atomi bo'lgan uglevodoroddan boshlanadi:



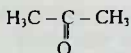
moy aldegidi
butanal



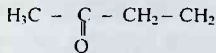
izomoy aldegidi
(2- metil propanal)

Beshta uglerod atomi bo'lgan aldegid esa to'rtta izomerga ega.

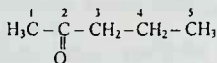
Ketonlarning oddiy nomlari, odatda, karbonil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga keton so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



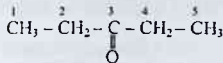
dimetilketon (ratsional)
propanon (xalqaro)



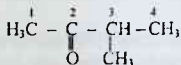
metiletilketon (ratsional)
(butanon-2)



pentanon-2
(metilpropilketon)



pentanon-3
(dietilketon)



3-metilbutanon-2
(metilizopropilketon)

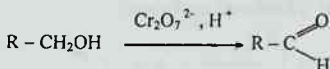
Ketonlarning izomeriyasi uglevodorod radikallarining tuzilishi va uglerod zanjiridagi karbonil guruhning holatiga bog'lik:

Olinish usullari

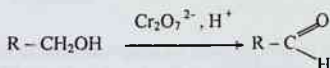
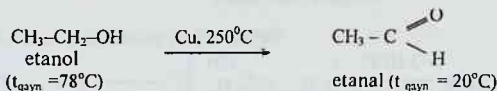
Spirit, uglevodorod yoki xlorangidridlarning oksidlanishi va qaytarilishi natijasida tuzilishi o'zgarmagan mahsulot olinadi. Ayrim hollarda yangi C-C bog'lari hosil bo'lib, dastlabki modda molekulasiga nisbatan ko'proq uglerod atomlari tutgan aldegid va keton olinadi.

Aldegidlarning olinishi

1. Birlamchi spirtlarning oksidlanishi

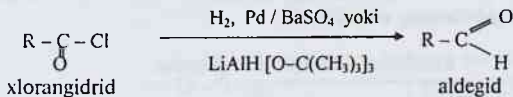


Qizdirilgan mis yordamida spirtlarni degidrogenlab aldegid olish eng qulay usullardan biri hisoblanadi:

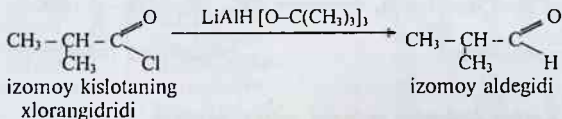


Etil spirtini xromli aralashma ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) bilan oksidlaganda ham, hosil bo'ladigan sirka aldegid karbon kislotagacha oksidlanmaydi va reaksiyon aralashmasidan qaynash harorati nihoyatda kichik bo'lgani uchun oson ajratib olinadi.

2. Xlorangidrlarning qaytarilishi

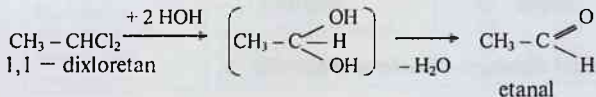


Misolalar:

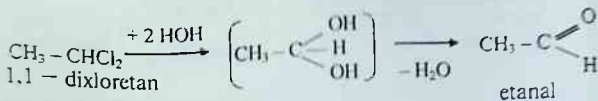
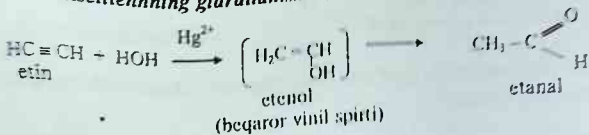


3. Geminal digalogen birikmalarning gidrolizi

Geminal digalogenli hosilalarni suv yoki ishqor ta'sir ettirib, gidrolizlaganda, aldegid hosil bo'ladi:

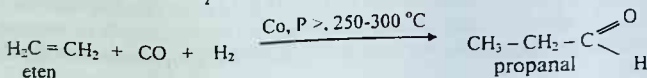


4. Atsetilennning gidratlanishi (Kucherov reaksiyasi)



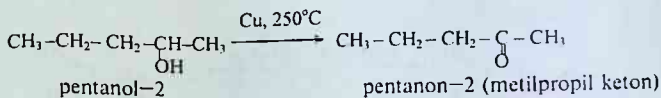
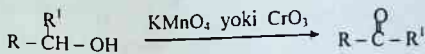
5. Oksosintez usuli

To'yinmagan uglevodorodlarga yuqori harorat va bosimda kobalt katalizatori ishtirokida CO va H₂ ta'sir ettirilganda aldegidlar hosil bo'ladi. Masalan:

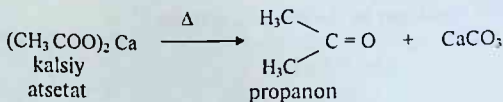


Ketonlarning olinishi

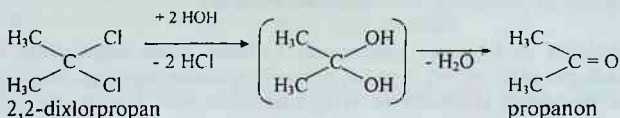
1. Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishi



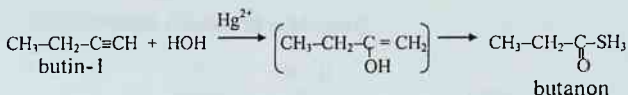
2. Karbon kislotalar tuzlarini quruq haydash



3. Geminal digalogen alkanlarning gidrolizi



4. Alkilatsetilenlarning gidratlanishi



Fizikaviy xossalari

Aldegidlar gomologik qatorining birinchi vakili – chumoli aldegid o'tkir hidli gaz, o'rta vakillari – suyuqlik, yuqori vakillari qattiq moddalardir. Quyi aldegidlar suv bilan yaxshi aralashadi. Yuqori vakillari suvda erimaydi (17-jadval).

Ketonlarning quyi vakillari o'ziga xos hidli suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. Ularning yuqori vakillari qattiq moddalar. Ketonlar spirt va efirda yaxshi eriydi (17-jadval).

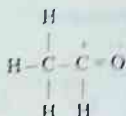
17 - j a d v a l.

Aldegid va ketonlarning fizikaviy xossalari

Birikmaning nomi	Formulasi	T. suyuq., t °C	T. qayn., t °C	Zichligi d ₄ ²⁰
Formaldegid	H ₂ C = O	-92	-21	-
Atsetaldegid	CH ₃ CHO	-122	21	0,7812
Propion aldegid	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	49	0,8068
Moy aldegid	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	-99	76	0,8174
Izomoy aldegid	(CH ₃) ₂ CHCHO	-66	62	0,7942
Valerian aldegid	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	-92	103	0,8096
Akrolein	CH ₂ =CHCHO	-87	52	0,8410
Benzoy aldegid	C ₆ H ₅ CHO	-26	180	1,0484
Atseton	CH ₃ -CO-CH ₃	-95	56	0,7921
Metiletiketone	CH ₃ COC ₂ H ₅	-86	80	0,8054
Metilpropilketon	CH ₃ COC ₃ H ₇	-78	102	0,8094
Dietiketone	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	-42	103	0,8159
Mezitol oksidi	(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	-59	129	0,8580
Benzofenon	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	49	306	-
Atsetofenon	C ₆ H ₅ COCH ₃	20	202	1,0256

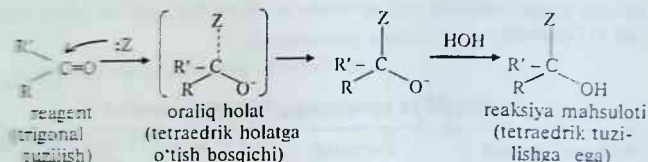
Kimyoviy zossulari

Aldegid va ketonlar xususiyatini karbonil guruh belgilashini ilgari ta'kidlagan edik. $>C=O$ - guruh nukleofil zararcha hujumiga moyil (ya'ni oson reaksiyaga kirishadi) va α -uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlarining kislotali xususiyatini oshiradi.



Nukleofil birikish reaksiyalari

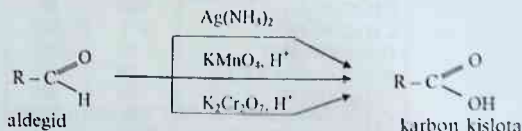
Karbonil guruhi uglerod atomining elektron buluti (zichligi) kislorodga tomon siljigani uchun, uning nukleofil zarachalar (elektron zichligi katta guruh - asoslar) bilan reaksiyaga kirishi osonlashgan. Aldegidlar ketonlarga nisbatan nukleofil birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Ketonlardagi ikki radikal oraliq tetraedrik tuzilishga o'tishda fazoviy jihatdan xalaqit beradi.



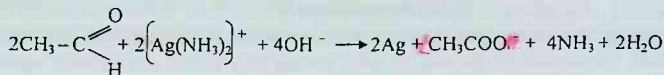
Alkil guruhlar elektrodonor tabiati bilan oraliq holatdagi kislorod anioni manfiy zaryadini kuchaytiradi va reaksiya qobiliyatini kamaytiradi. Aldegidlar tarkibida birgina radikal tutgani uchun karbonil guruhidagi bu qutblanish ketonlarga nisbatan ancha kuchaygan va reaksiya qobiliyati oshgan.

Oksidlanish reaksiyalari

a) Aldegidlar

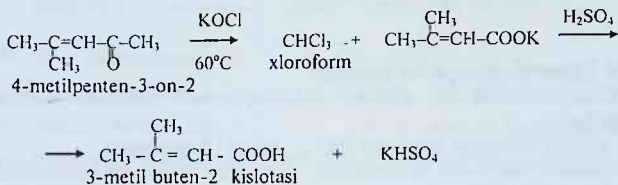
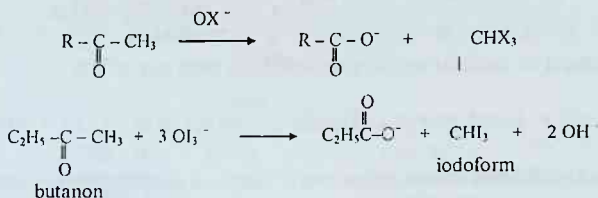


Misol tariqasida aldegidlarning "kumush ko'zgu" reaksiyasini ko'rsatishimiz mumkin, bu reaksiya "Tollens tajribasi" ham deyiladi:

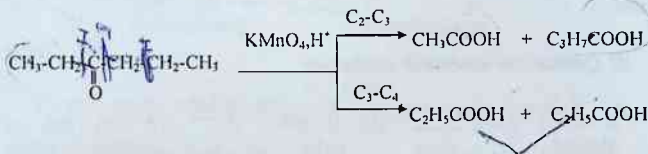


Barcha organik moddalar ichida aldegidlar eng oson oksidlanadi va bu jarayon ularni identifikatsiyalashda keng miqyosda ishlatiladi.

b) Metil ketonlar (Galoform reaksiyasi)

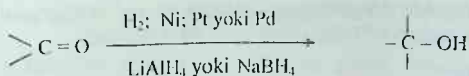


Ketonlar Popov qoidasiga binoan destruktiv oksidlanadi, ya'ni C=O guruhga qo'shni bo'lgan har ikki C-C bog'lari uziladi. Bunday reaksiyani amalga oshirish uchun kuchli oksidlovchi ishlatiladi:

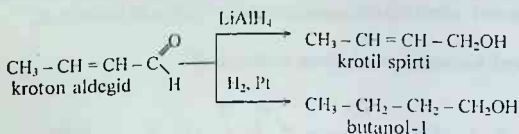


Qaytarilish reaksiyalari

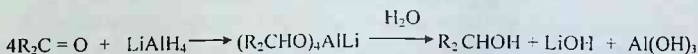
a) Spirtlarga qaytarish



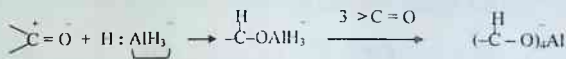
Aldegidlar qaytarilganda birlamchi, ketonlar esa ikkilamchi spirtlarni hosil qiladi. Qaytarilish reaksiyasi katalitik usulda yoki kuchli qaytaruvchi agent LiAlH_4 (litiyaluminiygidrid) ishtirokida olib boriladi:



Aldegid va ketonlar metall gidridlari bilan oson qaytariladi



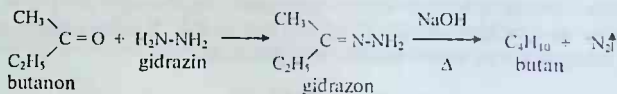
Nukleofil agent sifatida gidrid ioni H^- karbonil guruh uglerodiga birikadi.



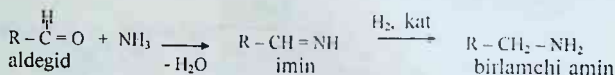
b) Uglevodorodlargacha qaytarish

Aldegid va ketonlar quyidagi hollarda tegishli uglevodorodlargacha qaytariladi:

- amalgamlangan rux bilan HCl_{konc} ta'siri (Klemensen),
- gidrazin yoki KOH va uchlamchi kaliy butilati kabi kuchli qaytaruvchilar ta'siri (Kijner-Volf usuli):

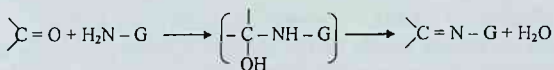


d) Qaytarilish-aminlash reaksiyasi

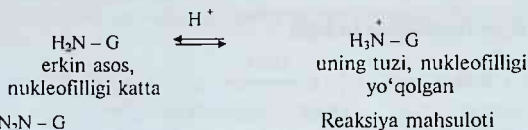
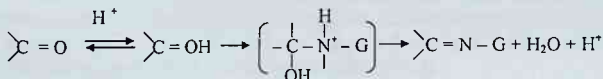


e) Ammiak hosilalarining birikishi

Ammiak hosilalarining birikishi azot atomdagi bo'sh elektron jufti nukleofilligi hisobidan amalga oshadi va muhit kislotaligi oshsa, protonning birikishi hisobidan $H_3N - G$ reaksiya qobiliyatini yo'qotadi. Demak, reaksiyaning oson amalga oshishi uchun kuchsiz kislotali muhit bo'lishi lozim.



Mexanizmi:



H_2N-OH gidrosilamin

H_2N-NH_2 gidrazin

$H_2N-NHC_6H_5$ fenilgidrazin

$H_2N-NHCONH_2$ semikarbazid

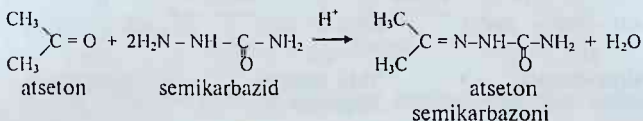
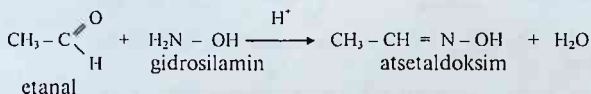
$>C=N-OH$ oksim

$>C=N-NH_2$ gidrazon

$>C=N-NHC_6H_5$ fenilgidrazon

$>C=N-NHCONH_2$ semikarbazon

Misollar:

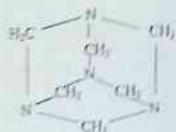


d) Urotropinning sintezi

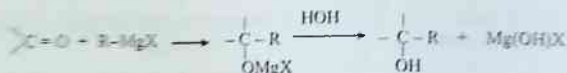
Chumoli aldegidning o'zidagi 40 % li erimasi (formalin) bilan ammiak boshqacha reaksiyaga kirishib, tibbiyotda antiseptik vazifa sifatida ishlatiladigan urotropin nomli preparat hosil qiladi. Bu reaksiyani birinchi marta A.M. Butlerov amalga oshirgan:



Urotropin og'ir kristall modda bo'lib, kislotali muhitda gidrolizlanadi va dastlabki mahsulotlarga parchalanadi. Uning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



Grinyar reaktivining birikishi



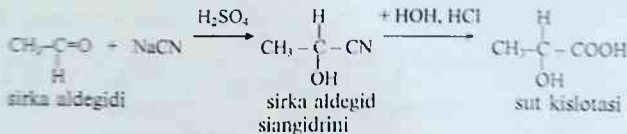
Grinyar reaktivining aldegid va ketonlarga birikishi murakkab efirler sinfining asosiy manbayidir. Grinyar reaktividagi organik molekula qoldig'i elektron jufti bilan uziladi va nukleofil agent sifatida reaksiyani boshlaydi:

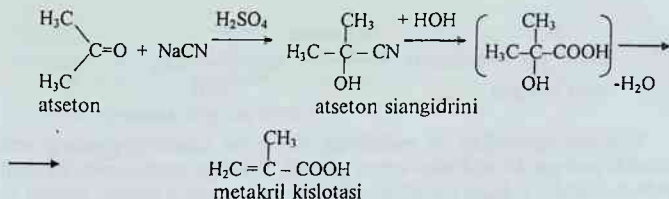


Sianid - ionning birikishi



Misolilar:

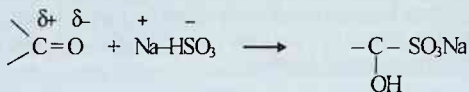




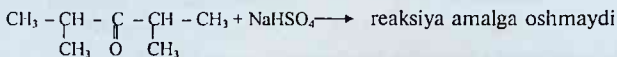
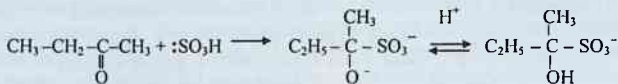
Odatda, natriy siangidrinning suvli eritmasi bilan karbonilli birikma aralashmasiga mineral kislotaga qo'shish bilan reaksiya amalga oshiriladi. Dastlab reaksiya sianid-ionining nukleofil agent sifatida ta'siri bilan boshlanadi va oksinitril gidrolizlanib, α -oksislotaga aylanadi.

Bisulfit ionining birikishi

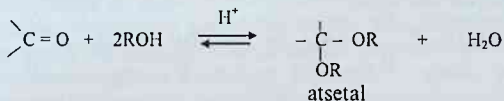
Natriy bisulfiti ko'pgina aldegidlar va metilketonlar bilan reaksiyaga oson kirishadi.



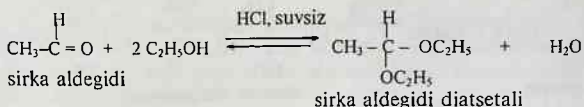
Misollar:



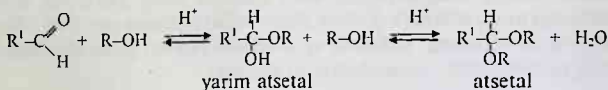
Spirtlarning birikishi



Spirtlar aldegidlar bilan, suvsiz kislotaga katalizatorligi bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan:

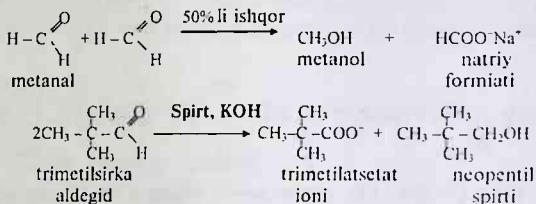


Ketonlar spirt bilan bu reaksiyaga juda qiyin kirishadi, shuning uchun ketallar boshqacha usul bilan sintez qilinadi. Reaksiya mexanizmini tushunish uchun odatda, aldegid spirtidagi eritmada yarim atsetal tarzida bo'ladi va u ikkinchi spirt molekulasini bilan reaksiyaga kirishib oddiy efir hosil qiladi.

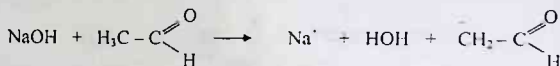


Kannitsaro reaksiyasi

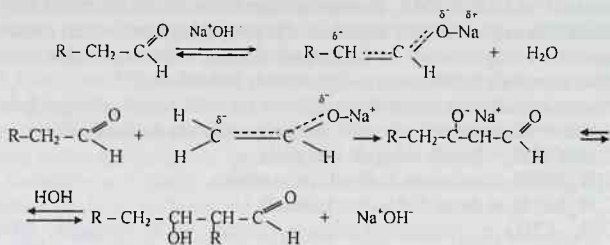
Ishqorning suvdagi yoki spirtidagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida xona haroratida aldegidlar ichki oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi, bunda ular spirt va karbon kislota tuzlari hosil qiladi (α -uglerod atomida vodorod tutgan aldegidlar bundan mustasno, chunki ular bu sharoitda aldol kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi:



Bu reaksiyada ishqorning katalizatorlik mohiyati uning karbanion hosil qilish jarayonida ishtiroki bilan belgilanadi:



Aniqrog'i, aldol birikishi deyish to'g'ri bo'lar edi, 1872- yilda Borodin va Vyurs tomonidan o'rganilgan bu reaksiya natijasida β -gidroksikarbonil birikma olindi.



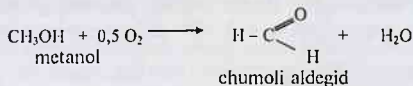
Muhim vakillari

H - CHO — *chumoli aldegid* (formaldegid) rangsiz, o'ziga xos o'tkir hidli gaz, -21°C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Suvdagi 40 foizli eritmasi formalin deyiladi. Formalindan suv bug'latilsa, yoki uzoq vaqt past haroratda saqlansa, polimerlanadi va paraform deb ataluvchi oq cho'kma hosil qiladi. Paraform tarkibida uchtdan sakkiztagacha formaldegid molekularini tutadi va u polimerlanadi:

Chumoli aldegidning kimyoviy xossalari boshqa aldegidlarning xossalariidan farq qiladi. Masalan, chumoli aldegidga ishqor ta'sir ettirilsa, metil spirt va chumoli kislota tuzi hosil bo'ladi, uning gomologlari esa smola hosil qiladi.

Chumoli aldegid fenol bilan reaksiyaga kirishib, fenol-formaldegid smola, mochevina bilan reaksiyasidan esa karbamid smola olinadi. Ular asosida plastik massa tayyorlanadi. Plastmassalardan qurilish materiallari, texnik maqsadlar uchun har xil detallar, uy-ro'zg'or buyumlari va boshqalar ishlab chiqariladi.

Sanoatda formaldegid metanolni katalitik oksidlash yo'li bilan olinadi.



Formaldegid ko'pchilik sanoatida chamlarni ohorlashda, g'alla va meva saqlaydigan omborlarni dezinfeksiyalashda ham ishlatiladi. Formaldegid ko'mir va yog'osh yonganda hosil bo'ladigan tutun tarkibida bo'ladi. Insoniyat bu hodisadan oqilona foydalanib kelmoqda — gosht, baliq va boshqa mahsulotlar dudlanganda ularning sirtidagi bakteriyalar aldegid ta'sirida nobud bo'ladi va dudlangan mahsulotlar uzoq vaqt buzilmaydi.

CH₃-CHO — *sirka aldegidi* (atsetaldegid, etanal), suvda yaxshi eriydigan, tiniq, oson uchuvchan suyuqlik, 21°C da qaynaydu. Sirka aldegidiga xona haroratida bir tomchi suv qo'shilsa, polimerlanadi. Uning hosil qilgan halqali

trimer — $(\text{CH}(\text{CHO}))_3$, 124°C da qaynaydigan uyuslik. Paraldegid tibbiyotda tinchlantiruvchi dor sifatida ishlatiladi. Paraldegidni gazolangan metaldegid tugmochalar tayyorlanadi. U "quruq spirt" nomi bilan alqinatlar, tutuntlar, ovonchlar orasida mashhur va yonilg'i sifatida ishlatiladi.

Yuqori molekulyar aldegidlar suabto y pul hiddi bo'lib, ular parfumeriya sanoatida turli atirlar tayyorlashda aomashyo sifatida qo'llaniladi.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CHO}$ — kapril aldegidi (oktanal),

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{CHO}$ — pelargon aldegidi (nonanal),

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CHO}$ — detal aldegidi (dekanal),

$\text{CCl}_3\text{-CHO}$ — trixloratetaldegidi (xloral), og'ir uyuslik, 90°C da qaynaydi. Bir molekula suv biriktirib olib, xloralgidrat deb ataluvchi qamig' modda hosil qiladi:



Xloralgidrat ishqor ta'sirida ozon parchalanadi va xloroform bilan etimoli kisilota tuzlari hosil bo'ladi. Paraldegid kabi tibbiyotda uyqu keltiruvchi dor sifatida qo'llaniladi.

$\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$ — atseton (dimetil keton) rangsiz, o'ziga xos hiddi uyuslik, 56°C da qaynaydi. Suvda yaxshi eriydi. Atseton ko'pchilik organik moddalar uchun yaxshi erituvchi, shuning uchun undan sanoatda turli mansulotlar ishlab chiqarishda erituvchi sifatida foydalaniladi. Bulardan tashqari, atseton lak-bo'yoq sanoatida, kinotasma olishda, sintetik tolalar ishlab chiqarishda erituvchi sifatida, tutunsiz porox ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda atseton neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan aomashyo — propilendan olinmoqda. Bunda dastlab, propilen gidratlash yo'li bilan izopropil spitga aylantiriladi va $450\text{-}500^\circ\text{C}$ da kumush katalizatori ishtirokida oksidlanadi.

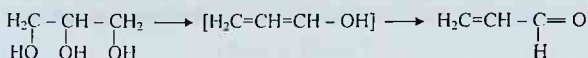
TO'YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR

To'yinmagan aldegid va ketonlar orasida tutash tizim hosil qilgan α, β -oksobirikmalar muhim hisoblanadi:



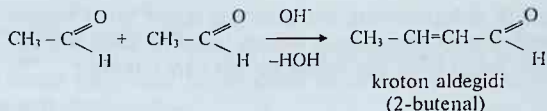
Agar molekuladagi C=C bog'ji va karbonil guruhi orasida birdan ortiq oddiy bog' bo'lsa, ularning tabiati bir-biriga ta'sir etmaydi va alohida ikkita funksional guruh xossalarini namoyon qiladi.

$H_2C=CH-CHO$ — **akrolein** (propenal), eng sodda to'yinmagan aldegid, $52^\circ C$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Akroleinning juda o'tkir hidi bor. Uning nomi ham shu ma'noni anglatadi: akre — o'tkir, oleum — moy. Yog' va moy qattiq qizdirilganda qisman hosil bo'lgan glitserin parchalanadi va ikki molekula suv ajratib akrolein hosil qiladi. Tomoqni qichitib, ko'zni yoshlantiruvchi bu qo'lansa hid akrolein hosil bo'lganini anglatadi:



Sanoatda akrolein sintetik glitserin olish jarayonida oraliq mahsulot sifatida ajratib olinadi yoki propilenni katalitik oksidlab ham olish mumkin. Undan bir qator sintetik polimer smolalar ishlab chiqarishda dastlabki mahsulot sifatida qo'llaniladi.

Akroleinning boshqa gomologlari aldol-kroton kondensatlanishi natijasida sintez qilinadi:

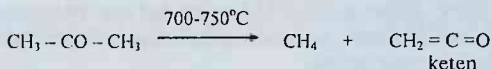


$CH_2=CH-C(O)-CH_3$ — metilvinilketon, $81^\circ C$ da qaynaydigan suyuqlik. U formaldegid va atsetonning o'zaro kondensatlanishidan olinadi, oson polimerlanadi va shishasimon massa hosil qiladi. Metilvinilketon nukleofil birikish reaksiyasiga karbonil guruhi emas, qo'shbog' hisobidan reaksiyaga kirishadi:

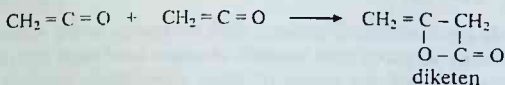
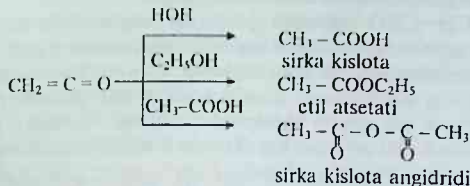
To'yinmagan aldegid va ketonlarning ayrim vakillari o'simlik dunyosida keng tarqalgan va izoprenoid zanjiri bilan genetik bog'langan, buni biz terpenlar mavzusida muhokama qilgan edik.

KETENLAR

Keten atsetonning pirolizi natijasida olinadi:

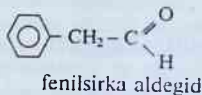
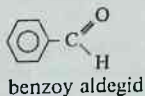


Keten ketonlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. Undan turli organik moddalar sintezida reagent sifatida foydalanadilar:



AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

Aromatik aldegidlarning dastlabki eng oddiy vakili benzoy aldegid hisoblanadi. Unda karbonil guruhi bevosita benzol halqasiga birikkan. Karbonil guruhi yon zanjir bilan bog'langan bo'lishi ham mumkin:



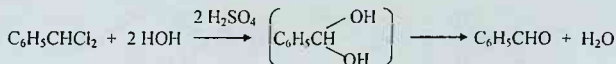
Olinishi

Alifatik qator aldegidlarni olinishining barcha usullaridan foydalanib aromatik aldegidlarni ham olish mumkin (tegishli spirtlarni oksidlash, kislotalarni qaytarish va boshqalar). Benzaldegid kabi aromatik aldegidlarni olish uchun spetsifik usullar qo'llaniladi, masalan, benzol gomologlarini oksidlash:

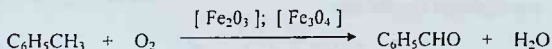


Benzoy aldegid (benzaldegid) odatdagi sharoitda rangsiz suyuqlik qaynash harorati 179°C kuchli achchiq bodomli hidga ega. Benzaldegid amigdalin glikozidi tarkibiga kiradi. Amigdalin gidrolizlanganda benzaldegid va sianid kislova ajralishi sodir bo'ladi.

Benzaldegid dastlabki yoki oraliq modda sifatida bo'yoqlar va turli organik birikmalarning sintezi uchun ishlatiladi. Benzaldegid va uning hosilalari xushbo'y moddalarni sintez qilish uchun qo'llaniladi. Benzaldegidning o'zi sanoatda toluoldan ikki usul bilan olinadi:



- toluolni yuqori haroratda xlrlash va olingan benziliden xloridini kalsiy gidroksidi yoki sulfat kislotasi ishtirokida gidrolizlash;
- toluolni bevosita havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlash.

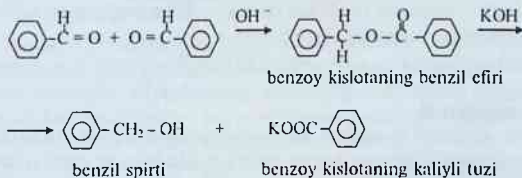


Xossalari

Aromatik halqa bilan bog'langan karbonil guruh, alifatik qator aldegidlar uchun xarakterli bo'lgan bir qator kimyoviy reaksiyalarga kirishadi: kumush ko'zgu reaksiyasi, havo kislorodi bilan oksidlanishi, sianid kislotasi va natriy bisulfitni biriktirishi va hokazo. Bundan tashqari, ular ba'zi bir xususiy reaksiyalarni ham namoyon qiladi:

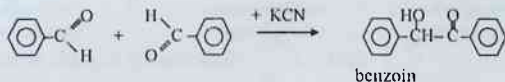
Kannitsaro reaksiyasi

Konsentrlangan ishqor eritmasi ishtirokida ikki molekula benzaldegiddan bittasi benzil spirti hosil bo'lishigacha qaytariladi, ikkinchisi esa benzoil kislotagacha oksidlanadi:



Benzoin kondensatlanishi

Kaliy sianidning katalitik ta'siri ostida ikki molekula benzaldegid kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, benzoin deb nomlangan moddani hosil qiladi:

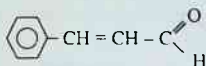


Xlor ta'siri

Aromatik aldegidlarga xlor ta'sir ettirilganda (masalan, benzaldegidga) aldegid guruhidagi vodorod atomi xlorga almashinadi va kislota xlorangidridi hosil bo'ladi:



Dolchin aldegidi (3-fenilpropen-2-al) moysimon suyuqlik, 252°C haroratda qisman parchalanib haydaladi.



Juda xushbo'y hidi bor, ko'pgina efir moylari tarkibida uchraydi. Parfumeriyada va oziq-ovqat sanoatida ta'm beruvchi modda sifatida ishlatiladi. Benzoq va sirka aldegidlarining ishqoriy muhitda aldol kondensatlanishi natijasida olinadi.

Aromatik ketonlar

Aromatik ketonlar ikki guruhga bo'linadi:

1. Faqat aromatik – ikkita aromatik radikal bilan bog'langan karbonil guruh tutgan birikmalar. Ularning umumiy formulasi:

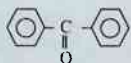


2. Aralash – aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan karbonil guruh tutgan birikmalar, umumiy formulasi:

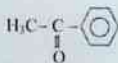


Nomenklaturasi

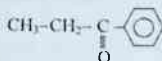
Odatda, aromatik va aralash ketonlarning ratsional nomenklatura bo'yicha nomlaganda tegishli aromatik yoki alifatik radikallarning nomlari asos sifatida qabul qilinadi va ularga keton so'zi qo'shib ataladi. Ayrim ketonlar tarixiy nomlarga ham ega:



difenilketon
(benzofenon)



metilfenilketon
(atsetofenon)

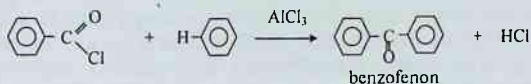


etilfenilketon
(propiofenon)

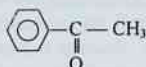
Olinishi

Fridel-Krafs reaksiyasi

Aromatik uglevodorodlarga aluminiy xlorid ishtirokida alifatik yoki aromatik kislotalarning xlor anhidridlari ta'sir ettirib olinadi:



Metilfenilketon (atsetofenon) kristall modda bo'lib, uning suyuqlanish harorati 20°C, suvda erimaydi. Xushbo'y moddalar va dori-darmon preparatlari sintezi uchun ishlatiladi.



Sanoatda atsetofenon benzoil kislota va sirkal kislota aralashmasidan katalizatorlar ishtirokida (toriy oksid, magniy oksid) 400-500°C haroratda olinadi:

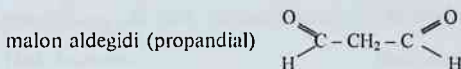
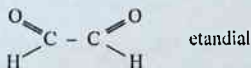


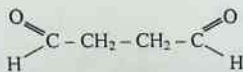
Atsetofenonning galoidli hosilalari – xloratsetofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ va bromatsetofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$ kristall moddalar, terini yallig'lantiradigan va ko'zdan yosh oqizadigan ta'sirga ega.

DIKARBONIL BIRIKMALAR

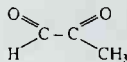
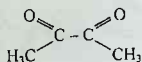
Sarlavhaning o'zidan ma'lum bo'ladiki, bu moddalarning tarkibida ikkita karbonil guruhi bor. Ular dialdegid, diketon va nihoyat, ketoaldegid shakllarida ham bo'lishi mumkin. Molekuladagi karbonil guruhlarining zanjirdagi bir-biriga nisbatan holatiga qarab α -, β -, γ - va boshqa hosilalarga ajratiladi. Ularning eng oddiy vakillaridan bir necha misollar keltiramiz.

Glioksal (etandial) sariq pangli, 15°C da suyuqlanadigan kristall modda. Etil spirtini nitrat kislota bilan ohista oksidlab olinadi. Suyuq glioksal oson polimerlanadi. Aldegidlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi.

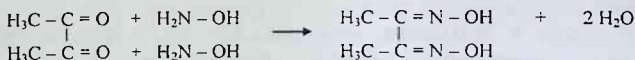




qahrabo aldegidi (butandial)

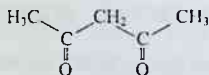


Metilglioksal, eng oddiy ketoaldegidning vakili, 72°C da qaynaydigan, harakatchan, sariq rangli suyuqlik. Uglevodlarning biokimyoviy almashinuvida muhim vazifani bajaradi. Ularning spirtli va sut kislotali biyg'ishidan hosil bo'ladi. Diatsetil (butandion). Ketonlarga xos barcha xususiyatlarni namoyon qiluvchi oddiy a-diketon. 88°C da qaynaydigan, o'tkir hidli, moysimon suyuqlik. Sariyog' hidiga ega, shuning uchun margarin olishda ishlatiladi. Diatsetilga nisbatan uning ikki molekula gidroksilamin bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib hosil qilgan mahsuloti – dimetilglioksim muhim ahamiyat kasb etdi:

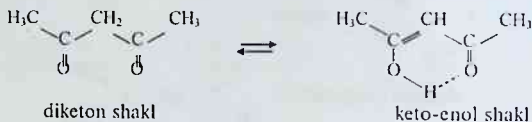


Dimetilglioksim tahliliy kimyoda Chugayev reaktivi nomi bilan ma'lum bo'lib, nikel ioni bilan barqaror qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi va nikelni aniqlash uchun reagent sifatida ishlatiladi.

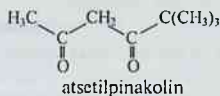
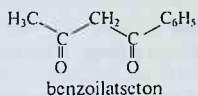
Muhim β-dikarbonil birikmalardan biri – atsetilatsetondir (pentandion-2,4).



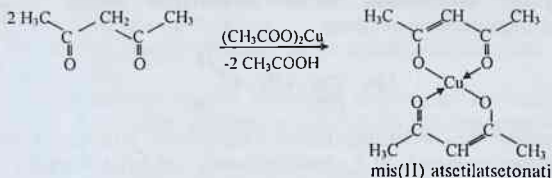
Atsetilatseton va uning hosilalari oraliq metallar bilan mustahkam xelat birikmalar hosil qilgani uchun tahliliy kimyoda reagent sifatida ishlatiladi. Chunki ular oddiy monokarbonil birikmalar uchun beqaror bo'lgan enol shaklida ham mavjud bo'ladi. Dikarbonil birikmalarining keto-enol tautomeriyasi dinamik muvozanatda bo'lib, bu hodisa ikki va uch valentli oraliq d-elementlar bilan barqaror ichki kompleks birikmalar hosil qilishini ta'minlaydi. Diketon shakl bilan birga keto-enol tautomer holatning barqarorligini ichki molekulyar vodorod bog' hosil bo'lishi bilan belgilanadi:



Oraliq d-metallarning kompleks birikmalari fotometrik usulda boshqa spektroskopik tadqiqot usullari bilan hamkorlikda miqdor jihatdan aniq hisoblab topiladi. Atsetilatseton tarkibidagi metil guruhini yoki γ -metilen guruhining vodorod atomlarini boshqa elektrondonor yoki elektronakseptor guruhlarga almashtirish yo'li bilan diketonlarning ekstraksiyon, selektiv kompleks hosil qilish va boshqa reaksiyon qobiliyatini o'zgartirish mumkin. Bular orasida eng ko'p ishlatiladigan ikki vakillari benzoilatseton va atsetilpinakolin. Ularning birida musbat induktiv effektga ega bo'lgan CH_3 -guruhi o'rniga C_6H_5 -fenil, ikkinchisida esa hajmi katta $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - *uchlamchi-butil* radikallari bilan almashtirilgan:



Benzoilatsetondagi fenil guruhi atsetilatsetondagi metil guruhiga nisbatan katta elektromanfiyligi bilan farqlansa, atsetilpinakolinda fazoviy jihatdan katta hajm egallagan *uchlamchi-butil* guruhi bu birikmalarning reaksiyon qobiliyatini atsetilatsetonga nisbatan butunlay o'zgartiradi.



Atsetilatsetonning 3d-metallar bilan hosil qilgan xelat birikmalari shunchalik barqarorki, ular sulfat kislota ta'siridagina parchalanadi.

Tayanch iboralar

Oksobirikmalar. Oksosintez. Atsetilen va alkilatsetilenlarning gidratlanishi. Karbonil guruhining nukleofil birikish reaksiyasi, oraliq holat. "Kumush ko'zgu" (Tollens tajribasi) reaksiyasi. Galoform reaksiyasi. Ketonlarning destruktiv oksidlanishi (Popov qoidasi). Aldegid va ketonlarning qaytarilishi (Klemens, Kijner -Volf usuli). Qaytarilish-aminlash reaksiyasi. Ammiak va ammiak hosilalarining birikishi (oksim, gidrazon, fenilgidrazon, semikarbazonlarning olinishi). Geksametilentetramin (urotropin). Atsetal va

yarim atsetallar. Kannitssaro reaksiyasi. Aldol -kroton kondensatlanishi. Fenol - formaldegid va karbamid smolalari.

To'ynmagan aldegid va ketonlar. Akrolein. Kroton aldegidi. Metilvinil keton. Keten. Diketen.

Aromatik aldegid va ketonlar. Benzaldegid. Benzoin kondensatlanishi. Dolchin aldegidi. Benzofenon. Atsetofenon.

Dikarbonil birikmalar. Glioksal (etandial). Propandial. Metilglioksal. Ketoaldegid. Diatsetil (butandion). Atsetilatseton. Benzoilatseton. Atsetilpinakolin.

Nazorat savollari

1. Aldegid va ketonlarning umumiy formulasini yozing. Ular orasida farq bormi?

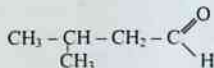
2. Karbonil guruhidagi bog'larning elektron zichligi qanday taqsimlangan?

3. Nega uglerod va kislorod atomlaridagi qisman zaryadlar bir xil emas?

4. Aldegid yoki keton molekulasida vodorod bog'lari hosil bo'ladimi?

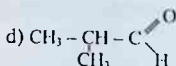
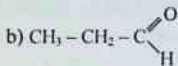
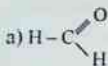
5. Metil spirti, sirka aldegidi va atseton molekularida σ - va -bog'larning hosil bo'lishini tushuntirib bering.

6. Quyidagi birikmaning barcha izomerlarini yozing va-xalqaro nomenklaturaga muvofiq nomlang:



7. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) metanal, b) 2,2 - dimetilpropanal, d) 3 - metilpentanal, e) sirka aldegidi, f) moy aldegidi.

8. Quyidagi birikmalardan qaysi birlarining reaksiyon qobiliyati yuqori:



9. 1 mol sirka aldegidi 2 mol mis(II) gidroksidi bilan reaksiyaga kirishdi. Reaksiya tenglamasi va olingan modda tuzilishini yozing.

10. Sirka aldegidi bilan ammiak, gidroksilamin, gidrazin o'zaro reaksiyaga kirishsa, qanday mahsulotlar olinadi? Reaksiya tenglamalarini har qaysi hol uchun alohida yozing.

11. Etin va propinga suvning birikish reaksiyasini yozing. Qanday birikmalar hosil bo'lishini tushuntiring.

12. Atsetondan foydalanib, qaysi benzol gomologini sintez qilish mumkin?

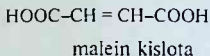
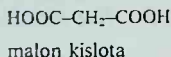
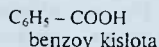
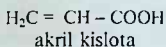
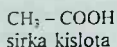
13. a) Chumoli aldegid va propion aldegid, b) sirka aldegid va moy aldegid, d) sirka aldegid va atseton o'zaro kondensatlanganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?
14. Kannitsaro reaksiyasi tenglamasini yozing. Bu reaksiya qaysi birikmalar uchun xos?
15. Aldegid va ketonlar oksidlanganda qanday birikmalar olinadi?
16. Aldegid va ketonlarning qaytarilish reaksiyasi tenglamalarini yozing. Olingan mahsulotlar bir – biridan farqlanadimi?
17. Chumoli aldegid qaysi organik moddalar bilan polikondensatlanish reaksiyalariga kirishadi? Bunda qaysi mahsulotlarni sintez qilish mumkin?
18. Formaldegid va sirka aldegidlari qanday sharoitda polimerlanadi? Bu polimerlardan biri qanday kasb egalari tomonidan va nima maqsadda ishlatiladi?
19. Benzoy aldegid va fenilsirka aldegid formulalarini yozing.
20. Benzoy aldegid va β -fenilpropion aldegid oksidlanganda nima hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
21. Benzofenon va atsetofenon nima? Ular qanday reaksiya yordamida olinadi?
22. Dolchin aldegidining formulasini yozing. U tabiatda uchraydimi?
23. Yuqori molekulyar alifatik aldegidlar xushbo'y hid va ta'mga ega. Ularning formulalarini yozib bering.
24. Atsetondan yuqori haroratda keten sintez qilinadi. Shu reaksiya tenglamasini yozing.
25. Keten yordamida organik birikmalar sinfining qaysi vakillari osonlik bilan olinadi? Fikringizni isbotlash uchun tegishli reaksiya tenglamalarini yozib bering.
26. Dialdegid va diketonlar tuzilishini bilasizmi? Ayrim vakillarini yozib bering. Aldegidketonlarni-chi?
27. α , β -, γ - va keyingi dikarbonil birikmalar nimasi bilan farqlanadi?
28. Monokarbonil birikmalar uchun keton shakl barqaror bo'lib, enol shaklidagi hosilalari juda beqaror hisoblanadi (Eltekov qoidasi). Dikarbonil birikmalar uchun ham bu holat kuzatiladimi?
29. Diatsetilning muhim hosilasi dimetilglioksim qaysi reaksiya yordamida olinadi?
30. Dimetilglioksim kimyoda nima uchun ishlatiladi?
31. Benoilatsetonning keto - enol tautomeriyasini yozing.
32. Atsetilatseton va atsetilpinakolonga mis(II) atsetati ta'sir ettirilganda ichki kompleks birikmalar olinadi. Shu reaksiya tenglamalarini yozing.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С. 330-356.
2. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik ximiya.- Toshkent. - "O'qituvchi". - 615-bet.
3. Pirmuhamedov I. Organik ximiya.- Toshkent. "Meditsina".- 1987.- 185—206- betlar.
4. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- С. 58-63.

KARBON KISLOTALAR

Tarkibida karboksil guruhi $-COOH$ tutgan organik birikmalarga **karbon kislotalar** deyiladi. Karboksil guruhi soniga qarab, karbon kislotalar bir, ikki va ko'p asosli bo'ladi. Karbon kislotalar radikalning xarakteriga qarab, to'yingan to'yinmagan, aromatik va hokazo bo'lishi mumkin:

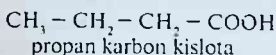


Nomenklatura va izomeriyasi

To'yingan bir asosli karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislotadan $H-COOH$ boshlanadi va $C_n H_{2n+1} COOH$ umumiy formula bilan ifodalanadi.

Karbon kislotalarni nomlashda tarixiy, ratsional va sistematik (IYUPAK) nomenklaturalari qo'llaniladi. Tarixiy nomlar kislotalarning dastlab qanday xomashyodan olinganligini ko'rsatadi.

Ratsional nomenklaturaga binoan nomlashda karboksil guruh bilan birikkan uglevodorod nomiga karbon kislota so'zi qo'shiladi:



Sistematik (IYUPAK) nomenklaturaga, asosan, nomlashda asosiy uglerod zanjiridagi karboksil guruhidagi uglerod atomini birinchi deb hisobga olib, tegishli to'yingan uglevodorodlar nomiga kislota so'zini qo'shib aytiladi:

CH₃-COOH
etan kislota

CH₃-CH₂-COOH
propan kislota

⁵ CH₃-⁴CH₂-³CH(²CH₃)-¹CH₂-COOH
3-metil pentan kislota

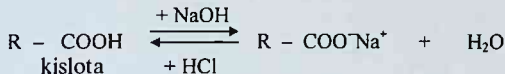
Kislotalarda izomeriya gomologik qatorning to'rtinchi a'zosi bo'lgan moy kislotalardan boshlanadi. Uning ikkita izomeri bor:

CH₃-CH₂-CH₂-COOH
n-moy kislota
(butan kislota)

CH₃-CH(CH₃)-COOH
izo-moy kislota
(2-metil propan kislota)

Karbon kislota tuzlari

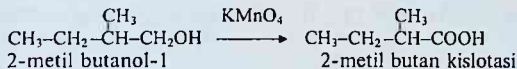
Karbon kislotalari ma'dan kislotalarga nisbatan kuchsiz bo'lsa ham, ishqor ta'sirida tuzlar hosil qiladi.



Karbon kislota tuzlari, odatda, kristall moddalar, uchuvchan emas, musbat va manfiy zaryadli ionlarga ega. NH₄⁺, K⁺, Na⁺ tuzlari suvda yaxshi eriydi, ammo qutbsiz organik erituvchilarda erimaydi. Mis, kumush, temir kabi og'ir metallarning tuzlari suvda erimaydi.

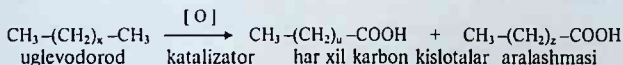
Karbon kislotalarining olinishi

1. Birlamchi spirtlarning oksidlanishi



2. Alkanlarning oksidlanishi

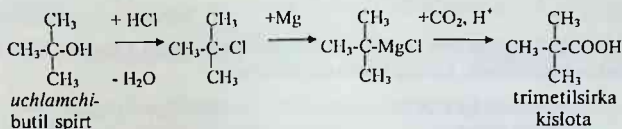
Sanoatda neft tarkibidagi yuqori uglevodorodlarni katalitik oksidlab, yuqori molekulyar yog' kislotalar olinadi:



3. Grinyar sintezi

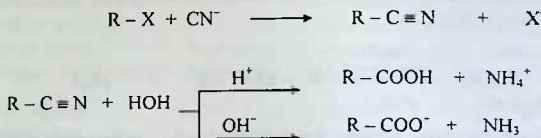
Organik galogenidlar yoki spirtlardan dastlab Grinyar reaktivi olinadi, olingan mahsulot karbonat angidridi ta'sirida karbon kislota tuzlariga va ular

o'z navbatida, ma'dan kislotaga ta'sirida gidrolizlanib, tegishli karbon kislotasiga aylantiriladi:

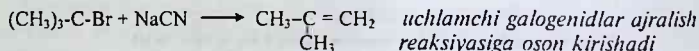
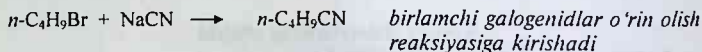


4. Nitril sintezi

Nitrillar alkilgalogenidlarga natriy sianidi ta'sir etib, olinadi. Reaksiya xona haroratida dimetilsulfoksid (DMSO) eritmasida olib boriladi. Olingan nitril ishqor yoki kislotaga ishtirokida qaynatib gidrolizlanadi:



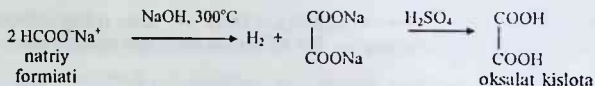
Bu nukleofil o'rin olish reaksiyasidir; birlamchi alkilgalogenidlar oson, ikkilamchi hosilalar juda qiyin va uchlamchilari boshqacha reaksiyaga kirishadi:



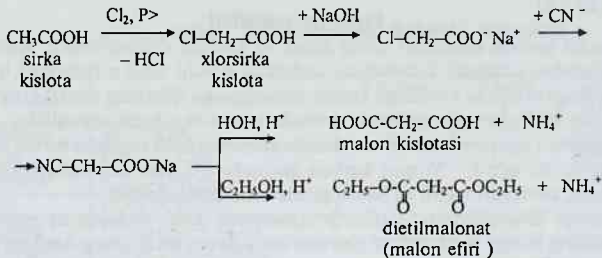
Dikarbon kislotalarning sintezi

Quyida ayrim dikarbon kislotalarning olinish usullari keltirilgan.

1. Oksalat kislotaga

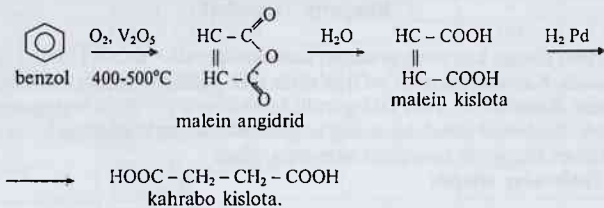


2. Malon kislotaga

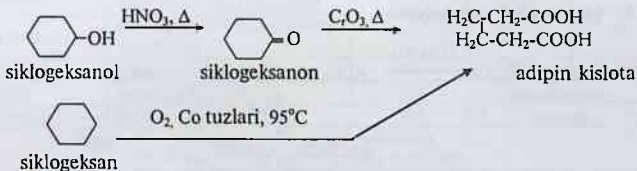


Malon kislolaning dietil efiri (ko'pincha **malon efiri** deb yuritiladi) meva hidini eslatuvchi xushbo'y suyuqlik, 199°C da qaynaydi va organik sintezda asosiy reagentlardan biri hisoblanadi. Malon efiri kuchli reaksiya qobiliyatli birikma bo'lgani uchun uning asosida normal va izo tuzilishga ega bo'lgan bir va ikki asosli kislotalar va ularning hosilalari sintez qilinadi. Malon efiri farmatsevtikada turli dorilar olishda, jumladan, barbital olishda ishlatiladi.

3. Qahrabo kislotasi



4. Adipin kislota

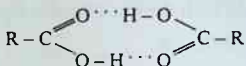


Fizikaviy xossalari

Barcha karbon kislotalar suvda eriydi va kuchsiz dissotsilanadi. Karbon kislotalaridan chumoli kislotaning karboksil guruhi alkil o'rinbosari bilan bog'lanmagani uchun kuchliroq kislota xossasiga ega. Ularning dastlabki to'rtta vakili suv bilan istalgan nisbatda aralashuvchi o'tkir hidli suyuqliklar, C₅-C₉-tarkibli va izomoy kislotalari moysimon yoqimsiz hidli suyuqlik bo'lsa ham, ular suvda oz eriydi. Yuqori karbon kislotalar (C₁₀dan keyingilari) qattiq moddalar, suvda erimaydi va haydalganda oson parchalanadi.

Karbon kislotalarining fizikaviy xossalarini ichki molekulyar vodorod bog'larining borligi belgilaydi va pirovard natijada assotsiatlarning hosil bo'lishi katta ta'sir ko'rsatadi (18-jadval).

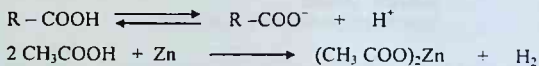
Kislota molekulasidagi vodorod bog' energiyasi spirtlar yoki alkilgalo-genidlar molekulasiga nisbatan mustahkamroq, chunki karboksildagi O-H bog'i katta elekromanfiylikka ega karbonil guruhi ta'sirida kuchliroq qutblangan. Qattiq va suyuq holdagi karbon kislotalar, asosan, halqali dimer shaklida uchraydi:



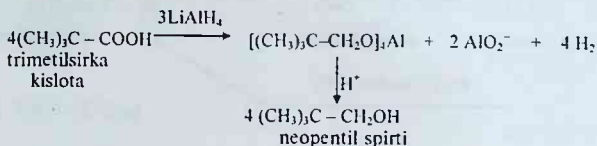
Kimyoviy xossalari

Karbon kislota kimyoviy xossalari karboksil guruhi -COOH tabiati bilan belgilanadi. Karbonil guruh (C=O) ta'sirida OH - gidroksil guruhi faollashgan; H⁺ ionini almashtirish yoki OH-guruhi hisobidan o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Karboksil guruh bilan bog'langan radikalning tuzilishiga ko'ra ular turli-tuman kimyoviy xossalarni namoyon qiladi.

1. Tuzlarning olinishi



2. Qaytarilish reaksiyasi



Ayrim karbon kislotalarining fizikaviy xossalari

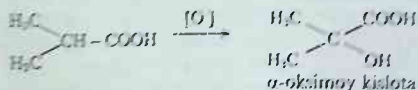
Kislota	Formulasi	T suyuq. °C	T qayn °C	Zichligi gr/sm ³
Chumoli	H-COOH	8	101	1,2206
Sirka	CH ₃ -COOH	17	118	1,0484
Propion	C ₂ H ₅ -COOH	-22	141	0,9926
Moy	C ₃ H ₇ -COOH	-8	165	0,9581
Izomoy	(CH ₃) ₂ CH-COOH	-47	154	0,9482
Valerian	CH ₃ (CH ₂) ₃ -COOH	-59	187	0,9420
Kapron	CH ₃ (CH ₂) ₄ -COOH	-2	205	0,9291
Enant	CH ₃ (CH ₂) ₅ -COOH	-10,5	223	-
Kapril	CH ₃ (CH ₂) ₈ -COOH	16,5	237	-
Palmitin	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -COOH	63,1	268*	-
Margarin	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ -COOH	62,0	277*	-
Stearin	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ -COOH	70,1	287*	-
Araxin	C ₁₉ H ₃₉ -COOH	75	-	-
Oksalat	HOOC-COOH	189	-	-
Malon	HOOC-CH ₂ -COOH	136	-	-
Qahrabo	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	185	-	-
Glutar	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	98	-	-
Adipin	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	153	-	-
Akril	CH ₂ =CHCOOH	12	142	1,0621
Kroton	trans-CH ₃ -CH= CH-COOH	72	189	1,0196
Izokroton	tsis-CH ₃ -CH= CH-COOH	15	172	1,0314
Olein	tsis- CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	14	286*	0,8951
Elaidin	trans- CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	52	288*	-
Linol	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH	-11	230**	0,9025
Linolen	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₇ -COOH	-	231**	0,9050
Benzoy	C ₆ H ₅ -COOH	122	249	1,2643
Ftal	orto-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	207	-	-
Tereftal	para-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300	-	-

Izoh: * - 100 mm simob ustuni bosimida,

** - 16-17 mm simob ustuni bosimida

3. Oksidlanish reaksiyasi

Bir asosli karbon kislotalardan faqat chumoli kislota (CO_2 va H_2O gacha) va uchlamchi uglerod atomi tutgan kislotalar oson oksidlanib, α -oksalokislotalarga aylanadi:

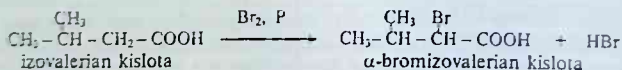
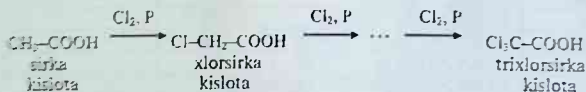


Tirik organizmlarda bir asosli kislotalar oksidlanganda oksidlovchi kislorod asosni doimo β -holatga yo'naladi. Masalan, qandli diabet bilan og'rikan bemorlarning organizmida moy kislota oksidlanib, β -oksimoy kislota hosil qiladi:

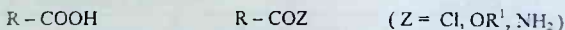


4. Radikal tarmog'i reaksiyalari

Alifatik kislotalarning α -C atomini galogenlash (Gel-Folgart-Zelinskiy) reaksiyasi:



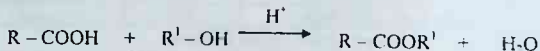
5. Kislota funksional hosilalarining olinishi

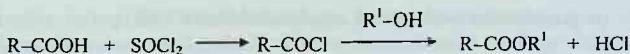


a) Xlorangidridlarning olinishi

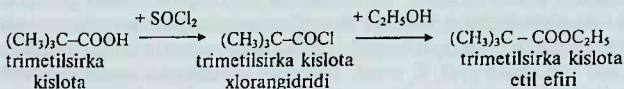


b) Murakkab efirlarning olinishi

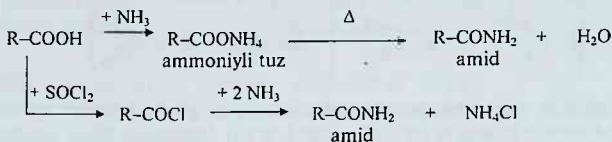




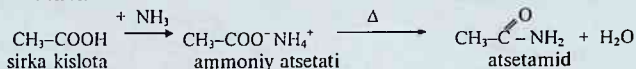
Misol:



d) Amidlarning olinishi



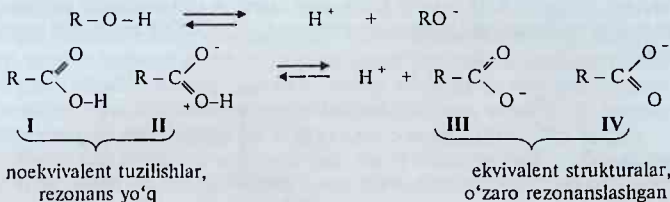
Misol:



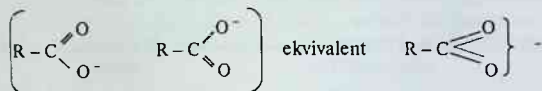
Kislotalardagi karboksilat anionining tuzilishi

Karbon kislotalarning xossalari ularning tuzilishi bilan belgilanadi. Buni biz kislota kislotaliligi, kislotaning o'zi va uning anioni barqarorligidagi farqlar bilan belgilaymiz.

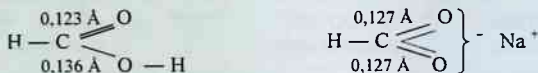
Karboksil guruhi tarkibidagi gidroksil guruhi oddiy OH-guruhga nisbatan protonni H^+ osonroq ajratadi (spirtlardagi OH guruhga nisbatan ham), nega bunday bo'lishini tahlil qilamiz. Buning uchun karbon kislota va spirt molekularidan proton ajralganda hosil bo'ladigan anion tuzilishini ko'rib chiqish kifoya:



Bu tenglamalardan ko'rinadiki, spirt molekulasini va alkogolyat anionini faqat birgina struktura bilan ifodalash mumkin. Karbon kislotasi uchun ehtimolligi mavjud I va II tuzilish formulalarini, karboksilat anioni uchun III va IV formulalarni yozish mumkin. Bu formulalar bir-biriga rezonans gibridi kabi I va II formulaga nisbatan III va IV o'zaro barqarorlashgan ekvivalent rezonans struktura uchun ahamiyatliroqdir, ya'ni muvozanat kislotasi molekulasini ionlanishi tomoniga siljiydi, K_a ortadi. Rezonans nazariyaga muvofiq karboksilat-anion ikki xil tuzilishli struktura gibridi hisoblanadi, ya'ni manfiy zaryad ikki kislorod atomlari orasida teng taqsimlangan:

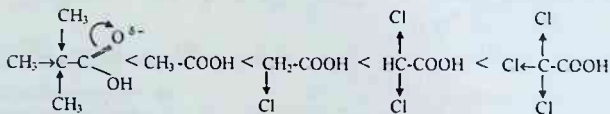


Haqiqatan ham anionning rezonanslashgan gibridd holatini isbotlash uchun chumoli kislotasi va natriy formiati bog'lari kattaliklari bilan tanishsak yetarli deb hisoblaymiz:



Kislotalikka o'rinbosarlarning ta'siri

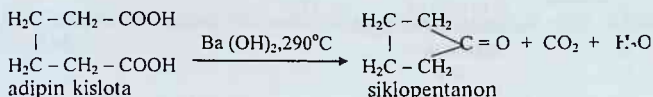
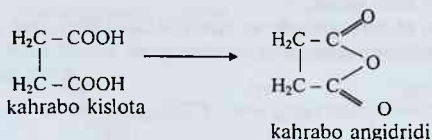
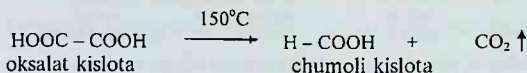
Kislotalikka COOH-guruh bilan bog'langan radikalning tabiati va tuzilishi muhim o'rin tutadi. Alifatik kislotalarni solishtirganimizda, alkil guruhning elektrondonorligi tufayli kislotalardagi karboksil guruh qutblanishini pasaytiradi. Masalan, sirka kislotasi $\text{CH}_3\text{-COOH}$ chumoli kislotasiga H-COOH nisbatan 10 marta kuchsizroq. Karboksil guruhi bilan bog'langan alkil radikalni vodorod atomlarini elektronakseptor atomlarga almastirsak, karbon kislotalarining kislotaligi ortadi. Masalan, $\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ xlor sirka kislotasi $\text{CH}_3\text{-COOH}$ - sirka kislotasiga nisbatan 100 martadan oshiqroq kislotali xususiyatga ega, trixlor sirka kislotasi $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$ esa 10 000 marta kuchli.



Ikki asosli kislotalarga haroratning ta'siri

Dikarbon kislotalar qizdirilganda, hosil bo'ladigan mahsulot turlicha bo'ladi:

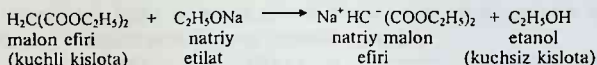
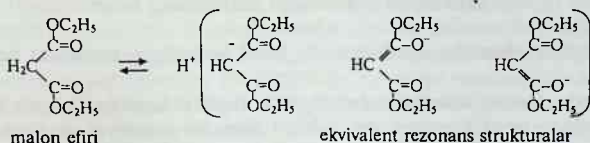
Odatda, karbon kislotalar qizdirilganda angidrid hosil bo'lmaydi, ammo zanjirdagi uglerod atomlari soni oshishi bilan bu xususiyat paydo bo'ladi (qahrabo, malein kislotalari).



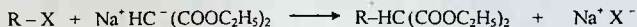
Malon efiri yordamida karbon kislotalarni sintezlash

Malon kislotasi dietil efiri yoki malon efiri turli karbon kislotalar olishda muhim o'rin tutadi. Malon efiridagi metilen guruhining vodorod atomlari (α -vodorod atomlari) σ -bog'lar qutblanishi natijasida reaksiya qobiliyati oshgan va reaksiyalarga oson kirishadi. Malon efiri α -vodorod ionlanganda ikki qo'shni karbonil guruhlar zaryadni qayta taqsimlaydi (karboniy anion barqarorlashadi). Buning oqibatida malon efirining α -vodorod atomlari hisobidan kislotalik xususiyati ayrim karbon kislotalar va etanolga nisbatan kuchliroq namoyon bo'ladi.

Malon efiri suvsiz etil spirti muhitida natriy etilati ta'sirida vodorodning avval bir, keyin esa har ikki atomi natriy bilan o'rin almashinishi natijasida natriymalon va dinatriymalon efirlariga aylanadi.

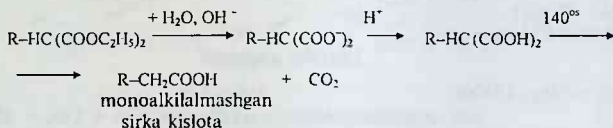


Alkilgalogenidlar ta'sirida bu tuz etilalkilmalonat efiriga aylanadi.



Olingan natriyli tuz ikkinchi alkilgalogenid molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, dialkilmalon efiri hosil qiladi.

Mono- va dialkilmalon efirlarni gidroliz va qizdirish usuli bilan turli xil monokarbon kislotalarga aylantirish mumkin:



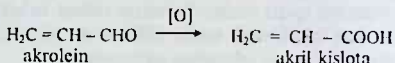
TO'YINMAGAN BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

Bitta qo'shboq' tutgan to'yinmagan bir asosli karbon kislotalarning tarkibini $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ umumiy formula bilan ifodalash mumkin. Turli bifunksional birikmalarga o'xshab, ular ham kislotalar va ham olefinlar uchun xarakterli bo'lgan reaksiyalarga kirishadi.

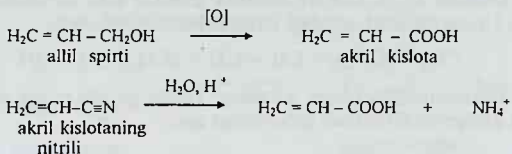
α, β -to'yinmagan karbon kislotalarning kuchliligi tegishli to'yingan karbon kislotalardan ancha yuqori, chunki qo'shboq' karboksil guruh bilan yonmayon joylashgan, bu esa uning kislotali xossalarini kuchaytiradi.

Akril kislot $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{COOH}$

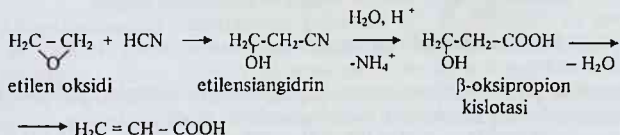
Akril kislot akroleinni yumshoq oksidlab olinadi.



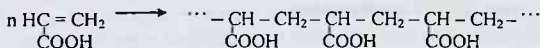
Allil spirtini oksidlab yoki akril kislota nitrilini gidrolizlab olish mumkin.



Texnikada akril kislota etilensiangidrin orqali etilen oksididan olinadi:



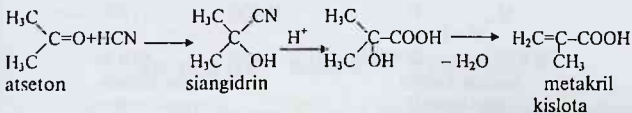
Akril kislota oson polimerlanib yuqori molekulyar poliakril kislotasini hosil qiladi:



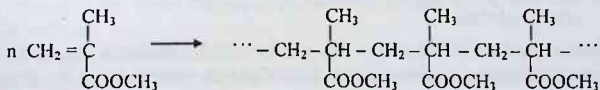
Akril kislota efirlarining polimerlaridan turli xil plastmassa olish uchun qo'llaniladi.



α -oksiizomoy kislotasidan suvni ajratib olinadi:

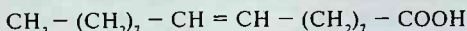


Metakril kislota murakkab efirlari asosida polimerlar, masalan, metilmetakrilatdan organik shisha (pleksiglas) ishlab chiqarishda keng foydalaniladi:

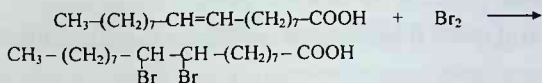


Olein, linol va linolen kislotalari

Olein kislotalasi $C_{17}H_{33}COOH$ tabiatda glitserin efiri ko'rinishida keng tarqalgan. Uning tuzilishi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

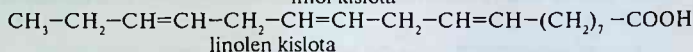
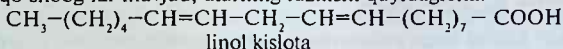


Olein kislotalasining tarkibida qo'shbog' borligi uchun uning molekulasida ikki atom galogenni biriktirish qobiliyatiga ega:



9,10- dibromstearin kislota

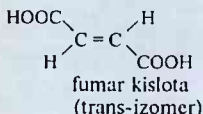
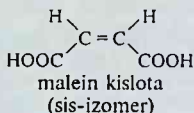
Linol ($C_{17}H_{31}COOH$) va linolen ($C_{17}H_{29}COOH$) kislotalari tarkibida ikki va uchta qo'shbog'lar mavjud, ularning tuzilishi quyidagicha:



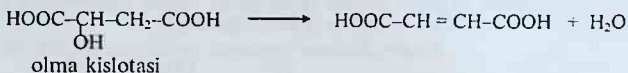
Linol kislotalasi to'rt atom vodorod yoki galogenni biriktirishi mumkin. Linolen kislotalasi tarkibida uchta qo'shbog' borligi uchun u uch molekula vodorod yoki galogenni biriktira oladi. Har ikkala kislotalar gidrogenlanganda, oxirgi mahsulot sifatida stearin kislotalasi ($C_{17}H_{35}COOH$) hosil bo'ladi.

Malein va fumar kislotalari

Oddiy to'yingan ikki asosli karbon kislotalarning vakillari bo'lib, ular bir-biridan fazoviy tuzilishi bilan farq qiladigan *sis-trans* izomerlardir:

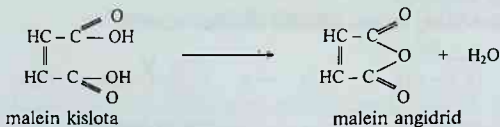


Ikkala kislota ham olma kislotalasini qizdirish yo'li bilan olinadi:



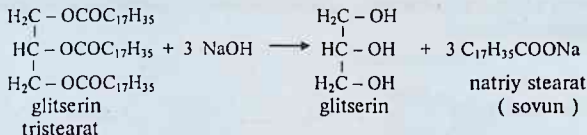
Malein va fumar kislotalari bir-biridan fizik-kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Masalan, malein kislota qizdirilganda osonlik bilan bir molekula

suv ajratib malein anhidridiga aylanadi, fumar kislotasi bunday xossaga ega emas.



Yuqori molekuli to'yingan karbon (yog') kislotalar

Ularning asosiy vakillaridan palmitin ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) va stearin ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) kislotalar katta ahamiyatga ega. Palmitin va stearin kislotalar to'yinmagan (olein, linol va linolen) kislotalar bilan birgalikda tabiatda keng tarqalgan bo'lib, o'simlik moylari va hayvon yog'larining asosiy qismi bo'lgan triglitseridlar holida uchraydi. Palmitin va stearin kislotasi aralashmasi yog'larning gidrolizi natijasida olinadi. Bu jarayon $100-120^\circ\text{C}$ haroratda, ishqoriy metallarning tuzlari ta'sirida olib boriladi. Yuqori molekuli yog' kislotalarining bu tuzlari sovunlar deyiladi. Yog' kislotalarining natriyli tuzi qattiq sovun, kaliyli tuzi - suyuq sovun deyiladi. Oddiy sovun, asosan, palmitin, stearin va olein kislotalarining natriyli tuzlari aralashmasidir. Sovun ishlab chiqarishda yog'lar, asosan, o'yuvchi natriy yoki kaliy bilan gidrolizlanadi:



AROMATIK KARBON KISLOTALAR

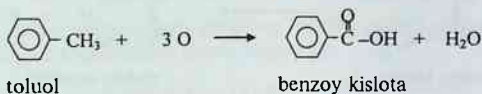
Aromatik uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining karboksil guruhiga o'rin almashinishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalarga **aromatik karbon kislotalar** deyiladi.

Aromatik kislotalarda karboksil guruh bevosita benzol halqasi bilan bog'langan. Ular ham karboksil guruhining soniga ko'ra bir, ikki va ko'p asosli bo'ladi.

Bir asosli aromatik kislotalarining eng oddiy vakili benzoy kislotasidir, uning tuzilish formulasi $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. U antiseptik xossaga ega bo'lganligi

uchun oziq-ovqat sanoatida va tibbiyotda foydalaniladi. Benzoy kislotaning ko'p qismi benzoil peroksid bo'lib, u har xil bo'yoqlar va turli organik moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

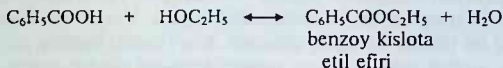
Sanoatda benzoy kislota toluolni oksidlab olinadi:



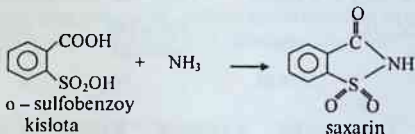
Benzoy kislota kimyoviy xossalariга ko'ra alifatik kislotalarga o'xshaydi. Ammo sirka kislotaga nisbatan uning kislotalik xossalari kuchliroq, chunki fenil radikalining elektronakseptorlik ta'siri natijasida $-\text{COOH}$ guruhdagi vodorod faollashgan. Masalan, u ishqorlar ta'sirida tuz hosil qiladi:



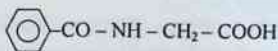
Spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efir hosil qiladi:



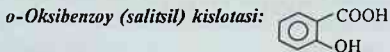
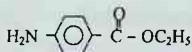
Uning hosilasi o-sulfobenzoy kislota shakardan 300 marta shirin bo'lgan saxarinni sintez qilish uchun muhim xomashyodir. Saxarin 1879- yilda tasodifan kimyogar olim tomonidan yaratilgan, 1900- yildan boshlab sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda. Saxarin oziq-ovqat sanoatida shirin pishiriqlar tayyorlashda ishlatiladi:



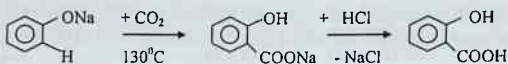
Tabiatda benzoy kislota, asosan, bog'langan holatda uchraydi. Uning hosilasi gippur kislota benzoy va aminosirka kislotalarining qoldiqlaridan iborat:



para-Aminobenzoy kislota. p-Aminobenzoy kislotaning etil efiri anestezin nomi bilan ma'lum, u tibbiyotda og'riqsizlantiruvchi (anestezirlovchi) vosita sifatida ishlatiladi.



Salitsil kislotalasi kristal modda, suyuqlanish harorati 159°C. Sovuq suvda qiyin eriydi. Sanoatda salitsil kislotalasi ko'p miqdorda quruq natriy fenolyatga bosim ostida uglerod(IV) oksidi ta'sir ettirib olinadi:

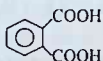


Salitsil kislotalaning hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Atsetilsalitsil kislotalasi — aspirin (issiqlikni pasaytiruvchi vosita sifatida) va salitsil kislotalaning fenil efiri-salol (ichak kasalliklarida dezinfeksiyalovchi vosita sifatida).

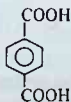


Ikki asosli aromatik karbon kislotalar

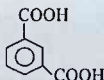
Benzol qatoridagi ikki asosli kislotalarning uch xil izomeri ma'lum: *orto*-fenilendikarbon (ftal kislota), *para*-fenilendikarbon (tereftal) va *meta*-fenilendikarbon (izoftal) kislotalari:



ftal kislota

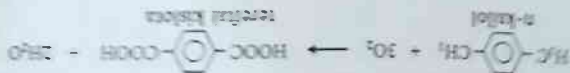


tereftal kislota

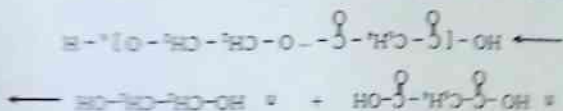


izoftal kislota

ftal kislota. Kristall modda, suyuqlanish haroratidan yuqori haroratda qizdirilganda (200-230°C) bir molekula suv yo'qotib, ftal anhidridiga aylanadi:



(magnetsiy yoki kobalt) ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanib olinadi.
Teretil kislova sanoatda n-killolning 160°C da bosim ushida, kumirtoqda
lovonni aralashirib, gazlamalar tayyorlanmoqda.
Plastiklari vaqtda yengil sanoatda bu polimerga tabiiy selya (gum, parix) va



amirlik tola -lovon olish uchun ishlatiladi.
yugori molekulyar efit - polietilenteretilni hosil bo'ladi. Polietilenteretilni
tayyorlagan amirlik kukun modda. Eritilganlik bilan kumirtoqda
Teretil (n-yenlendikarbon) kislova, 300°C da ayriqayimlanib, qiziq
muqim darajadagi xomashyo hosil bo'ladi.

Ftalimid - bo'yoqlar va turli bo'yoqlar organik teretilni amirlik uchun



amirlik, ftalimid hosil bo'ladi.
amirlikni xom yig'ish, ftalid angidridga aylantiradi. Ftalid angidridga amirlikni ftalid
Reaktiviyat ko'rsatadi, hosil bo'lgan ftalid kislova selya o'zidan bir

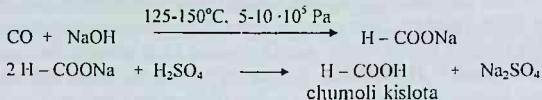


amirlik.
Ftalid kislova, selya, ftalidni yig'ish va kumirtoqda kumirtoqda (magnetsiy
amirlik) yig'ish uchun ishlatiladi. yugori molekulyar selya o'zidan bir

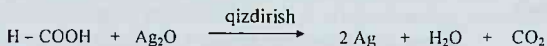


Kislotalarning muhim vakillari

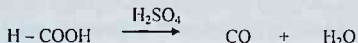
Chumoli kislota H-COOH. Rangsiz, o'tkir hidli, 100,5°C da qaynaydigan suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Sanoatda chumoli kislota uning natriyli tuzidan quyidagicha olinadi:



Chumoli kislota boshqa karbon kislotalardan farq qilib, KMnO_4 , CrO_3 va Ag_2O ta'sirida oson oksidlanadi, natijada karbonat anhidrid va suv hosil bo'ladi.



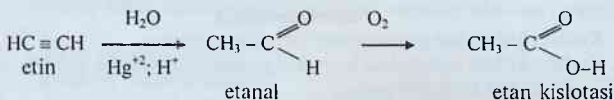
Chumoli kislota va uning tuzlariga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilganda, uglerod(II) oksidi va suvga parchalanadi:



Chumoli kislota organik sintezda, to'qimachilik, ko'ncilik sanoatlarida, tibbiyotda va boshqa sohalarida keng ishlatiladi.

Sirka kislota CH_3COOH . O'tkir hidli, rangsiz suyuqlik 118,5°C da qaynaydi. Suv bilan istalgan nisbatda aralashadi, +16,6°C dan past haroratda muzga o'xshash kristallarga aylanadi.

Sirka kislota olishning asosiy sanoat usuli atsetilendan olinadigan sirka aldegidini marganets katalizatorlari ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlashdan iborat:



Sirka kislota tuzlari – atsetatlar kimyo sanoatining turli sohalarida ishlatiladi. Temir, ammoniy va xrom atsetatlari to'qimachilik sanoatida ohorlovchi (xurush) sifatida, mis(II) asosli atsetati (yar-medyanika) bo'yoq sifatida ishlatiladi. Sirka kislota tuzlaridan ko'proq ishlatiladigani **qo'rg'oshin qandi** deb ataluvchi qo'rg'oshin atsetatining kristallogidratidir $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$; bu tuz zaharli bo'lishiga qaramasdan oq belila olishda keng ishlatiladi. Sirka kislodadan oziq-ovqat sanoatida go'sht va baliq mahsulotlarini konservalash, kimyo sanoatida murakkab efilrilar, sirka anhidridi, sintetik atsetat tola, xushbo'y moddalar va erituvchilar olishda ham foydalaniladi.

Benzoy kislota C_6H_5COOH , M_r 122.12. An anisotropik kristal modda. Oqir qulqul modda. Suvda yaxshi yotib, issiq suvda esa yaxshi eriydi. Organik erituvchilarning qancha va shuncha ham yaxshi eriydi. Benzoy kislotasi tabiiatda peruan va toluan malhami tarkibida, ayniqsa, benzoy amirasi tarkibida bog'langan holda uchraydi. Benzoy kislotasi antiseptik xussaga ega bo'lgani uchun farmatsiyada turli turdagi tayyorlanishda ishlatiladi. Sanoatda esa yuqori simetrlashda, oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi. Tibbiyotda benzoy kislotasi Ca — shahiy bozozat katta ahamiyatga ega.

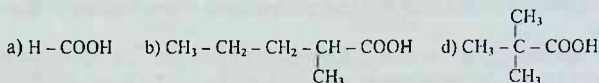
Yuliy benzoyl $C_{12}H_{22}O_2$. Bu turdagi benzoy kislotaga nisbatan shillig perbelarga kuchli ta'sir etmaydi. Undan tibbiyotda baig'am ko'chiruvchi, revmatizmi davolovchi va siydik haydovchi vosita sifatida ishlatiladi, bundan tashqari tibbiyotda ishlatiladigan ba'zi bir qo'sh tuzlarni olishda ham qo'llaniladi.

Tayanch iboralar

Karbon kislotalar. Karbon kislotasi tuzlari. Grinyar va nitril sintezi. Malon efiri. Karboksil guruhi qutblanishiga radikalning ta'siri. Qahrabo angidridi. α -to'yinmagan karbon kislotalar. Yuqori molekulyar to'yinagan va to'yinmagan yog' kislotalari (palmitin, stearin, margarin, olein, linol, linolen kislotalar). Malein va fumar kislotalari, malein angidridi. Aromatik karbon kislotalari. Sulfobenzoy kislotalari. Saxarin. Salitsil kislotasi. Aspirin (atsetilsalitsil kislotasi). Salol, *orto*-, *meta*-, *para*-ftal kislotalari. Lavan sintetik tolasi (polietilen tereftalat). Qo'rg'oshin atsetati kristallogidrat (qo'rg'oshin qandi). Benzoy kislotasi va uning hosilalari (peruan va toluan malhami).

Nazorat savollari

1. Karbon kislotalarining umumiy formulasini yozing.
2. Karbon kislotasi tarkibidagi karboksil guruhining elektron tuzilishini va tarkibiy qismlarini ko'rsatib bering.
3. Bir va ko'p atomli spirtlar, fenollar va karbon kislotalar tarkibidagi gidroksil guruh vodorodining harakatchanligi va reaksiya qobiliyatini taqqoslang.
4. Karbon kislotalari tarkibida ichki va molekulararo vodorod bog'lari uchraydimi? Fikringizni misollar bilan isbotlang.
5. Karboksil guruhi bilan bog'langan radikal tabiati va tuzilishi vodorod atomining harakatchanligiga ta'sir etadimi?
6. Quyidagi karbon kislotalarini ratsional va xalqaro nomenklatura buyicha nomlang:



7. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ formula bilan ifodalanadigan karbon kislotaning barcha izomerlarini yozing va nomlang.

8. Quyidagi karbon kislotalarining tuzilish formulalarini yozing: a) 2-metilpropan kislotasi; b) 2,3 -dimetilbutan kislotasi; d) 3-metilpentan kislotasi; e) izomoy kislotasi; f) izovalerian kislotasi.

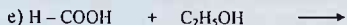
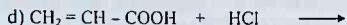
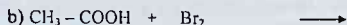
9. a) butanol-1, b) 2-metilbutanal, d) butanon, e) pentanon-3 oksidlanganda qanday kislotalar hosil bo'lishini reaksiya tenglamalari orqali ifodalang.

10. Sirka kislotasini etil spirtidan, 1,1,1-trixloretdandan, metilxlorididan, etilendan olish usullarining reaksiya tenglamalarini yozing.

11. Nega bir atomli spirtlar ishqor bilan reaksiyaga kirishmaydi, karbon kislotalar osonlik bilan tuz hosil qiladi?

12. Uchta ikki asosli karbon kislotasi formulalarini yozing va nomlang.

13. Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozing, dastlabki va olingan mahsulotlarni to'g'ri nomlang:



14. Olein kislotasining a) vodorod; b) brom; d) suv; e) glitserin; bilan reaksiya tenglamalarini yozing va olingan mahsulotlarni nomlang.

15. Quyidagi juftlik kislotalarning qaysi birlari metallar bilan oson reaksiyaga kirishadi:

a) sirka va xlorisirka kislotasi,

b) propion va chumoli kislotasi,

d) α -xloromoy va γ -bromvalerian kislotasi.

16. 6 gramm sirka kislotasi necha litr (n.sh.da) xlor bilan reaksiyaga kirishib, xlorisirka kislotani hosil qiladi?

17. 10 mol metakril kislotasi polimerlanib, 70 % unum bilan organik shisha hosil qildi. Olingan shaffof moddaning massasini aniqlang.

18. Tereftal kislotasi va ikki atomli spirt – propandiol-1,3 orasidagi polikondensatlanish reaksiya tenglamasini yozing.

19. Aromatik mono- va dikarbon kislotalar qanday usullar bilan olinadi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

20. Qahrabo kislota bilan ikki mol etil spirtining o'zaro reaksiya tenglamasini yozing.

21. Akril kislota a) vodorod bromidi, b) etil spirti, d) mo'l miqdordagi o'yuvchi kaliy ta'sir ettirilganda nimalar hosil bo'lsdi? Olingan birikmalarni nomlang va reaksiya tenglamalarini tuzing.

22. Yuqori molekullari karbon kislotalari qanday olinadi?

23. Linol va linolen kislotalari glitserin bilan reaksiyaga kirishsa, nima hosil bo'ladi?

24. Salitsil kislotasining etil spirti va sirka kislota bilan reaksiya tenglamalarini tuzing. Olingan mahsulotlarni nomlang.

25. Benzoy kislota qanday hosilalari tibbiyotda ishlatiladi?

26. To'yingan ikki asosli karbon kislotalari qizdirilganda qanday moddalar hosil bo'ladi?

27. Karbon kislotalarining kundalik turmushda ishlatiladigan qanday muhim hosilalarini bilasiz?

Adabiyotlar

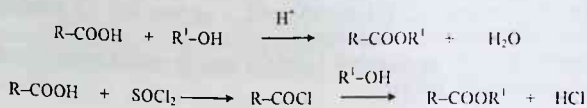
1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С. 357-392.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 206-240- betlar.

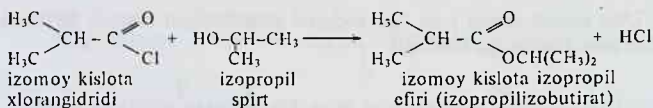
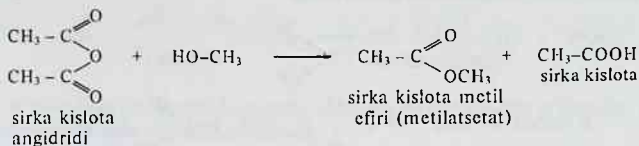
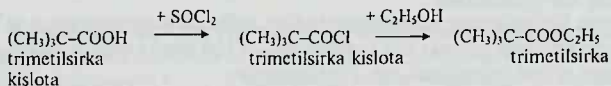
3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- С. 63-69.

KARBON KISLOTALARNING HOSILALARI MURAKKAB EFIRLAR

Karbon kislota tarkibidagi gidroksil guruhini spirt qoldig'i bilan — RO-almashingan hosilalariga murakkab efirlar deyiladi. Odatda, murakkab efirlar karbon kislotalariga kislotali muhitda spirt ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya qaytar bo'lgani uchun reaksiyon mahsulotdagi hosil bo'lgan suv haydab turilishi lozim. Spirtlar kislotalarga nisbatan ularning galogenangidridi yoki angidridlari bilan oson reaksiyaga kirishadi:



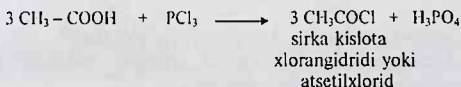
Misol:



Murakkab eflarning ko'pchiligi mevalar, gullarning tarkibida uchrab, ularning xushbo'y hidi va ta'mini belgilaydi. Masalan: etilatsetati ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) o'rik hidini, benzil atsetati ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) shaftoli va jasmin guli hidini, etil butirat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) olma va ananas hidini, *n*-oktilatsetati ($\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$) apelsin hidini beradi. Tereftal kislolaning yuqori spirtlar bilan hosil qilgan dieflari (masalan, dibutilftalat $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_4\text{H}_9$ va dioktilftalat $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$) reppelentlar va plastifikatorlar sifatida keng ishlatiladi.

GALOGENANGIDRIDLAR

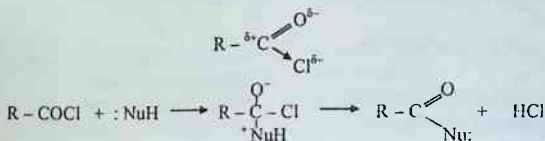
Karboksil guruhidagi OH-guruhini galogenga almashtirish natijasida olingan murakkab moddalarga *galogenangidridlar* deyiladi. Galogenangidridlar o'tkir hidli uchuvchan (tutaydigan) suyuqliklardir. Ulardan chumoli angidridi beqaror modda. Galogenangidridlarni olish uchun karbon kislotalariga fosfor galogenidi yoki tionil xloridi ta'sir ettiriladi:



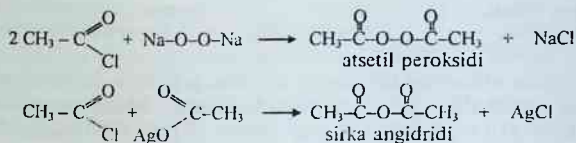
Galogenlovchi reagent sifatida POCl_3 , SO_2Cl_2 , PCl_5 , PBr_5 , COCl_2 kabi moddalar ham ishlatiladi.

Karbon kislotalarning galogenangidridlari nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, chunki ular tarkibidagi $\text{C}-\text{Hal}$ bog'i kuchli qutblangan va galogen atomi yuqori reaksiyon qobiliyatga ega:

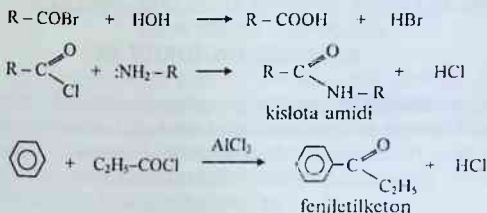
Ular metall atomi tutgan yoki faol vodorod atomi tutgan organik birikmalar bilan oson reaksiyaga kirishadi:



Ular metall atomi yoki faol vodorod atomi tutgan organik birikmalar bilan oson reaksiyaga kirishadi:



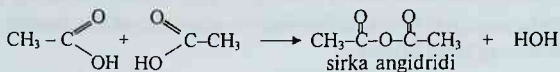
Shuning uchun galogenangidridlardan juda ko'p organik atsillovchi reagent sifatida foydalanadilar va karbon kislotalar turli hosilalarining sintezini amalga oshiradilar:



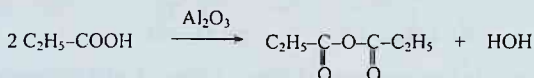
Galogenangidridlarning bu xossalardan foydalanib, ular yordamida karbon kislotalarning barcha hosilalari: tuz, angidrid, murakkab efirlar, amid, peroksid va nitrillarni sintez qilish mumkin.

KISLOTA ANGIDRIDLARI

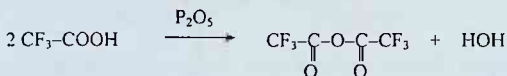
Karbon kislotalarining suvsizlanishi yoki galogenangidrid bilan tuzlarning o'zaro reaksiyasi natijasida anhidridlar olinadi. Sirka anhidrid sirka kislotani qizdirganda osonlik bilan olinadi, ammo boshqa anhidridlar bu usulda hosil bo'lmaydi:



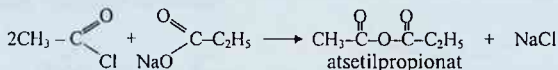
Kislota bug'lari yuqori haroratda aluminiy oksidi ustidan o'tkazilib, tez sovutilganda ham anhidridlar olinadi:



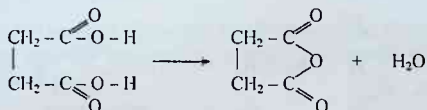
Triftoirsirka kislota anhidridlarini olish uchun uning bug'lari kuchli suv ajratib oluvchi vosita P_2O_5 ustidan o'tkaziladi:



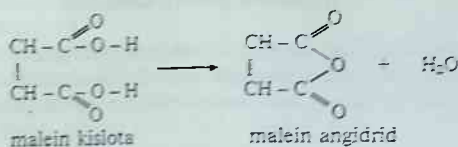
Aralash anhidrid olish uchun ikki xil kislota galogenangidridi va tuzi o'zaro ta'sir ettiriladi:



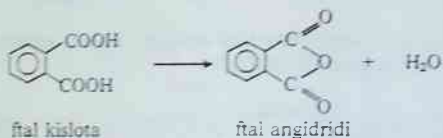
Ikki asosli karbon kislotalaridan qahrabo va glutar kislotalari qizdirilganda bir molekulasidan suv ajralib, besh va olti a'zoli halqa tutgan barqaror ichki anhidridlar hosil qiladi:



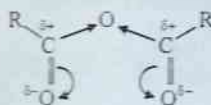
To'yinmagan va aromatik ikki asosli karbon kislotalarning (malein va ftal kislota) ichki anhidridlari bundan ham osonroq olinadi va ular ko'pgina organik sintezlar uchun dastlabki reagent hisoblanadi:



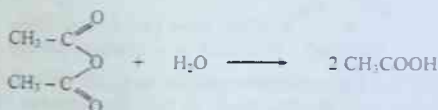
Malein anhidridi sanoatda benzolni, butenlarni yoki furfurolni katalitik oksidlash usuli bilan olinadi.



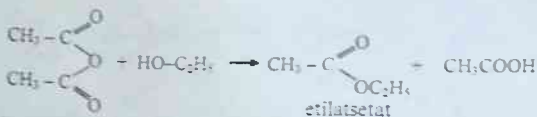
Kislotasi anhidridlari galogenanhidridlarga nisbatan kuchli atsillovchi agent hisoblanadi va nukleofil o'rin olish reaksiyasiga oson kirishadi:



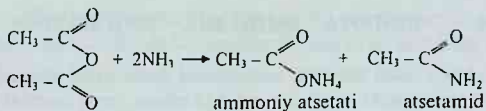
Anhidridlar o'tkir hidli suvda erimaydigan suyuqliklar, suv bilan sekin qizdirilganda u bilan reaksiyaga kirishib, tegishli karbon kislotalariga aylanadi:



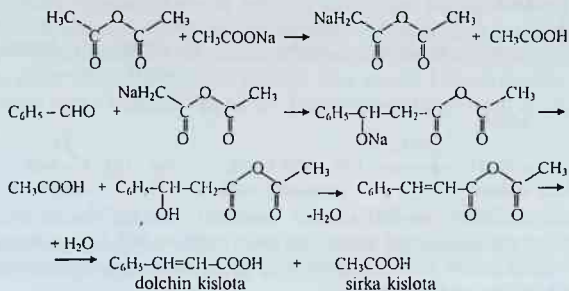
Spirtlar bilan reaksiyaga kirishganda, murakkab efir va kislotasi hosil bo'ladi:



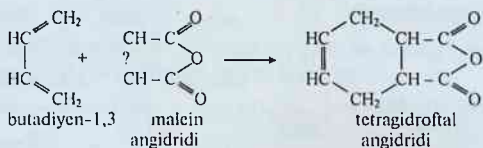
Ammiak bilan reaksiyaga kirishganda, kislotaning ammoniyli tuzi va amid aralashmasi hosil bo'ladi:



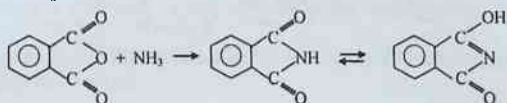
Angidridlar α -vodorod atomlari faollashgani uchun karbon kislotalari ishtirokida aromatik karbonil birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, to'yingan va to'yinmagan kislotalar hosil qiladi:



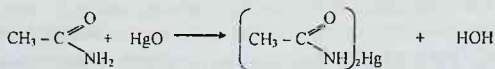
Malein angidridi faol qo'shbog' tutgani uchun dienofil reagent sifatida alkadienlar bilan Dils-Alderning dien sintezi orqali turli organik moddalar olish uchun (stiroil bilan sopolimerlar olish, poliefir smolalar, gerbitsidlar sintezi,) keng miqyosda ishlatiladi:



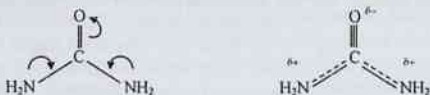
Halqali angidridlar ammiak bilan oson reaksiyaga kirishib kislotaga xossalarini namoyon qiluvchi amidlar hosil qiladi, ayniqsa, ftal amidi yaqqol kislotaga xossasiga ega ($\text{pK}_a = 8,1$):



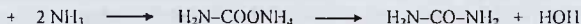
Amidlar tarkibidagi aminoguruhning vodorod atomlari amid guruhidagi bog'larning qutblanishi natijasida harakatchan bo'ladi va osonlik bilan metallarga almashinadi:



Karbonat kislota va uning tuzlari bilan anorganik kimyo kursida tanishgan edik. Uning monofunksional organik hosilalari beqaror bo'lsa ham, bifunksional hosilalari ancha barqaror organik birikmalardir. Ularning orasida karbamid yoki mochevina deb ataluvchi dialmashgan amid organik kimyoda muhim o'rin tutadi. Mochevina kuchsiz asos xossali kristall modda, uning molekulasida tekis tuzilishga ega bo'lib, kuchli tutash tizim hosil qiladi:



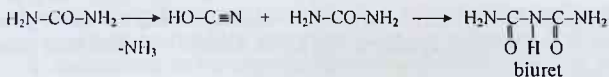
Mochevina sanoatda 130°C haroratda va 50 atm bosim ostida karbonat anhidridi va ammiakning o'zaro ta'siridan olinadi:



Mochevina suv bilan qizdirilganda yoki tirik organizmda ham ureaza fermenti ta'sirida gidrolizlanadi va dastlabki moddalar (karbonat anhidridi va suv molekulari)ga parchalanadi:

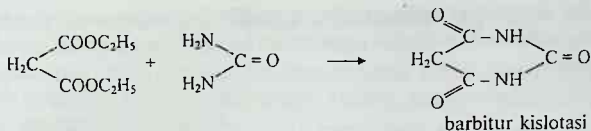


Karbamid qizdirilganda sian kislota aylanadi va u yangi mochevina molekulasida bilan reaksiyaga kirishib, biuret hosil qiladi:



Mochevina muhim azotli o'g'it sifatida va kavsh qaytaruvchi hayvonlar (qoramol, qo'y-echkilar va boshqa chorvachilik mollari)ni boqishda qo'shimcha ozuqa sifatida keng ishlatiladi va ko'p tonnajli ishlab chiqariladigan mahsulot hisoblanadi.

Malon kislota dietil efiri (malon efir) bilan mochevina reaksiyaga kirishib, barbitur kislota hosil qiladi:

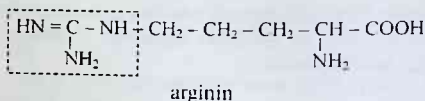


Barbitur kislotasining hosilalari barbituratlar nomi bilan tibbiyotda tinchlantiruvchi dori sifatida juda ko'p qo'llaniladi va ular malon efiri o'miga uning metilen guruhidagi harakatchan vodorod atomlari o'rnini radikallar egallagan dialkilalmashingan efirlarga mochevina ta'sir ettirib, olinadi.

Mochevina molekulasidagi klorod o'rniga azot atomi bilan almashtirilganda olingan modda mochevina imini yoki **guanidin** deb ataladi. Guanidinning asosli xossasi ammiakdan kuchli (tutash tizimli kislotaga uchun, ya'ni protonlangan hosilaga uchun $pK_a = 13,7$), chunki guanidiniy kationida paydo bo'lgan musbat zaryad molekula bo'ylab tekis taqsimlanadi:



Guanidin – rangsiz kristall modda 50°C da suyuqlanadi. Havodagi H_2O va CO_2 lar bilan bog'lanadi, odatda, nitrat tuzlari barqaror. U tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi, chunonchi murakkab oqsil tarkibida uchraydigan argininning fragmentini guanidin hosilasi deb qarash mumkin:



L I P I D L A R

O'simlik va hayvonot dunyosidan olinadigan yog'lar va yog'simon moddalarning barchasi **lipidlar** sinfiga kiradi. Odatda, ular ikki katta guruhga ajratiladi:

- oddiy lipidlar – yog'lar va moylar;
- murakkab lipidlar, ulargafosfatidlar, serebrozidlar va fosfosfingozidlar kabi murakkab organik moddalar kiradi. Odatda, mumlar, sterinlar, uzun radikal tutgan erkin moy kislotalari ham lipidlar deb ataladi.

Barcha tirik organizmlarning faoliyati uchun manba undagi yog'larning oksidlanib parchalanish natijasida ajralib chiqadigan energiya hisoblanadi.

Sut emizuvchilarning barchasi uchun lipidlar oqsil va uglevodlar bilan birga asosiy ozuqa komponent hisoblanadi.

Asosiy ozuqa komponent deb e'tirof etiladigan yog'larning ba'zi salbiy ta'siri ham bor. Ko'p miqdorda yog' va yog'li mahsulotlarni iste'mol qilish inson organizmi uchun o'ta zararli ekanligi ilgaridan ma'lum edi. Ayniqsa, polisaxaridlar miqdori yog'larga nisbatan kam bo'lganda kishi organizmi turli kasalliklarga chalinishi tibbiyot xodimlari tomonidan ishonchli dalillar bilan isbotlangan: bularga yo'gon ichak, ko'krakdagi saraton kasalligi, o't pufagida tosh paydo bo'lishi, insult, appenditsit va boshqa kasalliklarni misol qilib ko'rsatish mumkin. Muammolar shundaki, biz iste'mol qiladigan taomlarimizning aksari haddan tashqari yog'li bo'lishiga intilib kelamiz. Qabul qilingan oziq mahsuloti tarkibidagi yog'larning ayrimlari organizm tomonidan juda katta qiyinchilik bilan hazm qilinadi, sog'lom organizm o'zining ichki resurslari hisobidan bu nomutanosiblikka chidaydi, ammo bunda jigar va buyrak kabi ichki a'zolar katta zo'riqish bilan ishlaydi. Miokard infarkti yoki stenokardiya kabi kasalliklarning dastlabki belgilari qayd qilinganda yurak tomirlarining torayishi 80-90 % ga yetib qoladi. Taomlanganimizda ko'p miqdordagi yog'larning qabul qilinishi, organizmni kislorod bilan ta'minlovchi arteriyalarning ichki yuzasini toraytiradi, ya'ni ateroskleroz kasalligini kuchaytiradi, qon esa quyuqlashadi va uning oquvchanligi pasayadi. Yog'li ovqatlarning yana bir salbiy ta'siri shundaki, ular tarkibida xolesterin moddasi miqdori ko'p bo'ladi. Xolesterin, o'z navbatida, infarkt, insult va ateroskleroz kasalligini kuchaytiruvchi vosita hisoblanadi. Shuning uchun biz kundalik iste'mol qiladigan ovqatlarimizning tarkibiga e'tiborimizni kuchaytirishimiz kerak. Qattiq yog'lar, margarin, sariyog' kabi mahsulotlar deyarli 100 % yog'lardan iborat ekanligini unutmasligimiz sog'ligimiz garovidir. Go'sht, tuxum, yong'oq pishloq kabi mahsulotlarni oqsil manbasi sifatida iste'mol qilsak ham, ularning 50-80 % qismi lipid ekanligini e'tiborga olish foydadan holi emas. Haddan ziyod iste'mol qiladigan yog'li taomlarning bir qismini mevalar sabzavotlar, boshhoqli va dukkakli o'simliklardan tayyorlangan mahsulotlar bilan almashtirishimiz bizning sog'ligimizni asrash va uzoq umr ko'rish garovi bo'lib xizmat qiladi. Eng ko'p lipidlar tutgan oziq mahsulotlarining ayrimlari tirik organizmga kerakli energiyani necha foizini yetkazib berishiga misol ko'rsatib o'tamiz: qo'y, mol va cho'chqa go'shti - 65-80 %, sosiska - 85 %, dudlangan go'shtlar - 85 %, pishloq - 60-85 %, qaymoq - 85 %, quyultirib konservalangan shirin sut - 50 %.

So'nggi yillarda aniqlanishicha, lipidlar membrana hujayraning faoliyati uchun muhim vazifani bajaradi. Barcha hujayralarning tarkibi

oqsil va polisaxaridlardan tashqari 20 dan 75 % gacha qutbli va neytral lipidlardan (fosfolipidlar, sfingolipidlar, xolesterin vayuqori molekulya, moy kislotalari) iborat. Lipidlar organizmda 5 nm qalinlikdagi bimolekulyar qatlam hosil qiladi. Anashunday bimolekulyar lipidlar qatlamining qutblangan guruhlari har ikki tomoniga yo'nalgan bo'lib, tirik organizm hujayralaridagi moddalar almashinuvini boshqaradi. Membranalar orqali barcha ionlar, noelektolitlar, suv molekularining o'tkazuvchanligini ta'minlaydi. Haddan ziyod yog'li taom emoq shu qatlamning ortib ketishiga, ayniqsa, qorin bo'shlig'i, ichak va yurak atrofida, son, yelka va inson bo'ksasida yog' depolari qatlamining o'sishiga olib keladi. Bu o'z navbatida, gavda tuzilishimizning ko'rkamligini yo'qotish bilan birga, bizga ortiqcha dahmazalar berishini endi har kim ham tushungan bo'lsa kerak.

Sog'ligimizni yaxshilash va uzoq umr ko'rish uchun kamroq xolesterin iste'mol qilish kerak degan fikrni yuqorida aytib o'tdik, endi ikki og'iz xolesteringa ham to'xtalib o'tamiz. Xolesterin moddasi o'ta zararli bo'lgan bilan uning foydali tomonlarini ham qayd qilishimiz lozim. Bular jumlasiga quyidagilar kiradi: suyak to'qimalarining mustahkamligini oshirish organizmning turli stress holatlardagi javob reaksiyasini kuchaytirish, jinsiy gormonlarning tuzilishini belgilash va hokazo. Shuni qayd qilish kerakki xolesterin inson organizmiga hayvonot dunyosi mahsulotlari orqali kiritil keladi, o'simliklardan tayyorlangan taomlarda xolesterin uchramaydi. Ayrin mahsulotlar tarkibida xolesterin miqdori quyidagicha bo'ladi: 237 mg yog'sizlantirilgan sutda - 5 mg, 113 g tvorogda - 24, 227 g muzqaymoqda - 54, 140 g baliqda - 85, 140 g tovuq yoki qoramol go'shtida - 135, bir don tuxum sarig'i - 220, 85 g jigarda - 370 mg. Olimlarning hisoblashicha inson tanasidagi qonning tarkibida xolesterin darajasi 160 mg % (yoki 4, mmol/l) bo'lsa, organizmning ateroskleroz kasalligiga chalinishi keskin kamayadi, agar bu miqdor 260 mg % (6,8 mmol/l) dan ortib ketsa kishilarning miokard infarkti bilan kasallanib o'lish ehtimolligi to'rt mart ortadi. Demak, oddiygina sog'lom parhezga rioya qilish, iste'mol qilinadigan ovqatimizning yog'lilik darajasiga e'tibor berishimiz, hayvonot dunyosi mahsulotlari bilan birga etarli miqdorda sabzavot, meva va shu kabi taomlarni kundalik turmushimizga joriy qilishimiz o'z qo'limizda bo'lib, sog'ligimizni asrashning bosh omili hisoblanadi. Bulardan tashqari, yog', moy, qand, alkogol kabi mahsulotlarning iste'molini kamaytirishimiz "ortiqcha" energiya manbayini kamaytiradi va qon tarkibidagi xolesterin miqdorini nazorat qilishimizga yordam beradi, doimiy ravishda badantariya mashqlarini bajarilishi bu jarayonni yanada osonlashtiradi, kishi organizmining har xil kasalliklarga chalinishiga to'sqinlik qiladi.

YOG'LAR VA MOYLAR

Hayvonot va o'simliklardan olinadigan barcha *oddiy lipidlar*, asosan, tarkibida $C_{10}-C_{18}$ uglerod atomlari tutgan karbon kislotalarining glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari yoki *glitseridlardir*. Odatda, hayvonot dunyosidan olinadigan qattiq lipidlarni *yog'lar*, o'simliklardan olinadigan suyuq lipidlarni *moylar* deb atash qabul qilingan. Barcha tabiiy lipidlar tarkibida uch atomli spirtklarning birinchi vakili — glitserin va 2-3 ta to'yingan va to'yinmagan karbon kislota qoldig'i uchragani uchun ularning asosiy farqlarini karbon kislotalar belgilaydi. Tabiiy yog'lar tarkibidagi karbon kislotalar bir asosli bo'lib, ularning radikalni to'g'ri zanjirdan iborat va juft sonli uglerod atomlari tutadi (19-jadval).

19 - j a d v a l.

**Tabiiy yog' va moylar tarkibida uchraydigan
muhim kislotalar**

Kislotalar	Uglerod soni	Formulasi
To'yingan yog' kislotalari		
Kapron	C_6	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Kapril	C_8	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Kaprin	C_{10}	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Laurin	C_{12}	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Miristin	C_{14}	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitin	C_{16}	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearin	C_{18}	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Araxin	C_{20}	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
To'yinmagan moy kislotalari		
Olein	C_{18}	$CH_3(CH_2)_7CH^{10}=H^9(CH_2)_7COOH$
Linol	C_{18}	$CH_3(CH_2)_4CH^{13}=CH^{12}CH_2CH^{10}=CH^9-(CH_2)_7COOH$
Linolen	C_{18}	$CH_3CH_2CH^{16}=CH^{15}CH_2CH^{13}=CH^{12}CH_2-CH^{10}=CH^9-(CH_2)_7COOH$
Eleostearin	C_{18}	$CH_3(CH_2)_3CH^{14}=CH^{13}CH^{12}=CH^{11}-CH^{10}=CH^9(CH_2)_7-COOH$
Erük	C_{22}	$CH_3(CH_2)_7CH^{14}=CH^{13}(CH_2)_{11}COOH$

Gidroliz usuli bilan yog'lardan olinadigan karbon kislotalarni ajratish uchun qayta kristallash, mochevina va dekstrinlar bilan kompleks hosil qilish, ekstraksiya va xromatografiya usullaridan foydalanadilar. Bular ichida qog'oz va gaz-suyuqlik xromatografiyasi eng afzal usul hisoblanadi.

Tabiiy moylarda eng ko'p miqdorda olein kislotasi uchraydi, ammo linol va linolen kislotalarining suyuq moylar tarkibida kamroq uchrashi aniqlangan. Linol va linolen kislotalari o'simliklardan olinadigan moylar tarkibida uchraydi va tirik organizm uchun almashinmaydigan kislota hisoblanadi. Hayvonot dunyosi yog'larida, asosan, palmitin, ozroq laurin va miristin kislotalari uchraydi. Yog'lardagi palmitin kislota miqdori 10-50% ni tashkil etsa, stearin kislotasi 25 % gacha uchraydi. Glitseridlarning tarkibini kuzatsak, kungaboqar moyining 90 % olein va linol kislota efirlaridan tarkib topgan, qoramol yog'i va sariyog' esa 50% miristin, palmitin va stearin kislota efirlaridan iborat. Yog'larga bo'lgan ehtiyoj katta bo'lgani uchun bir qism paxta, kungaboqar, makkajo'xori, araxis moylari sanoat miqyosida qo'shbog'lari vodorod bilan gidrogenlanadi va margaringa aylantiriladi. Moylarga nisbatan yog'lar barqaror organik moddalar hisoblanadi. Bu o'rinda xalqimizning "*Asal aynimas, oltin zanglamas, sariyog' sasimas*" degan maqolini eslatishimiz mumkin.

Quriydigan moylar

To'yinmagan organik moddalar to'yingan birikmalarga nisbatan oson oksidlanishi biza ma'lum. Shuning uchun ham, moylar uzoq saqlanganda havo kislorodi bilan oksidlanib, taxirlanadi.

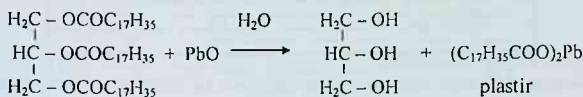
Kislorod molekulasini ikkita toq elektron tutgan biradikal bo'lgani uchun moy tarkibidagi to'yinmagan kislota qoldiqlarini erkin radikal mexanizmi bo'yicha polimerlaydi. Bunday moylar quriydigan moylar (zig'ir va paxta moyi) deb ataladi. Ulardan texnikada lak, moyli bo'yoqlar, olifalar olish sanoat miqyosida rivojlangan. Quriydigan moylar polimerlanganda yaltiroq, elastik va tashqi muhit ta'siriga chidamli, organik erituvchilarda erimaydigan yupqa qatlam hosil qiladilar. Moylarning polimerlanishi va qotishini tezlashtirish uchun ularga sikkativlar deb ataluvchi har xil katalizatorlar qo'shiladi. Sikkativlar sifatida qo'rg'oshin birikmalari (surik, oxra), marganetsning ayrim tuzlari, kobalt stearati kabi moddalar ishlatiladi. Shunday jarayonlardan biri linoleum olish uchun ko'p miqdorda to'yinmagan kislota efirlari tuzgan murakkab moddalar har xil bo'yoqlar ishtirokida yuqori molekulyar massali polimerlarga aylantiriladi.

Sovun va sintetik yuvuvchi vositalar

Biz karbon kislotalar mavzusida sovun olishning reaksiyasini ko'rsatgan edik. Yuqori molekulyar karbon kislotalarining tuzlari sovun sifatida ishlatiladi. Natriyli va kaliyli tuzlar suvda yaxshi eriydi, kalsiy va magniy yoki boshqa og'ir metallarning tuzlari suvda erimaydi. Natriyli sovun qattiq holda, kaliyli tuzlar esa suyuq sovun deb yuritiladi.

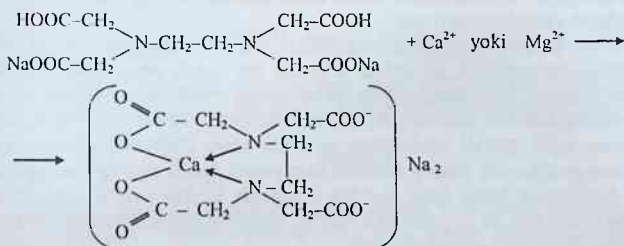
Sanoatda sovun olish uchun xomashyo sifatida hayvonlarning past sifatli yog'lari, paxta, palma, kokos moylari va gidrogenlangan yog'lar ishlatiladi. Ular natriy gidroksidi bilan aralastirib qizdirilganda gidrolizlanish natijasida quyuq aralashma hosil bo'ladi. Sovunni ajratish uchun bu aralashmaga osh tuzi qo'shiladi va qattiq sovun ajratib olinadi. Keyingi yillarda sovun olish uchun yog'lar bosim ostida va katalizator ishtirokida gidrolizlanadi va soda ta'sirida sovungacha aylantirilmoqda.

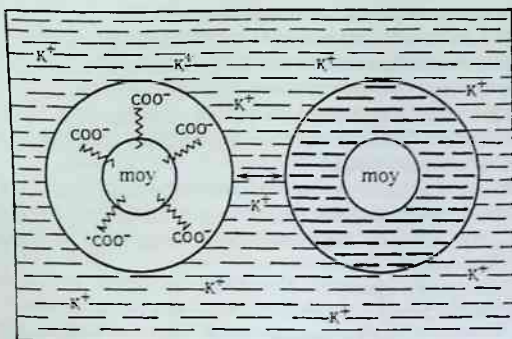
Tibbiyotda ko'pincha suyuq kaliyli sovun ishlatiladi va metilen bo'yog'i qo'shilgani uchun yashil rangga bo'yalgan bo'ladi. Tarkibida qo'rg'oshin tutgan sovunlar $[(C_{15}H_{31}COO)_2Pb]$ tibbiyotda plastir nomi bilan yuritiladi va ular quyidagicha olinadi:



Sovunlarning yuvish sifati ularning gidrolizlanishi va ishqoriy muhit paydo bo'lishi bilan belgilanadi. Bilamizki, sovun molekulasida ikki qismdan iborat. Karboksil guruh tomoni gidrofil xossaga va uglevodorod radikali qismi gidrofob xususiyatga ega. Molekulaning mana shu qismlari kir yuvish jarayonida tartibli joylashib, kirdagi yog' tomchilari atrofida yupqa parda hosil qiladi va turg'un emulsiyani vujudga keltiradi. Pirovard natijada kirdagi yog'lar matolar, uy-ro'zg'or buyumlari sirtidan suv bilan oson yuviladi.

Qattiq suvda sovun kalsiy(II), magniy(II) va temir(III) kabi ionlar bilan suvda erimaydigan tuzlar hosil qiladi va ko'pirmaydi, ya'ni kirdagi organik birikmalar bilan emulsiya hosil qilish xossasini yo'qotadi. Shuning uchun dastlab kir yuvishdan ilgari "qattiq" suv har xil xelat birikmalar hosil qiluvchi reagentlar bilan (masalan, EDTA - etilendiamintetrasirka kislotasi) "yumshatiladi". Bu reagent turli mamulatlarda juda ko'p miqdorda ishlatiladi va turlicha nomlanadi (trilon B, titripleks III, xelaton III, irgalon, versen vahokazo):

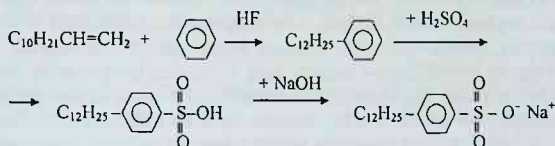
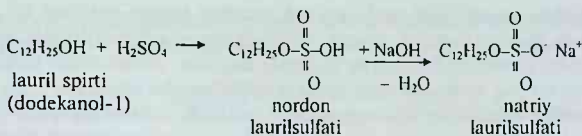




36-rasm. Suv-moy emulsiyasining detergent ta'sirida barqarorlashuvi.

Oxirgi yillarda sovun o'rniga **detergentlar** nomi bilan ataluvchi turli xil yuvuvchi vositalardan foydalanish yo'lga qo'yilgan. **Detergenlash** deb sovun yoki boshqa kir yuvish vositasi yordamida suv-moy emulsiyasi barqarorligini oshirishga aytiladi. Ular har xil nomlar bilan chiqariladigan kir yuvish kukunlari va emulsiyalaridir. Bular kimyoviy jihatdan sovun o'rniga ishlatiladigan yuqori molekulyar spirtlarning natriy bisulfati bilan hosil qilgan efirlaridir. Ular umumiy nomda alkilsulfonatlar deb ataladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi: $R-O-SO_3Na$ bu formuladagi $R = C_{10}$ dan C_{18} gacha bo'lgan radikallar, ammo juda ko'p hollarda lauril ($C_{12}H_{25}OH$) va setil ($C_{18}H_{37}OH$) spirtlari hosilalari ishlatiladi. Kir yuvish kukunlari sovunlardek gidrolizlanib, kuchli ishqoriy muhit hosil qilmaydi va kiyimlarimizning uzoq muddat xizmat qilishini ta'minlaydi, kalsiy va magniy kabi ionlar ta'sirida cho'kmaga tushmaydi. Sovun kabi kir yuvish kukunlarining sifati ham ularning suvda barqaror emulsiya hosil qilishi bilan ifodalanadi. Bu jarayon shartli ravishda 34-rasmida tasvirlangan:

Sintetik kir yuvish vositalarining sifatini oshirish maqsadida ularga ikki muhim komponentalar qo'shiladi. Ulardan biri natriy tripolifosfatidir; bu birikma pigment, eritmadagi boshqa qattiq holdagi mayda zarrachalarni, ayrim gilmoyalarni tarkibini buzishi yoki ular bilan suspenziya hosil qilishi mumkin. Ko'pgina og'ir metall ionlarining ta'sirida xelat tuzilishdagi kompleks birikmalarga ayilanadi. Boshqa fosfatlar ham yuvish xossalriga ega, sulfonatlar bilan birikmalar hosil qilsa bunday xususiyat keskin ortadi. Shunday sulfonatlardan biri, ya'ni uzun alkil radikali tutgan benzolsulfokislota tuzining olinishini misol tariqasida keltiramiz:



Sintetik kir yuvish vositalari suvda dissotsilanishga qarab uch xilga bo'linadi:

- anionfaol yuvuvchi vositalar;
- kationfaol yuvuvchi vositalar;
- ionlarga dissotsilanmaydigan yuvish vositalari.

Har qanday sintetik kir yuvish vositasining molekulasida sovun kabi ikki qism (gidrofil va gidrofob guruhlar)dan iborat bo'lishi kerak.

Anionfaol kir yuvish vositalari suvda dissotsilanganda kation va yuvish xossasiga ega bo'lgan anionga parchalanadi:



Bulardan eng ko'p ishlatiladiganlari alkilkarbonatlar va alkilsulfatlar hisoblanadi. Ular quyidagicha olinadi:



Kationfaol yuvuvchi vositalar juda keng qo'llanilmadi, ular, asosan, bakteriyalarni o'ldiruvchi preparat - bakteritsid sifatida ishlatilmoqda.

Mumlar

Mumlar, asosan, bir yoki ikki asosli yuqori molekullari karbon kislotalarning yuqori molekullari spirtlar bilan hosil qilgan murakkab efirlaridir.

Spirtlardan, asosan, juft sonli uglerod atomlari tutgan vakillari ($C_{16}-C_{36}$) uchraydi. Bundan tashqari, mumlar tarkibida doimo erkin kislotalar, spirtlar va ba'zida uglevodorodlar ham bo'lib turadi. Sterinlar, karotinoidlar turkumiga kiruvchi bo'yoq moddalar ham mum tarkibini tashkil etadi.

Mumlar o'simlik va tirik organizmlar tarkibida uchrashiga qarab ikkiga ajratiladi. O'simlik mumlari yuqori molekulyar massali murakkab tuzilishga ega bo'lgan organik modda bo'ladi. Ularning muhim ahamiyati shundaki, o'simlik poyasi, mevasi va barglar yuzasida yupqa qatlam hosil qiladi va har xil hasharotlar va kasalliklardan asraydi, barg yuzasidan issiq va qurg'oqchilik maydonlarda suvning bug'lanishini kamaytirib, suv tanqisligini yengishda yordam beradilar. O'simlik mumlari orasida eng ko'p ishlatiladigani Braziliya mamlakati daryolari bo'yida o'sadigan palma daraxtlari bargidan ajratib olinadi. Bu mum nusxa ko'chiruvchi qora qog'oz tayyorlashda, pollarni qoplashda ishlatiladi.

Hayvon mumlaridan biri kashalot bosh miyasidagi moy tarkibidan ajratib olinadigan spermatsetdir. Uning asosini palmitin kislotasining setil efiri — $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ tashkil etadi.

Asalari mumi 8 ta mum bezlarida ishlab chiqariladi. 8 kg asal olish davomida 1 kg mum hosil bo'ladi. Bu mum asalari tanasini bir tekisda qoplab, uzoq mehnat jarayonida organizm suvsizlanishining oldini olish kabi ulkan vazifani bajaradi. Asalari mumi tarkibida $C_{24}-C_{32}$ tarkibli yuqori spirtlarning efirlari (masalan, 12-17 % uglevodorodlar, palmitin kislota miritsil efiri — $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ va serotin kislota — $C_{25}H_{51}COOH$ uchraydi. Xitoy mumida boshqa murakkab efirlar bilan birga serotin kislota seriil efiri — $C_{22}H_{43}COOC_{26}H_{53}$ ham ko'p miqdorda bo'ladi.

Mumlar har xil krem va surtma dorilar tayyorlashda, galvanoplastikada, kitob va jumallarni nashr etishda, sovun, plastirlar va lab bo'yoqlari ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

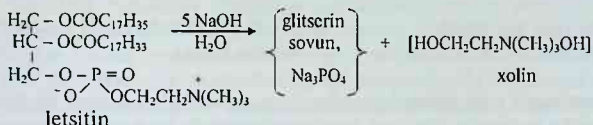
Murakkab lipidlar

Bosh va orqa miya to'qimalari oqsil, xolesterin, fosfatidlar deb ataluvchi fosfolipidlardan iborat murakkab tuzilishdagi birikmalardan tashkil topgan.

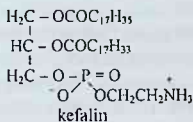
Gidroliz natijasida glitserin va yuqori karbon kislotalardan tashqari fosfat kislota, aminospiptlar yoki boshqa murakkab spirtlar hosil qiluvchi lipidlarga fosfatidlar deyiladi. Quyida juda ko'p uchraydigan fosfatidlarning ayrim vakillariga to'xtalib o'tamiz.

Letsitinlar — birinchi marta tuxum sarig'idan (yunoncha lekithos - tuxum sarig'i degani) ajratib olingan glitserid. Bu modda glitserinning ikki gidroksili ikki xil kislotalar bilan eterifikatsiyalangan va fosfoxolin guruhi tutgan birik-

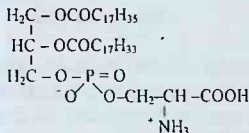
madir. Letsitin gidrolizlanganda glitserin, sovun, anorganik fosfat va to'rtlamchi ammoniy asosi — **xolin** hosil bo'ladi:



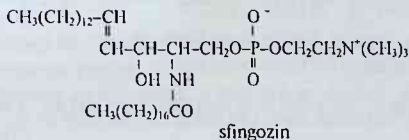
Kefalinlar — tuzilishi letsitinga o'xshagan glitserinning murakkab efirlari, faqatgina xolin o'rniga kolamin yoki etanolamin birikkan bo'ladi. Kefalinlar tarkibiga palmitin, stearin, olein kislotasi qoldiqlari uchraydi. Kefalin (kephale - bosh degani) birinchi marta bosh miya to'qimalaridan ajratib olingan:



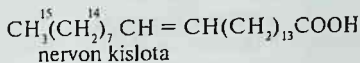
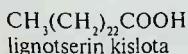
Serinfosfatid — asosli birikma sifatida fosfat kislotasi qoldig'i bilan serin aminokislotasi tutadi va fosfat kislotasi qoldig'i bilan birikkan bo'ladi. Fosfatidlar tashqi ko'rinishi jihatidan mumga o'xshagan gigroskopik oq rangli moddalar. Ular sirt faol moddalar bo'lib, sirt tarangligini kamaytiradi va barqaror emulsiya hosil qilish xususiyatiga ega:



Murakkab lipidlar tarkibiga ayrim yog'simon moddalar, jumladan, **fosfosfingozid va sfingomielinlar** ham kiritilgan. Ularning tarkibida yuqori yog' kislotalar, fosfat kislotasi, asoslardan xolin va sfingozin uchraydi:



Sfingomielinning gidrolizi natijasida faqatgina to'rt xil kislotalar olinganligi ma'lum. Bular palmitin, stearin, lignotserin va nervon kislotalaridir:



Serebrozid yoki **glikosfingozidlar** ham murakkab lipidlar bo'lib ular glikozidlar turkumiga kiritilgan. Serebrozidlar tarkibida sfingozin, yuqori yog' kislotalari va qand moddalari (D-glukoza yoki D-galaktoza) uchraydi, ko'pgina murakkab lipidlardan formal farqi fosfat kislota qoldig'i yo'qligi bilan belgilanadi.

Tayanch iboralar

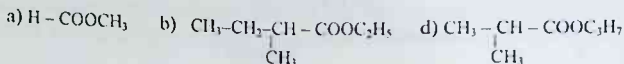
Murakkab efirlar. Essensiyalar. Galogenangidridlar. Reppelentlar, plastifikatorlar. Peroksidlar. Kislota angidridlari. Amidlar. Nitrillar. Aralash angidrid. Halqali angidridlar. Atsilovchi agentlar. Faollashgan α -vodorod atomi. Ftalimid. Mochevina (karbamid). Biuret. Barbitur kislota, barbituratlar. Guanidin, arginin. Oddiy vamurakkab lipidlar. Xolesterin. Glitseridlar, yog'lar vamoylar. Quriydigan va qurimaydigan moylar, margarin. Fosfolipidlar, serebrozid, fosfosfingozidlar. Sikkativlar. Sovun va sintetik yuvuvchi vositalar, detergentlar. Plastir. Anion- va kationfaol yuvuvchi vositalar. Mumlar, asalari va xitoy mumlari. Letsitin, kefalin, xolin, serinfosfatid, sfingomielin.

Nazorat savollari

1. Murakkab efirlarning umumiy formulasini yozing.
2. Murakkab efirlar qanday usullar bilan olinadi?
3. Sirka kislota qanday efirlari tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi?
4. 1 mol sirka kislota 75 ml etil spirti bilan reaksiyaga kirishib, etilatsetat efirini hosil qildi, dastlabki moddalarning qaysi biri ortib qoladi?
5. Quyidagi reaksiya tenglamasidagi dinamik muvozanatini o'ngga siljitish uchun nima qilish lozim?



6. Quyidagi karbon kislota murakkab efirlarining nomlarini ratsional va xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang:



7. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ formula bilan ifodalanadigan murakkab efirning barcha izomerlarini yozing va nomlang.

8. Quyidagi murakkab efirlarning tuzilish formulalarini yozing: a) 2-metil-propan kislota etil efiri, b) 3-metilpentan kislota metil efiri, d) 3-metilpentan kislota izopropil efiri, e) metil propionat.

9. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ tarkibli ikki moddalarning biri suvda eriganda lakmus qog'ozini qizartiradi, ikkinchisi gidrolizlanganda metil spirti hosil qiladi. Bu ikki birikmaning tuzilish formulalarini yozing.

10. Karbon kislota galogenangidridlari qanday usullar bilan olinadi?

11. Halqali angidridlar qaysi kislotalardan olinishi mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.

12. Malein angidridi 20 g butadien bilan reaksiyaga kirishsa, necha gramm bitsiklik birikma olinadi? Olingan mahsulotni nomlang.

13. Sintetik kir yuvuvchi vositalarning sovundan farqi bormi?

14. Nega oddiy xo'jalik sovuni "qattiq" suvda ko'pirmaydi?

15. Qattiq va suyuq sovun orasida qanday farq mavjud? Ularning olinish reaksiya tenglamasiga misol yozing.

16. Mumlar tarkibida qaysi yuqori molekulari spirtlar uchraydi?

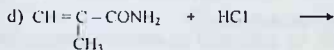
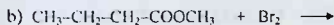
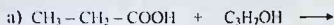
17. Murakkab lipidlarning tarkibi oddiy lipidlardan nimabilan farq qiladi?

18. Letsitin va kefalın formulalari tarkib jihatdan nimasi bilan farqlanadi?

19. 20 g mochevina olish uchun qancha ammiak sarflanadi?

20. 10 g karbamid termik parchalanganda, qancha karbonat angidridi ajralib chiqadi?

21. Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozing, dastlabki va olingan mahsulotlarni to'g'ri nomlang:



22. Mochevina bilan 100 g malon efiri reaksiyaga kirishsa, qancha barbitur kislotalari olinadi?

23. Bir molekula qahrabo kislota va ikki molekula etilamining reaksiyasi tenglamasini yozing.

24. Aromatik mono- va dikarbon kislotalarining angidridlari qanday olinadi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

25. Bir mol tereftal kislota bilan 2 mol etil spirtining o'zaro reaksiya tenglamasini yozing va qancha murakkab efir hosil bo'lishini hisoblang.

26. Moylarning taxirlanishi nima bilan izohlanadi?

27. Quriydigan va qurimaydigan moylarning farqini ko'rsatib bering. Fikringizni reaksiya tenglamalari bilan isbotlang.

28. Linol, linolen va olein kislotalari 20 g glitserin bilan reaksiyaga kirishsa, qancha murakkab efir hosil bo'ladi?

29. Ikki molekula stearin kislota va bir molekula olein kislota qoldigi tutgan 50 g triglitserid katalizator ishtirokida gidrogenlanganda qancha hajm (n.sh.da) vodorod sarflanadi?

30. Suyuq moylarni gidrogenlash sanoat miqyosida qanday amalga oshiriladi? Bu reaksiyaning kundalik turmush uchun ahamiyatini bilasizmi?

31. Yog' va moylar tarkibida qanday karbon kislotalar uchraydi?

32. Tristearat glitseridi gidrolizlanganda, 85 % unum bilan glitserin hosil bo'ladi. 60 g sof glitserin olish uchun qancha yog' sarflanadi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С. 370 – 407.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 379-386- betlar.

3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- С. 69 – 71.

4. Ладвингтон Э., Дейль Г. Гамлешко И. Ключи к здоровью.- Тула.- Изд-во Источник жизни.- 2003.- С. 29 – 36.

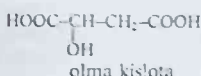
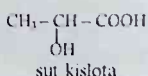
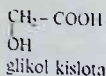
GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR

Molekulasi tarkibida karboksil va gidroksil guruhlarini tutgan organik birikmalarga *gidroksikislotalar* deyiladi.

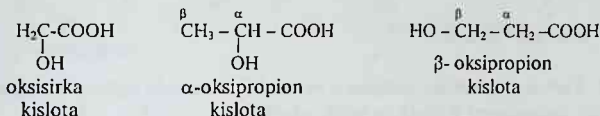
Alifatik oksikislotalar

Nomenklatura va izomeriyasi

Ayrim oksikislotalar (aslida gidroksikislotalar deyish o'rinli bo'ladi) tarixiy nomenklatura bo'yicha nomlanadi:



Ko'pincha oksikislotalar tegishli bir asosli karbon kislotalarning nomiga oksis- so'zi qo'shib, gidroksil guruhining o'rni esa grek alfavitidagi harflar bilan belgilangan holda nomlanadi;



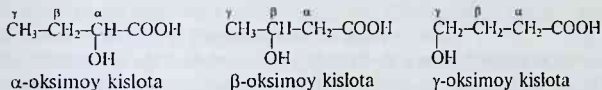
Sistematik (IUPAC) nomenklatura qoidasiga binoan oksikislotalar tegishli karbon kislotalar nomiga oksis- qo'shimcha qo'shib, gidroksil guruhi tutgan uglerod atomi raqam bilan ko'rsatiladi:



2-oksi-2-metil propan kislota

2-oksi-3-metil butan kislota

Oksikislotalarda izomeriya uglerod skeletining tuzilishiga va uglerod zanjiridagi gidroksil guruh holatiga bog'liq;

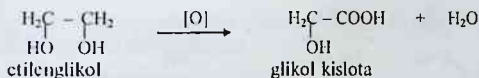


Bundan tashqari, oksikislotalar uchun fazoviy izomeriya turlaridan biri – ko'zgu izomeriyasi ham xarakterlidir.

Oksikislotalarning olinishi

Bu birikmalar laboratoriya va sanoatda, asosan, spirtlar va karbon kislotalaridan olinadi:

1. Glikollarni oksidlash

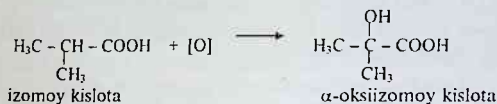


2. α -Galogenalmashigan karbon kislotalardagi galogeni gidroksil guruhiga almashinishi

Reaksiya suv yoki ishqor ta'sirida qizdirilganda amalga oshadi:

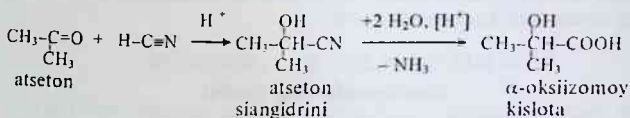
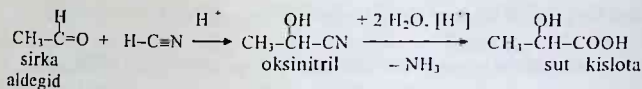


3. *Karboksil guruhiga nisbatan α -holatda uchlamchi uglerod atomi tutgan karbon kislotalarini KMnO_4 ta'sirida oksidlash:*

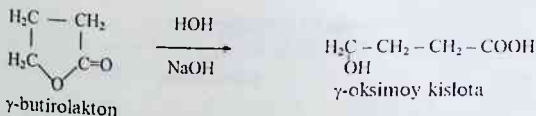


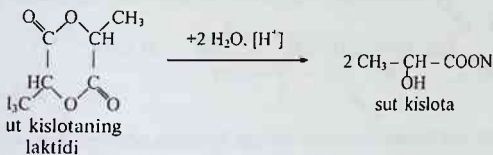
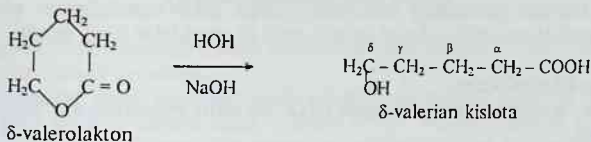
4. Karbonil birikmalardan olinishi

Aldegid va ketonlarga nitril kislotasi ta'sir ettirib olingan oksinitril birikmalarning ma'dan kislotalar ishtirokida gidrolizlanishi natijasida α -oksikislotalar hosil bo'ladi:



5. Lakton va laktidlardan gidroliz orqali olinishi



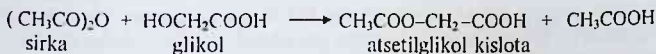
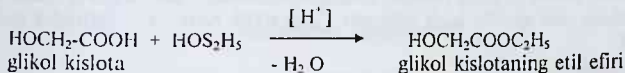


Fizik va kimyoviy xossalari

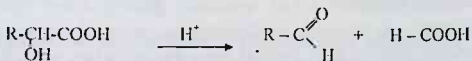
Bir asosli oksikislotalarning dastlabki vakillari moysimon suyuqlik, ikki asosilari – kristall moddalar, suvda yaxshi eriydi. Ular tegishli to'yingan karbon kislotalarga nisbatan kuchli hisoblanadi. Oksikislotalar tuz, efir karbon kislota amidi va nitrili, galogenangidridlar hosil qiladi.

Oksikislotalarning molekulasida gidroksil va karboksil guruhlarini borligi uchun ular spirtlar va kislotalarga xos barcha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Oksikislotalar tuz, efir, karbon kislota amidi va nitrili, galogenangidridlar hosil qiladi.

Oksikislotalar molekulasida tarkibida gidroksil va karbonil guruhlarini borligidan, ular spirtlar va kislotalarga xos reaksiyalarga kirishadi:



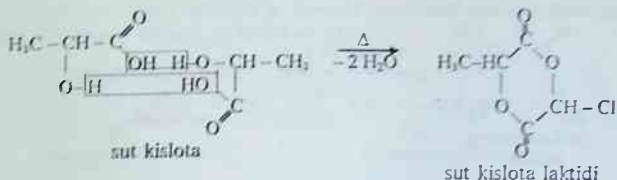
α -oksikislotalar suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirilganda, aldegidlar va chumoli kislotasigacha parchalanadi;



Gidroksil guruhining zanjirdagi o'rniga qarab oksikislotalar qizdirish jarayonida suv molekulasini ajratib, turli zil moddalar hosil qiladi.

α -Oksikislotalar

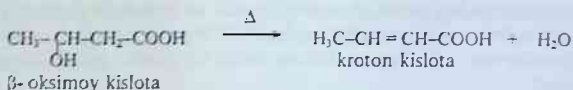
α -Oksikislotalar qizdirilgandaolti a'zoli siklik murakkab efir laktid hosil qiladi;



Laktidlar kristall modda. Kislota yoki ishqor ishtirokida suv bilan qaynatilganda gidrolizlanib, dastlabki α -oksikislotalarni hosil qiladi.

β -Oksikislotalar

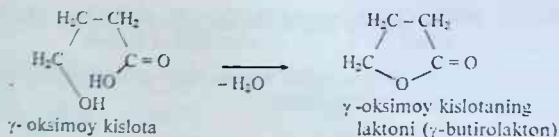
β -oksikislotalar qizdirilganda suv molekulasini ajratib, to'yinmagan karbon kislota hosil qiladi:



γ - va δ -oksikislotalar

Erkin holda beqaror modda. Ular qizdirilmasdan asta-sekin o'zidan bir molekula suv ajratib, besh yokiolti a'zoli siklik birikma – laktonlar hosil qiladi.

Masalan:



Bu usul yordamida hosil bo'lgan moddalarning tuzilishiga yoki xiliga qarab α - β - γ -oksikislotalarni bir-biridan farqini bilib olish mumkin.

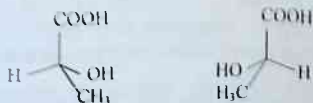
Asimmetrik uglerod atomi

Organik moddalarning faolligi yoki inertligi asosan optik izomerlar bo'lgan xossalari bilan bog'liq.

Asimmetrik uglerod atomi degani, organik moddalardagi biron uglerod atomi yoki atomlar guruhini bilan birlashgan bo'lsa, bunday atomni asimmetrik uglerod atomi deb ataladi va yulduzcha bilan belgilanadi. Bunday moddalarga asimmetrik moddalarga ega bo'ladi.



Asimmetrik uglerod atomiga ega bo'lgan birkimlar molekullari faqat ikki xil shakldagi ikkita izomerini vujudga keltiradi. Izomerlarning har ikkala modeli bir-biriga o'xshash, ammo sitchiklab qaralganda ulardan biri ikkinchisiga nisbatan ko'zgu dagi tasviri ekanligi seziladi.



Optik izomerlar o'zining fizik-kimyoviy xossalari bilan bir xil bo'ladi, lekin ularning eritmasidan qutblangan nur o'tkazilganda qutblanish tekisligi o'ngga yoki chapga buriladi. Bu xossa optik faollik deyiladi. Qutblangan nurdagi tebranish tekisligiga perpendikulyar bo'lgan tekislik qutblanish tekisligi deyiladi. Qutblanish tekisligini o'ngga va chapga buradigan moddalar bir-biriga izomer hisoblanadi va ular **antipodlar** deyiladi.

Solishtirma buruvchanlik

Organik moddalarning optik faollik kattaligi polyarimetrdan aniqlanadi. Polyarimetr, asosan, ikkita Nikol prizmalaridan tarkib topgan. Prizmalar o'raligida tekshiriladigan moddaning eritmasi solingan kyuveta joylashtiriladi. Tekshirilayotgan modda eritmasi solingan naychaga qutblangan yorug'lik nuri tushiriladi. Agar modda optik faol bo'lsa, qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga buradi.

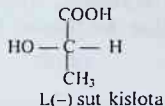
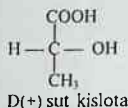
Qutblanish tekisligining burilishi (α) tekshirilayotgan moddaning (eritma) qalinligiga, konsentratsiyasiga, haroratga, unga tushayotgan yorug'lik nurining to'lqin uzunligiga bog'liq va u quyidagicha ifodalanadi;

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$$

bu yerda; α - burish burchagi;
 C - konsentratsiya, g/sm³;
 l - eritma qalinligi, sm;

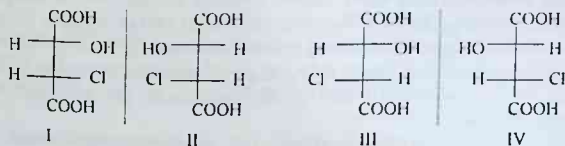
Asimmetrik optik faol birikmalar

Achitish yo'li bilan olingan sut kislotada optik burish xususiyatining yo'qligi uning bir xil miqdordagi o'ngga va chapga buruvchi shakllar aralashmasidan, ya'ni ikkita optik anti podlar aralashmasidan iborat ekanligining natijasidir. Bunday optik anti podlarning teng molekulyar aralashmasi **ratsematlar** deyiladi. Sut kislotanti podining tuzilishi Fisherning proyeksiyon formulasi yordamida quyidagicha tasvirlanadi:



Formuladan ko'rinib turibdiki, asimmetrik uglerod atomiga birikkan o'rinbosar (vodorod va gidroksil) fazoda turlicha joylashgan. Bu esa sut kislota proyeksiyon formulalarining bir-biridan farq qilishini ko'rsatadi.

Molekulasi bir nechta asimmetrik uglerod atom tutgan moddalar fazoviy diastereomerlar juftiga ega. Ularda molekulaning yarim konfiguratsiyasi o'zaro mos tushadi, ikkinchi yarmi farq qiladi. Diastereomer juftini tashkil etuvchi moddalar optik burishi bilangina emas, balki barcha fizik-kimyoviy xossalari bilan ham o'zaro farq qiladi. Buni xlorolma kislota misolida ko'rib chiqamiz. Xlorolma kislota HOOS-CH(Cl)-CH(OH)-COOH uchun asimmetrik uglerod atomidagi konfiguratsiyasi bilan farqlanuvchi (I - IV) to'rtta stereoisomerlarni yozish mumkin:

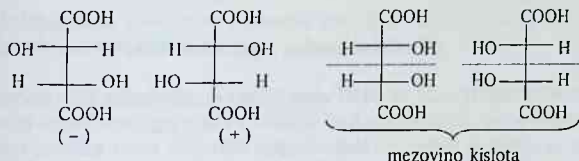


Xlorolma kislota stereoisomerlarining birinchisi ikkinchisi bilan, uchinchi to'rtinchisi bilan o'zaro optik anti podlardir, chunki ular bir-birining ko'z-

gudagi aksiga o'xshaydi. Biroq I-III, I-IV, II-III, II-IV juftlar o'zaro diastereomer, ya'ni ularning ko'zgudagi tasviri bir-biriga o'xshamaydi.

Tabiiy vino kislotasi optik faol bo'lib, qutblanish tekisligini o'ngga buradi. O'ngga buruvchi D-vino kislotaga suv qo'shib, asta-sekin qizdirilganda, mezovino kislotasi, so'ngra uzum kislotasi hosil bo'ladi. Mezovino va uzum kislotasi optik jihatdan faolligini yo'qotgan birikma hisoblanadi.

Fransuz olimi L. Paster birinchi bo'lib optik izomerlar aralashmasini optik anti podlarga ajratdi. Paster uzum kislotasi misolida ilgari ma'lum bo'lgan α -vino kislotasi borligini aniqladi. Hozirgi vaqtda vino kislotaning quyidagi to'rtta optik izomeri ma'lum;



(+) va (-) vino kislotasi optik anti podlar (enantiomerlar) hisoblanadi, mezo vino kislotasi ularning diastereomerlaridir.

Ratsematlarni optik anti podlarga ajratish

Sintetik usulda olingan asimmetrik birikmalar, odatda, ratsematlar holida bo'ladi. Ratsemat moddalarni optik anti podlarga ajratish ancha murakkab bo'lib, bu jarayon muhim ahamiyatga ega. L. Paster uzum kislotasi misolida ratsematlarni ajratishning qator klassik usullarini ishlab chiqdi.

1. Kimyoviy usul

Ratsematlarga optik faol diastereomerlar optik anti podlardan va bir-biridan fizik-kimyoviy xossalari bilan ham farq qiladi. Ularni bir-biridan qayta kristallash usuli bilan ajratish mumkin. Bu usul yordamida (\pm) vino kislotasi anti podlarga ajratilgan. Bunda optik faol asos sifatida chapga buruvchi sinxonin alkaloidi ishlatilgan (Paster, 1852- yil).

2. Biologik usul

Ayrim mikroorganizmlar o'zining hayot faoliyatida muayyan bir optik antinodni iste'mol qilishga moslashgan bo'ladi. Masalan, siyoh zamburug'i, asosan, o'ngga buruvchi vino kislotaning D-anti podini iste'mol qiladi. Shuning uchun ham, siyoh zamburug'i iste'molidan so'ng ratsemat uzum kislotada faqatgina chapga buruvchi L - vino kislotasi qoladi. Fermentativ usul bilan ham ratsematlarni anti podlarga ajratish mumkin

3. Mexanik usul

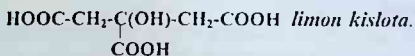
Ratsemat birikmalar kristallanish vaqtida ikki xil shaklga ega bo'lgan kristallardan, ya'ni o'nga va chapga buruvchi izomerlardan tarkib topadi. Masalan, uzum kislotaning natriy-ammoniyli tuzlari $\text{NaOOC-CH(OH)-CH(OH)-COONH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 28°C dan past haroratda kristallanib, (+) va (-) vino kislotaning tuzlari aralashmasini hosil qiladi. Bu kristallar tashqi ko'rinishdan bir-biridan farq qilganligi uchun ularni mexanik usul bilan, ya'ni pinset yordamida ajratish mumkin. So'ngra bu kristallarga kuchli kislota ta'sir ettirib, vino kislota enantiomerlariga aylantiriladi. Bu usul yordamida boshqa ratsemik moddalarni ham antipodlarga ajratish mumkin (masalan, izogidrobenzoin, glutamin kislota, va kamfora).

Oksikislotalarning muhim vakillari

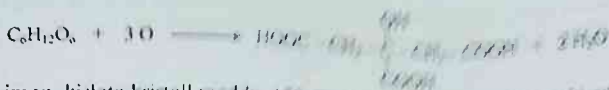
$\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$ olma kislota molekulasida bitta asimmetrik uglerod atomi bor. Bu kislota uch xil shaklda ya'ni o'ngga va chapga buruvchi izomer va ratsemat holida bo'ladi. Chapga buruvchi olma kislota, ryabina, uzum va boshqa mevalarda bo'ladi. Shuningdek, O'zbekiston Respublikasida akademik O.S. Sodiqov va uning shogirdlari tomonidan olma kislotani g'o'za bargidan ajratib olish usuli ham ishlab chiqilgan.

Tabiiy olma kislota 100°C da, sintetik usulda olingan ratsemat olma kislota esa 130°C da suyuqlanadi.

$\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ vino kislota. Tabiatda ko'pgina mevalarning tarkibida, masalan uzumda uchraydi. Uning tarkibida ikkita asimmetrik uglerod atomi mavjudligi uchun to'rtta stereoizomerga ega. Tabiiy vino kislota optik faol bo'lib, qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi. U kristall modda, 170°C da suyuqlanadi, suvda va spirtida yaxshi eriydi. O'ngga buruvchi D-vino kislota uzum sharbatini achitish usuli bilan vino tayyorlashda bochkada qoladigan cho'kma – vino toshidan ajratib olinadi. Cho'kma, asosan, vino kislotaning nordon kaliy tuzidan $\text{KOOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ iborat bo'ladi. Vino kislotaning tuzlari turli sanoat tarmoqlarida, tibbiyotda va radiotexnikada ishlatiladi.



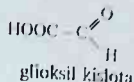
Uch asosli, to'rt atomli kislota. U, asosan, xom limon sharbatida, sitrus mevalarda, smorodina, olcha, uzum, malina kabi mevalarda va lavlagi tarkibida bo'ladi. Hozirgi vaqtda uni g'o'za bargidan olish usuli ishlab chiqilgan. Limon kislota sanoatda shakarsimon moddalarni mikroorganizmlar yordamida bijg'itish yo'li bilan olinadi:



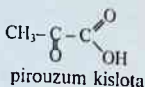
Limon kislota kristall modda, 153°C da eriydi, suvda yaxshi eriydi. Limon kislota oziq-ovqat, to'qimachilik sanoatida, tibbiyotda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

ALDEGIDO- VA KETOKISLOTALAR

Molekulasida aldegid va karboksil guruhlarini tutgan organik birikmalar **aldegidokislotalar** deyiladi:



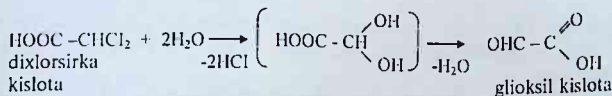
Molekulasida keton va karboksil guruhlarini tutgan organik birikmalar **ketokislotalar** deyiladi:



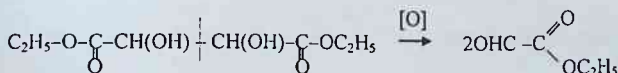
Karbonil va karboksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashuviga binoan, ular α -, β -, γ -aldegido- va ketokislotalarga bo'linadi.

Aldegido- va ketokislotalarning vakillari

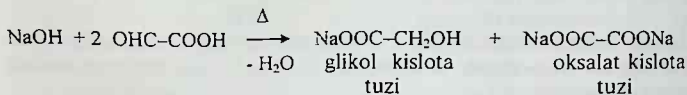
OHC-COOH gliksil kislota. U oddiy sharoitda tiniq suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. Gliksil kislota dioxirsirka kislotani gidrolizlab olinadi:



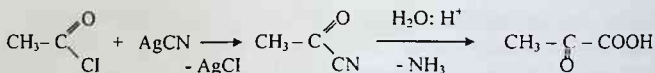
Vino kislota dietil efirining qo'rg'oshin tetraatsetati bilan oksidlanishidan gliksil kislota etil efiri hosil bo'ladi (Krige reaksiyasi):



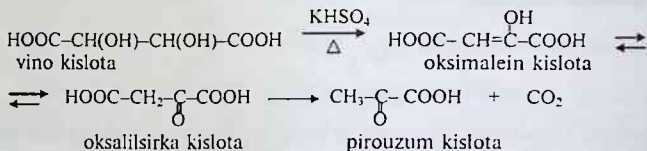
Glioksil kislota aldegid va kislotalarga xos reaksiyalarga kirishadi. Ishqorlar bilan qizdirilganda, glikol va oksalat kislotalarning tuzlariga aylanadi:



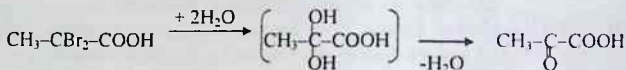
CH₃-C(O)-COOH *pirouzum kislota*. Suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. U spirtli va boshqa bijg'ichlarda hosil bo'ladigan oraliq mahsulot hisoblanadi. Pirouzum kislota sintetik usullar bilan ham olish mumkin. Masalan, sirka kislota xlorangidridiga kumush sianid ta'sir ettirib, ketokislota nitrili olinadi va so'ngra uni gidrolizlab, pirouzum kislota hosil qilinadi:



Boshqa usullar yordamida ham pirouzum kislota olish mumkin:

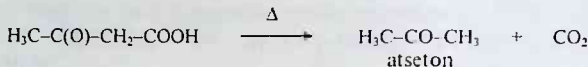


Pirouzum kislota propion kislota digaloidli hosilalaridan olish eng qulay usul hisoblanadi.



Pirouzum kislota tirik organizmlardagi karbon kislotalar, yog'lar va oqsillarning o'zgarishida oraliq mahsulot bo'lib, juda muhim biologik ahamiyatga ega.

CH₃-C(O)-CH₂-COOH *atsetosirka kislota*. Barcha β-ketokislotalarga o'xshash, atsetosirka kislota beqaror modda bo'lib, qizdirilganda oson parchalanadi:

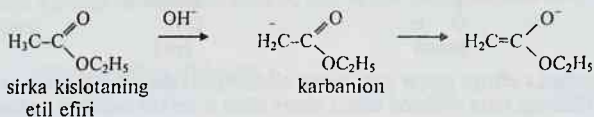


Atsetosirka efiri

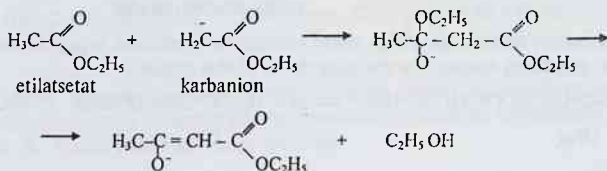
Ketokislotalar hosilalaridan eng katta ahamiyatga ega bo'lgan vakili atsetosirka kislotalarining etil efiri $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ hisoblanadi va organik sintezda juda ko'p qo'llaniladi.

Sirka kislota etil efiriga natriy ta'sir ettirib, atsetosirka efiri olinadi (Klayzen kondensalanishi).

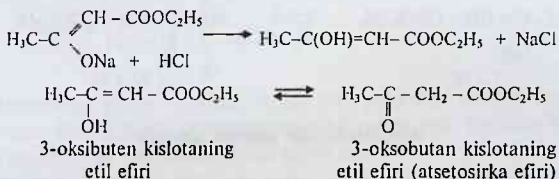
Reaksiyaning yo'nalishi:



Qutblangan etilatsetat molekulasini bilan karbanion to'qnashadi, hosil bo'lgan oraliq mahsulot spirt molekulasini ajratib, atsetosirka efiri anioniga aylanadi:



Efir anioni reaksiya natijasida oksikroton kislota etil efirining natriyli hosilasiga aylanadi, avval u kislotalar ta'sirida erkin holatda ajralib chiqadi va ikkinchi bosqichda atsetosirka efiriga izomerlanadi:

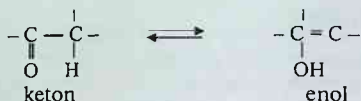


Atsetosirka efirining tautomeriyasi

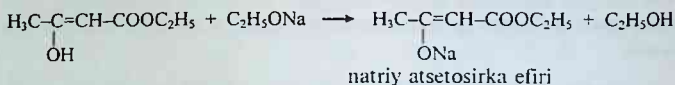
Atsetosirka efiri ikki xil shakldagi bir-biriga o'tib turadigan izomerlarga ega bo'lib, reaksiya natijasida har ikki shaklga tegishli hosilalarini ajratib olish mumkin.

Agar modda bir necha izomer shakllar ko'rinishida mavjud bo'lib, bir-biriga oson o'tadigan va harakatchan muvozanatda bo'lsa, bu hodisa tautomeriya deb nomlanadi. Bir-biriga o'tadigan shakllarga tautomerlar deyiladi.

Atsetosirka efirining izomeriyasi karbonil guruhining enol shaklga aylanishi bilan belgilangani uchun bu o'tishga keto-enol tautomeriyasi deyiladi:



Atsetosirka efiriga natriy yoki natriy alkogolyati ta'sir ettirilganda, uning molekulasidagi bitta vodorod atomi natriy bilan o'rin almashinish natijasida natriy atsetosirka efir hosil bo'ladi:



Agar natriy atsetosirka efiriga xlorid kislotasi ta'sir ettirilsa, u paytda suvda yomon eriydigan atsetosirka efirining enolli shakli ajraladi:

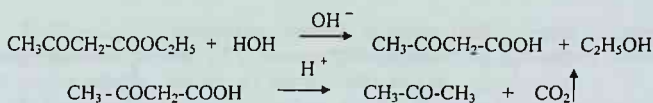


Atsetosirka efirining enol shakli keton shakliga qaraganda ishqor ta'sirida darhol eriydi, bromni biriktiradi, temir(III) xloridi bilan rang beradi. Odatdagi xona haroratida atsetosirka efiri keton va enol shakllarining aralashmasidan iborat bo'lib, ular doimiy dinamik muvozanatda bo'ladi:



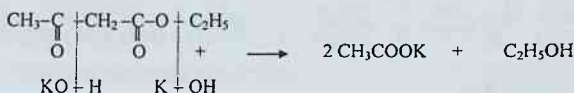
Atsetosirka efir asosida sintezlar

Atsetosirka efiriga kislotada va ishqorlar ta'sir ettirilganda u parchalanadi. Bu parchalanish sharoitga qarab har xil sodir bo'ladi. Suyultirilgan ishqorlar (yoki kislotalar) eritmaları ta'sirida atsetosirka efiri gidrolizlanadi va hosil bo'lgan atsetosirka kislotadan reaksiyaning keyingi bosqichida CO₂ ajralib chiqadi:

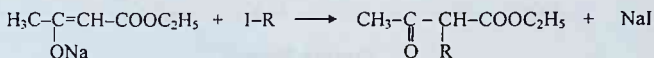


Atsetosirka efirining bu ko'rinishdagi parchalanish ketonli parchalanish deyiladi va natijada uglerod to'rt oksidi, etil spirti va keton hosil bo'ladi.

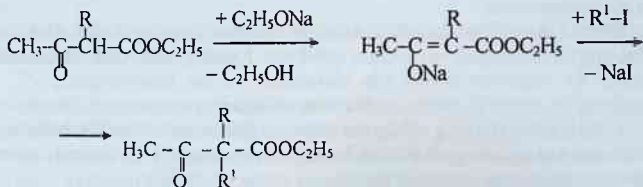
Atsetosirka efirini konsentrlangan ishqorlar eritmalari bilan qizdirilganda, kislotali parchalanish sodir bo'ladi va ikki molekula sirka kislotaga ajralib chiqadi:



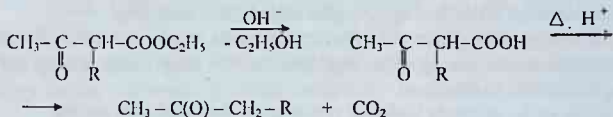
Natriyatsetosirka sirka efiriga alkilgalogenidlar ta'sir ettirilganda, alkil radikali uglerod atomiga, galogen esa natriy bilan birikadi:



Hosil qilingan monoalkillangan efirning qolgan harakatchan vodorod atomi ham natriy bilan almashinishi mumkin va alkillash reaksiyasini davom ettirib, dialkil hosilalar sintez qilinadi:

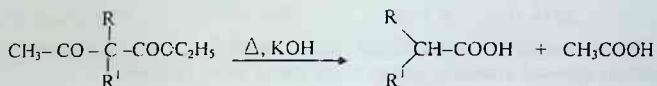
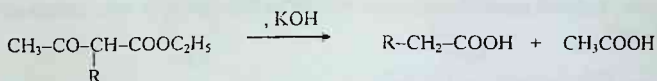


Atsetosirka efiriga o'xshab, uning bir- yoki ikki radikal almashingan hosilalari ham ketonli parchalanish qobiliyatiga ega. Bundan foydalanib, turli tuzilishdagi ketonlarni sintez qilish mumkin:





Kislotali parchalanishdan foydalanib, atsetosirka efirdan va uning bir va ikki almashingan hosilalaridan normal tuzilishga ega va tarmoqlangan karbon kislotalarni sintez qilish mumkin:



Tayanch iboralar

Oksi- yoki gidroksikislotalar. Alifatik α -, β -, γ - va hokazo oksikislotalar. Siangidrinlar. Lakton va laktidlar. Stereozomeriya. Optik faollik, asimmetrik uglerod atomi. Qutblangan monoxromatik nur. Optik anti podlar, ratsemt aralashma va uni ajratish usullari. Vino- va mezovino kislotalari. Enantiomer va diastereomerlar.

Okso- (aldegid- va keto-)kislotalar. Atsetosirka kislota etil efiri. Atsetosirka efirining tautomeriyasi va reaksiyon qobiliyati. Ketonli va kislotali parchalanish.

Nazorat savollari

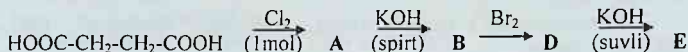
1. Oksikislotalarning tabiiy manbalarini bilasizmi? Misollar keltiring.
2. Sut kislotasining olinish usullariga misol yozing. Nega sintez jarayonida ratsemt aralashma hosil bo'ladi?
3. Sut, vino, olma, limon kislotalarining tuzilish formulalarini yozing va ular tarkibidagi asimmetrik uglerod atomlarini belgilang.
4. Chumoli aldegid, izomoy aldegid, metilbutanon kabi birikmalarning sianid kislota bilan reaksiya tenglamalarini yozing. Birikish reaksiyasi mahsulotlarini gidrolizlang. Olingan moddalarni nomlang.
5. Propion aldegididan aldol kondensatlanishi orqali 2-metil-3-oksi pentan kislotasini oling. Uning sirka angidridi va etil spirti bilan o'zaro reaksiya tenglamalarini tuzing.
6. D- va L -glitserin kislota proyeksiya formulalarini yozing.

7. Quyidagi moddalarning ishqorli muhitda gidrolizlanish reaksiyasi tenglamalarini yozing: a) α -brompropion kislotasi, b) β -xlorpropion kislotasi, d) γ -xlorvalerian kislotasi, e) xlorqahraq kislotasi.

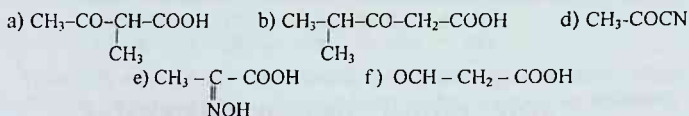
8. Trans -siklopropan-1,2-dikarbon kislotasi va trans-1,3 -dixlorosiklobutan formulalarini yozing va ulardagi xiral markazlarni ko'rsating.

9. α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarning harorat ta'sirida qanday o'zgarishlarga uchrashini reaksiya tenglamalari yordamida asoslab bering.

10. Sxemada ko'rsatilgan barcha reaksiya tenglamalarini yozing, olingan mahsulotlar orasida optik faol birikmalar bormi?



11. Quyidagi birikmalarni nomlang:



12. 3,3 - dibrompropion va β,β -dixlorizokapron kislotalarining gidrolizlanishi va so'ngra dekarboksillanishi natijasida qanday mahsulotlar olinadi?

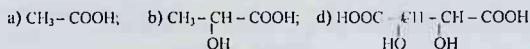
13. Quyidagi moddalar bilan kaliy sianid o'zaro reaksiyaga kirishganda qaysi birikmalar olinadi: a) propionilxlorid, b) butirilbromid, d) bromatseton.

14. Yuqorida olingan mahsulotlardan birining gidroksilamin bilan o'zaro reaksiya tenglamasini yozing.

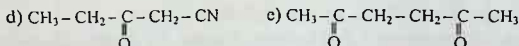
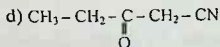
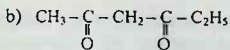
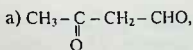
15. Etilpropionat uchun murakkab efir kondensatlanish (Klyayzen) reaksiyasi tenglamasini tuzing. Olingan mahsulotning a) brom, b) metilmagniy-iodidi bilan o'zaro reaksiyalarini yozing.

16. Atsetosirka efirining quyidagi moddalar bilan reaksiya tenglamalarini tuzing: a) sianid kislotasi, b) natriy bisulfid, d) gidroksilamin, e) atsetilxlorid, f) ammiak.

17. Quyidagi birikmalardan pirouzum kislotasi olish reaksiya tenglamalarini yozing:



18. Quyida keltirilgan birikmalarning qaysi biri xona haroratida suyultirilgan ishqor eritmasi ta'sirida enolyatlar hosil qiladi



Adabiyotlar

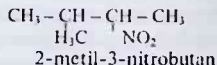
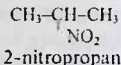
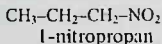
1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- “Дрофа”.- 2002.- С. 410 – 452.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- “Meditsina”.- 1987.- 253-269 - betlar.

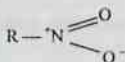
3. Вивьюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- “Владос”.- С. 69 – 71.

AZOT TUTGAN ORGANIK BIRIKMALAR ALIFATIK NITROBIRIKMALAR

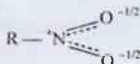
Uglevodorod molekulasining bir yoki bir nechta vodorod atomi nitroguruhga ($-\text{NO}_2$) almashingan hosilalariga **nitrobirikmalar** deyiladi. Ularning tarkibidagi nitroguruh soniga ko'ra mono-, di- yoki polinitrobirikmalar bo'lishi mumkin, radikal tabiatiga ko'ra to'yingan va to'yinmagan nitrobirikmalarga bo'linadi. Alifatik nitrobirikmalar alkanlardek nomlanadi:



Ular quyidagicha tuzilishga ega:



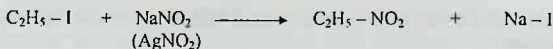
yoki



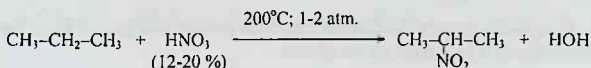
Nitrobirikmalar alkinitrillarga izomer hisoblanadi:

Olinish usullari

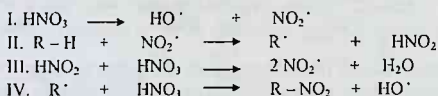
1. Alifatik nitrobirikmalar birinchi marta 1872- yilda nemis olimi V. Meyer tomonidan sintez qilingan:



2. Nitrobirikmalar, asosan, M.I. Konovalov reaksiyasiga muvofiq suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida alkanlardan sintez qilinadi (1888- yil). Reaksiya natijasida nitrobirikmalar aralashmasi olinadi va qisman alkanlarning oksidlanish mahsulotlari ham hosil bo'ladi. Bu reaksiya mexanizmini Titov o'rgangan:



Bu reaksiyaning mexanizmini Titov o'rgangan:



Nitrolash reaksiyasida alkanlarning uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorodlari oson, ikkilamchilari undan qiyinroq va birlamchi vodorodlar juda qiyin reaksiyaga kirishadi.

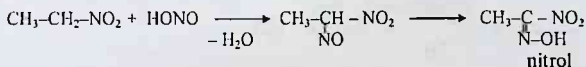
Fizikaviy xossalari

Nitrobirikmalar yoqimli hidli, suvda yomon eriydigan birikmalar, ularning suvli eritmasi neytral muhitga ega, metallarga ta'sir etmaydi. Nitrobirikmalarning molekulasida qutblangan bo'lib, dipol momentining qiymati $\mu = 3,5-4,0 \text{ D}$ bo'ladi.

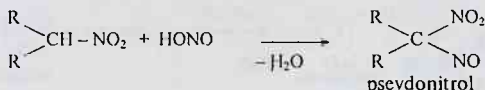
Kimyoviy xossalari

1. Nitrobirikmalarga nitrit kislota ta'siri xarakterli reaksiya hisoblanadi.

a) birlamchi nitrobirikmalar bu reaksiya natijasida nitrol kislota hosil qiladi va ular tuzlarining eritmasi qizil tusga bo'yaladi:



b) ikkilamchi nitrobirikmalar reaksiyaga kirishganda psevdonitrol olinib, reaksiyaning ikkinchi bosqichi amalga oshmaydi va oshiq ko'k rangli eritma hosil bo'ladi:

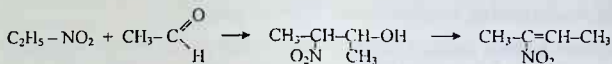


d) uchlamchi nitrobirikmalar nitrit kislota ta'sirida bu reaksiyaga kirishmaydi.

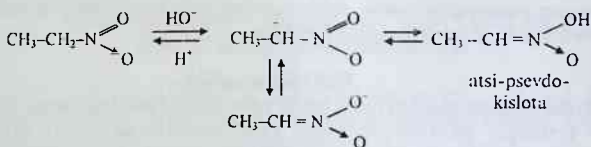
2. Nitrobirikmalar kislotali muhitda qaytariladi va tegishli aminlarga aylanadi, qaytaruvchi sifatida erkin vodorod atomlari (Zn, Sn, Fe + HCl) qo'llaniladi:



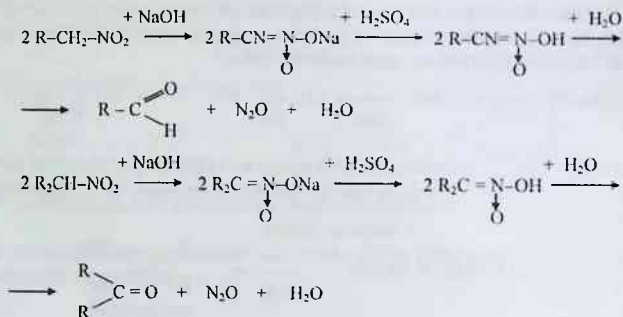
3. Birlamchi hamda ikkilamchi nitrobirikmalar aldegid va ketonlar bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi:



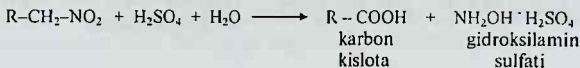
Nitrobirikmalar kuchli ishqorli muhitda atsi-nitro shaklga o'tib, kislotali xossalarni namoyon qiladi, kislota ta'sirida qaytib nitro-shaklga o'tadi. Shuning uchun nitrobirikmalar ba'zan psevdokislotalar ham deyiladi:



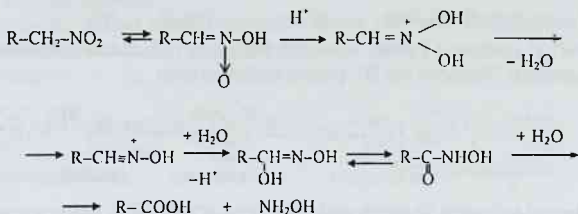
Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar atsi-shakl tuzlari sovuqda mineral kislota ta'sirida aldegid va ketonlar hosil qiladi:



Sanoatda birlamchi nitrobirikmalarning 85 % li sulfat kislotasi bilan qizdirib, karbon kislotalari va gidroksilamin hosil qilishidan foydalanadilar:



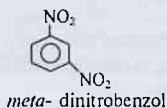
Reaksiya mexanizmi quyidagicha amalga oshadi:



AROMATIK NITROBIRIKMALAR

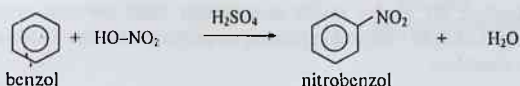
Nomenklaturasi

Aromatik qator nitrobirikmalarining nomlanishi, odatda, tegishli aromatik uglevodorodlar nomidan kelib chiqadi. Nitroguruh soniga qarab ular, mono-, di- va trinitrobirikma bo'lishi mumkin. Halqadagi nitroguruhlarning holati o-, m-, p- harflari bilan, yoki raqamlar orqali belgilanadi:

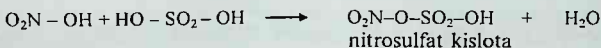


Olinishi

Arenlarga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalari (nitrolovchi aralashma) aralashmasi ta'sir ettirib, nitrobirikmalar olinadi. Masalan:



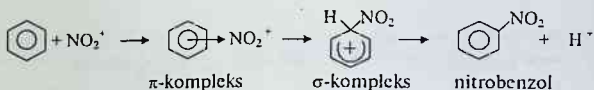
Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha: avval nitrat va sulfat kislotalar ta'sirlashib, nitrosulfat kislotani hosil qiladi:



Keyin nitrosulfat kislota kation va anionga dissotsilanadi:

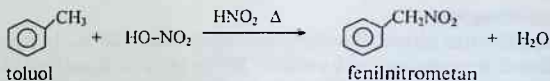


$[\text{NO}_2]^+$ (nitroniy) kationi aromatik halqadagi vodorod atomlaridan birini almashtiradi. Vodorod esa H^+ proton holida ajraladi.



Benzol halqasini nitrolash reaksiyasi qiyin o'tadi, lekin uning gomologlari benzolga nisbatan oson nitrolanadilar.

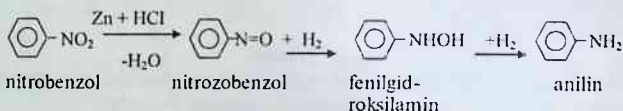
Yon zanjirda nitroguruh tutgan nitrobirikmalar, masalan, fenilnitrometan $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ alifatik qatordagi nitrobirikmalarning olinishi usullaridan foydalanib olinadi.



Xossalari

Nitrobirikmalarning muhim xossalariidan biri shuki, ular qaytarilganda aromatik aminlar hosil bo'ladi. Ularning aromatik aminlargacha qaytarilishini bir necha usullarda olib borish mumkin:

1. Kislotali muhitda



Qaytarilish bir necha oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi orqali boradi. Qaytaruvchi sifatida vodorod ishlatiladi va oxirgi mahsulot sifatida anilin hosil bo'ladi, masalan:

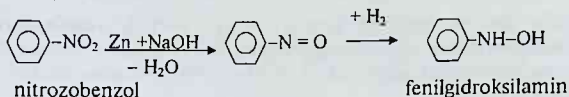
2. Neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda

Nitrobirikmalarning qaytarilishi uchun zarur bo'lgan vodorod, odatda, rux bilan ammoniy xloridning suvli eritmasi ta'sirlashuvidan hosil bo'ladi. Neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda nitrobenzolni qaytarilishi natijasida fenilgidroksilamin hosil bo'ladi va keyinchalik uni anilingacha qaytarish mumkin.

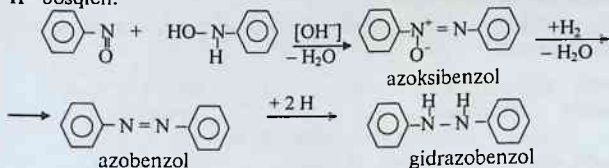
3. Ishqorli muhitda

Qaytarilish uchun kerakli vodorod, odatda, rux metalining ishqor bilan reaksiyasidan olinadi:

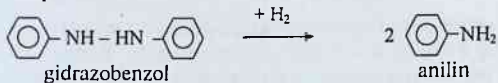
I- bosqich:



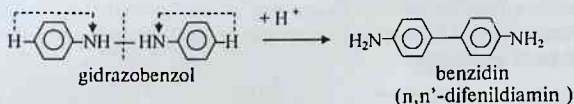
II- bosqich:



III- bosqich:

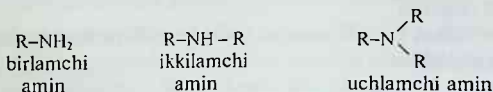


Kuchli ma'dan kislotalar ta'sirida gidrazobenzol benzidin deb nomlangan moddaga qayta guruhlanadi (N.N. Zinin). Bu reaksiya benzidinli qayta guruhlanish deb ataladi.



ALIFATIK AMINLAR

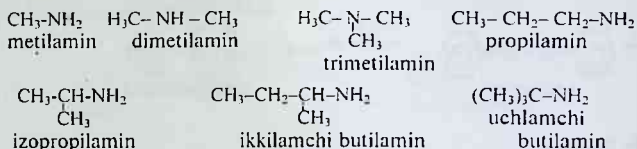
Uglevodorodlardagi vodorod atomlarining $-NH_2$, $-NHR$ yoki $-NRR$ guruhlariga almashinishidan olingan hosilalari **aminlar** deyiladi. Ular molekulasidagi uglevodorod radikallarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarga bo'linadi:



Birlamchi aminlar tarkibiga kiruvchi $-NH_2$ guruhiga **aminoguruh**, ikkilamchi aminlardagisi $>NH$ **iminoguruh** deyiladi. Aminlar molekulasidagi radikallarning xususiyatiga qarab, alifatik ($C_nH_{2n+1}-NH_2$) va aromatik aminlar ($C_6H_5-NH_2$)ga bo'linadi.

Nomenklatura va izomeriyasi

Odatda, aminlarning nomi uglevodorod radikallari nomiga "**amin**" so'zini qo'shib hosil qilinadi:

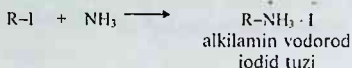


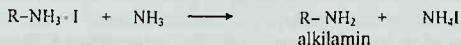
Aminlarning izomeriyasi uglerod zanjirining qanday tarmoqlanganligi va aminoguruhning joylashgan o'rniga qarab aniqlanadi. Bundan tashqari, aminlar uchun **metameriya** hodisasi ham xarakterlidir. Masalan, ikkilamchi dietilamin $C_2H_5-NH-C_2H_5$ birlamchi butilaminga $C_4H_9-NH_2$ metamerdir.

Olinish usullari

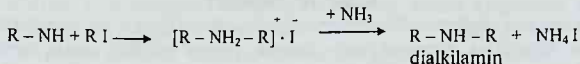
1. Alkilgalogenidlarga ammiakning ta'siri (Gofman reaksiyasi)

Bu reaksiyani olib borish uchun alkilgalogenidga ammiakning spirtli eritmasi ta'sir ettirib, qizdiriladi. Bunda dastlab tegishli aminning tuzi hosil bo'ladi. Aminning tuzi reaksiyaga kirishmagan ammiak ta'sirida parchalanib, birlamchi amin hosil qiladi:

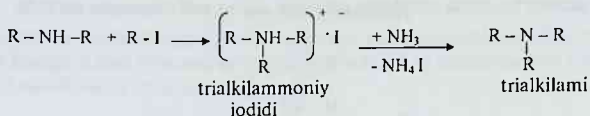




Reaksiyaning keyingi bosqichida birlamchi amin ikkilamchi aminga aylanadi:

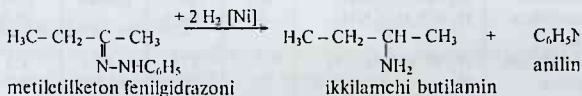
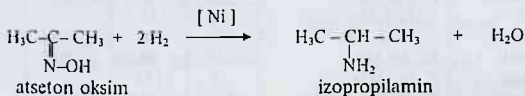
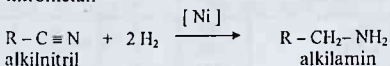
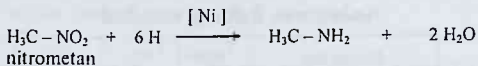


Uchlamchi aminlar ham xuddi shu usulda ikkilamchi aminlardan sintez qilinadi:



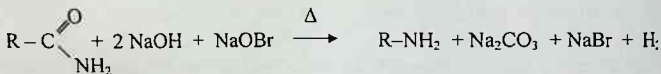
2. Nitrobirikmalar, nitrillar, oksimlar yoki gidrazonlarning qaytarilishi

Bu jarayon qalay va vodorod xlorid kislotasi yordamida amalga oshiriladi yoki katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytariladi:



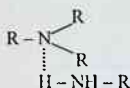
3. Karbon kislotalar amidlarini NaOBr ishqoriy eritmasi bilan qizdirish (Gofmanning qayta guruhlaniş reaksiyasi)

Bu reaksiyada qayta guruhlaniş sodir bo'radi va natijada aminoguruh bevosita radikal bilan bog'lanadi:



Fizikaviy xossalari

Aminlarning oddiy vakillari – metilamin, dimetilamin va trimetilamin gazsimon moddalar, oʻrta vakillari suyuqlik, yuqori vakillari qattiq moddalar. Aminlarning quyi vakillari yoqimsiz oʻtkir ammiak hidli moddalar boʻlib, suvda yaxshi eriydi. Ularning yuqori vakillari hidsiz, suvda erimaydi. Aminlarning molekulari ham vodorod bogʻlari hisobidan assotsiatlar hosil qiladi, ammo bu xossa spirtlarga nisbatan ancha zaif namoyon boʻladi:



Uchlamchi etilaminning fazoviy jihatdan vodorod bogʻi orqali assotsiat hosil qilish imkoniyati boʻlmagani uchun oʻzining izomeri geksilamininga nisbatan ancha past haroratda qaynaydi:

21- j a d v a l.

Aminlarning fizikaviy xossalari

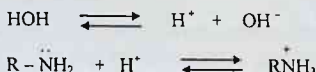
Amin	Formulasi	T _{suyuq} , °C	T _{qayn} , °C	d ₄ ²⁰	pK _a *
Metilamin	CH ₃ NH ₂	-92	-7	-	10,6
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	-96	7	-	10,8
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	-124	4	-	9,8
Etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	-81	17	-	10,6
Dietilamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	-51	56	0,7054	10,9
Trietilamin	(C ₂ H ₅) ₃ N	-115	90	0,7242	10,8
Geksilamin	C ₆ H ₁₁ NH ₂	-19	133	-	10,7
Etilendiamin	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	8,5	116,5	0,8929	10,0
Geksametilendiamin	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	42	204,5	-	10,0
2-Aminoetanol	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	-	171	1,022	9,5
Etilenimin	H ₂ C $\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ CH ₂	-	55	0,8331	8,1
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	-6	184	1,0248	4,6

* – RNH₃⁺ protonlangan hosila – kislotalar uchun

Aminlarning molekulyar massasi ortishi bilan ularning zichligi, suyuqlanish va qaynash haroratlari ortadi, suvda eruvchanligi esa kamayadi (21-jadval). Oddiy aminlarning tuzilishi piramidaga o'xshaydi, shuning uchun ularda optik izomeriya kuzatilmaydi. Azot atomining protonlanishi natijasida aminlar tuzlar hosil qiladi va alkilammoniy guruhining tuzilishi tetraedrga yaqinlashadi. Birlamchi aminlar suvda eriganida $R-NH_3^+$ kationini hosil qiladi va muhit ishqoriy bo'ladi. Trimetilamin misolida esa kationning hosil bo'lishi va solvatlanishi qiyinlashadi, natijada uchlamchi aminlarning asosli xossalari birlamchi va ikkilamchi aminlarga nisbatan zaiflashadi.

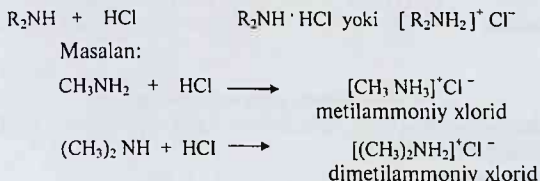
Kimyoviy xossalari

Aminlar ammiak singari asos xossaga ega, bu azot atomining erkin elektron jufti borligi uchun protonni birlashtirib olish xossasi va alkilammoniy kationini hosil qilishi bilan tushuntiriladi:



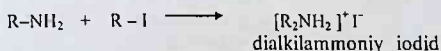
1. Tuz hosil qilish reaksiyasi

Aminlar asos xossalarini namoyon qilib, kislotalar bilan reaksiyaga kirishadi va tuz hosil qiladi:



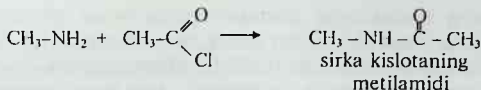
2. Aminlarni alkillash

Aminlarga alkilgalogenidlar ta'sir ettirilganda, aminoguruhdagi vodorod atomi radikalga almashinadi va tuz hosil bo'ladi:



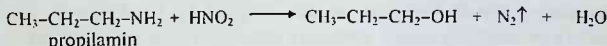
3. Aminlarni atsillash

Birlamchi, ikkilamchi aminlarga organik kislotalar galogenan-gidridlari va angidridlari ta'sir ettirilsa, amidlar hosil bo'ladi:

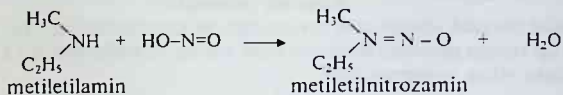


4. Aminlarga nitrit kislota ta'siri

Birlamchi alifatik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda (metilamindan tashqari) azot va spirt hosil bo'ladi:



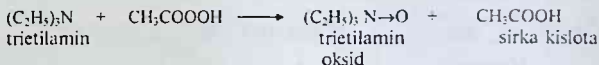
Ikkilamchi alifatik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda, nitrozaminlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi alifatik aminlar nitrit kislota ta'siriga chidamli. Bu reaksiya natijasida nitrit kislotaning tuzlari hosil bo'ladi.

5. Uchlamchi aminlarga oksidlovchilarning ta'siri

Uchlamchi aminlar nadvizotalar bilan oksidlanganda N-oksidlarga aylanadi:

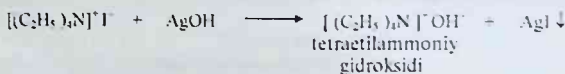


To'rtlamchi ammoniy asoslari

Uchlamchi aminlarga alkilgalojenidlar ta'sir ettirilganda, to'rtlamchi ammoniy tuzlar hosil bo'ladi:



Bu tuzlarga kumush gidroksidi ta'sir ettirilganda, tetraalkilammoniy asoslari olinadi:



Diaminlar

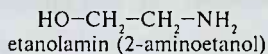
Molekulasida ikkita aminoguruh bo'lgan organik birikmalar *diaminlar* deyiladi. Ular o'ziga xos hidga ega, suvda yaxshi eriydi. Diaminlarni olish

usullari monoaminlarni olish usullariga o'xshaydi, biroq dastlabki modda sifatida bifunksional birikmalar ishlatiladi:

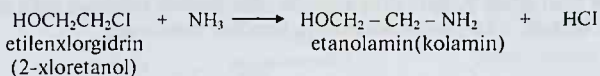
Etilendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ diaminlarning eng oddiy vakilidir. Tetrametilendiamin $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$ esa kristall modda, 27°C da suyuqlanadi. Pentametilendiamin $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$ 170 °C da qaynaydigan zaharli suyuqlik. U aminokislotalar va oqsillarning parchalanishidan hosil bo'ladi. Geksametilen-diamin- $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ 42 °C da suyuqlanadigan qattiq modda. Sanoatda neylon tolasi va plastmassalar olishda muhim xom-ashyo hisoblanadi.

Aminospirtlar

Molekulasida amino- va gidroksil guruhlari bo'lgan organik birikmalar **aminospirtlar** deyiladi.



Aminospirtlarning katta ahamiyatga ega bo'lgan eng muhim vakili – etanolamin, etilencilorgidringa ammiak ta'sir etib olinadi:

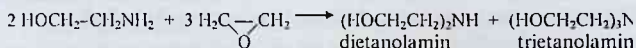


yoki etilen oksidiga ammiak biriktirib olinadi:



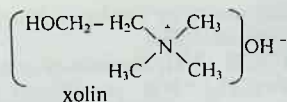
etilen oksid

Etanolamin – quyuq moysimon suyuqlik, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi, kuchli ishqoriy xossaga ega. Yuqorida keltirilgan usulda monoetanolamin bilan birga dietanolamin va trietanolamin ham hosil bo'ladi:

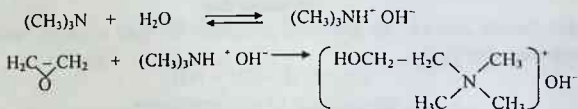


Etanolaminlar texnikada emulgatorlar va boshqa sirt faol moddalar sifatida keng ishlatiladi. Gazlarni tozalash jarayonida, mahsulotlarni yoqish natijasida hosil bo'ladigan gazlar aralashmasidan karbonat angidridini tozalab olishda undan unumli foydalanadilar. Bu usul bilan olingan karbonat angidrid quruq muz olish uchun sarflanadi.

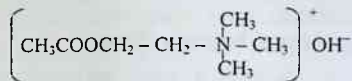
Xolin – oksietiltrimetilammoniy gidroksidi.



Bu birikmada azot atomi uchta metil va bitta oksietil guruh bilan bog'langan. Xolin letsitinlar tarkibiga kiradi – hayvonot va o'simlik organizmlarida keng tarqalgan yog'simon moddalardan iborat bo'lib, ularning tarkibidan ajratib olish mumkin. Sintetik usulda xolin odatdagi haroratda trimetilamining etilen oksidi bilan ishlov berib olinadi:



Xolin kuchli ishqoriy xossaga ega, kislotalar bilan oson reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladi. Xolinni sirka angidridi bilan atsillash natijasida xolin atsetat hosil bo'ladi, u ko'pincha atsetilxolin ham deb nomlanadi:



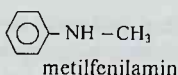
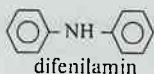
Atsetilxolin tirik organizmda muhim biokimyoviy rol o'ynaydi, u asab retseptorlaridan mushaklarga hayajonlanishni uzatishga mediator hisoblanadi.

AROMATIK AMINLAR

Aromatik halqa bilan bog'langan aminlar *aromatik aminlar* deyiladi. Ular radikal soniga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi:

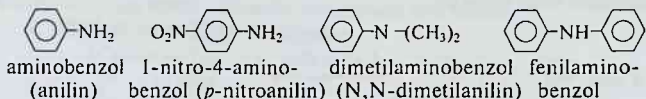


Bundan tashqari, uglevodorod radikalalarining xarakteriga ko'ra, ular sof aromatik va aralash aromatik aminlarga bo'linadi:

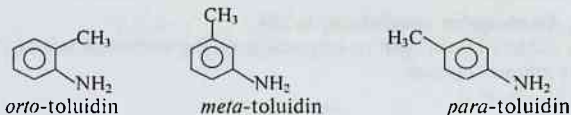


Nomenklaturasi

Benzol halqasidagi o'rinbosarlar holatini raqamlar bilan ko'rsatiladi yoki agar ular ikkitadan ko'p bo'lmasa orto-, meta-, para- izomerlar deb ataladi:



Toluoldan hosil qilingan aromatik aminlarga **toluidinlar** deb ataladi:

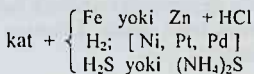
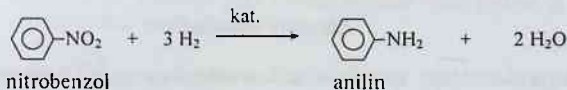


Aromatik aminlarning ksiloldan olingan hosilalariga **ksilidinlar** deyiladi:



Olinish usullari

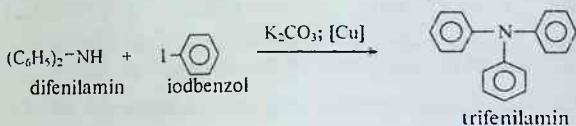
1. Birlamchi aromatik aminlar olinishning muhim usuli nitrobirikmalarni turli yo'llar bilan qaytarish bo'lib, bu reaksiya nitrobirikmalarning xossalari bo'limida batafsil o'rganilgan edi (aromatik nitrobirikmalar bobiga qarang):



Sof holdagi ikkilamchi aromatik aminlar anilin tuzi bilan erkin anilinni o'zaro qizdirish orqali olinadi:

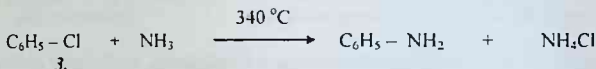


Difenilaminga potash va mis ishtirokida iodbenzol ta'sir ettirilganda, trifenilamin hosil bo'ladi:

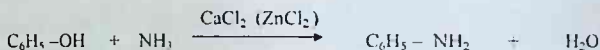


2. Xlorbenzolga ammiakning ta'siri

Bu nukleofil o'rin olish reaksiyasida avval degidrobenzol hosil bo'ladi va so'ngra ammiak birikadi:



3. Fenollarga ammiak ta'sir etish reaksiyasi



Fizikaviy xossalari

Aromatik aminlar o'ziga xos xarakterli hidga ega qattiq yoki suyuq moddalardir. Ularning zichligi birga yaqin. Oddiy quyi aminlar suvda kam eriydi, yuqori vakillari umuman erimaydi. Suvdagi eritmalari lakmus va fenolftalein indikatorlarining rangini o'zgartirmaydi.

Kimyoviy xossalari

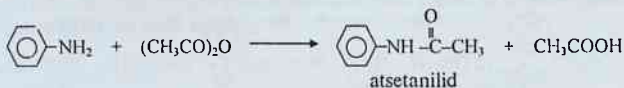
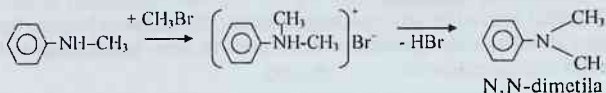
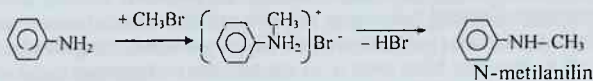
Birlamchi aromatik aminlar alifatik aminlarga qaraganda kuchsiz asosli xossalari ega, chunki azot atomidagi erkin elektron jufti aromatik halqadagi yaxlit π -elektron buluti bilan tutash tizim hosil qiladi. Ularning kuchli kislotalar bilan reaksiyasidan tuzlar olinadi:



Ikkilamchi sof aromatik aminlar [difenilamin (C_6H_5)₂-NH]ning asosli xossalari ancha pasaygan, uchlamchi aromatik aminlar [trifenilamin (C_6H_5)₃-N] bunday xossalarini butunlay yo'qotgan.

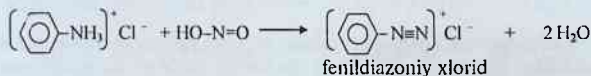
Demak, aromatik aminlar molekulasidagi fenil radikallarining soni ortib borishi ularning asosli xossalarini pasayishiga olib keladi.

1. Alkillash va atsillash reaksiyalari

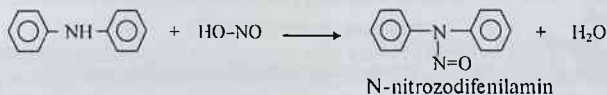


2. Nitrit kislota ta'siri

a) Birlamchi aromatik aminlarning tuzlariga nitrit kislota ta'sir ettirilganda, diazobirikmalar hosil bo'ladi. Bu reaksiya diazlash reaksiyasi deyiladi:

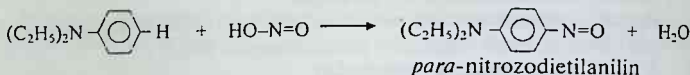


b) Ikkilamchi sof aromatik yoki aralash aminlar nitrit kislota ta'sirida tegishli nitrozaminlar hosil qiladi:





d) Uchlamchi aralash aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda, nitrozirlash reaksiyasi sodir bo'ladi:

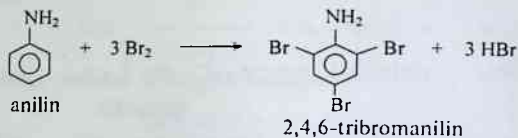


3. Aromatik halqadagi vodorod atomini almashirish

Aminoguruh benzol halqasining orto- va para-holatlarida turgan vodorod atomlarining harakatchanligini sezilarli darajada oshiradi, natijada ular ba'zi bir atom va guruhlar bilan oson o'rin almashinish reaksiyalriga kirishadilar.

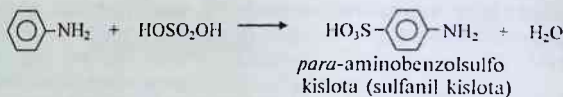
a) Galoidlash reaksiyasi

Odatdagi sharoitda anilinga bromli (yoki xlorli) suv ta'sir ettirilganda galogen atomlari aminoguruhga nisbatan *orto*- va *para*- holatlardagi vodorod atomlari o'rnini egallaydi:



b) Sulfo- va nitroguruhlarga almashinish

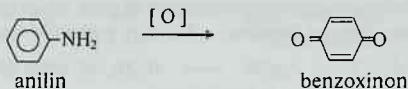
Sulfat kislota ta'sirida benzol halqasidagi vodorod atomlari sulfoguruhga almashinadi va osonlik bilan aminobenzolsulfokislota (sulfanil kislota)ni hosil qiladi:



Nitrat kislota ta'sirida ham aromatik aminlarning benzol halqasidagi vodorod atomlari xuddi shu tartibda reaksiyaga kirishadi va 2,4,6-trinitrohosiilaga aylanadi.

d) Oksidlanish reaksiyasi

Anilin oksidlanganda, xinon va uning hosilalarini olish mumkin:



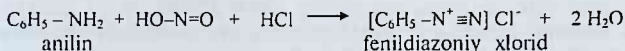
AROMATIK DIAZO – VA AZOBIRIKMALAR

Azo- va diazobirikmalar tarkibidagi azoguruh $-\text{N}=\text{N}-$ bo'lib, shu guruhning bitta bo'sh valenti aromatik yoki alifatik radikal bilan, ikkinchisi uglerod bo'lmagan atom bilan bog'langan bo'lsa, diazobirikma, ikkala bog'i ham uglerodli radikal bilan bog'langan bo'lsa azobirikma hosil bo'ladi. Alifatik azo- va diazobirikmalar o'ta beqarordir.

Aromatik diazobirikmalar ikki xil: sof diazobirikmalar $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ va diazoniyl tuzlar $[\text{Ar}-\text{N} \equiv \text{N}]\text{X}$ holda bo'ladi.

Olinishi

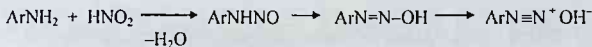
Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa, diazoniyl tuzlar hosil bo'ladi. Anilinga xlorid kislota ishtirokida nitrit kislota ta'sir ettirilganda, fenildiazoniyl xlorid hosil bo'ladi:



Diazoniyl tuzlar hosil bo'lish reaksiyasi diazotlash deyiladi. Diazotlash reaksiyasi aromatik amin tuzlari eritmasiga nitrit kislota ta'sir ettirib, olib boriladi:



Reaksiya borishida aminga ortiqcha miqdorda ma'dan kislota va hosil bo'lgan tuzga asta-sekin natriy nitrit qo'shiladi. Natriy nitrit kislotali muhitda sof nitrit kislotala aylanadi va aromatik amin tuziga ta'sir etadi:



Fizik-kimyoviy xossalari

Diazoniyl tuzlar suvda oson eriydi. Ular kuchli kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlar kabi neytraldir. Diazoniyl tuzlar sof holda portlovchi modda bo'lganligi uchun ular ishtirokidagi reaksiyalar suvli eritmalarda olib

boriladi. Ular to'rtlamchi ammoniy tuzlariga o'xshaydi. Unga kumush gidroksid ta'sir ettirilganda, beqaror birikma – diazoniyl gidroksid hosil bo'ladi:

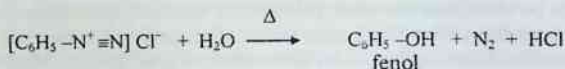


Diazoniyl tuzlarining reaksiyalari ikki guruhga bo'linadi:

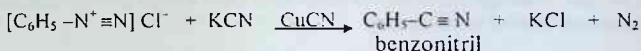
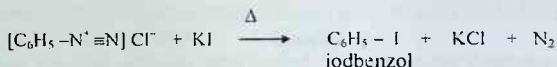
- azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar;
- azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalar.

Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar

1. Diazoniyl tuzlarining suvli eritmalarini qizdirilganda, azot ajralib, fenol hosil bo'ladi:



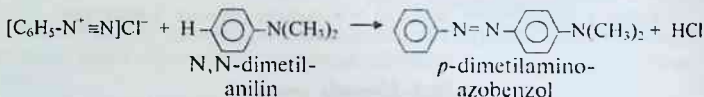
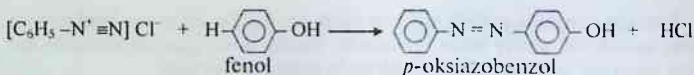
2. Diazoniyl tuzlari kaliy iodidi ishtirokida qizdirilganda iodbenzol hosil bo'ladi:



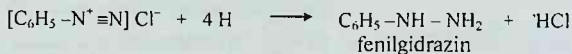
3. Diazoniyl tuzlarga mis sianid katalizatori ishtirokida kaliy sianid ta'sir ettirilganda aromatik nitrillar hosil bo'ladi:

Azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalar

1. Arildiazoniyl tuzlariga kuchli elektrodonor o'rinbosarli (OH , NH_2 , NHR , NR_2) aromatik birikmalar ishqoriy muhitda ta'sir ettirilsa, azobirikish reaksiyasi sodir bo'ladi:

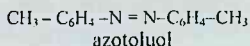
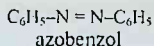


2. Diazobirikmalarga qo'rg'oshin xloridining xlorid kislotadagi eritmasi ta'sir ettirilsa, bo'yoq va dori-darmon sifatida keng qo'llaniladigan arilgidrazinlar hosil bo'ladi:



Azobirikmalar

Azobirikmalar molekulasida azoguruh $-\text{N}=\text{N}-$ bo'lib, u ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan bo'ladi:

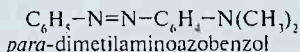
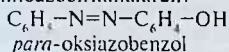


Azobirikmalarning muhim xususiyatlari rangli moddalar hosil qilishidir. Azobirikish reaksiyasi o'tkazishdagi dastlabki reaksiyon moddalarning tuzilishiga qarab turli xil rangdagi azobirikmalar olish mumkin. Bunday moddalar azo-bo'yoqlar deyiladi.

Azobirikmalarning turli ranglarda bo'lishi ular molekulasi tarkibidagi azoguruh $-\text{N}=\text{N}-$ bilan belgilanadi. Umuman, azoguruh va shunga o'xshash atomlar guruhi *xromoforlar* deb ataladi. Modda molekulasida xromofor guruh bo'lsa, shu modda rangdor bo'ladi.

Azobo'yoqlar

Molekulasida azoguruh $-\text{N}=\text{N}-$ dan tashqari gidroksil yoki birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi amin guruhi bor azobirikmalar oksid- va aminoazobirikmalardir:

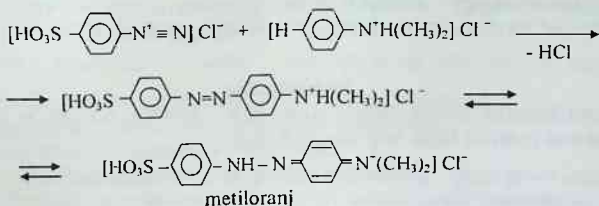


Yuqorida bu moddalarning olinishi bilan tanishgan edik. Azobo'yoqlarning tuzilishi murakkab bo'lganligi uchun ular, odatda, sanoatda ishlatiladigan texnikaviy nomlari bilan ataladi, masalan, "kislotali qizil-3-C" va hokazo.

Aminoazobirikmalar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, barqaror tuzlar hosil qiladigan asos xossali modda bo'lsa, oksiazobirikmalar ayni bir paytda ham fenol, ham kuchsiz asos xossasiga ega bo'lgan birikmalardir. Aminoazobirikmalar ishqoriy bo'yoqlar sinfini, ularning sulfokislotalari va oksisulfokislotalari esa kislotali bo'yoqlar sinfini tashkil etadi. Azobo'yoqlar eruvchanligini oshirish uchun ularning molekulasiga sulfoguruh kabi qutbli funksional guruxlar kiritiladi.

Metiloranj (geliantin)

Metiloranj monoazobo'yoqlarning dastlabki vakilidir. U diazofsulfanil kislota bilan dimetilnilin gidroksid tuzining azobirikish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan qizil rangdagi tuz xinoid tuzilishli bo'lib (pH = 3,0 – 4,4), agar unga ishqor qo'shsak, u sariq rangli benzoid tuzilishga o'tadi:



Metiloranj suvda juda yaxshi eriydigan, och sariq rangli modda bo'lib uning rangi eritma muhitiga qarab o'zgaradi. Ishqoriy va neytral muhitda metiloranj eritmasi sariq rangli bo'lsa, kislotali muhitda qizil rangga o'zgaradi. Uning bu xossasidan foydalanib, kimyo laboratoriyalarida indikator sifatida ishlatiladi.

Tayanch iboralar

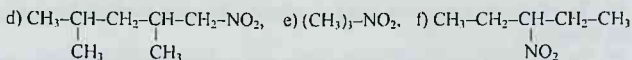
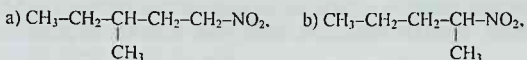
Alifatik nitrobirikmalar. Nitrolash reaksiyasi. Nitrol kislota, psevdonitrollar. Atsi-nitro shakl, atsi-psevdokislota. Aromatik mono- va polinitrobirikmalar. Trotil (2,4,6 -trinitrotoluol).

Aminlar, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar. Amino- va iminoguruh. Metameriya. Nitrozamin. N-oksidlar. To'rtlamchi ammoniy asoslari. Diaminlar. Aminospirt. Anilin, ksilidin.

Aromatik diazo- va azobirikmalar. Fenildiazoniy xlorid. Azobe'yoqlar. Metiloranj (geliantin).

Nazorat savollari

1. Quyidagi nitrobirikmalarni nomlang:



2. Quyidagi nitrobirikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) 2-nitrobutan, b) 3,3-dimetil-2-nitropentan, d)3,5-dimetil-2-nitrogeksan, d) 4-nitropenten-2.

3. Neopentanga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirilganda qanday nitrobirikmalar aralashmasi hosil bo'ladi? Fikringizni izohlash uchun barcha reaksiya tenglamalarini yozing.

4. 75 g benzol nitrolanganda qancha nitrobenzol olinadi?

5. Toluolga nisbatan nitrobenzol nitrolash reaksiyasiga qiyin kirishadi. Sababini tushuntiring.

6. Trotil (trinitrotoluol) nima maqsadlarda ishlatiladi?

7. Birlamchi, ikilamchi va uchlamchi nitrobirikmalar nitrit kislotasi bilan turlicha reaksiyaga kirishadi. Ularning farqini ko'rsatib bering.

8. 100 g nitrometan qaytarilganda qancha metilamin olinadi?

9. Nitrobirikmalarning atsi-nitro shakli deganda nimani tushunasiz?

10. Nima uchun ba'zida nitrobirikmalarni psevdokislotalar deb atashadi?

11. To'yingan monoaminlarning umumiy formulasini yozing.

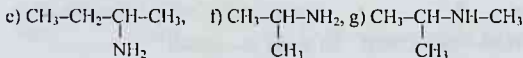
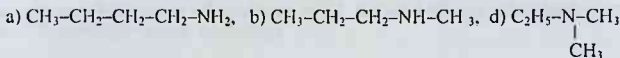
12. CH_5N tarkibli metilamin qanday organik moddalar sinfiga mansub, uning tarkibiy qismlarini tashkil etuvchi funksional guruhlar nomini ayting.

13. Metilamin tarkibida radikal va aminoguruhlarining o'zaro ta'sirini tushuntiring. Molekuladagi elektron bulut taqsimotini ko'rsating.

14. Ammiak bilan aminlar orasida kimyoviy o'xshashlik va farq bormi? Bu o'xshashlik va farqlarni ko'rsatib bering.

15. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ tarkibli birlamchi aminlarning barcha izomerlarini yozing va nomlang.

16. Quyidagi formulasi keltirilgan barcha birikmalarni xalqaro nomenklaturaga muvofiq nomlang. Ularning qaysilari o'zaro izomerlar yoki gomologik qator vakillari hisoblanadi?



17. Nima uchun tarkibi va tuzilishi bir xil bo'lgan bir atomli spirtlarga nisbatan aminlar past haroratda qaynaydi?

18. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi va har xil mahsulotlar hosil qiladi. Reaksiya tenglamalarini yozing.

19. To'rtlamchi ammoniy asoslari nima? Ularning tuzilish formulasini yozib nomlang.

20. To'rtlamchi ammoniy asoslarining eng muhim hosilalarini bilasizmi? Ular tabiiy birikmalar tarkibida uchraydimi? Misol keltiring.

21. Diazobirikmalarning tuzilish formulasini yozib ko'rsating.

22. Azobirikmalarning ko'pchiligi turli bo'yoqlar olishda ishlatiladi. Buning sababi nimada?

23. Nega metiloranj eritma muhitiga qarab rangini o'zgartiradi va shuning uchun indikator sifatida ishlatiladi? Fikringizni izohlab bering.

Adabiyotlar

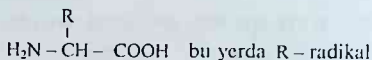
1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С.314-329.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 283-303- betlar.

3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задач по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- 1999.- С. 75-78.

AMINOKISLOTA VA OQSILLAR AMINOKISLOTALAR

Molekulasida amino – NH_2 va karboksil – COOH guruhleri tutgan birikmalarga *aminokislotalar* deyiladi. Formuladagi aminoguruhning karboksil guruhiga nisbatan joylashishiga ko'ra ular α -, β -, γ - va hokazo aminokislotalarga bo'linadi, Bular orasida α -aminokislotalar katta fiziologik ahamiyat kasb etadi, chunki barcha oqsillarning molekulasida ulardan tarkib topgan. Hayvonlar va o'simliklar tarkibidan ajratib olingan oqsillarning gidrolizlanishida tabiiy α -aminokislotalar ajralib chiqadi. Ular quyidagicha umumiy formulaga ega:



Nomenklatura va sinflanishi

Odatda, aminokislotalar uchun empirik nom keng tarqalgan. Ratsional nomenklaturaga ko'ra tegishli kislota nomiga amin so'zi qo'shib aytish bilan ularning nomi hosil qilinadi.

$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
glitsin (empirik)
aminosirka kislota
(ratsional)

$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$
alanin (tarixiy)
 α -aminopropion kislota
(ratsional)

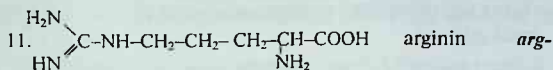
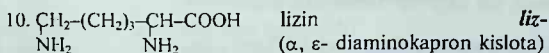
Aminokislotalar amino- va karboksil guruhlarining soniga, shuningdek, ular bog'langan radikalning tabiatiga qarab monoaminokarbon, diamino-karbon, aminodikarbon hamda ularning alifatik, aromatik radikal tutgan vakillari va geterotsiklik aminokislotalar sinfiga bo'linadi.

A. Monoamino bir asosli kislotalar

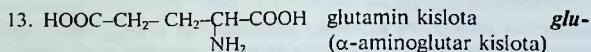
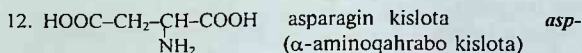
- | | | |
|---|---|-------------|
| 1. $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | glitsin | <i>gli-</i> |
| 2. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ | alanin | <i>ala-</i> |
| 3. $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | β -alanin | |
| 4. $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | metilglitsin (sarkozin) | <i>sar-</i> |
| 5. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | betain | |
| 6. $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | valin
(α - aminoizovalerian kislota) | <i>val-</i> |
| 7. $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | leysin
(α - aminoizokapron kislota) | <i>ley-</i> |
| 8. $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$ | ϵ -aminokapron kislota | |

B. Diamino bir asosli kislotalar

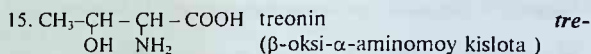
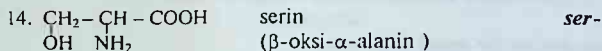
- | | | |
|---|---|-------------|
| 9. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | ornitin
(α , δ - diaminovalerian kislota) | <i>orn-</i> |
|---|---|-------------|



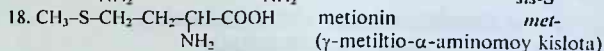
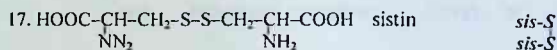
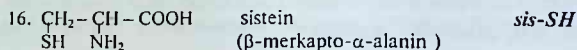
D. Monoamino ikki asosli kislotalar



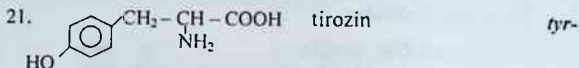
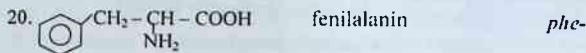
E. Oksiaminokislotalar



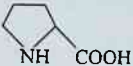
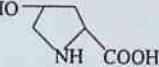

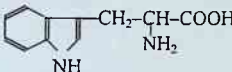
F. Oltinugurtli aminokislotalar



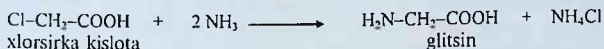
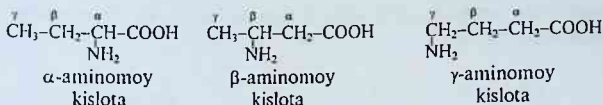
H. Aromatik aminokislotalar



1. Geterotsiklik aminokislotalar

22.  prolin
(α -pirrolidonkarbon kislota) *pro-*
23.  oksiprolin *Hypro-*
24.  gistidin *His-*
25.  triptofan *tri-*
(β -indolil- α -alanin kislota)

Aminokislotalar o'z navbatida uglevodorod zanjiridagi aminoguruhining karboksil guruhiga nisbatan qaysi holatda joylanishiga qarab α -, β -, γ - va hokazo aminokislotalarga bo'linadi:



Olinish usullari

1. *Oqsillardan olish.* α -aminokislotalarning tabiiy manbayi oqsil moddalar hisoblanadi. Ular gidrolizlanishi natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmalardan xromatografik usulda sof holdagi aminokislotalarning ayrim vakillarini ajratib olinadi.

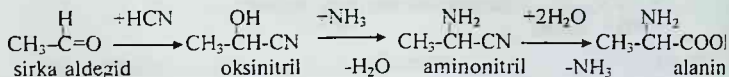
2. -galogenkislotalarga ammiak ta'siri

α -galogenkislotalga ammiak ta'sir ettirilganda aminokislota hosil bo'ladi:

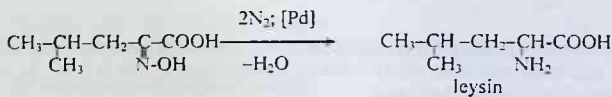
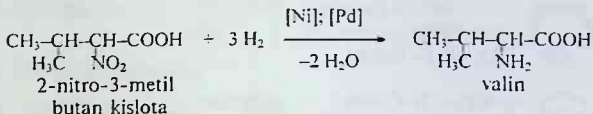


3. Siangidrinli usul (Shtekker reaksiyasi)

Aldegidlarga vodorod sianid va ammiak ta'sir ettirilganda dastlab nitrillar, ular gidrolizlanishidan esa tegishli α -aminokislotalar hosil bo'ladi.

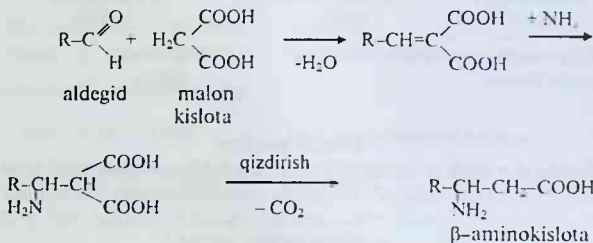


4. α -Nitrokislotalar, oksimlar yoki α -oksoislotalar gidrazonlarining qaytarilishi:



5. Rodionov reaksiyasi

Aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislota ta'sir ettirilganda β -aminokislotalar olinadi.



Fizik va kimyoviy xossalari

Aminokislotalar shirin ta'mga ega kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Ko'pgina aminokislotalar shirin ta'mli bo'lsa-da, ba'zilar ozgina

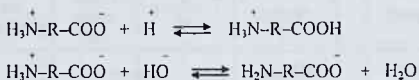
yoqimsiz ta'mli, ayrimlari achchiq bo'ladi. α -aminokislotalarning ko'pchiligi yuqori haroratda suyuqlanmasdan parchalanadi, shuning uchun ularni suyuqlanish haroratiga ko'ra identifikatsiyalash qiyin va bu ko'rsatkich o'rniga qog'oz xromatografiyasi yordamida R_f qiymatini aniqlash bilan amalga oshiriladi. Bir asosli monoaminokislotalarning suvdagi eritmalari deyarli neytral muhitni ($\text{pH}=6,8$) ko'rsatadi. Ularning fizik konstantalari haqidagi ma'lumot 22-jadvalda keltirilgan.

Aminokislotalarning tarkibida NH_2 va COOH guruhleri borligi uchun ular kislota va asos xossalarini namoyon qiladi. Ularning eritmasiga kislota ta'sir etgandan so'ngra IQ spektrlari olinsa, karboksil guruhiga xos tebranish chastotalari, ishqor ta'sirida esa aminoguruhga xos tebranish chastotalari qayd qilinadi.

Erkin aminokislota eritmasining IQ spektrida har ikki funksional guruhga xos valent tebranish chastotalari kuzatilmaydi. Bu hodisa aminokislotalar amfoter xossaga ega ekanligini va ularni bipolyar ion (svitter-ion) shaklida mavjud bo'lishini isbotlaydi:



Aminokislotalar amfoter xossaga ega bo'lgani uchun kislotalar va asoslar bilan ham reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi:



Shuning uchun ham, α -aminokislotalarning tuz holsil qiluvchi xususiyatlari fizikaviy xossalarini belgilaydi. Ular yuqori suyuqlanish harorati bilan tavsiflanadi, suvda yaxshi eriydi, organik erituvchilarda yomon yoki umuman erimaydi.

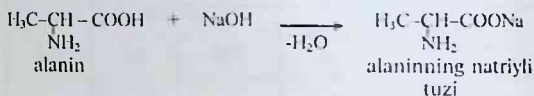
Aminokislotalar elektr toki ta'sirida muhitning pH qiymatiga ko'ra anodga yoki katodga tomon harakatlanadi. Bu tajriba xromatografiya qog'oz yoki gellarda amalga oshirilsa, elektroforez hodisasi deyiladi va aminokislotalarni ajratish uchun qo'llaniladi. Aminokislotalar tarkibidagi funksional guruhlar soni turlicha bo'lganligi uchun ularning suvdagi eritmasi karboksil- yoki aminoguruh soniga ko'ra kislotali yoki ishqorli muhitni ko'rsatadi, ya'ni $\text{pH} \neq 7$ bo'ladi. Ammo titrlash egri chizig'ida pH ning shunday qiymati mavjudki, eritmadagi $-\text{NH}_3^+$ va $-\text{COO}^-$ guruhlarining soni o'zaro teng bo'ladi, natijada elektroforez hodisasi kuzatilmaydi va bu nuqtaga *izoelektir nuqtasi* deyiladi (22-jadval).

Formula	Nomi	T. suyuq. °C	Izoel. nuqta pH	pK (COOH)	pKa (NH ₂)
	Arginin Arg A	238	11,2	2,2	9,0
	Triptofan Trp	382	5,9	2,8	9,4
	Gistidin His H	277	7,5	1,8	9,2
	Sistein Cys C	178	5,1	2,0	10,3
	Metionin Met M	283	5,7	2,3	9,2
	Asparagin kislota Asp	270	2,8	1,9	9,6
	Glutamin kislota Glu	249	3,2	2,2	9,7

Barcha α -aminokislotalar uchun mis(II)-gidroksid bilan chiroyli kristallanuvchi misning to'q ko'k rangli ichki kompleks birikmasining hosil bo'lishi xarakterlidir. Bunday kompleks tuzlar *xelatlar* deyiladi:

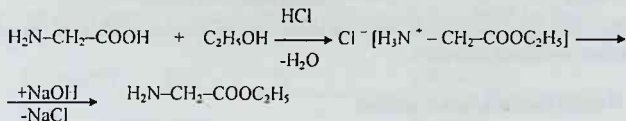
Aminokislotalardagi karboksil guruhining reaksiyalari

Aminokislotalar asoslar bilan reaksiyaga kirishib, karboksilat ionini hisobidan tuz hosil qiladi:



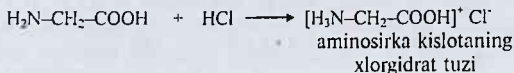
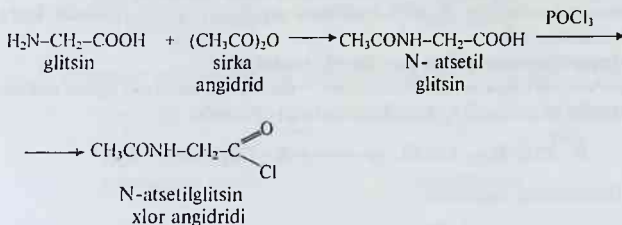
Efirlar hosil bo'lishi

Aminokislotalarning efilari (odatda, tuz ko'rinishida) vodorod xlorid ishtirokida aminokislotalarga spirt ta'sir ettirib olinadi:



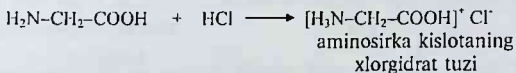
Galogenangidridlar hosil bo'lishi

α -aminokislotalarning galogen angidridlari tionil xlorid (SOCl_2) yoki fosfor xloroksidi (POCl_3) ta'sirida olinadi. Odatda, reaksiyani o'tkazishdan oldin aminoguruhni atsillash yo'li bilan himoyalanaadi:



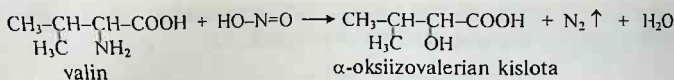
Aminokislotalardagi aminoguruhning reaksiyalari

Aminlarga o'xshab, aminokislotalar ham mineral kislotalar ta'sirida tuz hosil qiladi:



Nitrit kislotaning ta'siri

Aminokislotalarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda, oksikislota hosil bo'lib, suv va azot ajralib chiqadi:



Bu reaksiya yordamida aminokislotalardagi aminoguruhlarni miqdor jihatdan aniqlash mumkin.

N-atsil hosilalarining olinishi



Aminokislotalar karbon kislotalarning galogen anhidridlari va anhidridlari bilan o'zaro ta'sirlashganda N-atsil hosilalar sintez qilinadi:

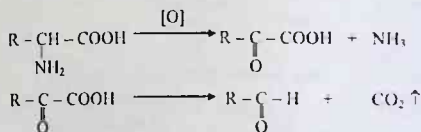
Aminokislotalarning N-atsil hosilalari oqsillarni sintez qilishda katta ahamiyat kasb etadi.

α -Aminokislotalar uchun xarakterli reaksiyalar

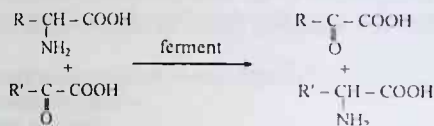
1. α -Aminokislotalar maxsus ferment – dekarboksilaza yoki ayrim mikro-organizmlar ta'sirida CO_2 ajratib, aminlarga aylanadi:



2. Deaminlash reaksiyasi



3. Qayta aminlash reaksiyasi

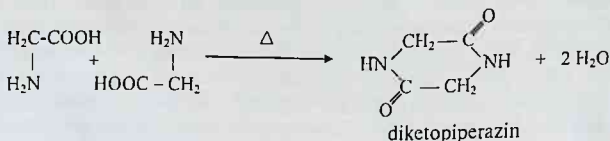


Deaminlash, dekarboksillash va qayta aminlash reaksiyalari hayvonot va o'simliklar organizmlarda maxsus fermentlar ta'sirida nihoyat yumshoq sharoitda sodir bo'lishi mumkin.

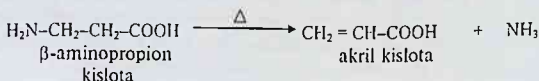
α -, β -, γ -aminokislotalarni bir-biridan farqlovchi reaksiyalar

Aminokislotalar harorat ta'sirida turlicha xossalarni namoyon qiladi va shunga ko'ra osonlik bilan ular ajratiladi:

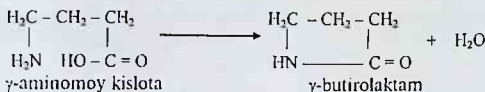
1. α -aminokislotalar qizdirilganda ularning ikki molekulasidan ikki molekula suv ajralib chiqadi va halqali amid – diketopiperazin hosil bo'ladi:



2. β -Aminokislota qizdirilganda, ammiak va to'yinmagan karbon kislotasi hosil bo'ladi:



3. γ - yoki ϵ -aminokislotalar qizdirilganda, laktamlar hosil bo'ladi:



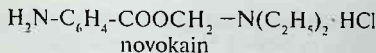
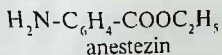
Aminokislotalarning ayrim vakillari

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ **aminosirka kislotasi** (*glitsin*, glikokol) 292°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Suvda yaxshi eriydi. U deyarli barcha oqsillarning tarkibida uchraydi, ayniqsa, jelatin va tabiiy ipak (fibroin oqsili)da ko'p miqdorda bo'ladi.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ **α -aminoizokapron kislotasi** (*leysin*) 337°C da suyuqlanadigan tovlanuvchi kristall modda. U gemoglobin, kazein, tuxum albumini kabi oqsil moddalarning asosini tashkil etib, gidroliz natijasida ko'p miqdorda hosil bo'ladi.

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ **α, ϵ -diaminokapron kislotasi** (*lizin*) 224°C da suyuqlanadigan kristall, oqsillar tarkibida uchraydi.

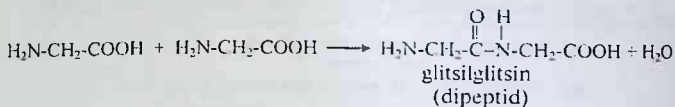
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ***para*-aminobenzoy kislotasi**. Uning ikki muhim hosilalari anestezin va novokain nomlari bilan og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida keng ishlatiladi:



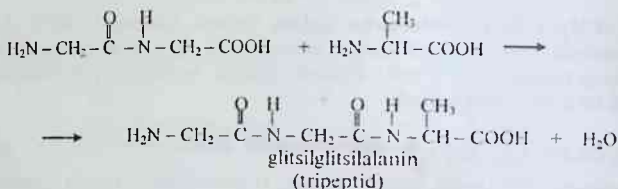
Peptid va polipeptidlar

Peptid vapoli peptidlar $-\text{NH}-\text{CO}-$ peptid bog'lar bilan xarakterlanadilar. Amid bog'lari deb ataladigan bu bog' amin va karboksil guruhdan bir molekula suv ajralib chiqishi natijasida hosil bo'ladi. 1861- yilda bu haqidagi fikrni dastlab A.Ya. Danilevskiy aytgan edi. Bunday bog'lar oqsil asosini tashkil qiladi va shuning uchun **peptid bog'** deb ataladi. Oqsillar tuzilishining peptid nazariyasi keyinchalik E. Fisher va Gofmeyster tomonlaridan rivojlantirildi. Oqsil moddalarining optik faolligini birinchi marta 1852- yilda L. Paster isbotladi va *sinxonin* alkaloidi yordamida ularni ajratdi. 1903-1907- yillar davomida E. Fisher oqsil moddalarini sintez qildi. Bugungi kunda oqsillarning tuzilishi va peptid bog'lardan iborat tabiiy polimer ekanligi to'liq isbotlandi.

Ikki α -aminokislota molekulasidan bir molekula suv ajratib olinsa, dipeptidlar deb ataluvchi chala angidridlar hosil bo'ladi:



Di-peptidlar yangi aminokislota molekulasi bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatiga egabo'lib, ular yana yangi chala angidrid-tripeptid hosil qiladi:



Xuddi shu usulda tetra-, penta-, geksa- va hokazo peptidlar olish mumkin. Ular umumiy qilib **polipeptidlar** deb ataladi. Peptid bog'lari sintezining juda qulay va perspektiv usulini 1960- yilda AQSH olimi Merifild taklif etdi. Bu usul **qattiq fazada peptidlar olish usuli** degan nom bilan mashhur bo'ldi. Polipeptidlar oqsil molekulasi hosil bo'lishida juda muhim rol o'ynaydi. Peptidlar oqsillarning qisman gidrolizlanishidan hosil bo'ladi.

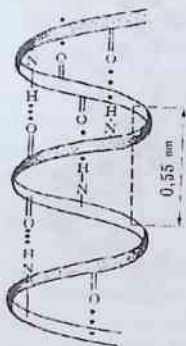
Hozirgi kunda α -aminokislotalarni peptidlarga aylantirishning ko'pgina mukammal usullari ishlab chiqilgan. Bir muncha oddiy tuzilishdagi tabiiy

oqsillardan insulin, ribonukleaza, vazopressin, oksitotsin va boshqa vakillari olimlar tomonidan sintez qilingan.

OQSILLAR

Oqsil moddalar barcha o'simlik, hayvon va mikroorganizmlar hayoti uchun juda zarur moddalardir. Tirik organizm oqsilsiz yashay olmaydi. Oqsilni bilish hayotiy jarayonlarni o'rganish demakdir. Har qanday oqsil makromolekulasi zanjir uzunligi, tarkibi va tuzilishi bilangina belgilanib qolmasdan, balki bu peptid zvenolarining metastabil konformatsiyalar hosil qilishi bilan ham farq qiladi. Oqsil moddalarining to'liq kislotali yoki fermentativ gidrolizlanishi natijasida aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Oqsil tarkibida 25 tagacha turli α -aminokislotalar bo'ladi va ulardan cheksiz miqdoriy nisbatda va turli tartibdagi polimer zanjirlarini hosil qilishi mumkin. Bu oqsil moddalarining juda katta molekulyar massasi ($10^4 - 10^7$) va g'oyat xilma-xilligini belgilaydi. Ayrim oqsillar suvda eriydi, ammo ko'pchiligi kolloid eritma hosil qiladi. Ularning eritmasiga anorganik tuz eritmalari, og'ir metallarning tuzi, organik erituvchilar yoki harorat bilan ta'sir etilganda cho'kma hosil qiladi. Bu hodisa oqsillarning *denaturatlanishi* deyiladi.

Oqsillar quyidagi sifat reaksiyalariga kirishadi va ularni aniqlashda muhim omil hisoblanadi:



37-rasm. Oqsilning spiral tuzilishi.

1) *Biuret reaksiyasi* — ishqorli muhitda barcha oqsil eritmalariga mis(II) tuzlari ta'sir etilganda, binafsha rang hosil bo'ladi.

2) *Ksantoprotein reaksiyasi* — ayrim oqsil moddalariga konsentrlangan nitrat kislotasi ta'sirida sariq rang paydo bo'ladi va so'ngra ammiak ta'sirida bu rang zarg'aldoq tushga o'tadi.

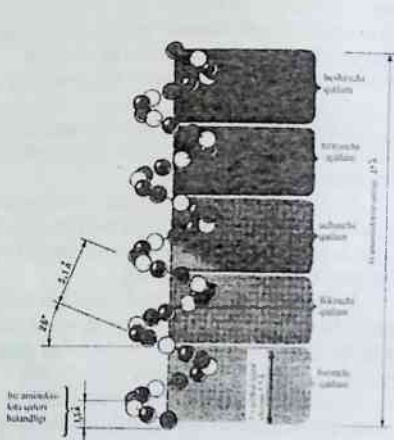
3) *Millon reaksiyasi* - (tirozinga xos reaksiya) oqsil moddasiga simob nitratining nitrat va nitrit kislotasi bilan qo'shilgan eritmasi ta'sir etilganda qizil-jigarrang cho'kma tushadi.

4) *Ningidrin reaksiyasi* — barcha oqsillar ningidrinning suvli eritmasi ta'sirida ko'k rang hosil qiladi.

Bugungi kunda oqsil molekularining bir qancha polipeptid zanjirlardan iborat ekanligi isbotlangan. Har xil polipeptid zanjirlar majmuasi ochiq, tarmoqlangan va halqali holda bo'ladi.

Oqsil molekulasining polipeptid zanjirida aminokislotalarning ma'lum tartibdagi joylashuvi oqsillarning *birlamchi strukturasi* deyiladi. Bugungi kunda 1000 dan ortiq oqsillarning birlamchi strukturasi aniqlangan, ularning ayrimlari 400 dan ortiq aminokislotalar tutadi (transaminaza tarkibida 400 ta aminokislota qoldig'i mavjud). Bu tuzilish oqsillarning barcha xossalari tushuntira olmaydi. Fazoda oqsil molekulasidagi aminokislota qoldiqlari valent burchaklarining yo'nalishiga mos ravishda spiralsimon buralgan bo'lib, bu uning ikkinchi tartibi yoki *ikkilamchi strukturasi* deyiladi. Ba'zi murakkab oqsillar uchun uchlamchi va hatto to'rtlamchi strukturalari ham aniqlangan.

Tuzilishi aniqlangan birinchi oqsil — *insulin* gormonidir. Insulin molekulasida 21 tava 30 ta aminokislota qoldig'idan tashkil topgan polipeptid zanjirlari mavjud, ular disulfid bog'lari orqali birikkan. Muhiy fermentlardan hisoblangan *ribonukleaza* 124 ta amino-kislota qoldig'idan iborat. Ovqat hazm qilish jarayonini belgilovchi *ximotrip-sinogen* fermenti 246 ta aminokislota qoldiqlaridan iborat, uning molekulyar massasi 27000 ga teng.



38-rasm. Oqsil molekulasi spiral ko'rinishi.



39-rasm. Oqsil molekulasining N-H va C=O guruhlarida orasidagi vodород bog'lari yordamida barqarorlashuvi.

Oqsillarning biologik vazifalari turli-tumandir. Ularning ayrimlari moddalar almashinuvini boshqaruvchi gormon vazifasini bajaradi (insulin qon tarkibidagi qand moddasi miqdorini boshqaradi), boshqalari organizmda biologik jarayonlarning katalizatori (fermentlar) sifatida faoliyat ko'rsatsa va nihoyat, uchinchilari biologik qurilish materiali vazifasini o'taydi (kollagen tog'ay moddalar asosini tashkil etadi, keratin soch to'qimasi mustahkamligini amalga oshiradi). Ayrim oqsil moddalari qon tarkibida har xil kasalliklarga qarshilik ko'rsatuvchi antitelalar xizmatini bajaradi, nukleoproteidlar esa irsiy belgilarni tashuvchi genlarning tarkibiy qismini belgilaydi va hujayralarning bo'linishida bu informatsiyalarni uzatadi. Juda muntazam tuzilishga ega bo'lgan viruslar ham oqsil qobig'idagi nukleoproteidlardir. Ularning tuzilishi shu darajada tartibli, hatto viruslar kristall holida ajratib olingan. Quyidagi 23-jadvalda ayrim oqsillar haqidagi ma'lumotlar keltirilgan.

Oqsil moddalari tarkibiga ko'ra oddiy oqsillar va murakkab oqsillarga bo'linadi, ular o'z navbatida tarkibi va tuzilishiga ko'ra yana bir necha guruhlariga ajratiladi. Oddiy oqsillar *proteinlar*, murakkablari esa *proteidlar* deb ataladi. Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar hosil bo'ladi. Proteidlarning gidroliz mahsuloti ichida aminokislotalardan tashqari fosfat kislota, geterohalqali birikmalar, uglevodlar va boshqa organik moddalar bo'ladi.

Proteinlar

Har xil erituvchilarda eruvchanligiga qarab, ular kichik guruhlariga bo'linadi.

Albumin va globulinlar

Albuminlar tuxum oqida, qon zardobida, sutda bo'ladi, suvda yaxshi eriydi. Eritmalariga ammoniy sulfati qo'shib to'yintirilganda cho'kmaga tushadi. Globulinlar suvda erimaydigan oddiy oqsillar. Globulinlarning molekulasi albumin molekulasidan kattaroq, qonda, sutda, tuxumda, muskullarda va o'simliklarning (kanop, no'xat) urug'ida bo'ladi.

Gistonlar — asosli xossani namoyon qiluvchi oqsillar, ishqor va kislotalarning suyultirilgan eritmalarida eriydi, etil spirti ta'sirida cho'ktiriladi.

Prolaminlar — donli o'simliklar urug'ida uchraydigan oqsil, non pishirganda uning sifatini belgilaydigan glyutenga aylanadi.

Skleroproteinlar — mexanik barqaror, suvda, tuzlar eritmasi, kislota va ishqor ta'sirida erimaydigan organik moddalar. Teri, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi *keratin*, hayvonlarning terisi tarkibidagi *kollagen*, ipak tarkibidagi *fibroin* shular jumlasidandir. Odatda, proteinlar jumlasiga protenoidlar deb ataluvchi oqsillar ham kiradi.

Ayrim oqsil moddalari haqidagi ma'lumotlar

Oqsil	Molekular massasi	Molekula shakli	Manbayi	Bajaradigan funksiyasi
Insulin	6 000	Eritmadagi assotsiat	Me'da osti bezi	Qondagi qand miqdorini boshqaradi.
Ribonukleaza	13 000		- " -	Ribonuklein kislotalar gidrolizi.
Lizotsim	14 000	Cho'zilgan ellipsoid	Tuxum oqsili	Bakteriya hujayralari tuzi lichini buzadi.
α -Nimotripsin	25 000	Eritmadagi assotsiat	Me'da osti bezi	Murakkab efir va peptid bog'lar gidrolizi.
Papain	21 000		Papayi mevasi lateksi	Peptid bog'lar gidrolizi.
Gemoglobin	66 700	Sferik tuzilishga yaqin	Qizil qon tana chasi	To'qimalarga kislorod tashish.
Katalaza	250 000	Kubsimon	Jigar va buyrak qon plazmasi	H ₂ O ₂ ni parchalash
Fibrogenin	330 000	Cho'zinchoq		Qonni ivitish

Proteidlar

Proteidlar tarkibidagi oqsildan tashqari boshqa moddalarning turiga qarab bir qancha guruhlariga bo'linadi. Biz quyida ularning ichidagi muhimlarini keltiramiz.

Fosfoproteidlar — gidrolizlanganda oqsil modda va fosfat kislotaga ajraladi. Tuxum sarig'i, vitellin oqsili, kazeinda bo'ladi. Molekulada fosfat kislotaga qoldig'i serindagi OH-bilan bog'langan. Fosfoproteidlarning eng muhim vakili sut tarkibidagi kazein moddasidir. Bu modda kuchli kislotali xossaga ega bo'lib, karbon kislotaga tuzlariga ta'sir etilganda ularni parchalab, karbonat angidrid ajralishiga sabab bo'ladi.

Glikoproteidlar – gidrolizlanib, oqsil va uglevodlar hosil qiladi. Asosan jag'osti bezlari ishlab chiqadigan so'lak tarkibida va shoxda bo'ladi, suvda erimaydi, ishqor eritmalarida eriydi. So'lak tarkibidagi shilliq modda xussalarini belgilaydi, ular suyultirilganda ham uzun tola hosil qilish xususiyatini yo'qotmaydi. Glikoproteidlar ba'zida glikozidlar deb ham aytiladi.

Xromoproteidlar – oqsil tarkibida bo'yoq moddalari ham uchraydi. Xromoproteidlarning eng muhim vakili gemoglobindir. U globin oqsili va gemdan iborat, organizmda kislorod tashuvchi vazifani bajaradi. Gem tarkibida azot tutgan makrotsiklik geterohalqaning temir ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmasidir.

Nukleoproteidlar – gidrolizlanib oddiy oqsil va nuklein kislotalariga parchalanadi, hujayra yadrolarining tarkibiga kiradi. Nuklein kislotalarining gidroliz mahsulotida esa uglevod, fosfat kislota, purin va pirimidin asoslari bo'ladi. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydi, kislotalarda erimaydi.

Lipoproteidlar- oqsil, yog' yoki yog'simon moddalardan tarkib topgan.

Tabiiy va sun'iy oziq mahsulotlari

Tirik organizmning normal faoliyati uchun suv va anorganik tuzlardan tashqari oziq-ovqat mahsulotlarini iste'mol qilinganda oqsillar, uglevodlar, moylar, yog'lar va oz miqdorda boshqa organik moddalarni ham qabul qilishi kerak. Oqsillar hidsiz va ta'msiz, rangsiz moddalar bo'lgani uchun inson uni erkin holda iste'mol qila olmaydi. Kishilik jamiyati eng ko'p istemol qiladigan baliq uvildirig'ida 26-27%, no'xatda-22% gacha, baliqda 13-18%, go'shtda 12-14%, sutda 3,4%, kartoshkada 2%, rezavor mevalarda 0,2-1,5% gacha oqsil bo'ladi.

Inson oziq mahsulotiga oqsil moddalarning qo'shilishi ularning sifatini buzib yuboradi, ya'ni organoleptik xususiyatlari o'zgaradi, natijada uni qabul qilish qiyinlashadi.

Kishilik jamiyatining taomlanishini kuzatsak, ayrim insonlar juda ko'p, ayrimlari juda oz miqdorda oqsillarni iste'mol qiladi. Bularning har ikkisi ham inson sog'ligi uchun salbiy ta'sir ko'rsatadi. Sportchilarning ratsional taomlanishini kuzatuvchi olimlar ularga oqsil o'rniga ko'proq uglevodlar iste'mol qilishni tavsiya etishayapti, chunki ortiqcha oqsil buyrak faoliyatini qiyinlashtiradi. Ko'p miqdorda oqsilning iste'mol qilinishi osteoporoz (suyaklarning noziklashuvi va mo'rtligi) kasalligiga olib keladi. Ortiqcha iste'mol qilingan oqsilni parchalash uchun organizmda muhim funksiyani bajaruvchi kalsiy ionlarining sarfi oshadi. Bulardan tashqari, MDH aholisi oqsil moddasini, asosan, uy va yovvoyi hayvonot dunyosi go'shtlari orqali o'z organizmiga qabul qilishi bizgama'lum, bu esa tanamizda ortiqcha lipidlar va xolesterin to'plashiga olib keladi. Bu salbiy ta'sir aterosklerozning kuchayishiga sabab bo'ladi. Ko'pgina taraqqiy etmagan davlatlardagi aholi esa oqsilni kuniga 30 g atrofida qabul qiladi. Olimlarning hisoblashicha, erkaklar

bir kunda 55-61 g, ayollar 44-48 g oqsil iste'mol qilishi maqsadga muvofiqdir. Yoshlar, ayniqsa organizmi tez o'sayotgan bolalar uchun bu miqdor bir muncha ko'p bo'lishi lozim, ya'ni o'rtacha bolaning har 453.6 g tana vazniga 0.35 g oqsil sarfi meyor jihatdan to'g'ri deb qabul qilingan.

So'nggi yillarda sifatli oziq-ovqat mahsulotlari yetishtirishning yangi yo'nalishi rivojlanib bormoqda. Uning mohiyati turli oqsil birikmalarini sun'iy oziq mahsulotlariga aylantirishdan iborat. Bu sun'iy oziq-ovqatlar sifati, tashqi ko'rinishi, ta'mi, hidi bilan biz o'rgangan taomlarni eslatishi, ulardan keskin farq qilmasligi lozim. Aksincha, ular quvvat berish qobiliyatini va tarkibi jihatdan bizning an'anaviy taomlarimizdan ustun bo'lishi, o'simlik mahsulotlarini to'la almashtirishi maqsadga muvofiqdir. Inson va hayvonot dunyosi taomlanishining fiziologik tajribalari shuni ko'rsatdiki, ayrim aminokislotalar oziq mahsulotlari bilan birga berilishi lozim, chunki ularni tirik jonzoatlarning organizmi sintez qila olmaydi. Tirik organizmning hayoti faoliyatida ketokislotalar bilan ammiakning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladigan aminokislotalar "almashinadigan" va faqat iste'mol yo'li bilan qabul qilinadiganlari — "almashinmaydigan aminokislotalar" deb aytiladi.

Almashinadigan aminokislotalar: glitsin, alanin, glutamin kislota, asparagin kislota, serin, sistin, sistein, tirozin, prolin, oksiprolin, arginin.

Almashinmaydigan aminokislotalar: valin, treonin, leitsin, izoleitsin, metionin, fenilalanin, triptofan, lizin, gistidin.

Yuqori sifatli oqsil oziq har ikki xil aminokislotalarni ham o'z tarkibida tutishi kerak. Go'sht mahsulotlaridan tashqari sabzavot va poliz ekinlari ham tirik organizmni 20% gacha oqsil bilan ta'minlaydi. Masalan, boshog'li o'simliklar bilan 12% gacha, loviya va soya kabi dukkakli ekin mahsulotlar orqali 30% gacha oqsil iste'moli bajariladi. Inson organizmining soch to'kilishi, teri kasalliklari, qo'l va oyog'idagi tirnoqlarning ko'chishi, ayollarning homiladorligi, kuyganda va suyaklari singan davrlarida ko'p miqdorda oqsil iste'mol qilishini taqazo etadi.

Tayanch iboralar

Aminokislotalar. Monoamino bir asosli -, monoamino ikki asosli - diamino bir asosli aminokislotalar. Oksiaminokislotalar. Oltinugurtli aminokislotalar. Aromatik va heterohalqali aminokislotalar. Amino kislotalarning amfoterligi, bipolyar ion yoki svitter-ion. Izoelektrik nuqta. Xelat birikmalar. Aminokislotalarga dekarboksilaza fermenti ta'siri. Peptidlar peptid bog, poli-peptidlar. Oqsillar. Oqsillarning denaturatlanishi. Oqsillarning sifat reaksiyalari (biuret, ksantoprotein, Millon, ningidrin reaksiyalari). Oqsillarning birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi strukturalari.

Oddiy va murakkab oqsillar (protein va proteidlari). Suvli yozuq mahsulotlari. Almashinadigan va almashinmaydigan aminokislotalar.

Nazorat savollari

1. Aminopropion, aminomoy, aminokapron, aminoenant kislotalarining formulalarini yozing.
2. a) $C_3H_7O_2N$ va b) $C_4H_9O_2N$ tarkibli aminokislotalarining barcha izomerlarini yozing va ularni xalqaro nomenklaturaga ko'ra nomlang.
3. Galogenalmashgan kislotalarga ammiak ta'sir etish orqali quyidagi aminokislotalarning olinish reaksiya tenglamalarini yozing: a) α -aminomoy kislota, b) β -aminovalerian kislota, d) δ -aminokapron kislota, g) γ -aminoenant kislota.
4. Qanday kimyoviy reaksiyalar yordamida propendan aminopropion va ugleroddan aminosirka kislotalarini olish mumkin?
5. Bir xil miqdordagi amino- va karboksil guruhlari tutgan aminokislotalarning suvdagi eritmalari indikatorlarga ta'sir etmaydi. Buning sababini tushuntirib bering.
6. Alaninning a) natriy gidroksid, b) sulfat kislota, d) metanol bilan o'zaro reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Qanday kimyoviy bog'larga peptid boglari deb aytiladi?
8. Aminlar va aminokislotalarni qaysi kimyoviy usul bilan bir-biridan ajratish mumkin?
9. Almashinadigan va almashinmaydigan aminokislotalarning farqini bilasizmi? Ularning formulalarini yozing va nomlang.
10. Uglevodlar, yog'lar va oqsillarning molekulasida qaysi kimyoviy elementlar uchraydi?
11. Nega oqsillarga polimerlar deb qaraymiz? Boshqa polimerlar bilan oqsil molekulasining farqlarini ko'rsatib bering.
12. Oqsillarning birlamchi strukturasiini ko'rsating va tushuntiring.
13. Oqsil molekulasida ikkilamchi struktura bo'lishining mumkinligini nima bilan tushuntirasiz?
14. Oqsillar uchun qanday kimyoviy bog' xosdir?
15. Oqsil moddalar tirik organizmda qanday funksiyalarni bajaradi?
16. Faqatgina oqsil molekullari uchun xos bo'lgan maxsus biologik faollik sabablarini tushuntiring. Qaysi hollarda bu faollik yo'qoladi?
17. Tarkibida a) uch molekula sistein, b) uch molekula serin, d) bir molekula glitsin va ikki molekulani tutgan tripeptidlarning formulalarini yozing.

18. Oqsil moddalarining gidrolizi natijasida qanday birikmalar olinadi? Gidroliz reaksiya tenglamasini yozib tushuntiring.

19. Quyidagi tripeptidlar gidrolizlanganda hosil bo'ladigan aminokislotalarning formulalarini yozing: a) glitsilserilalanin, b) glitsilalanilsistein, d) alanil-sisteilserin.

20. Tarkibi $C_8H_{15}N_3SO_4$ formula bilan ifodalangan oddiy oqsil zvenosi gidrolizlanganda, glitsin, alanin va sistein hosil bo'ldi. Shu tripeptidning barcha izomerlarini yozib ko'rsating.

21. Oqsil tutgan taom iste'mol qilinmasa, tirik organizm yashash funksiyasini yo'qotib, kasallanadi. Buning sababi nimada?

22. Tabiiy jun va sintetik lavsan tolalarini bir-biridan farqlay olasizmi? Fikringizni izohlang.

23. Oziq-ovqat mahsulotlarining tarkibidagi uglevodlar, yog'lar va oqsil moddalari inson organizmida fermentlar ta'sirida parchalanadi. Shu parchalanishning oxirgi mahsulotlari sifatida nima hosil bo'ladi?

24. Nima uchun o'simlik tarkibidagi oqsil moddalari tirik organizmlardagi oqsillarga nisbatan sifat jihatdan past baholanadi? Javobingizni asoslab bering.

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Высшая школа". 1980.-С. 369-392.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 275-282, 373-378 - betlar.

3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- М.: "Владос".- 1999.- С. 79-83.

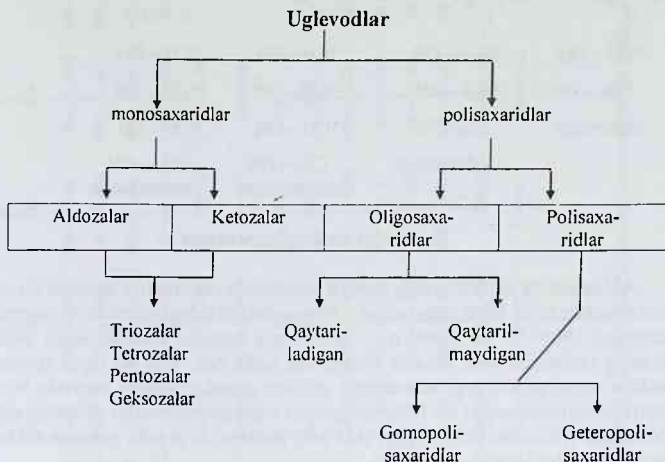
4. Ладингтон Э., Дейль Г., Гамлешко И. Ключи к здоровью.- Тула.- Изд-во источник жизни.- 2003.- С. 37-46.

UGLEVODLAR

Umumiy formulasi $C_n(H_2O)_n$ bo'lib, tarkibida uglerod, vodorod va kislorod atomlari tutgan organik moddalar sinfiga *uglevodlar* deyiladi. Ular molekulasida gidroksil va aldegid yoki keton guruhlari tutgani uchun uglevodlar kimyoviy xossalari jihatidan oksialdegid va oksiketonlarga o'xshaydi.

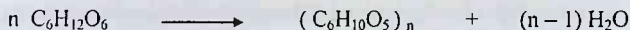
Uglevodlarning oddiy vakillari — glukoza $C_6H_{12}O_6$, saxaroz $C_{12}H_{22}O_{11}$ va kramal $(C_6N_{10}O)_n$ ning formulasi yuqoridagi umumiy formulaga muvofiq keladi.

Uglevodlarning sinflanishi



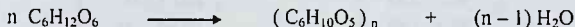
Monosaxaridlar ko'p atomli aldegid- yoki ketospirtlar bo'lib, zanjirdagi uglerod atomlarining soni to'rt, besh, olti va undan ortiq bo'lishi mumkin.

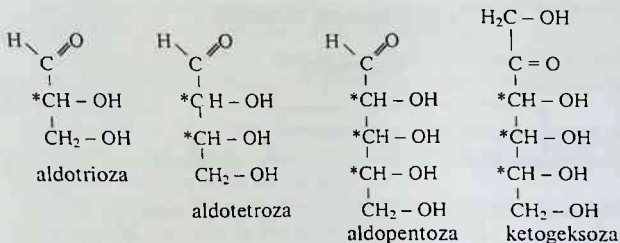
Polisaxaridlar o'simlik dunyosi va tirik organizmlarda bo'ladigan biologik sintez jarayonida monosaxaridlardan hosil bo'ladi, bunda molekula tuzilishi murakkablashib boradi va polikondensatlanish paytida suv ajralib chiqadi:



MONOSAXARIDLAR

Monosaxaridlar ko'p atomli aldegid yoki ketospirtlar hisoblanadi. Monosaxaridlar tetraza (4 C atomi), pentoza (5 C), geksoza (6 C), geptoza (7 C) va hokazolarga bo'linadi:





Izomeriya va konfiguratsiyasi

Aldozalar va ketozalarning deyarli barchasida asimmetrik uglerod atomi bor (yulduzchalar bilan belgilangan). Monosaxaridlardagi asimmetrik uglerod atomlari ($N = 2^n$ bu yerda n – asimmetrik uglerod atomlar soni) bilan fazoviy izomerlar soni orasida o‘zaro bog‘liqlik bor. Har bir optik izomer uchun uning tarkibidagi asimmetrik uglerod atomlari soniga muvofiq bitta optik antipodi mavjud bo‘ladi, qolganlari esadiastereomerlar hisoblanadi. Masalan: triozga bir juft, tetrozga ikki juft, pentoza to‘rt juft, geksoza sakkiz juft antipodni tashkil etadi.

$$1\text{C} : N = 2^n = 2^1 = 2$$

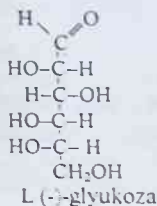
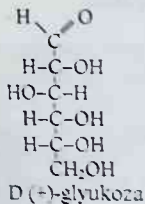
$$3\text{C} : N = 2^n = 2^3 = 8$$

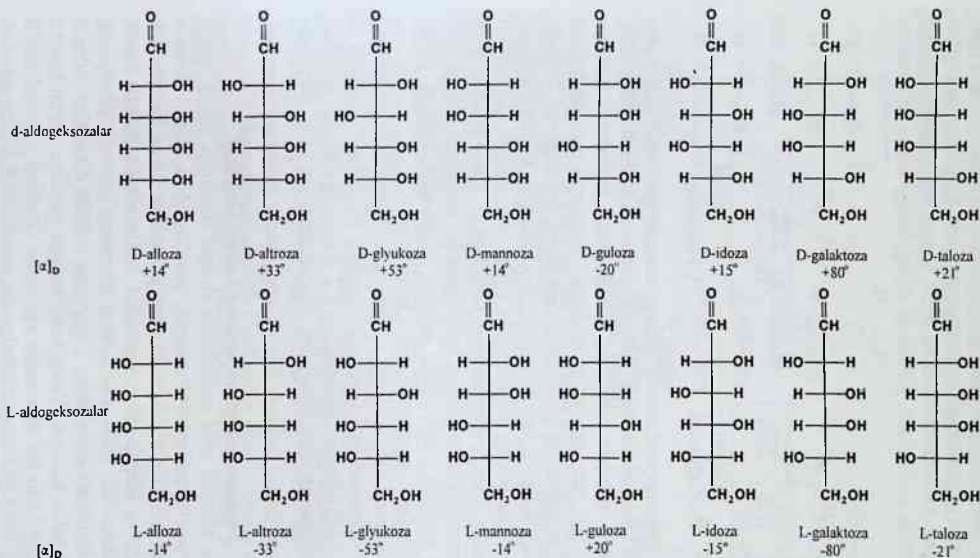
$$2\text{C} : N = 2^n = 2^2 = 4$$

$$4\text{C} : N = 2^n = 2^4 = 16$$

Har bir juft bir xil nom bilan aytiladi, lekin ularning nomi oldiga D- yoki L- harfi qo‘shiladi. Ular bir-biriga nisbatan stereoisomerlar deb hisoblanadi.

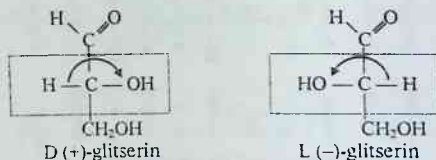
Stereoizomerlar konfiguratsiyasi Fisherning proyeksiyon formulalari bilan oson ifodalanadi. Masalan, D-glukoza yoki L-glukozaning proyeksiyon formulasi quyidagicha yoziladi;





40-rasm. Glukoza stereoizomerlarining proyeksiya formulalari. Har bir aldogeksoza o'zidan boshqa biriga enantiomer va qolgan 14 tasiga diastereomerdir.

D – yoki L – harflar optik faol izomerlar qutblanish tekisligining o'ngga yoki chapga burish yo'nalishini ko'rsatmaydi, balki konfiguratsiya turini ifodalaydi. Barcha monosaxaridlarning optik izomerlari glitserin aldegidi tuzilishiga qiyoslab aniqlanadi. Glitserin aldegidining ikkita anti podlari mavjud:



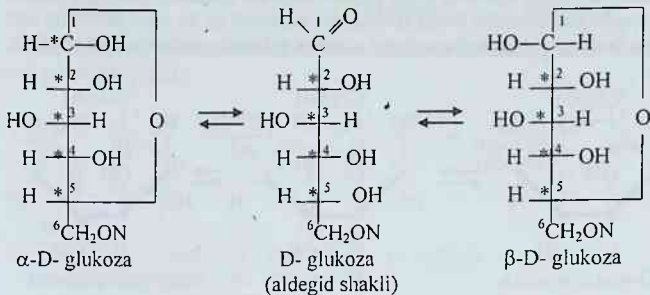
Monosaxaridlarning qaysi genetik qatorga mansubligini bilish uchun ular glitserin aldegidi bilan solishtiriladi. Aldegid guruhidan boshlab sanalganda, oxirgi assimmetrik uglerod atomining o'rinbosarlari joylashishi glitserin aldegidi kabi bo'lsa, masalan, tabiiy glukoza D-qatorga mansub bo'ladi [D(+)-glukoza] va qutblanish tekisligini o'ngga burish xossasiga ega. Demak, burish belgisini ifodalash lozim bo'lsa, monosaxarid konfiguratsiyasi ko'rsatilgandan so'ng burish belgisini qavs ichiga olib yoziladi (yuqoridagi glukoza va glitserin aldegidi formulalarini solishtiring). Shuni hisobga olish lozimki, monosaxarid eritmalarining qutblangan nur tekisligini chapga yoki o'ngga burishi molekula tarkibidagi boshqa asimmetrik uglerod atomi o'rinbosarlarining fazoviy joylanishi bilan belgilanadi.

Karbonil guruhiga qo'shni uglerod atomining konfiguratsiyasi bir-biridan farq qiladigan monosaxaridlarga epimerlar deyiladi. Masalan, D-glukoza va D-mannoza solishtirilganda < glukozadagi C2 atomning gidroksil guruhda proyeksiyon formulaning o'ng tomonida, mannozaning esa chap tomonida joylashgan.

Monosaxarid formulasining halqali shakllari

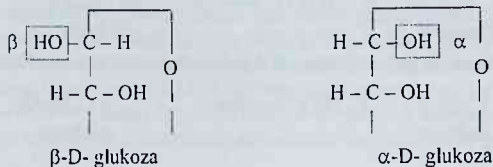
Glukozaning chiziqli yoki proyeksiyon aldegid formulasi uning ayrim xossalarni tushuntirishga imkon bermaydi, buni faqatgina halqali formula bo'yicha izohlash mumkin. Bu formula oksid yoki yarim atsetal formula deb ataladi. Glukoza va boshqa monosaxaridlar formulasining halqali shakli quyidagicha ifodalanadi: beshinchi uglerod atomidagi gidroksil guruhining vodorod atomi karbonil guruhidagi π -bog'ning uzilishi hisobidan aldegid guruhi kislorodi bilan birikadi. Yangi hosil bo'lgan gidroksil guruh barcha gidroksil guruhlari bilan bir xil xossaga ega emas. Glukoza vodorod klond ishtirokida suvsiz metil spirt bilan qizdirilganda, molekulasidagi bitta gidroksil

guruh vodorodi metil guruhga almashinib, metilglukozid hosil bo'ladi. Shuning uchun birinchi uglerod atomidagi yangi hosil bo'lgan gidroksil guruh - glukozid gidroksili deb ataladi.

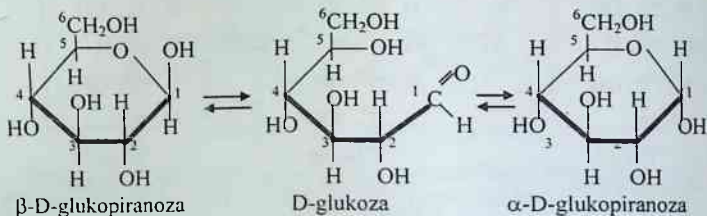


Demak, C-1 va C-5 uglerod atomlari orasida kislorod atomi orqali bog'lanish vujudga kelib, olti a'zoli yopiq zanjir hosil bo'ladi. Bu o'zgarishlarning natijasida glukozaning yarim atsetal shakli va glikozid gidroksili hosil bo'ladi:

Natijada birinchi uglerod atomi ham asimmetrik bo'lib qoladi. Birinchi uglerod atomi bilan bog'langan, vodorod atomi va yarim atsetal gidroksili fazoda o'zaro qarama-qarshi ikki holda joylashishi mumkin. Birinchi holda yarim atsetal gidroksili boshqa gidroksillar qaysi tomonda bo'lsa, o'sha tomonda bo'ladi. Boshqacha aytganda, yarim atsetal gidroksili glukozaning C⁶ - atomi bilan bog'langan gidroksil guruhiga nisbatan shartli sis-holatda joylashgan. Glukozaning bu shaklini *α -glukoz* deb atash qabul qilingan. Ikkinchi holda esa yarim atsetal gidroksil qarama-qarshi tomonda joylashgan, ya'ni C⁶ - gidroksil guruhiga nisbatan trans-holatda joylashgan bo'ladi va bu shakl *β -glukoz* deb yuritiladi. Glukozaning α - va β -shakllari bir-biriga optikanti podlar emas, balki *diastereomerlar* bo'lib hisoblanadi. Aldozalarning birinchi uglerod atomi konfiguratsiyasi bilan bir-biridan farqlanuvchi halqali diastereomerlarga *anomerlar* deyiladi.



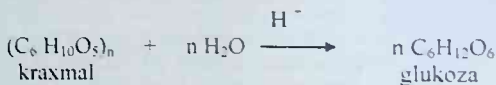
D- glukoza ning α - va β - izomerlarini "perspektiv" formulalar bilan ifodalash mumkin (Xeuors formulalari). Bu formulalarda kislorod atomi formulaning yuqori o'ng tomonida yoziladi. Odatda, halqa tarkibida kiruvchi uglerod atomlari yozilmaydi, balki ularning o'rnini raqam bilan ko'rsatiladi. Ularning shartli qabul qilingan o'rnidan vertikal chiziqlar chiziladi va bu chiziqchanning ikki uchiga fazodagi o'rniga ko'ra vodorod atomi va gidroksil guruhlari qo'yib chiqiladi.



Monozalarning yarim atsetal shakllarini yozib, nomlash oson bo'lishi uchun Xeuors ularni gidrogenlangan piran va furan geterohalqalarining hosilalari deb qarashni taklif etdi. Shuning uchun besh a'zoli halqa tutgan monozalarni furan hosilasidek furanoza deb atash va olti a'zoli halqa hosilalariga piranozalar deyish qabul qilingan. Shu qoidaga amal qilgan holda nomlash uchun tegishli monozanoming bosh bo'g'ini yoziladi va halqati pi qo'shib ko'rsatiladi, masalan α -D-glukopiranoza, β -D-glukopiranoza va hokazo:

Monozalarning olinishi

Monozalar tabiatda erkin, hamda birikmalar holida ko'p tarqalgan. Monozalar, asosan, polisaxaridlarni gidrolizlab olinadi. Sanoatda glukoza kartoshka yoki arpa kraxmalini mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlash yo'li bilan olinadi. Kraxmalning gidrolizlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



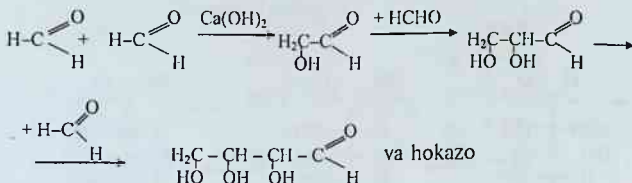
Maltoza disaxaridi gidrolizlanganda ikki molekula glukoza hosil bo'ladi:



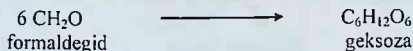
Sut shakari – laktozani gidrolizlab, glukoza va uning izomeri galaktoza olinadi:



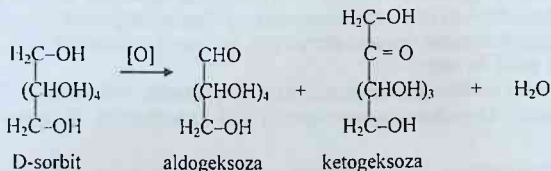
A.M. Butlerov birinchi bo'lib monosaxaridlarni formaldegiddan sintez usuli bilan hosil qildi:



Buni umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



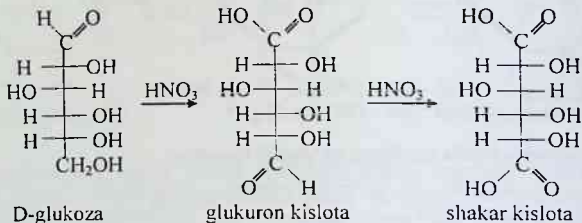
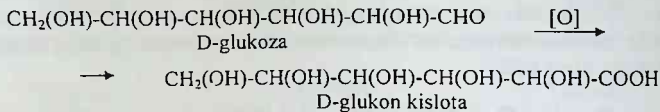
Ko'p atomli spirtlarni ohista oksidlash natijasida ham monosaxaridlar olish mumkin. Bunda olti atomli spirtlardan geksozalar hosil bo'ladi.



Fizik-kimyoviy xossalari

Monosaxaridlar kristall modda, ular suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mli bo'ladi va eritmalarda halqali shaklga o'tish qobiliyatiga ega. Anomerlar fizikaviy xossalari bilan bir-biridan farqlanadi, chunonchi α -D-glukoza suvda yomon eriydi, suyuqlanish harorati 146°C ga teng, qutblangan nurni burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$. Undan farqli ravishda β -D-glukoza suvda yaxshi eriydi, piridindan oson qayta kristallanadi, suyuqlanish harorati 149°C ga teng bo'lib, $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$.

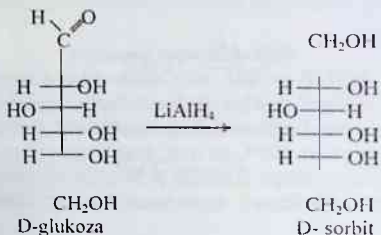
Monosaxaridlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarga oson kirishadi va dastlabki bosqichida aldion kislotalari deb ataluvchi polikislotalarga aylanadi. Glukoza oksidlanganda polioksikislota – glyukon kislotasi hosil bo'ladi:



Monosaxaridlar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanganda dastlab, aldegid guruh bilan birga uglerod zanjiri oxiridagi spirt guruh aldegidiargacha oksidlanadi va glyukuron kislotasi hosil bo'ladi. O'quvchilar aldion va uron kislotalarini bir-biri bilan adashtirmaslikka e'tiborlarini qaratishi lozim.

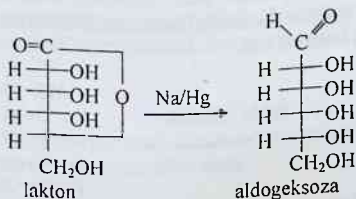
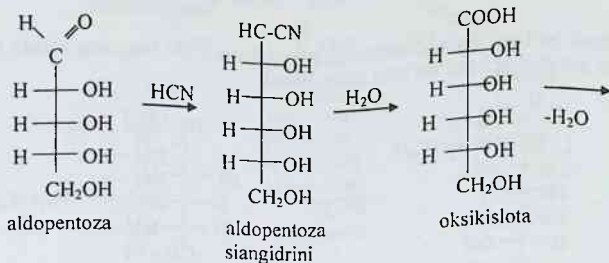
So'ngra oksidlanish jarayoni davom etib, ikki asosli polioksikislota – shakar kislotasi hosil bo'ladi:

Monosaxaridlar qaytarilganda ular ko'p atomli spirtlarga aylanadi, chunonchi, D-glukoza qaytarilganda olti atomli spirt D-sorbit hosil bo'ladi:



Vodorod sianidning ta'siri

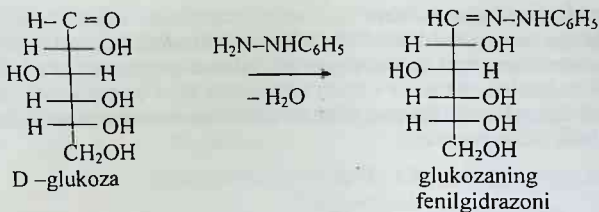
Bu reaksiya natijasida aldozalarning aldegid guruhi sianid kislotani birlashtiradi. Hosil bo'lgan siangidrin gidrolizlanga bir uglerod atomi ortiqcha bo'lgan aldol kislotasi hosil bo'ladi va u natriy amalgami bilan qaytarilganda yuqori aldoza vakiliga aylanadi. Bu usul bilan tetrozalardan pentoza, pentozalardan geksoza hosil qilish mumkin:



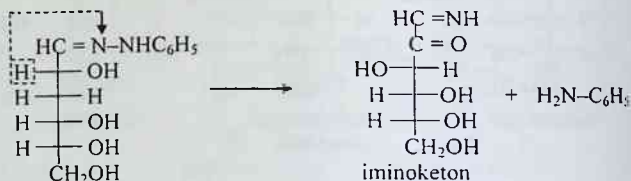
Bu reaksiya monosaxaridlarning stereokimyoviy konfiguratsiyasini aniqlashda ham muhim o'rin tutadi.

Ozazonlar hosil bo'lishi

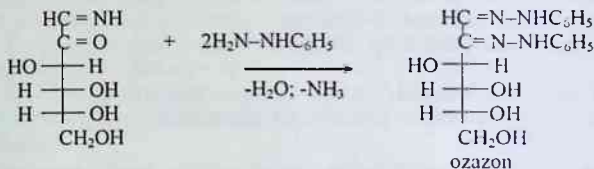
Monosaxaridlar fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishib, ozazonlar hosil qiladi. Hosil bo'lgan ozazonlar kristall moddalar bo'lib, ularning aniq suyuqlanish harorati bo'lgani uchun bu birikmalar uglevodlarning individualligini aniqlashda keng foydalaniladi. Ozazonlarning hosil bo'lishi bir necha bosqichda boradi; dastlab fenilgidrazin monosaxaridning aldegid guruhiga ta'sir etib, fenilgidrazon hosil qiladi:



Hosil bo'lgan fenilgidrazonning parchalanishi bir vaqtning o'zida C-2 keton guruhning hosil bo'lishi bilan boradi:



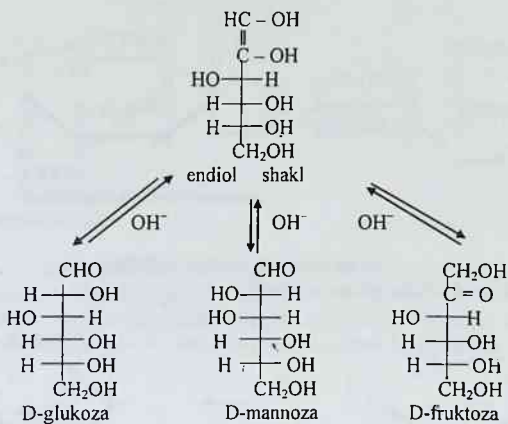
Iminoketon yana ikki molekula fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishadi va natijasida ozazon hosil bo'ladi:



Ozazonlar shakarlarni identifikatsiyalashda muhim ahamiyatga ega.

Ishqorlar ta'siri

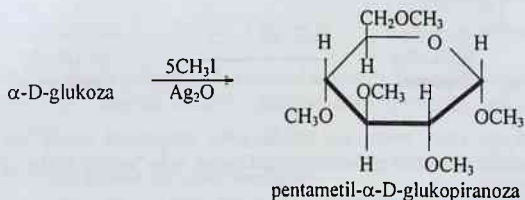
Suyultirilgan ishqor (yoki organik asoslar) ta'sirida epimer aldozalar bir-biriga yoki tegishli ketoza shakliga o'tadi. O'yuvchi natriyning 2n. eritmasi bilan D-glukoza qizdirilganda o'z epimerlari – D-mannoza va D-fruktozaga o'tadi. Ketozalar ham bu sharoitda o'zlarining epimerlariga va tegishli aldozalar epimer aralashmasini hosil qiladi. Epimerlanish uglevodlarning ishqor ta'siri ostida keto-enol tautomer holatlariga o'tishi bilan izohlanadi. Bunday o'zgarish halqali tuzilishdagi aldegid va enol-shakllar orqali sodir bo'ladi:



Endiolning qayta karbonil shaklga o'tishi vaqtida yuqorida aytib o'tilgan uch monosaxaridlarning hammasi ham hosil bo'ladi. Monosaxaridlarga ishqorning konsentrlangan eritmasi ta'sir ettirilganda ular parchalanadi va eritma qo'ng'ir rangga bo'yaladi.

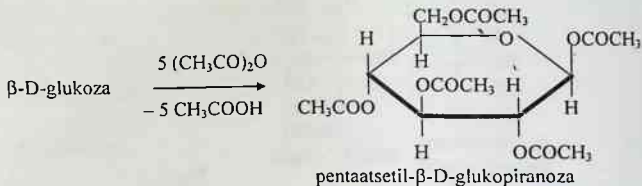
Alkillash

Monozalardagi gidroksil guruhining vodorod atomlarini alkilgalogenidlar ta'sir etib, almashtirish mumkin:

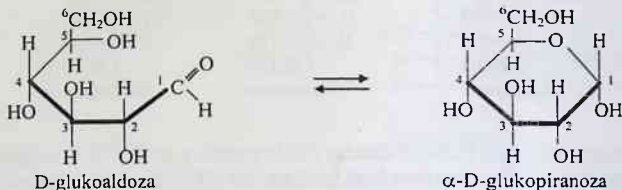


Atsillash

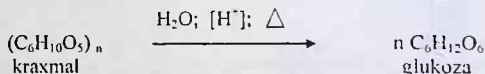
Monosaxaridlarga yoki boshqa qandsimon moddalarga karbon kislota anhidridlari yoki boshqa atsillovchi reagentlar ta'sir ettirilganda, monozalarning murakkab efirlari olinadi.



Monozalarning muhim vakillari
***D(+)* Glukoza (uzum shakari)**



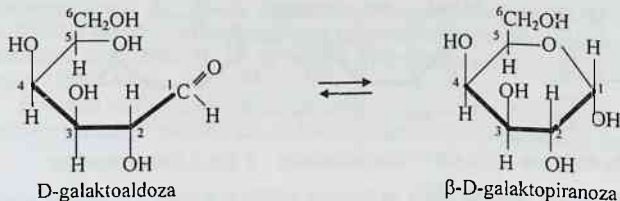
Glukoza rangsiz modda, 140°C da suyuqlanadi. Tabiatda α -D-shaklda bo'ladi, qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi. Glukoza tabiatda juda keng tarqalgan. Muhim disaxaridlar, masalan, shakarqamish, sut shakari tarkibida uchraydi. Sanoatda glukoza, asosan, polisaxaridlardan, ya'ni kraxmaldan yuqori harorat va bosim ostida suyultirilgan ma'dan kislotalar ishtirokida gidrolizlab olinadi:



Glukoza oziq-ovqat sanoatida ko'p miqdorda ishlatiladi. Undan to'qimachilik sanoatida gazlamalarga gul bosish va bo'yashda qaytaruvchi sifatida foydalaniladi.

***D(+)* Galaktoza**

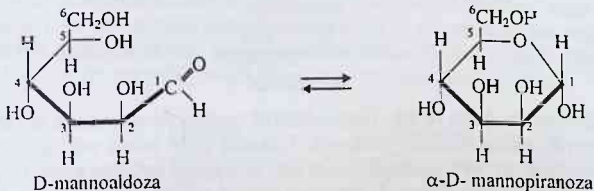
Galaktoza - glukozaning fazoviy izomeri. U glukozadan faqat to'rtinchi uglerod atomidagi H va OH o'rinbosarlarining fazoviy joylashishi bilan farq qiladi.



U erkin holda tabiatda juda kam tarqalgan, kristall modda 165°C da suyuqlanadi, suvda yaxshi eriydi. D-galaktoza sut shakari tarkibida uchraydi. Sut shakari – laktozaning gidrolizlanishi natijasida D-glukoza bilan birga yaxshi kristallanadigan va oson ajratib olinadigan D-galaktoza ham hosil bo'ladi

D(+) Mannoza

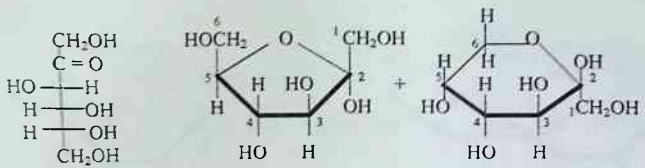
Mannoza ham galaktoza kabi glukozaning fazoviy izomeri bo'lib, u glukozadan ikkinchi uglerod atomidagi o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi bilan farqlanadi:



Mannoza tabiatda polisaxarid-mannanlar holda uchraydi. Mannanlar, asosan, yong'oq po'chog'ida va ba'zi palma daraxtlari mevasi, apelsin po'stlog'i tarkibida bo'ladi.

D(-) Fruktoza (meva shakari, levuloza)

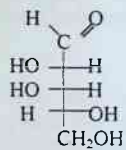
Ketozalarning eng muhim vakili. U shirin mevalar, shakarqamish (saxaroza) va asal tarkibida glukozaga bilan birgalikda uchraydi. Eritmalarda oshiq ketoformadan tashqari ikki xil: besh va olti a'zoli halqa shaklida ham bo'ladi:



D-fruktoza α -D(-)-fruktofuranoza β -D(-)-fruktopiranoza

Fruktoza tabiatda erkin va birikma holda uchraydi. U oddiy sharoitda $2C_6H_{12}O_6 \cdot 1/2H_2O$ tarkibli kristall hosil qiladi va 102-104°C da suyuqlanadi. U shakardan ancha shirin bo'lib, mutaratatsiya hodisasiga uchragach, qutblangan nur tekisligini chapga buradi. Shu tufayli uni levuloza deb ham ataydilar. Fruktoza ayrim polisaxaridlarni gidrolizlab olinadi. Fruktozani boshqa uglevodlardan ajratadigan xarakterli reaksiyasi kuchli xlorid kislotasi va rezorsin ishtirokida qizdirilganda eritma to'q qizil rangga (Selivanov reaksiyasi) bo'yaladi.

Arabinoza $C_5H_{10}O_5$, Pentozalarning dastlabki vakili.

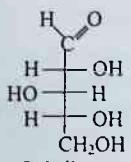


D-arabinoza

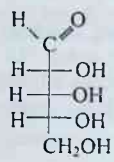
Bu modda shirin ta'mli, rangsiz kristall modda, suvda yaxshi, etil spirtida oz eriydi, efirda mutlaqo erimaydi, Tabiatda erkin holda yoki glukozidlar ko'rinishida uchraydi. Gummiarabika yoki arab yelimi tarkibiga kiradi va undan gidroliz usuli bilan olinadi. U eritmada boshqa monosaxaridlar kabi oshiq va halqali shaklda bo'ladi.

D-ksiloza, D-riboza va D-dezoksiriboza

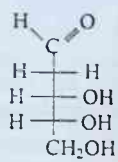
Bular ham pentozalarning muhim namoyandalari hisoblanadi:



D-ksiloza



D-riboza



D-dezoksiriboza

Tabiiy D(+)-ksiloza (yog'och shakari) shirin ta'mli kristall modda, 143°C da suyuqlanadi. U poxol, bug'doy somoni yoki kungaboqar po'chog'i tarkibidagi pentozanlarni suyultirilgan kislotalar ta'sirida gidrolizlab olinadi. Ksilozani biyg'itib, spirt olib bo'lmaydi. U qaytarilganda ko'p atomli spirt ksilitni hosil qiladi.

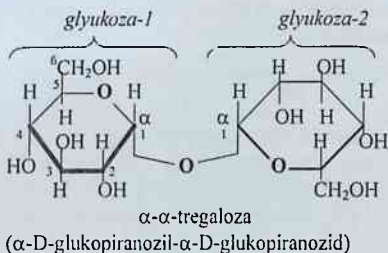
D-riboza va D-dezoksiriboza qoldiqlari oqsil yadrosi – nukleoproteidlar, nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Ular muhim biologik ahamiyatga ega.

OLIGO- VA DISAXARIDLAR

Monosaxaridlar molekulasining soniga qarab oligosaxaridlar di-, tri-, tetra-, penta- va geksasaxaridlarga bo'linadi. Ulardan eng muhimi disaxaridlardir. Tabiiy disaxaridlar lavlagi yoki shakarqamish shakari – saxaroza, solod shakari – maltoza, sut shakari – laktoza va sellobioza hisoblanadi. Bu disaxaridlarning umumiy formulasi $C_{12}H_{22}O_{11}$ ga ega.

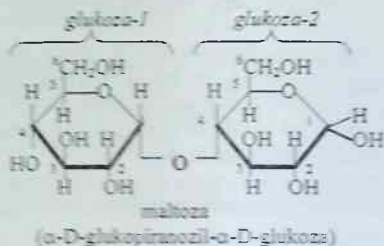
Disaxaridlar hosil bo'lishda birinchi monosaxarid o'zining yarim atsetal gidroksili bilan, ikkinchi monosaxarid molekulasi esa yarim atsetal yoki spirt gidroksillari bilan qatnashadi.

Agar disaxarid molekulasi hosil bo'lishida monosaxaridning ikki molekula yarim atsetal gidroksili ishtirok etsa, uning tarkibida karbonil guruhga o'tadigan o'rinbosar qolmaydi. Bunday disaxaridlarga glikozid-glikozid bog' hosil qildi deyiladi. Ular qaytaruvchi xossaga ega emas, ya'ni aldegidlarga xos reaksiya namoyon qilmaydi va ular *qaytarmaydigan disaxarid* deb ataladi. Bularga misol tariqasida eng oddiy vakili tregalozani ko'rsatishimiz mumkin:



Agar disaxarid molekulasi hosil bo'lishida bir molekula monosaxaridning yarim atsetal gidroksili va ikkinchi monosaxarid molekulasining spirt gidroksili qatnashsa, bu disaxarid glikozid-glikoz bog' hosil qildi deb qaraladi va bu

holda *qaytaruvchi* disaxarid hosil bo'ladi. Bunday disaxaridlar tarkibida bitta erkin glikozid gidroksili bo'ladi. Shu sababdan ular suvli eritmalarda ikkinchi tautomer holat — aldegid shaklga o'tishi mumkin va aldegidlarga *vos* reaksiyalar namoyon qiladi. Qaytaruvchi xossaga ega bo'lgan disaxaridlar *qaytaruvchi disaxarid* deyiladi. Ularning eng oddiy vakillari maltoza va sellobiozadir. Ularning har ikkisi ham ikki molekula glukozadan hosil bo'lgan. Maltozoda birinchi molekula glikozid gidroksili ikkinchi glukoz molekulasidagi to'rtinchi uglerod atomining gidroksili bilan α -glikozid bog' hosil qiladi, sellobiozoda esa farqli ravishda β -glikozid bog' vujudga keladi.



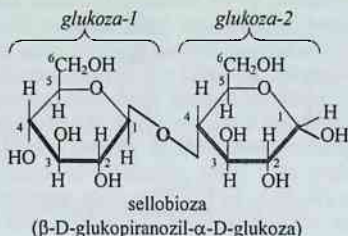
Oddiy vakillari

Maltoza (solod shakari). Kraxmalga solod (undirilgan bug'doy mayyasi sharbati) ta'sir ettirib olinadi. Solod tarkibida kraxmalni disaxaridga aytantiruvchi amilaza fermenti bor. Maltoza gidrotizlanganda, ikki molekula D-glukozaga parchalanadi:

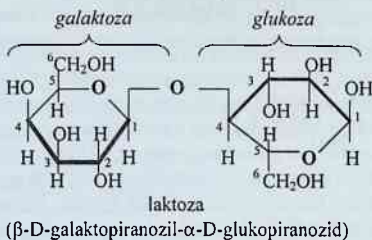


Maltoza qaytaruvchi disaxaridlar guruhiga kiradi, chunki u Feling sayuqligini qaytaradi, fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishib, fenilgidrazon hosil qiladi. Maltozaning suvdagi eritmasi qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi. Solod shakarining shirinligi saxarozaga (qamish shakari)ga nisbatan 40% km.

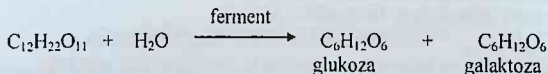
Sellobioza. Sellulozaning parchalanishidan hosil bo'ladi. Sellobioza maltoza singari ikkita glukoz qoldig'idan iborat va qaytaruvchi disaxarid hisoblanadi, biroq ular α -1,4 glikozid bog'i bilan emas, balki β -1,4 glikozid bog' bilan bog'langan.



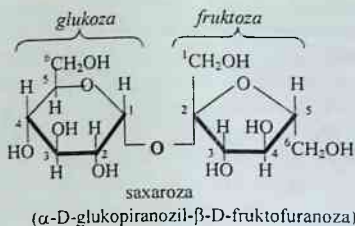
Laktoza (sut shakari). Sutdan olinadi, sigir sutining tarkibida 4-5,5%; ona sutida 5,5-8,4% bo'ladi. Uning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



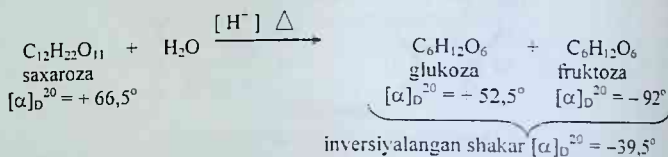
Laktozaning tuzilish formulasidan qo'rinib turibdiki, u qaytaruvchi disaxaridlarga kiradi. Laktoza gidrolizlanganda D-glukoza va uning izomeri D-galaktozaga parchalanadi:



Saxaroza (shakarqamish yoki lavlagi shakari). Saxaroza kristall modda bo'lib, 160°C da suyuqlanadi, qand lavlagi (16-20%) va shakarqamish (14-16%) tarkibida bo'ladi. Uning eritmasi qutblangan nur tekisligini o'ngga buradi. Oddiy monosaxaridlar glukoza va fruktoza qoldig'idan tarkib topgan:



Saxaroza gidrolizlanganda teng miqdordagi glukoza va fruktoza aralashmasiga aylanadi. Bu aralashma qutblangan nur tekisligini chapga buradi. Glukozaga nisbatan fruktoza qutblangan nur tekisligini kattaroq burchakka (glukoza o'ngga, fruktoza chapga) buradi. Shuning uchun saxarozaning gidrolizlanishi inverziya degan nom olgan. Qamish shakarining gidrolizi (inverziyasi) natijasida hosil bo'lgan teng miqdordagi glukoza va fruktoza aralashmasi inverziyalangan shakar deyiladi:



Tabiiy inverziyalangan shakar sifatida asalni misol qilsa bo'ladi. Asal tarkibida bir vaqtning o'zida glukoza va fruktoza mavjud bo'ladi.

Disaxaridlarning karamellanishi juda qiyin kechadigan jarayon. Bu bosqichda turli yuqori molekulyar birikmalar olinadi:

- a) $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$ – karmelan, xush ta'mli sarg'ish modda,
- b) $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$ – karmelen, achchiq ta'mli jigarrang modda.

Uglevodlarning tirik organizm uchun barcha foydali tomonlarini aytib o'tish bilan birga qand mahsulotlarining meyori va zarari haqida ham fikr bildirishimiz lozim. Inson qand moddasini saxarozadan tashqari boshqa shakllarda ham ko'proq iste'mol qiladi. Bularga konditer mahsulotlari, muzqaymoq, konfetlar, shokoladlar, har xil alkogolsiz ichimliklar, mevali kokteyllar, koka-kola, keks, pirog pishirish uchun tayyor aralashmalar, kakao, ayrim konservalar, turli pishiriqlarni misol qilib ko'rsatishimiz va bu ro'yxatni davom etishimiz ham mumkin. Qand moddasining foydasi shuki, u to'g'ridan-to'g'ri qonga so'riladi va organizmning quvvatini keskin oshiradi.

Bu “yuqori energetik holat” vaqtinchalik bo‘lib, insulinning ish faoliyatini buzadi va keyinchalik qondagi qand moddasining konsentratsiyasi tezda pasayadi. Endi ko‘p qand iste‘moli natijasida qondagi qand moddasi avval ortadi vaso‘ngradujatez kamayadi. Bu kabi hodisagi poglikemiya kasalligiga duchor qiladi, organizm zaiflashadi, qattiq charchaydi va tez och qoladi. Boshqacha qilib aytganda, “qandli depressiya” holati paydo bo‘ladi. Bunday paytlarda kishining yanada ko‘proq shirinliklar iste‘mol qilgisi keladi. Buning o‘rniga Siz olma, sabzavotli salatlar, sabzi yoki yarim kosa boshoqli o‘simliklardan tayyorlangan bo‘tqa iste‘mol qilsangiz, o‘z organizmingizning energetik ehtiyojini uzoq muddatga ta‘minlagan bo‘lasiz. Kraxmal tarkibidagi kletchatka ishtirokida qandsimon moddalarning qonga so‘rilishi va sarflanishi bir tekis kechadi.

POLISAXARIDLAR

Polisaxaridlar tabiiy yuqori molekulyar birikma bo‘lib, tabiatda, ayniqsa, o‘simliklar tarkibida juda ko‘p miqdorda uchraydi. Ular gidrolizlanganda ko‘p sonli monosaxarid molekulalariga parchalanadi. Polisaxaridlarning ko‘pchiligi ta‘msiz amorf moddalar bo‘lib, suvda erimaydi, balki bo‘kadi. Ularning eng ahamiyatli D-glukozadan tarkib topgan selluloza va kraxmaldir. Shuningdek, o‘simliklar tarkibiga kiruvchi D-galaktoza, D-mannoza va D-fruktozalar ham polisaxaridlar asosini tashkil qiladi. Shuni alohida qayd qilish lozimki, polisaxarid makromolekulalarini hosil qilishda ham pentozalar, ham geksozalar ishtirok etadi. Birinchi holda pentozalar olinsa (arabinozadan—arabanlar, ksilozadan — ksilanlar), geksozalardan — geksozalar hosil bo‘lib, ular ichida glukozadan kraxmal, glikogen, selluloza va fruktozadan esa inulin kabi polisaxaridlar hosil bo‘ladi.

Polisaxaridlarning muhim vakillari

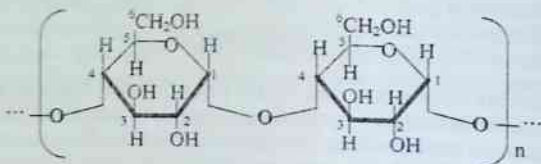
Kraxmal. Asosiy oziq modda sifatida o‘simliklar tarkibida uchraydi. U amorf ko‘rinishdagi oq kukun, suvda erimaydi, suvda ivitilsa, kolloid eritma - kleyster hosil qiladi, kraxmal iod ta‘sirida ko‘k rangga bo‘yaladi. U qaytaruvchanlik xossasiga ega emas. Kraxmal individual modda emas, u bir-biriga o‘xshash ikki polisaxariddan - **amiloza** va **amilopektindan** tarkib topgan. Kraxmal tarkibidagi amiloza 15-25% ni, amilopektin 75-80% ni tashkil etadi.

Kraxmal fotosintez jarayoni natijasida hosil bo‘ladigan mahsulot. Uning bosqichma-bosqich gidrolizlanib, glukozalar hosil bo‘lish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



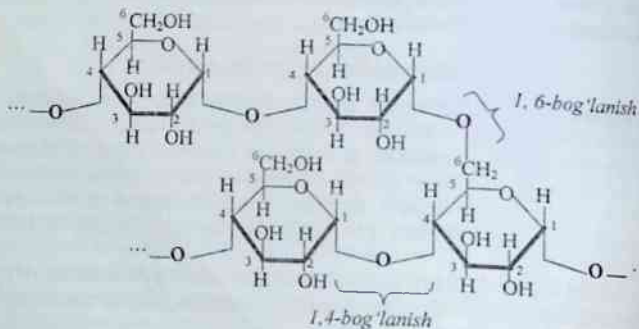
Kraxmial oziq-ovqat mahsulotlaridan – non, kartoshka, un tarkibidagi asosiy uglevod manbayidir. Bundan tashqari u konditer va kulinariya mahsulotlari tayyorlashda, gazlamalarni ohorlashda, koibasalar va dekstrin yelim ishlab chiqarishda ham qo'llaniladi.

Amiloz $(C_6H_{10}O_5)_n$. Molekulalari glukoza qoldiqlarining chiziqsimon yoki juda kam tarmoqlangan uzun zanjiridan iborat bo'lib, glukoza qoldiqlari 1-glikozid va 4- holidagi glikoz kislorod atomlari orqali bog'langan:



Amilopektin $(C_6H_{10}O_5)_n$. Molekulalari glukoza qoldiqlari zanjiridan iborat. Lekin ularning zanjiri tarmoqlangan tuzilishga ega. Amilopektin molekulasida taxminan 4000 glukoza va 0,4% gacha fosfat kislotasi qoldig'i bo'ladi:

Amilopektin issiq suvda erimaydi, lekin bo'kib kleyster hosil qiladi. Amilopektin iod bilan binafsha rang beradi.



Qand moddasining organizmdagi funksiyasi bilan tanishganimizdan keyin kraxmal haqida ham mufassalroq to'xtalishni lozim topdik. Uzoq vaqt davomida kishi organizmi semizligini kraxmal va xamir ovqatlar belgilaydi deb fikr bildirishgan. Bu fikr hamisha ham to'g'ri bo'lavermagan, bugungi kunda sog'lom hayot mezonini makaron mahsulotlari, guruch, kartoshka, non va dukkakli o'simliklar desak adashmaymiz. Oqsil va yog' mahsulotlari juda qiyin hazm bo'ladi va ortiqcha iste'mol qilingan yog' tirik organizmda zaxira sifatida yig'iladi, kishi o'zi bilan yog'larni bagaj sifatida ko'tarib yuradi, ammo polisaxaridlar vakili kraxmal organizmda yig'ilsa ham, u tezda parchalanadi va bu parchalanishning oxirgi mahsuloti glukozaning sifatida ichaklardan qonga so'riladi. Demak, oddiy uglevodlar tez hazm qilinadi, polisaxarid ko'rinishidagi uglevodlar uzoqroq vaqt davomida gidrolizlanadi va so'ngra hazm bo'ladi va qon tarkibidagi qand moddasining keskin ortishi va pasayishi kabi depressiv holatga chek qo'yadi. Ya'ni polisaxaridlar vakili bo'lgan kraxmalning iste'mol qilinishi organizm uchun barqaror energetik holatni yaxshilaydi, oziq mahsulotiga bo'lgan ehtiyojimizni ikki martaga kamaytiradi, arteriyamiz tozaligini oshiradi. Bu ma'lumotlarni bilganimizdan keyin biz o'z-o'zimizga qancha va qanday shaklda non va non mahsulotlari yoki guruch iste'mol qilishimiz kerak degan savolga javob qidiramiz.

Buning uchun bug'doy va un mahsulotlari tarkibi va sirati haqida to'xtalishimiz foydadan holi emas. Non iste'mol qilishimizda shuni hisobga olish lozimki, bug'doydan tegirmonda un tortish jarayonida noyob ozuqa mahsulotlarining bir qismini yo'qotamiz.

Aslida bug'doy tashqi qobiqdan (otrub), endosperma va bug'doy murtagidan iborat. Bug'doyning tashqi qobiq pardasida ko'p miqdorda vitaminlar, mikroelementlar, kletchatka va oz miqdorda oqsil moddasi mavjud. Bug'doy murtagi esa mikroelementlar, B va E vitaminlar, kletchatkaga boydir. Endosperma massa jihatidan bug'doy boshog'ining 80 % foizini tashkil etadi, uning tarkibida o'simlik oqsili (*glyuten*) va kraxmal bo'ladi. Bug'doyning mana shu qismi oq un olish uchun ishlatiladi. Bug'doy murtagi tarkibidagi nodir oziq mahsulotlari unni elaganimizda kepak sifatida ajratib olinadi va chorva mollariga beriladi. Nima bo'lishidan qat'iy nazar non mahsuloti foydadan holi emas va hech qachon to'yimliligini yo'qotmaydi. Masalan, dag'al undan tayyorlangan non mahsulotining bir bo'lagi tarkibidagi kletchatka miqdori sakkiz bo'lak oq nondagi kletchatkaga to'g'ri keladi. Shuning uchun ham, tegirmonda tortilgan undan pishirgan non elevatoridagi sanoat tegirmoni unidan tayyorlangan nondan ko'ra foydali va to'yimlidir. Fikrimizning isboti uchun quyidagi ma'lumotlar bilan tanishib chiqaylik. Bug'doydan un tortish jarayonida uning tarkibidagi mikroelement va vitaminlarning katta miqdorda yo'qotilishi olimlar tomonidan aniqlangan: chunonchi, tiamin (vitamin

B₁) - 86 %, riboflavin (B₂) - 70 %, nikotin kislota (B₃) - 80 %, temir - 84 %, piridoksin (B₆) - 60 %, pantoten kislota - 50 %, biotin - 90 %, kletchatka - 68 %, xrom - 87 %, kalsiy - 50 %, fosfor - 78 %, mis - 75 %, rux - 71 %, magniy - 72 %, manganets - 71 % yo'qotiladi.

Glikogen (hayvon kraxmali) (C₆H₁₀O₅)_n. Oziq modda sifatida hayvon organizmida muhim o'rin tutadi. Organizm to'qimalarida glikogendan bir qator murakkab o'zgarishlar natijasida sut kislota ham hosil bo'ladi:



Glikogen hayvonlarning barcha to'qimalarida, ayniqsa, jigar va muskullarda ko'p uchraydi. Glikogen molekulari amilopektin molekularidek tuzilgan, ammo u amilopektinga qaraganda ko'proq tarmoqlanganligi bilan farq qiladi.

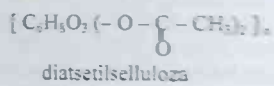
Inulin - D-fruktoza polimeri. Georgina, sikoriy, topinambur (er noki) ildizida bo'ladi.

Selluloza (kletchatka). O'simlik hujayra qobiqlarining asosini tashkil etadi. Eng toza tabiiy selluloza bu paxta tolasidir (90%-dan ortiq), yog'och tarkibida 50% dan 70% gacha selyuloza bo'ladi.

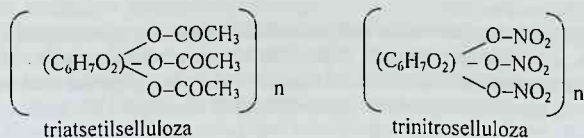
Selluloza molekulari 1,4-holatda bog'langan amiloz molekulari kabi glukoza qoldiqlaridan iborat. Lekin amiloz makromolekulalari α -D-glukoza qoldig'idan tuzilgan bo'lsa, selluloza molekulari β -D-glukoza qoldig'idan tartib topgan. Selluloza molekulasidagi glukoza qoldiqlarining umumiy soni 6000 dan 12000 gacha bo'ladi. U ma'dan kislotalar ta'sirida gidrolizlanib, β -D-glukoza hosil qiladi:



Selluloza, asosan, ip va kanop gazlamalar tayyorlashda, har xil qog'ozlar ishlab chiqarishda eng muhim manbadir. Selluloza viskoz, atsetat va boshqa sun'iy va sintetik tolalar ishlab chiqarishda dastlabki xomashyo hisoblanadi. U sirka kislota yoki sirka angidridi bilan reaksiyaga kirishib, mono-, di-, triasetilselluloza efirlarini hosil qiladi. Bular orasida diasetil selluloza muhim ahamiyatga ega bo'lib, juda ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va atsetat ipagi uchun xomashyo hisoblanadi:

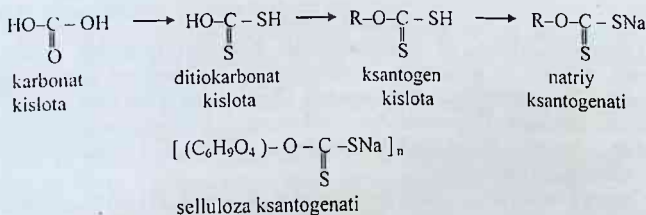


Triatsetilsellulozadan yonmaydigan kinotasmalar va tiniq plastik massalar tayyorlanadi.



Selluloza nitrolanganda kolloksilin deb ataluvchi mono- va dinitrobirikmalar aralashmasini hosil qiladi. Uning spirt va efir aralashmasidagi eritmasi kolloidiy nomi bilan tibbiyotda ishlatiladi – tananing jarohatlangan qismiga kolloidiy surtilsa, tezda spirt va efir bug‘lanib ketadi va kolloidiy yarani tashqi muhit va infeksiyalar ta’siridan himoya qiluvchi yupqa qatlam hosil qiladi. Kolloksilidan selluloid va nitrosellulozali laklar tayyorlashda ham foydalanadilar. Sellulozaning to‘liq nitrat efiri – trinitroselluloza (piroksilin) tutunsiz porox ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Sellulozaning yana bir muhim hosilasi – selluloza ksantogenati $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{-O-C(S)-SNa}]_n$ viskoza ipagini olishda xomashyo sifatida katta ahamiyat kasb etdi. Ksantogen kislotalar tuzlari va hosilalariga **ksantogenatlar** deyiladi.

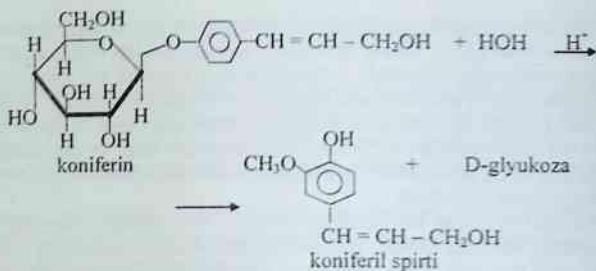


Karboksimetilselluloza $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{-O-CH}_2\text{COONa}]_n$ natriyli tuzi sintetik yuvuvchi vositalarning xossalari yaxshilash uchun ularga qo‘shiladi. Shuningdek, tozalangan karboksimetilselluloza tish pastalari va kinofotomateriallar tayyorlashda ishlatiladi.

Lignin. Yog‘osh tarkibida 25 % gacha lignin uchraydi. Bu polimer murakkab tuzilishi bilan ajralib turadi. Juda ko‘p sonli metoksi- va gidroksil guruhlaritutgan C, H va O elementlaridan tarkib topgan birikmaning molekulyar massasi 10000 gacha bo‘ladi. Ligninning gidrolizi yoki yumshoq oksidlovchi ta’sirida oksidlash bilan polioksibenzoy aldegidi va polioksibenzoy kislotalari ajratib olingan. Haqiqatga yaqin bo‘lgan gipotezalardan birining xulosasiga

ko'ra lignin igna barglilar tarkibida uchraydigan koniferin glikozidi ko'rinishidagi koniferil spirtining polimerlanishi, oksidlanishi va kondensatlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Lignin juda barqaror tabiiy polimerlardan hisoblanadi, mikroorganizmlar ta'sirida juda sekin parchalanadi. Tuproq tarkibidagi gumusning hosil bo'lishida tirik organizmlar tarkibiga kiruvchi oqsillar, uglevodlar, lipidlar va boshqa oshlovchi moddalar bilan birga lignin ham katta ahamiyat kasb etadi.



Tayanch iboralar

Uglevodlar. Mono-, di- va polisaxaridlar. Aldozalar, ketozalar. Trioza, tetroza, pentoza va geksozalar. Stereoizomerlar. Fisherning proyeksiyon formulasi. Xeursning perspektiv formulasi. Glukozaning yarim atsetal shakli. Glikozid gidroksili. Oligosaxaridlar. Shakarqamish shakari - saxaroza, sut shakari - laktoza, solod shakari - maltoza, sellobioza. Qaytaruvchi va qaytarmaydigan disaxaridlar.

Gomopolisaxaridlar. Geteropolisaxaridlar. Kraxmal, dekstrin, amiloza, amilopektin. Glikogen - hayvon kraxmali. Selluloza (kletchatka). Selluloza atsetati. Mono-, di- va trinitrocelluloza. Kolloksilin, kollodiy. Piroksilin. Ksantogenatlar. KMS - karboksimetilsellulozaning natriyli tuzi. Lignin.

Nazorat savollari

1. Glukozaning tarkibi $C_6H_{12}O_6$ ekanligi aniqlangan. Tajribada siz buni isbotlay olasizmi?

2. Quyidagi monosaxaridlarning ochiq va halqali formulalarini yozing: L-glukoza, L-mannoza, L-fruktoza.

3. α - va β -galaktoza; α - va -fruktozalarning proyeksiya formulalarini yozing.
4. Glukozaning α - va β -shakllari bir-biridan qanday farq qiladi? Ularning halqali perspektiv formulalarini yozing.

5. Fruktozaning quyidagi birikmalar bilan o'zaro reaksiya tenglamalarini yozing: a) sianid kislota, b) gidroksilamin, d) sirka anhidrid.

6. Glukozaning quyidagi birikmalar bilan o'zaro reaksiya tenglamalarini yozing: a) metil iodidi, b) fenilgidrazin, d) oksidlovchilar.

7. Nega glukozaga "kumush ko'zgu" reaksiyasiga kirishadi, ammo fruktoza bu reaksiyaga kirishmaydi?

8. Glukozaning to'liq oksidlanish reaksiya tenglamasini yozing.

9. Qanday sharoitda glukozadan sut kislotasi hosil bo'ladi?

10. Glukozaga faol vodorod ta'sir ettilganda olti atomli spirt hosil bo'ladi. Shu reaksiya tenglamasini yozing va spirtni nomlang.

11. Disaxaridlarning qaysi biri "kumush ko'zgu" reaksiyasiga kirishadi?

12. Kraxmaldan kalsiy glyukonati olish reaksiya tenglamalarini yozing.

13. Qanday reaksiyalar yordamida sellulozadan mis glyukonati olinadi?

14. Qaysi reaktiv yordamida sizga berilgan glitserin, glukozaga va etanolni aniqlay olasiz?

15. Glukozaga sirka kislota xloranidridi bilan 1:5 nisbatda reaksiyaga kirishadi. Buni nima bilan izohlaysiz? Reaksiya tenglamasini yozing.

16. Bijg'ish yo'li bilan glukozadan 46 kg etil spirti olindi. Reaksiya unumi 90 % ni tashkil etsa, qancha glukozaga sarflangan?

17. Tirik organizmdagi dissimilatsiya jarayonida 10 mol glukozaning 5 moli suv va karbonat anhidridgacha parchalandi. Ajralib chiqqan karbonat anhidrid hajmini (n.sh.da) aniqlang.

18. Tarkibida 25 % kraxmal tutgan 504 kg kartoshka qayta ishlenganda qancha glukozaga ajratib olinadi?

19. Tarkibida 50 % selluloza tutgan 500 kg yog'oshdan gidroliz reaksiyasi natijasida 75 kg glukozaga olindi. Reaksiya unumini hisoblab toping.

20. 900 g uzum shakaridan ($C_6H_{12}O_6$) necha ml ($\rho = 0,8 \text{ g/sm}^3$) bo'lgan etil spirti olish mumkin?

21. 1 mol selluloza bilan 2 mol nitrat kislotaning reaksiya tenglamasini yozing. Reaksiya unumi 90 % ekanligini hisobga olib, qancha kolloksilin hosil bo'lishini toping.

22. 100 g trinitrotselluloza olish uchun necha g selluloza va nitrat kislota sarflanadi?

23. Selluloza bilan 200 g sirka anhidridi 1:2 nisbatda reaksiyaga kirishdi. Qancha reaksiya mahsuloti olindi?

24. 18 g glukozaga bilan yangi tayyorlangan kumush oksidining ammiakdagi eritmasi reaksiyaga kirishganda qancha sof kumush ajralib chiqadi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 200.- С. 453 – 483.
2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987. 339-373- betlar.
3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- Москва.- "Владос".- С. 71 – 75.
4. Ладингтон Э., Дейль Г. Гамлешко И. Ключи к здоровью.- Тула.- Изд-во "Источник жизни".- 2003.- С. 47 – 57.

GETEROHALQALI BIRIKMALAR GETEROHALQALI BIRIKMALARNING SINFLANISHI

Uglerod atomlaridan tashqari begona atomlar tutgan organik birikmalarga geterohalqali birikmalar deyiladi. Tarkibida N, O va S atomlari tutgan halqali birikmalar muhim ahamiyatga ega. Ayni shu atomlar bilan uglerod atomlarining halqali birikmalar hosil qilishining sababi, bu atomlarning birikmalaridagi valent burchaklari gibridlangan C atomi valent burchaklariga juda yaqin (sp^3 -gibridlanish $\alpha = 109^\circ$ va sp^2 -gibridlanish $\alpha = 120^\circ$). Natijada hosil bo'lgan geterohalqalarda ichki kuchlanish alitsiklik birikmalarnikidan katta farq qilmaydi va molekularning geometrik konfiguratsiyasini keskin o'zgartirmaydi. Bulardan tashqari, N, O va S atomlarining atom radiuslari CH_4 -guruh hajmiga juda yaqin.

Geterohalqali birikmalarning xossalari ular tarkibidagi geteroatom tabiatidan tashqari halqadagi kimyoviy bog'larning tabiatiga ham bog'liq. Odatda, qo'shbog' tutmagan geterohalqali birikmalar fizikaviy va kimyoviy xossalari jihatidan tegishli alitsiklik birikmalarga o'xshaydi.

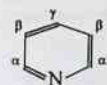
Geterohalqali birikmalarning shunday katta guruhi borki, ularning tarkibida tutash tizim hosil qilgan qo'shbog'lar mavjud. Bu ko'rinishdagi geterohalqali birikmalar o'zining barqarorligi va reaksiya qobiliyati bilan benzolga o'xshaydi. Shuning uchun bu xildagi organik moddalar aromatik geterohalqali birikmalar degan umumiy nom bilan ataladi. Bu bo'limda biz, asosan, ana shunday birikmalarga to'xtalamiz.

BESH A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

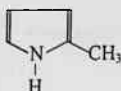
Geterohalqali birikmalar to'yingan va to'yinmagan uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli, oddiy yoki tutash, shuningdek, bir, ikki, uch va ko'p

geteroatomli bo'lishi mumkin. Asosiy geterohalqali birikmalar aromatik xarakterga ega bo'ladi.

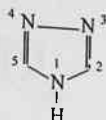
Geterohalqalarda atomlar geteroatomdan boshlab raqamlanadi. Bunda geteroatom soat strelkasiga teskari yo'nalishida sanaladi. Bundan tashqari, birikma geteroatom holatiga nisbatan ham nomlanishi mumkin. Bunda birikmalar nomi funksional guruhlarning yunon harfi tartibi (α -, β -, γ -) bilan ham belgilanadi:



piridin

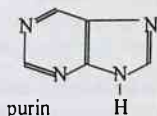


α -metilpirrol



1,3,4-triazol

Kondensirlangan geterohalqali birikmalardan eng muhimi purindir. U ikki geteriatomli pirimidin (olti a'zoli) va imidazol (besh a'zoli) halqalaridan tarkib topgan:

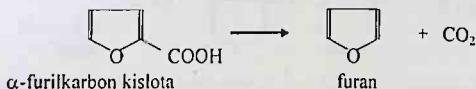


purin

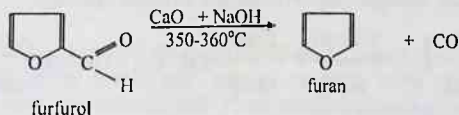
Besh a'zoli geterohalqali birikmalarga pirrol, tiofen, furan va ularning hosilalari; kondensirlangan geterohalqali birikmalarga esa indol va geteroauksin kiradi.

Furan

Birinchi marta -furilkarbon kislota quruq haydalganda, uning dekarboksillanishidan hosil qilingan:



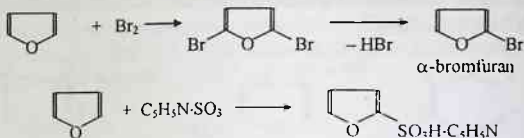
Shuningdek, furan furfuoldan ham olinadi:



Furan qatoridagi birikmalar o'rin almashinish, birikish, kislorodning almashinishi va halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalarga kirishadi.

O'rin almashinish reaksiyalari

Furanda o'rin almashinish reaksiyasi α -holatdagi uglerodda ro'y beradi:



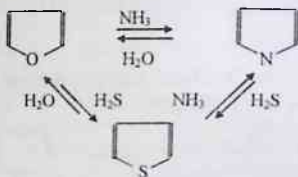
Birikish reaksiyalari

Vodorod 100-150°C va $1,0 - 1,5 \cdot 10^7$ Pa bosimda katalizatorlar ishtirokida furanga birikadi:



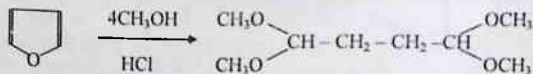
Geterohalqalarning o'zaro bir-biriga o'tishi

Furan, tiofen va pirrol 300°C da aluminiy oksidi katalizatori ta'sirida bir-biriga aylanadi (Yu.K. Yur'yev reaksiyasi).



Halqaning oshilishi

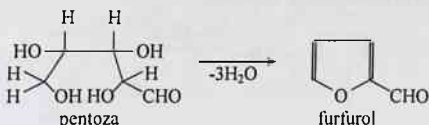
Furan xlorid kislota bilan to'yintirilgan metanolda qizdirilganda (metanoliz) halqa oshilishi hisobiga qahrabo dialdegid asetaliga aylanadi:



Furfurol

Furfurol furanning muhim hosilasidir. U qog'oz, sheluxa, kungaboqar, g'o'za chanoqlari va boshqa chiqindilar tarkibidagi pentozalarni mineral kislotalar ta'sirida gidrolizlab olinadi.

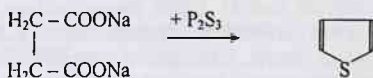
Uning kimyoviy xossalari aromatik aldegidlarning xossalariга o'xshaydi. Furfurolдаgi furan yadrosi aromatik xossa namoyon qiladi. U nitrolash, xlrlash va boshqa 'o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.



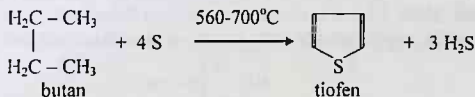
Furfurolдан bevosita plastik massalar ishlab chiqarishda ishlatiladigan polimerlar sintez qilinadi. Bundan tashqari poliamidlar olishda xomashyo bo'lgan adi pin kislota va geksametilendiamin sintez qilish uchun ham foydalaniladi.

Tiofen

Rangsiz suyuqlik, 84°C da qaynaydi, suvda erimaydi. Benzol hidiga o'xshash hidga ega. Tiofen oz miqdorda toshko'mir smolasida bo'ladi. Tiofen qahrabo kislotalarning natriyli tuziga P_2S_3 ta'sir ettirib olinadi:



Sanoatda tiofen butan va oltingugurt bug'idan olinadi:



Tiofen elektrofil o'rin almashinish reaksiyalariga kirishadi. Tiofenning kimyoviy xossalari benzolning kimyoviy xossalariга o'xshaydi. Uning birikmalari tibbiyotda ishlatiladi.

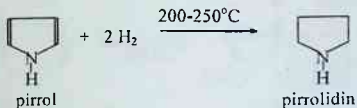
Pirrol

Rangsiz suyuqlik, 130°C da qaynaydi. U suvda yomon, spirtда va efirda yaxshi eriydi. Pirrol toshko'mir smolasi va suyak moyi (quruq haydab olinadigan moy) tarkibida bo'ladi. Pirrol tarkibidagi imin guruhi vodorodi

kuchsiz kislota xossalariga ega. U kaliy va natriy kabi metallarga almashinib, tuz hosil qiladi:



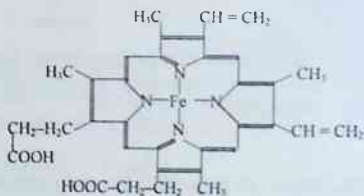
Pirrol Pt yoki Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlanganda, to'rtta vodorod atomini biriktirib pirrolidina aylanadi:



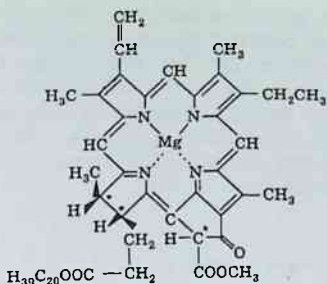
Pirrol birikmalari xlorofill va gemoglobin molekulari asosini tashkil etadi. Gemoglobin oqsil modda hisoblangan globin va prostetik guruh - gemdan iborat. Gem - protoporfirin bilan koordinatsion bog' orqali bog'langan ikki valentli temir ionini bo'lgan beqaror kompleks birikma. Gemoglobin qizil qon tanachalarida bo'ladi. U kislorodni o'pkadan tirik organizm hujayralariga tashuvchi transport vositasi sanaladi. Aniqroq qilib aytganda, gemoglobinning oqsil qismi emas, balki gem molekulasida kislorodni tashiydi. 1935- yilda E. Fisher gem tuzilishini aniqladi va uni sintez qildi. Gemoglobin molekulasida tuzilishini quyidagicha tasavvur etish mumkin.

Xlorofillning tuzilishi ham G. Fisher tomonidan aniqlangan. Xlorofill sintezini birinchi marta Garvard universiteti professori R.B. Vudvord 1958-1960- yillarda amalga oshirdi. Gemoglobin molekulasidan farqli ravishda xlorofill molekulasidagi markaziy ion sifatida Fe(II) o'rnini Mg(II) egallagan:

U to'yinmagan fitol spirt $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{OH}$ qoldiqlaridan iborat. O'simliklarning xromoplastlarida xlorofill plastin oqsili bilan birikib, xloroplastin xromoproteidini hosil qiladi. Ular o'simliklarda boradigan fotosintez jarayonida ishtirok etadi. Xlorofill va gemoglobin oziq-ovqat mahsulotlari tarkibida bo'ladi.

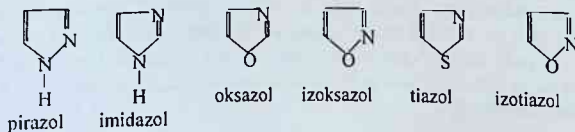


41-rasm. Gemoglobin molekulasining tuzilishi.



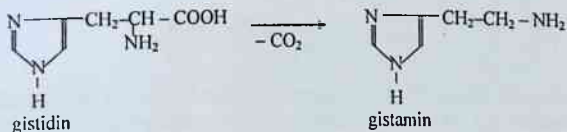
42-rasm. Xlorofill molekulasining tuzilishi.

IKKI GETEROATOM TUTGAN BESH A'ZOLJ GETEROHALQALI BIRIKMALAR



Gistidin

U imidazol qatoridagi oqsillar tarkibida almashinmaydigan tabiiy aminokislotalardan biri β -(4-imidazolil)-alanin bo'ladi.

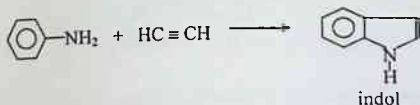


Gistidinni dekarboksillash bilan muhim biologik xossaga ega gistamin hosil qilinadi:

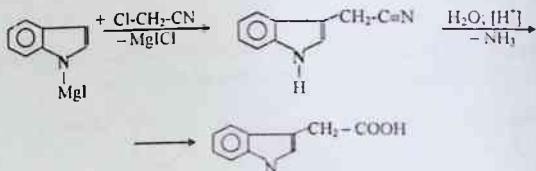
Indol

Indol dastlab indigo bo'yog'idan olingan va shunday deb nomlangan. U 52°C da suyuqlanadigan yoqimsiz hidli rangsiz kristall modda, toshko'mir

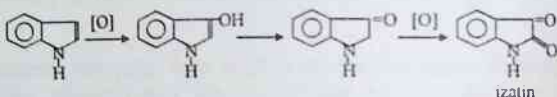
smolasida va jasmin, apelsin, oq akatsiya gullarining efir moylari tarkibida uchraydi. Oshqozonda oqsillar chiriganda ham indol hosil bo'ladi. Sanoatda indol toshko'mir smolasining 240-260°C da qaynaydigan fraksiyasidan ajratib olinadi. U pirrol yadrosining benzol bilan birikishidan hosil bo'ladi, shuning uchun indol benzpirrol deb ham ataladi. Indol kichik miqdorda xushbo'y va katta konsentratsiyada qo'lansa hidga ega, shuning uchun toza indol atir-upa sanoatida ham ishlatiladi. Uni anilinga atsetilen ta'sir ettirib olish mumkin (Chichibabin reaksiyasi):

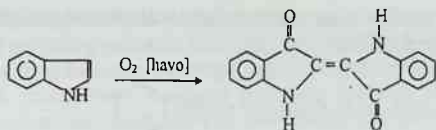


Indol kimyoviy xossalariga ko'ra pirrolga juda o'xshaydi va geterohalqaning β -uglerod atomi maksimal elektron zichlikka ega. Shuning uchun ham, reagent o'rin olish reaksiyasida β -holatdagi vodorod atomi o'rni egallaydi. Indol halqasida 10 ta umumlashgan p-elektronlar mavjud ($4n+2$, $n=2$) va Xyukkelning aromatikklik qoidasiga javob bergani uchun benzol qatori uglevodorodlarining xossalarini namoyon qiladi. Indolning muhim hosilalaridan biri hisoblangan geteroauksin (β -indolil sirka kislota) o'simliklar tarkibida juda kam miqdorda uchraydi. U o'simlikni o'stiruvchi gormon hisoblanib, ularning o'sishiga katta ta'sir ko'rsatadi. β -indolil sirka kislota quyidagicha olinadi:



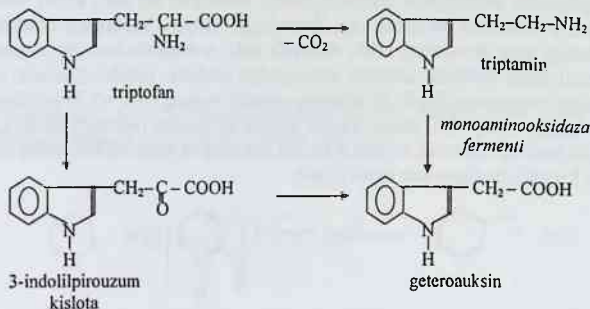
Indol oson oksidlanib, yengil sanoat uchun muhim oraliq mahsulotlardan biri indigoni hosil qiladi, bu birikma indigo bo'yoqlarining asosidir:





Triptofan

[β -(3-indolil)-alanin] – almashinmaydigan aminokislotalardan biri. Tirik organizmda triptofanning metabolizmidagi, asosan, deaminlash va dekarboksillash reaksiyalari jarayonida 3-indolil sirkakislota (geteroauksin) va triptamin [3-(β -aminoetil)-indol] – muhim biogenli amin hosil bo'ladi:



OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

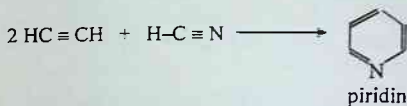
Piridin

Piridin C_5H_5N ham pirrol kabi suyaq moyida va indol bilan birga toshko'mir smolasida tarkibida bo'ladi. U $115^\circ C$ da qaynaydigan yoqimsiz hidli, rangsiz suyuqlik. Suv va ko'pgina organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi. Piridin olti a'zoli, tarkibida azot tutgan geterosiklik birikmalar ichida eng muhimi hisoblanadi. Tabiiy birikmalardan alkaloidlar, vitaminlar, kofermentlar, dorivo: moddalar tarkibida piridin halqasi tutgan kimyoviy moddalar uchraydi.

Olinishi

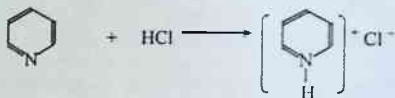
Piridin birinchi marta 1851-yilda suyak moyidan, keyinchalik toshko'mir smolasidan ajratib olingan. Yog'oshni quruq haydash usuli bilan ham piridin

olish mumkin. Piridin asetilen bilan vodorod sianid aralashmasi qizdirilgan naydan o'tkazilganda hosil bo'ladi:

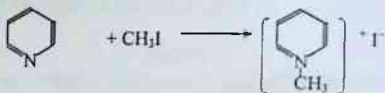


Kimyoviy xossalari

Piridinning aromatiklik xossalari kuchli namoyon bo'ladi, nitrat kislotasi yoki kaliy bixromat ta'sirida oksidlanmaydi, yuqori haroratga chidamli. Piridindagi azot atomining erkin elektron jufti π -elektronlarning aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaganligi uchun, piridin kuchsiz asos xossalarini namoyon qiladi. Piridinning asoslik xossasi ($\text{p}K_{\text{a}}=5,2$) anilinning asos xossasiga ($\text{p}K_{\text{a}}=4,6$) yaqin, ammo alifatik aminlarga nisbatan ancha ($\text{p}K_{\text{a}}$ CK ≈ 10) zaifroq. Shuning uchun u kuchli ma'dan va organik kislotalar bilan yaxshi kristallanadigan tuz hosil qiladi:

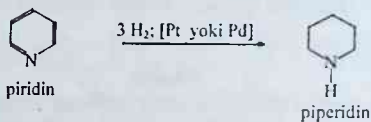


Piridin va uning gomologlari uchlamchi aminlar singari galoid alkillar ta'sirida galoidalkilatlar – to'rtlamchi ammoniyli asos tuzlari hosil qiladi:



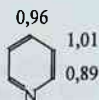
Qaytarilish reaksiyalari

Piridin katalizatorlar ishtirokida oltita vodorod atomini biriktirib, piperidin hosil qiladi:

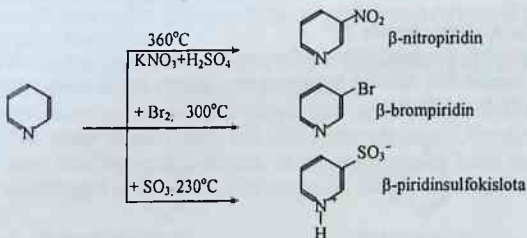
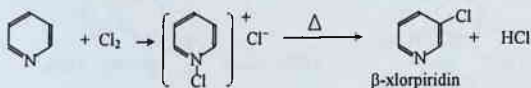


Elektrofil o'rin olish reaksiyalari

Piridinning yadrosida azot atomi ta'siri natijasida uglerod atomlarida yaxlit π -elektron buluti zaryadining notekis taqsimlanganligi tufayli elektrofil o'rin olish reaksiyalari β -uglerod atomidagi vodorod hisobidan qiyinlik bilan amalga oshadi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari α - va γ -uglerodlar vodorod atomlarining almashinishi hisobiga birmuncha osonlik bilan sodir bo'ladi. Besh a'zoli geterohalqali birikmalarga nisbatan piridin elektrofil o'rin olish reaksiyasiga qiyinchilik bilan kislotali muhitda amalga oshiriladi, bunda piridin musbat zaryadli kation holida bo'ladi.

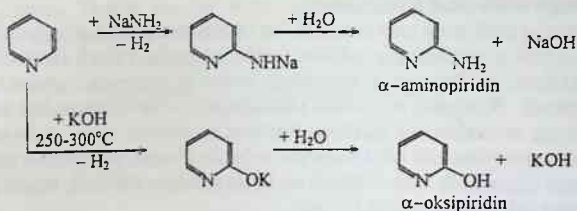


Galogenlar past haroratda piridinga birikib, galogenidlar hosil qiladi, ular qizdirilganda β -galogenpiridinga aylanadi:



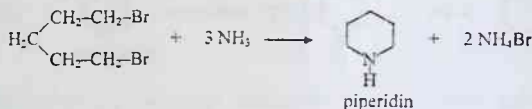
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari

Piridin natriy amid bilan qizdirilganda, α -aminopiridin hosil bo'ladi (Chichibabin reaksiyasi):



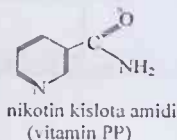
Piperidin

Piperidin piridinga qaraganda kuchli asos, lekin aromatik xossalarni namoyon qilmaydi. U ammiak hidli, o'z xossalari bilan ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshaydi, suvda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik, 106°C da qaynaydi. U nikotin va vitamin PP molekulasida saqlanadi. Piperidin ba'zi tabiiy birikmalar (masalan, garmdoridan ajratib olinadigan piperin, sassiq alaf o'simligidan olinadigan koniin alkaloidi) tarkibida uchraydi. Piperidin 1,5-dibrompentanga ammiak ta'sir etib olinadi:



Nikotin kislota, vitamin PP

Biokimyoviy jarayonlarda piridinning bir qator hosilalari muhim o'rin tutadi. Ulardan biri nikotin kislota va shu kislota amidi nikotinamid yoki vitamin PP deb ataladi.

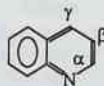
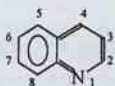


Bu vitamindan pellagra kasalini davolashda foydalaniladi. Piridinning hosilasi izoniazid sil kasalligini davolashda samarali dori-darmon bo'lsa, sulfidin eng faol sulfamid preparatidir. Nikotin kislota achitqilar ekstraktida, qoramol jigarida, sutda hamda boshqa oziq-ovqat mahsulotlarida uchraydi va

qisman organizmda sintez qilinadi. Umuman olganda, B guruh vitaminlari organizmdagi fermentativ oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida va aminokislotalarning dekarboksillanishida muhim vazifani bajaradi.

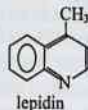
Xinolin

Tutash halqali geterosiklik birikma. Xinolin moysimon, rangsiz suyuqlik, qaynash harorati 238°C, suvda eriydi, o'ziga xos hidga ega. Uning molekulasi o'zaro tutashgan benzol va piridin halqalaridan iborat, shuning uchun u benzopiridin deb ham ataladi:



xinolin

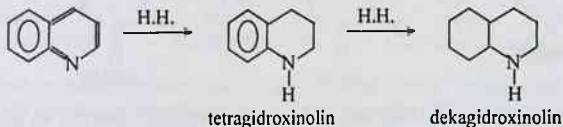
Xinolinning metil almashingan hosilalari uchun trivial, ya'ni tarixiy nomlari saqlanib qolgan:

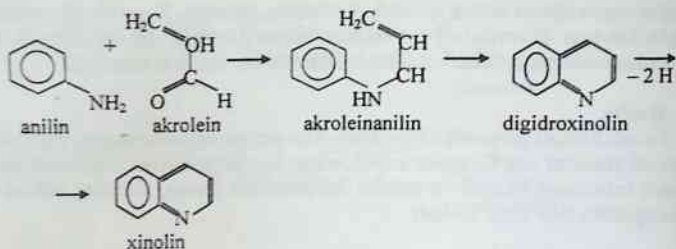


Xinolin piridin kabi kuchsiz uchlamchi asos va aromatik xossalarga ega. U kislotalar ta'sirida tuzlar, galogenalkillar ta'sirida esa, to'rtlamchi ammoniy asosi tuzlarini hosil qiladi.

Xinolin qaytarilganda avval piridin halqasi qaytariladi, keyingi bosqichda benzol halqasi vodorod atomlarini biriktiradi:

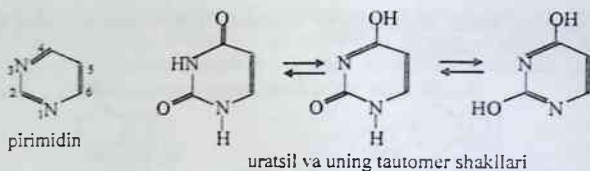
Xinolin toshko'mir smolasi yoki suyak moyi tarkibida bo'ladi. Uni birinchi marta 1834- yilda Runge toshko'mir smolasidan olgan edi. Xinolin, odatda, Skraup usuli bilan sintez qilib olinadi, ya'ni akrolein anilin bilan oksidlovchi sifatida nitrobenzol ishtirokida kondensatlanish reaksiyasiga kiritiladi:





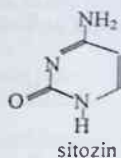
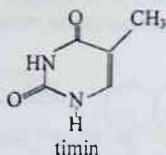
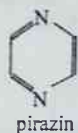
Xinolin yadrosi ko'pgina alkaloidlar, dori-darmon birikmalari bo'yoq moddalari tarkibida uchraydi.

Pirimidin va purin hosilalari



Pirimidin hosilalari ikkita geteroatom tutgan olti a'zoli geterohalqali birikmalardir. Pirimidin yadrosi nuklein kislotalar, kofermentlar, vitaminlar, alkaloidlar, dorivor preparatlar tarkibiga kiradi. Pirimidinning eng muhim hosilalaridan biri uratsil bo'lib, uni 2,6-dioksipirimidin deb atalsa, ham tirik organizmda u, asosan, laktam shaklda bo'ladi. Erkin holda u uch xil tautomer shaklda bo'lishi mumkin:

Timin va sitozin ham pirimidin hosilalari bo'lib, uratsil kabi yuqori suyuqlanish haroratiga ega, fenol kabi kislotalik xossani namoyon qiladilar:



Tutash geterohalqali birikmalardan purin hosilalari (adenin va guanin) ana shunday ahamiyatlidir. Purin kuchsiz asos bo'lib, suvda yaxshi eriydigan

kristall modda. U kislotalar va ishqorlar ta'sirida tuzlar hosil qiladi va oksidlovchilar ta'siriga barqaror hisoblanadi:



Purinning oksi- va aminohosilalari qiyin suyuqlanadigan kristall birikmalar, chunki ular vodorod bog'lari hisobidan kuchli assotsiatlar hosil qiladi. Purin hosilalari suvda yomon eriydi, ammo asoslarda yaxshi eriydi. Ulardan ksantin, adenin va siydik kislotalari tirik organizm uchun katta ahamiyat kasb etadi. Siydik kislotasi tirik organizmlardagi purin tutgan moddalar almashinuvining oxirgi mahsuloti bo'lib, siydik bilan tirik organizmdan chiqariladi. Ksantin yoki 2,6-dioksi purin hayvon to'qimalarida, qonida, siydik toshida, o'simliklardan choy tarkibida bo'ladi. Ksantin kuchsiz asos xossal; kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Uning azot atomlari bo'yicha metallangan hosilalari markaziy asab tizimini qo'zg'atuvchi vositalar sifatida tibbiyotda keng ishlatiladi. Teofillin (1-metilksantin) choy bargi tarkibida uchrasa, teobromin yoki 3,7-dimetilksantin kakao mevasida 1,8 % gacha uchraydi va undan ko'p miqdorda olinadi. Kofein kofeda 3 % choy bargida 5 % gacha bo'ladi. Kofein markaziy asab tizimini qo'zg'atuvchi va yurak faoliyatini kuchaytiruvchi vosita sifatida kundalik turmushda va tibbiyotda keng ishlatiladi. Bundan tashqari, siydik haydashni yaxshilaydi, ammo teofillin va teobrominga nisbatan bu xususiyati ancha zaifroq.

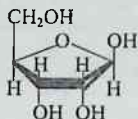


Adenin va guanin nuklein kislotalari tarkibiga kiradi. Bundan tashqari, adenin bir qator kofermentlarning tarkibiy qismidir. Pirimidin hosilalari singari adenin ham tabiatda riboza va dezoksiribozaning N-glikozidlari (adenozin) va nukleotidlar (adenozinmonofosfat, adenzindifosfat va

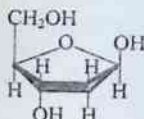
adenozintrifosfat) sifatida uchraydi. Adenozintrifosfat (ATF) polifosfat bog'larini energiyasi va tirik tabiatda keng tarqalganiga ko'ra hayvonlar va o'simliklarning asosiy energiya manbai hisoblanadi. ATF muskullar faoliyatida muhim o'rin tutsa, adenin nukleotidlari nuklein kislotalar tuzilishida ishtirok etadi.

NUKLEIN KISLOTALAR

Nuklein kislotalarining nomi lotincha *nucleus* - yadro so'zidan olingan. Nuklein kislotalari molekulyar massasiga ko'ra oqsillardan ham og'irroq yuqori molekulyar birikmalardir. Tirik hujayra va viruslarning asosiy tarkibiy qismini oqsil va nuklein kislotalaridan iborat nukleoproteidlar tashkil etadi. Ular o'zaro vodorod bog'i va tuz hosil qilish qobiliyatiga ko'ra bog'lanadi. Nuklein kislotalari birinchi marta 1868- yilda F. Misher tomonidan ajratib olingan bo'lsa ham, ularning tuzilishi uzoq vaqtgacha aniqlanmadi. XX asrning 40-yillariga kelib nuklein kislotalariga olimlarning e'tibori kuchaydi, chunki ular tirik organizmlarning irsiy belgilarini nasldan naslga beruvchi va ko'payishini boshqaruvchi birikmalar ekanligini isbotlashdi. Nuklein kislotalarining tuzilishi ingliz olimi A. Todd tomonidan aniqlandi. Nuklein kislotalarning uzun zanjirida fosfat kislota qoldiqlari efir bog'larini bilan D-ribofuranosa va 2-dezoksi- D-ribofuranozalar bog'langan.

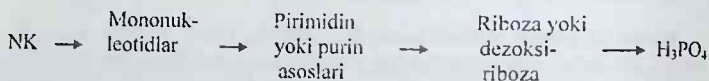


β -D- ribofuranosa



2-dezoksi- β -D- ribofuranozalar

Nuklein kislotalarining tarkibini pentoza qoldiqlari bilan bog'langan purin (adenin va guanin) va pirimidin (timin, sitozin, uratsil,) asoslari tashkil etadi. Nuklein kislotalarining tuzilishini aniqlashda gidroliz reaksiyasi katta yordam berdi. Nuklein kislotalar parchalanib, monodukleotidlar, ular, o'z navbatida, pirimidin yoki purin asoslari, ribosa (yoki dezoksiribosa) va fosfat kislotaga ajraladi:



Nuklein kislotalar ikki katta sinfga bo'linadi:

1. Molekulasida faqat riboza qoldig'i tutgan nuklein kislotalar RNK (*ribonuklein kislotalar*) deb ataladi. RNK, asosan, protoplazma va ribosomalarda uchraydi. RNK gidrolizlanib, adenin, guanin, uratsil, riboza va fosfat kislotaga parchalanadi.

2. To'liq gidrolizlanib, adenin, guanin, sitozin, timin, dezoksiriboza va fosfat kislotasiga parchalanadigan NK *dezoksiribonuklein kislotalari* (DNK) deyiladi. DNK faqat hujayra yadrosida uchraydi.

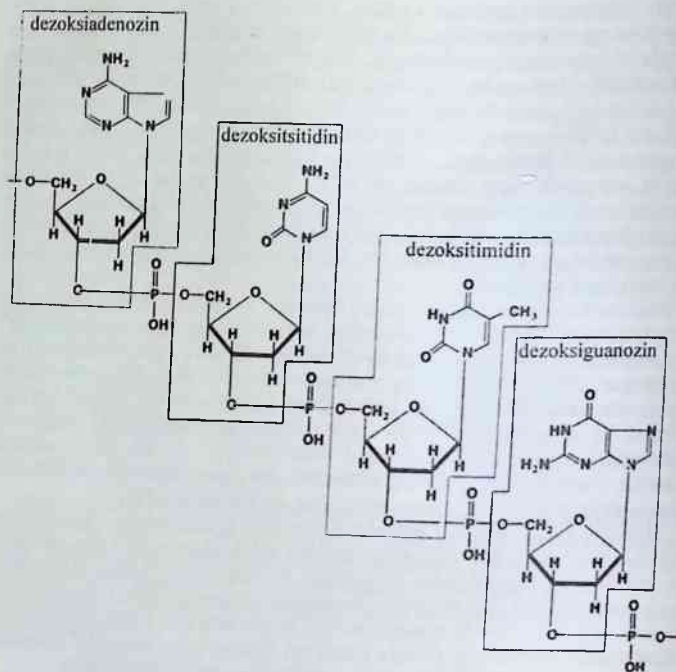
Hozirgi vaqtda nuklein kislotalarining uch turi ma'lum: tashuvchi RNK (t-RNK), informatsion (i-RNK) va ribosomal (r-RNK). RNK ning har bir turi oqsillar biosintezida muhim vazifani bajaradi. Tashuvchi RNK deyiladigan murakkab molekulalar DNK bilan faollashtirilgan aminokislota qoldiqlarini ribosomalarga tashiydi. Har bir aminokislota maxsus t-RNK bilan tashiladi. Hozirgacha o'ttizdan ortiq t-RNK tuzilishi aniqlandi. Ularning eng oddiyolari o'z molekulasida 75-80 ta mononukleotid qoldiqlarini tutadi. RNK va DNK larning tuzilishi Oshoa va Kornbergning fermentativ sintezidan keyin tasdiqlandi. DNK ning tuzilishini aniqlash 1970- yillarda Korana sintezlari bilan amalga oshirildi, ba'zi bir genlar V.A. Engelgart laboratoriyasida fermentativ usulda sintez qilindi. Irsiy belgilarning nasldan naslga o'tishi hujayra yadrolarining bo'linish jarayonida DNK yordamida amalga oshiriladi. Bundan tashqari, DNK yordamida organizmdagi RNK sintezlari ham boshqariladi.

Nuklein kislotalarining kimyosini chuqur o'rganish irsiy belgilarga ta'sir etish imkonini yaratdi, bu molekulyar biologiyaning "gen muhandisligi" deb ataluvchi alohida sohasining rivojlanishiga olib keldi. Ma'lum fermentlar yordamida DNK zanjirini aniq qismlarga "kesish" va ligaza fermentidan foydalanib, yangi DNK qismlarini kiritishga imkon yaratildi. Shulardan eng oddiyi va o'rganilgani yuqori o'simliklar genlariga azot yig'uvchi mikroorganizm genlarining kiritilishi misol bo'ladi. Bu ish to'liq amalga oshirilsa, o'simliklarga azotli o'g'it berish hojati qolmaydi va ular o'zlarining azotga bo'lgan ehtiyojini sintez yo'li bilan amalga oshiradilar.

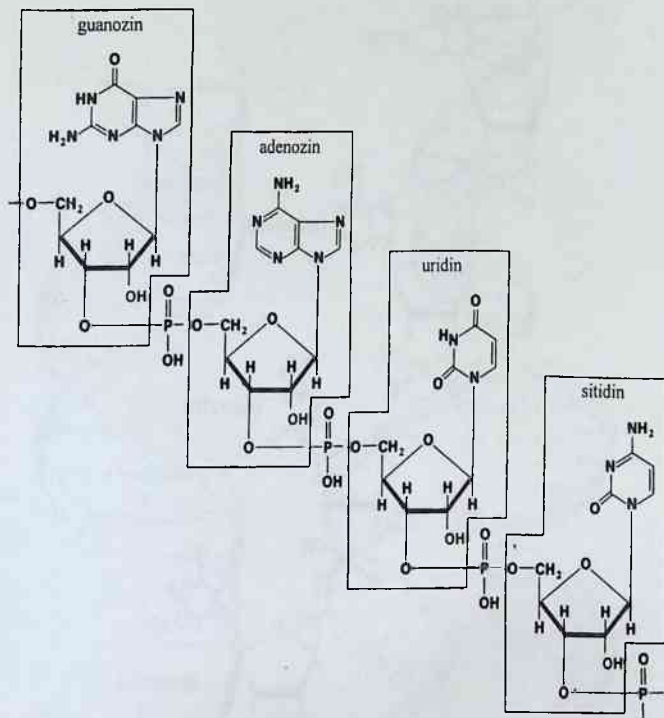
Nuklein kislotalarining murakkab tuzilishini aniqlashda Chargaffning ishlari, 1951- yilda M. Uilkins tomonidan DNK molekulasining rentgen-strukturaviy tahlilga urinishi, D. Uotson, A. Todd va L. Poling tadqiqotlari katta yordam berdi. Bu ishlarning barchasini umumlashtirib, 1953- yilda D. Uotson va F. Krik DNK molekulasining ikkilamchi tuzilishini isbotladilar. Bu ikki olim keyinchalik (1962- yilda) M. Uilkins bilan birga shu sohadagi ulkan muvaffaqiyatlari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

Demak, DNK molekulasining birlamchi tuzilishi fosfat kislota bilan bog'langan nukleozidlarning chiziqli zanjiridan iborat bo'lsa, Uotson va Krikning ko'rsatishicha, ikkilamchi tuzilishi umumiy o'q atrofidagi ikki

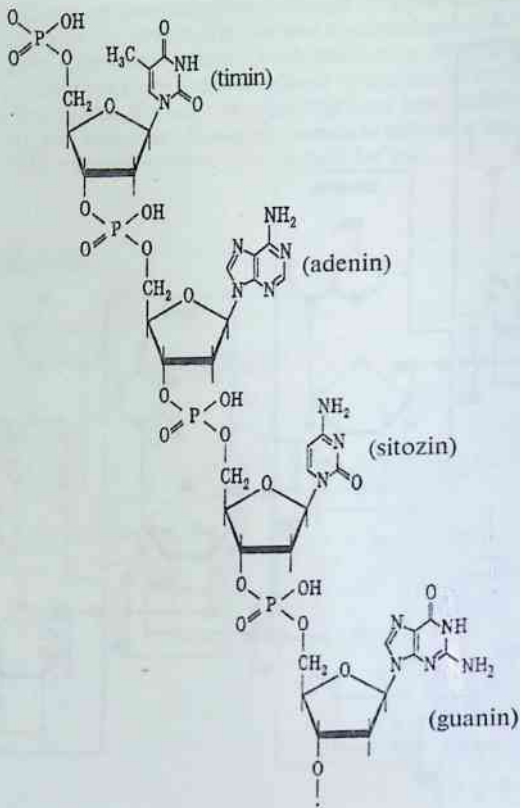
polinukleotid molekularining bir-biri atrofiga o'ralgan spirali tarzida tasavvur qilinadi (rasmlar). Bu zanjirdagi to'rtta asos molekulari DNK tarkibida o'zaro bog'lanish vositasi sifatida komplementar asoslar juftlarini hosil qiladi: ya'ni faqat pirimidin asoslari (timin va sitozin) va purin asoslari (adenin va guanin) bilan tegishli ravishda yopiq bog'lar hosil qiladi.. Bunday bog'larni hosil qilishda har qanday asoslar ishtirok etmasdan, faqatgina maxsus belgilangan molekular jufti (adenin-timin va guanin-sitozin orasida sodir bo'ladi).



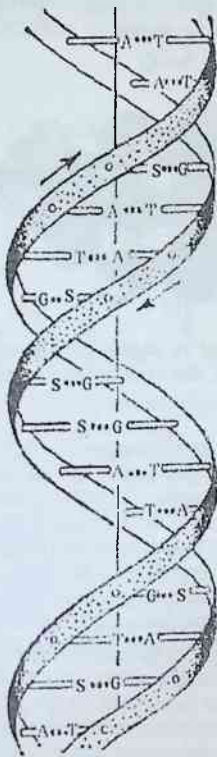
43-rasm. DNK molekulasining bir qismi: har qaysi ajratilgan fragment nukleozid bo'lib, unda asos bilan poliefir zanjirining o'zaro bog'lanishiga e'tibor bering.



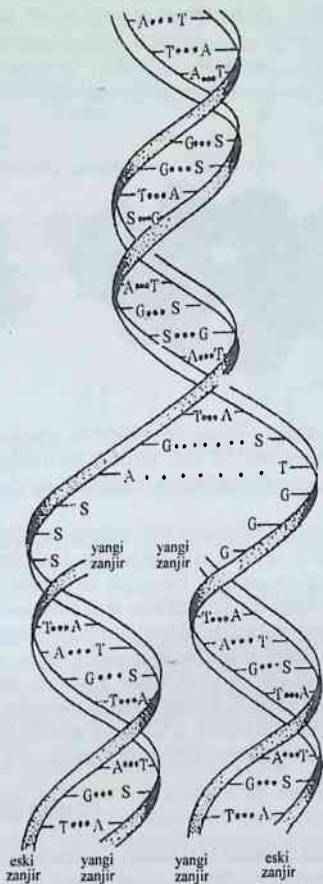
44-rasm. RNK molekulasining tuzilishi. Ribonuklein kislotalar zanjiri dezoksiribonuklein kislotalar zanjiridan shu bilan farq qiladiki, uning tarkibidagi uglevodlar qoldig'ida gisroksil guruh mavjud va asos molekulalarining biri (uratsil qoldig'i) CH_3 -guruhi tutmaydi.



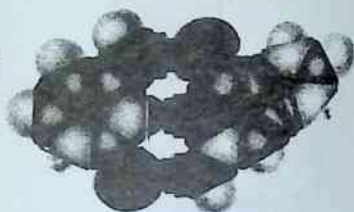
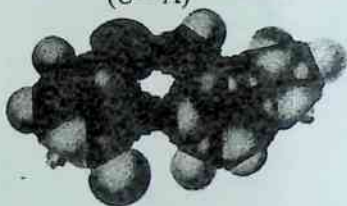
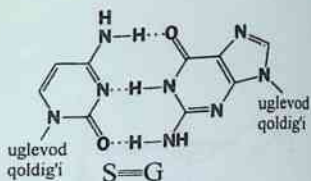
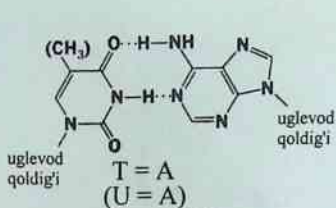
45-rasm. DNK molekulasi fragmentining tuzilishi.



46-rasm. DNK qo'sh spirali-
ning tuzilishi.



47-rasm. DNK molekulasining
replikatsiyasining mexanizmi.



48-rasm. Timin-adenin (yoki yratsil-adenin) va sitozin-guanin asosli juftlarning hosil bo'lishi. Rasmda ko'rsatilganidek, ular vodorod bog'lar bilan juftlashgan (formulasi va masshtabi ko'rinishi).

3DNK molekulasini ikki polimer zanjirlardan tarkib topgan bo'lib, har bir zanjir ikkinchisi bilan o'zaro komplementarligini saqlab qoladi, ya'ni birinchi zanjirdagi har qaysi asos molekulasini fazoda ikkinchi zanjirdagi faqat o'ziga tegishli bo'lgan asos bilan qarama-qarshi holatda joylashadi va vodorod bog'lari bilan bog'lanadi. Bu spiralsimon zanjirda asos molekulasini zanjir skeletining ichki tomoniga yo'nalgan, komplementar asoslar orasidagi vodorod bog'lar hosil qilgan struktura spiralsimon o'ralgan arqon narvon shaklini eslatadi. Hujayraning bo'linishida qo'sh spiralinig har bir shoxchasi matritsa vazifasini o'taydi va ajralib chiqqan hujayra barcha genetik informatsiyalarni o'zida saqlab qoladi.

Tayanch iboralar

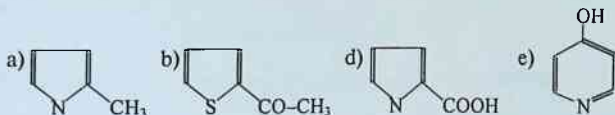
Geterohalqali birikmalar, geteroatomlar (N, O, S). Furan. Tiofen. Pirrol. Toshko'mir smolasi. Furfurol. Tutash geterohalqali birikmalar. Purin asoslari. Gemoglobin, protoporfirin. Xlorofill, plastin, xlorplastin. Xromoproteidlar. Pirazol. Imidazol. Oksazol. Izoksazol. Tiazol. Izotizol. Indol (benzpirrol). Geteroauksin (indolil sirka kislota). Izatin, indigo. Indigo bo'yoqlari.

Piridin. Pi peridin. Nikotin kislota. Nikotin kislota amidi (vitamin RR). Xinolin. Xinaldin. Piriidin. Pirazol. Timin. Sitozin. Purin. Adenin. Guanin.

Nuklein kislotalar. Mononukleoproteidlar. Pirimidin yoki purin asoslari. Molekulyar biologiya. "Gen muhandisligi". RNK (ribonuklein kislota). DNK (dezoksiribonuklein kislota). Nuklein kislotasining birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi tuzilishi.

Nazorat savollari

1. Asetilen va ammiakdan pirrol olish reaksiyasi tenglamasini yozing.
2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) α -bromtiofen; b) 2,5-dimetilfuran, d) α,α -dimetilpirrol; e) 2-aminopiridin; f) piridincul-fokislota; g) 4-indolkarbon kislota.
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:



4. Piridin va pi peridinning asoslik (ishqorlik) xossalarini solishtiring va xulosangizni asoslang.

5. Pirrol va pirolidinning asoslik (ishqorlik) xossalarini solishtiring.

6. Quyidagi moddalarning tautomer shakllarini yozing:

a) 2-aminopiridin; b) 4-oksi piridin; d) uratsil; e) timin; f) sitozin; e) adenin.

7. Pirrol, tiofen, piridin va benzol halqalarining galogenlash jarayonidagi reaksiyon qobiliyatini solishtiring. Ularning qaysi biri oson reaksiyaga kirishadi?

8. Nega furanni sulfolash uchun reagent sifatida piridinsulfotrioksid ishlatiladi? Uning tuzilishini yozing. 2-metilfuranni sulfolash reaksiyasi tenglamasini yozing.

9. 450°C gacha qizdirilgan aluminiy oksidi ustidan (Yu.K. Yuryev reaksiyasi) a) metilfuran va metilamin b) tiofen va etilamin d) metilpirrol va vodorod sulfidi aralashmalari o'tkazilganda qanday mahsulotlar olinadi?

10. Quyidagi birikmalarning qaysi biri kuchli kislotalik xossasini ko'rsatadi:



11. Quyidagi birikmalarni qaysi biri nitrolanish reaksiyasiga oson kirishadi? Ularni shu tartibda joylashtiring: piridin, m-dinitobenzol, tiofen, p-ksilol, benzol.

12. Quyida ko'rsatilgan birikma juftliklari orasida hosil bo'ladigan vodorod bog'larini yozib bering: a) imidazol-imidazol; b) indol-imidazol; d) adenin-timin; e) guanin-sitozin.

13. Monometilindolning barcha izomerlari formulalarini yozing va ularni nomlang.

14. Nuklein kislotalari nimadan tarkib topgan?

15. RNK va DNK molekulari orasidagi farqni ko'rsating.

16. RNK molekularining tirik organizmda bajaradigan funksiyasini aytib bering.

17. Molekulyar biologiyadagi "gen muhandisligi" nimani o'rgatadi?

18. DNK molekulari fermentativ jarayonda qanday vazifani bajaradi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002 .- С. 516 – 545.

2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya. – Toshkent. – "Meditsina". – 1987. – 304-332- betlar.

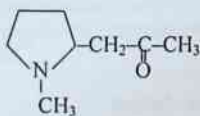
3. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- М.: "Владос".- 1999.- С. 80-81.

ORGANIK BIOFAOL VA O'STIRUVCHI MODDALAR ALKALOIDLAR

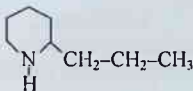
Azot atomi tutgan asosli xossaga ega murakkab geterotsiklik birikmalarga *alkaloidlar* deyiladi. Ular hayvonlar va inson organizmiga o'zlarining fiziologik va farmakologik faol ta'sirlari bilan ajralib turadilar. Alkaloid lotincha *alkali*-ishqor *oides* - simon so'zlarini anglatadi. O'simliklarning ko'knorguldoshlar, dukkaklilar, ituzumguldoshlar, zirkulgudoshlar, ayiqtovonguldoshlar singari oilalari alkaloidlarga boy. Ularning mevasi, urug'i, ildizi va yaproqlaridan olinadigan ekstraktlar, damlama va qaynatmalarning turli biologik faol xususiyatlari, shifobaxsh va zaharli xossalari qadim zamonlardan insonlarga ma'lum bo'lgan. 1886-yilda birinchi koniin alkaloidining tuzilishi aniqlangan bo'lsa-da, organik kimyo fanining bu sohadagi yutuqlari tez rivojlandi. Alkaloidlar o'simliklardagi moddalar almashinuvi jarayonida hosil bo'ladi.

Alkaloidlarni o'simlik tarkibidan ajratib olish juda qiyin jarayonlardan biri, chunki ular doimo aralashma holida bo'ladi va yomon kristallanadilar. Dastlab ekstraksiya usuli bilan ajratilgan alkaloidlar yig'indisi xromatografik usullar majmuasi yordamida alohida individual moddalarga ajratiladi. Bizning yurtimizda o'sadigan nabotot dunyosi ayrim vakillari alkaloidlarga boy hisoblanadi va ulardagi bu shifobaxsh moddalarni ajratib olish, xossalarini o'rganish ilmiy asosda keng yo'lga qo'yilgan. Alkaloidlar o'simliklardan tuz yoki asoslar shaklida ekstraksiya yo'li bilan ajratiladi. Bunda alkaloidlarning tuzlari suv va spirtida yaxshi erib, boshqa organik erituvchilarda erimasligi, alkaloidlarning o'zi esa aksincha, suv va spirtida erimasdan organik erituvchilarda yaxshi erishidan foydalanadilar.

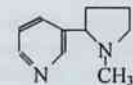
Hozirgi kunda 3000 dan ortiq alkaloidlar ma'lum bo'lsa, uning 700 dan ortig'ini mashhur olimimiz akademik S.Yu. Yunusov va uning shogirdlari ajratib olishgan va tuzilishini aniqlashgan. Bu olimlar guruhi bugungi kunda O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining o'simlik moddalar kimyosi institutida faoliyat ko'rsatishadi. Ajratib olingan moddalarning ko'pchiligi dorivor preparatlar sifatida tavsiya qilingan va hozirgi kunda tibbiyotda qo'llanib kelinmoqda. Vatanimizdagi alkaloidlar va ularni o'rganish bo'yicha ikkinchi katta maktab akademik O.S. Sodiqov tomonidan yaratilgan. Respublikamizdagi ikkinchi yirik maktab namoyandalari O'zR FA bioorganik kimyo instituti va Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zMU kimyo fakultetida ishlab kelishmoqda. Ustozimiz professor R.A. Shoymardonov ham S.Yu. Yunusov boshlab bergan ishlarning davomchisi hisoblanadi. U ilmiy faoliyati davomida va hozirgacha bir qator yangi alkaloidlarni ajratib, ularning tuzilishi va xossalarini o'rganib kelmoqda.



Gigrin – gidrogenlangan pirrol hosilasi, eng oddiy alkaloid, Janubiy Amerikada o'sadigan koka bargidan ajratib olingan. Gigrinning katta dozasi zaharli va oz miqdori umumiy shifobaxsh ta'sir ko'rsatadi.

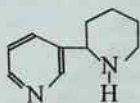


Konin - piperidin sinfiga mansub alkaloid, juda zaharli modda bo'lgani uchun dorivor modda sifatida ishlatilmaydi.

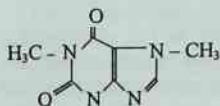


Nikotin. Tamaki bargida 8% gacha uchraydi va undan olinadi, olma, limon kislotadan ham olinishi mumkin. Umuman, tamaki bargida o'ndan ortiq alkaloidlar uchraydi. Nikotin moysimon suyuqlik

bo'lib, havoda tezda oksidlanadi, kuchli zaharli modda. Qishloq xo'jaligida insektsid sifatida zararkunandalarga qarshi ishlatiladi.



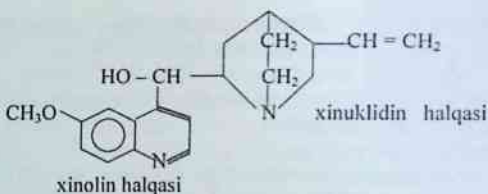
Anabazin – rangsiz moysimon suyuqlik, u o'zining izomeri nikotina o'xshab juda zaharli modda. 1929-yilda *Anabasis aphylla* deb ataluvchi zaharli o'simlikdan ajratib olingan. Anabazinni oksidlaganda nikotin kislotasi, degidrogenlanganda α -, β -dipiridil, gidrogenlandasida α -, β -diperidil hosil bo'ladi.



Kofein – purinning asosi hisoblanadi, hidsiz, achchiq ta'mli oq kristall modda. Choy bargida, kofe urug'ida, kakao, kola yong'og'ida uchraydi. Nikotin va anabazindek zaharli emas. Yurak ishini faollashtiradi, markaziy asab tizimiga kuchli ta'sir ko'rsatadi.

Teobromin – hidsiz, achchiq ta'mli oq kristall modda. Kofein kabi choy bargida va kakao donalarida uchraydigan alkaloid. Amaliy tibbiyotda qon tomirlarini kengaytiruvchi va spazmolitik vosita sifatida qo'llaniladi.

Xinin – 1820-yilda xin daraxti پوستog'idan ajratib olingan, bundan tashqari, 20 ga yaqin alkaloidlar ham shu manbadan olingan. Xinin suvda oz, spirt va efirda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda, tibbiyotda bezgak kasalligini davolashda ishlatiladi. Uning tarkibida ikkita geterohalqali birikmalar: xinolin va xinuklidin o'zaro bog'langan:



ANTIBIOTIKLAR

Mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqilib, o'zi boshqa mikroorganizmlarning rivojlanishini to'xtatuvchi yoki ularni o'ldiruvchi birikmalarga **antibiotiklar** nomi berildi. Antibiotiklarning dorivor modda sifatida

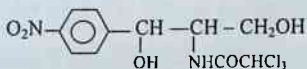
qo'llanishida Fleming va Flori xizmatlari deb e'tirof etishsa ham, aslida, antibiotiklardan penitsillin tibbiyotda birinchi marta ulug' alloma va hakimimiz Abu Ali ibn Sino tomonidan qo'llangan hamda uning olinishi va xossalari yozib qoldirilgan.

Hozirgi zamonda turli yuqumli kasalliklarni davolashda juda ko'p antibiotiklar keng qo'llanilmoqda. Inson va jonivorlar uchun bu preparatlarning salbiy ta'siri ancha past bo'lganligi uchun ilgari qo'llanilgan qisman kishi sog'ligi uchun katta zarar yetkazadigan dorivor moddalar o'rnini egalladi.

Bugungi kunda yarim sintetik antibiotiklar ishlab chiqarish ommalashdi. Shunday preparatlarning muhim bir guruhi: penitsillin, tetratsiklin, streptomitsin va hokazolar ustida unumli izlanishlar amalga oshirildi. Yana bir turkum antibiotiklar mog'or zamburug'idan ajratib olingan penitsillium asosida 6-aminopenitsillin kislotasi hosilalarini tashkil etdi. Bu yarim sintetik preparatlar: ampitsillin, metitsillin, oksatsillin, nafsillin, kloksatsillin va boshqalardir. Ko'p antibiotiklar turkumlaridan foydalanishning asosiy sababi har xil bakteriyalarning shtammlari antibiotiklar ta'siriga chidamli bo'ladi va bu preparatlarning dorivor xususiyati qolmaydi. Antibiotiklarning tuzilishi ancha murakkab bo'lib, ularning asosini gidrogenlangan geterohalqali birikmalar sinfi tashkil etadi. U ularning ayrim vakillari bilan tanishamiz.

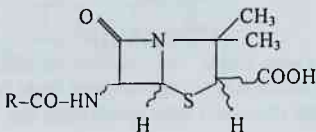
Levomitsetin (xlormitsetin)

Levomitsetin 1947-yilda olinib, aminoglikozid antibiotiklar turkumiga kiruvchi streptomitsin o'rniga ishlatilmoqda. Streptomitsinning qo'shimcha ta'sirlari ko'p bo'lgani uchun u faqat sil kasalligiga qarshi ishlatilmoqda. Bu antibiotiklar turkumi feniletilamin hosilalaridir. Bugungi kunda levomitsetin va uning ratsemati sintomitsin sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda. Bu preparatlar brutselluoz, tif, paratif, ichburuq kabi bir qator kasalliklarini davolashda samarali yordam beradi:



Penitsillinlar

Barcha penitsillinlar tarkibida tiazolning gidrogenlangan halqasi bilan to'rt a'zoli laktam halqasi tutashgan bo'ladi:

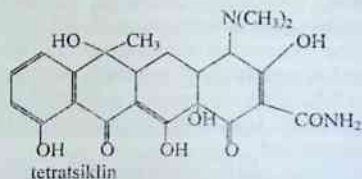


Yuqorida keltirilgan formula tarkibidagi R-radikali tabiatiga qarab antibiotiklar turlicha nomlanadi. Masalan, agar penitsillinning yon zanjiridagi $R = C_6H_5-O-CH_2$ bo'lsa, bu preparat fenoksimetilpenitsillin deyiladi.

Tetratsiklinlar

Bu turkumga mansub barcha antibiotiklarning (tetratsiklin, aureomitsin, terramitsin, biomitsin, xlotetratsiklin) molekulasida to'rtta chiziqli tutashgan olti a'zoli karbohalqalar zanjiri bor. 1948-1949- yillardan boshlab tetratsiklinlar pnevmoniya, brutselloz, ich burug'i, skarlatina kabi kasalliklarni davolashda keng ishlatiladi. Ular kuchli antibiotik xususiyatlarga ega bo'lib qolmasdan, ayrim virusli kasalliklarni davolashda ham katta foyda beradi.

Ularning terramitsin va biomitsin kabi vakillari qishloq xo'jaligi mollari va tovuqchilikda mikroozuqa sifatida unumli foydalaniladi.



Uglevodli antibiotiklar

Ayrim antibiotiklarning tarkibida noana'naviy qand moddalari uchraydi yoki ularning o'zi murakkab tuzilishdagi tri- va tetrasaxarid shaklidagi qand-simon moddalardir. Shulardan biri *streptomitsindir*. Uning molekulasidagi uchta uglevod qoldiqlarida gidroksil guruhlari qisman aminoguruhlariga almashingan. Bu antibiotik sil kasalligi va boshqa bakterial infeksiyalarni davolashda ishlatiladi.

Neomitsin nomli preparat ham streptomitsinga o'xshash bo'lib, yong'inda va boshqa sabablarga ko'ra kuygan kasallarni davolashda surtma dorilar tarkibiga qo'shiladi.

Eritromitsin — lakton halqasi tutgan makrolid antibiotikdir, uning tarkibida 14-a'zoli halqa mavjud va u 1952-yildan boshlab ishlatilib kelinayapti.

VITAMINLAR

Vitamin so'zi, «*vita*»-hayot va «*amin*» so'zidan kelib chiqqan-aminoguruhlar tutgan moddalardir. Organizmning hayot faoliyati va moddalar almashinuvi jarayonida vitaminlar katta ahamiyatga ega. Ular 100 dan ortiq

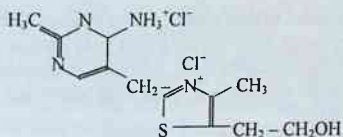
ferment va kofermentlar tarkibida bo'ladi. Vitaminlar tirik organizmda sintez qilinmaydi, sintez qilinganda ham kam miqdorda hosil bo'ladi. O'simlik va go'sht mahsulotlari iste'mol qilinganda organizm kerakli vitaminlarni qabul qiladi. Organizmda vitaminlar etarli miqdorda iste'mol qilinmasa avitaminoz va gi povitaminoz holati vujudga kelib kasallik boshlanadi. Hozirgacha 20 dan ortiq tabiiy vitaminlar ma'lum, ularning ko'pgina sintetik analoglari ham olingan. Barcha vitaminlar ikki katta guruhga bo'linadi:

- yog'larda eriydigan vitaminlar (A, D, E va K guruhlari),
- suvda eriydigan vitaminlar (B, C va RR vitaminlar).

Bularning ichida «B» guruhidagi vitaminlar muhim hisoblanadi: vitamin B_1 (tiamin), vitamin B_2 (riboflavin), vitamin B_6 (piridoksin), vitamin B_{12} (kobalamin).

Vitamin B_1 (tiamin)

Vitamin B_1 ikki geterotsiklik birikmalardan tiazol va pirimidining hosilasi hisoblanadi:

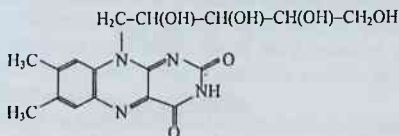


Vitamin B_1 xamirturush, turli boshhoqli o'simliklar donida, sabzida, karamda, apelsinda, olmada, tuxumda, hayvon jigarida mavjud. Ovqatda B_1 vitaminning bo'lmasligi organizmda uglevod almashinuvi buzilishi, asab sistemasi kasalligi (beri-beri)ga olib keladi.

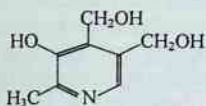
Vitamin B_2 (riboflavin)

Bu vitamin quyidagi tuzilishga ega:

Vitamin B_2 ancha miqdorda xamirturush, hayvonlar jigarida, shpinatda, karam, tuxum va sutda bo'ladi. Vitamin B_2 ning oziq-ovqatda bo'lmasligi yoki kamligi yuz-teri kasalligi (dermatit), ko'z kasalligi (kon'yuktivit) va anemiya kasalligiga olib keladi.

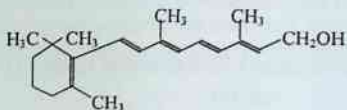


Vitamin B₆ (piridoksin) B₁ va B₂ vitaminlar mavjud bo'lgan oziq-ovqat mahsulotlarida ham B₆ vitamini bo'ladi. Oziq-ovqatda vitamin B₆ ning yetishmovchiligi asab sistemasining kasallanishiga olib keladi.



Vitamin A (retinol)

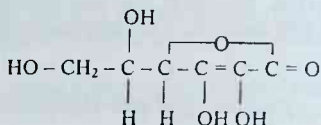
Tuzilishiga ko'ra vitamin A polien spirtlarga kiradi:



Vitamin A baliq moyi, tuxum sarig'i, sut va boshqa mahsulotlarda bo'ladi. U organizmga oziq-ovqat bilan tayyor holda yoki karotin ko'rinishida qabul qilinadi. Karotin ancha miqdorda sabzi, pomidor va o'simlik moylari tarkibida uchraydi. Oziq-ovqatda vitamin A ning kamligi odamning qorong'ida ko'rish qobiliyatini pasaytiradi.

Vitamin C (askorbin kislota)

C vitaminlarining eng muhimi askorbin kislota. U oq kristali modda bo'lib, kislotali ta'mga ega. Yangi ho'l meva va sabzavotlar tarkibida, ayniqsa, smorodina va na'matakda ko'p miqdorda uchraydi, Biologik sintez jarayonida qatnashib, asosan, RNK hosil bo'lishida ishtirok etadi. C vitamini yetishmaganda organizmda singa kasalligi, tishlarning tushib ketishi, mushaklarning og'rishi, qon yo'qotish avj oladi. Sanoat miqyosida glukozadan olinadigan bu vitamin quyidagi tuzilishga ega:



FERMENTLAR

Fermentlar ya'ni, **enzimlar** har qanday tirik organizmdagi hayot faoliyatini ta'minlovchi kimyoviy jarayonlarni tezlashtiruvchi biologik

katalizatorlardir. Barcha fermentlar oqsil moddalar bo'lib, ular ikkiga bo'linadi: faqat oqsildar iborat fermentlar va oqsil bilan boshqa xil birikmalar turkumi tutgan murakkab moddalar – **kofermentlar**. Ferment tarkibidagi prostetik guruhlar proteidlar yoki boshqa quyi molekulyar organik birikmalar, ba'zida oqsil molekulasini bilan kompleks hosil qilgan vitaminlar kofermentlar vazifasini bajarishi mumkin. Fermentlar ayrim substratlarnigina o'zgarishini boshqarish xususiyat-larini namoyon qiladi. Fermentlar turli reaksiyalardagi katalizatorlik xossasiga ko'ra oltita katta sinflarga bo'linadi:

– **oksidoreduktazalar**, vodorod atomi yoki elektronlarni bir substratdan boshqasiga ko'chishi orqali boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining katalizatorlari;

– **transferazalar**, bir substratdan ikkinchisiga har xil guruhlarining (PO_4^{3-} , $-CH_3$, $-NH_2$ va boshqalar) ko'chish reaksiyasini tezlashtiruvchi katalizatorlar;

– **gidrolazalar**, substratlardagi peptid, amid, glikozid va murakkab efir kabi guruhlarining ichki molekulyar C-O va C-N bog'larini gidrolitik parchalash bilan boradigan reaksiya katalizatorlari;

– **liazalar**, substrat tarkibidagi har xil guruhlarining nogidrolitik parchalanishi va yangi C=C, C=O, C=S va C=N qo'sh bog'lar hosil qilish yoki shu kabi qo'sh bog'larning uzilishi hisobidan boradigan har xil guruhlarining o'zaro birikish reaksiyalari katalizatorlari;

– **izomerazalar**, substratlardagi har xil izomerlanish reaksiyalarini tezlashtiruvchi birikmalar;

– **ligazalar**, yoki **sintetazalar**, adenozintrifosfat kislotasi yoki bosnqa nukleozid trifosfatlar kabi substrat tarkibidagi difosfat bog'larining uzilishi va yangi ikki molekularning hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarni tezlashtiruvchi katalizatorlar.

GORMONLAR

Odam va hayvonlarning ichki maxsus sekretiya bezlaridan ajralib chiqib qon, limfalar va to'qima suyuqliklariga qo'shiladigan organik biofaol moddalarga **gormonlar** deyiladi. Gormon so'zi yunoncha *horman* - qo'zg'ataman, uyg'otaman degan ma'noni anglatadi. Inson va hayvonlar dunyosida gormonlar moddalar almashinuvi, jinsiy rivojlanish va shu kabi boshqa muhim jarayonlarni boshqaradi.

Ichki sekretiya bezlari haqidagi dastlabki tushuncha fransuz fiziologi Klod Bernar tomonidan kiritilgan. Ular endokrin bezlar ham deyiladi. Bularga gipotalamusning gormon yaratuvchi nerv yadrolari, gipofiz yoki miya

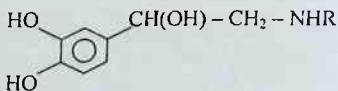
o'sig'ining old bo'lagi, buyrak usti bezlari, qalqonsimon bez, jinsiy bezlar, oshqozon osti bezining alohida qismi, dukkaksimon bez (epifiz) ham kiritilgan. Bundan tashqari, bir qator a'zolar va to'qimalarning ham gormonal funksiyasi ma'lum. Gormonlarning sekretsiyasi va ta'siri markaziy asab tizimi, vitaminlar faolligi bilan uzviy bog'langan.

Kimyoviy tarkibiga ko'ra gormonlar steroidlar (jinsiy va buyrak usti bezi po'stlog'i gormonlari), aminokislota va ularning hosilalari (buyrak usti bezi mag'iz qismi va qalqonsimon bez gormonlari) tirozin — L-2-amino-3-(4-gidroksifenil) propion kislotaning hosilalari va boshqa poli peptidlar.

Quyida biz bir necha gormonlarning tuzilishini keltiramiz:

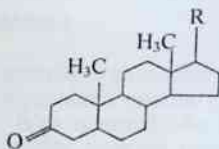
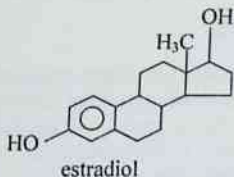
Insulin — me'da osti bezining hujayralari ishlab chiqaradigan gormon. Uning oqsil tabiati haqida aminokislotalar mavzusida gapirgan edik. Insulin aminokislotalar va glukozaaning hujayraga o'tishi uchun membranalarining o'tkazuvchanligini, jigar va mushaklarda glikogen sintezini oshiradi. Uglevodlardan yog' hosil bo'lishini tezlashtiradi. Insulin adrenalin gormonining antagonistidir. Inson organizmida insulin yetishmovchiligi qandli diabet kasalligiga olib keladi.

Adrenalin va noradrenalin buyrak usti bezining mag'iz qismida aminokislotalardan hosil bo'ladi. Bu gormonlar qon tomirlarini qisqartirib, yurak urishini tezlashtiradi va qon bosimini ko'taradi. Adrenalin qon tarkibidagi qand miqdorini oshiradi.



R = H — noradrenalin,

R = CH₃ — adrenalin.

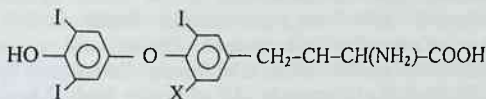


R = COCH₃ — progesteron,

R = OH — testosteron

Tiroksin gormonini qalqonsimon bez ishlab chiqaradi. Uning tarkibida 70 % dan ortiq iod saqlanadi. Qalqonsimon bez faoliyatining buzilishi

organizmda asosiy modda almashinuvining o'zgarishiga olib keladi. Buning oqibatida bo'qoqlik va basedov kasalligi paydo bo'ladi.



X = I – tiroksin, X = H – 3,3',5-triiodtironin

PESTITSIDLAR

Pestitsidlar haqida tushuncha

Inson dehqonchilik va chorvachilik bilan shug'ullanib kelgan birinchi kundan boshlab o'simlik va jonivorlarni har xil zararkunandalardan asrash ehtiyoji tug'ilgan. Bugungi kunda 75 000 dan ortiq hasharotlar insonga zarar ko'rsatadi. Bu zararkunandalarga qarshi kurash chorasi sifatida kimyoviy usullarning qo'llanishi dunyoning deyarli barcha mamlakatlarida keng tarqalgan. Jamiyatning rivojlanib borishi jarayonida insoniyat atrof-muhitga faollik bilan ta'sir etib biologik muvozanatni buzishga "erishdi". Barcha rivojlangan davlatlarda bunday ekologik buzilishlar daryo va ko'llarning, atmosfera va yer qatlamining ifloslanishi bilan belgilanadi. O'z-o'zidan tushunarliki, bu jarayon faqatgina o'simliklarni himoya qilish vositalari ta'sirida ro'y beribgina qolmasdan, balki insoniyatning turli tabiat hodisalariga o'z "hissasini qo'shishi" oqibatida sodir bo'ldi.

O'simlik va tirik jonzorlarni kimyoviy himoya qilishni tashkil etish davomida biz bu muammolarni hech unutmazligimiz kerak. Tabiatga zarar etkazish ancha oson ish, ammo uni tuzatish juda qiyin va ko'p hollarda biz bunga erisha olmaymiz. Albatta, yuqoridagi xulosalardan keyin biz barcha himoya vositalaridan voz kechamiz deya olmaymiz, chunki bu qaror barcha yetishtiriladigan qishloq xo'jaligi mahsulotlarining 30 % ni yo'qotish bilan tengdir. Shuning uchun ham, kelajakda turli kimyoviy pestitsidlar o'rniga zararkunandalarga qarshi biologik kurash usullarini qo'llash maqsadga muvofiq. Shuning uchun ham, pestitsidlar va ularni qo'llash shakllarini doimo yangilab turish lozim, chunki:

- o'tkir zaharlash ta'siriga ega bo'lmagan pestitsidlar yaratish zarur, ular qo'llanilganda kam zaharli va kam xavfli sanaladi,

- inson va issiqqonli hayvonlar uchun surunkali zaharli ta'siri nihoyatda kam pestitsidlar sintez qilish kerak,

– yaratilgan pestitsidlar entomofaglarga salbiy ta'sir ko'rsatmasligi kerak,
– yangi pestitsidlar yaratishda uning zararini, organizmlarning chidamliligini, ya'ni rezistentligini hisobga olish lozim.

Pestitsid so'zi lotin tilida *pestis*—zararli, ifloslik, yuqum va *sido* — o'ldiraman ma'nolaridan kelib chiqqan. Pestitsidlarni qo'llash bizning Vatanimizda 10% ni tashkil etadi. G'arbiy Yevropa davlatlarida bu ko'rsatkich 25%, AQSH da 26%, Yaponiyada 17% ni tashkil etadi. Yaponiya hududi jihatdan kichik davlat bo'lsa ham, pestitsid sarfi bizdan bir necha marta ortiq.

Vatanimizda o'simliklarni himoya qilish xizmatini O'zbekiston Qishloq va suv xo'jaligi vazirligi qoshidagi O'simliklarni kimyoviy himoya qilish bosh boshqarmasi boshqaradi. Bu borada alohida Davlat komissiyasi ham mavjud. Bizda ishlatilishi ruxsat etilgan pestitsidlarning hammasi toksikologik-gigiyenik jihatdan o'rganiladi, so'ngra qo'llash uchun ruxsat beriladi.

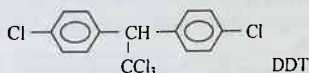
Toksikologiya va zaharlanish haqida

“Zahar” — shartli tushuncha bo'lib, uning oz miqdori organizmga tushganda zaharlashi yoki o'limga olib kelishi mumkin. Toksikologiya zaharli moddalar va ularning tirik organizmga ko'rsatadigan ta'sirini o'rganuvchi fanidir. U tirik mavjudot bilan kimyoviy moddalar o'rtasida bo'ladigan o'zaro ta'sirni o'rganadi. Ayrim moddalar biron sharoitda bir organizm uchun zaharli va boshqa organizm uchun shifobaxsh bo'lishi ham mumkin. Qishloq xo'jaligida ishlatiladigan pestitsidlarning ta'sirini agronomik toksikologiya o'rganadi. Zaharlarning toksiklik ta'sirini belgilaydigan asosiy omillardan biri dozadir. Dozani aniq belgilash uchun pestitsid massa birligining organizm massa birligiga nisbati sifatida ifodalanadi, ya'ni mg/g yoki g/kg. Dozalar fetal, subletal va boshlang'ich (porog) dozalariga bo'linadi. Letal dozadagi pestitsid organizmga ta'sir etganda, zaharlab o'ldiradi. Subletal yoki zaharli dozada organizm kasallikka uchraydi, ammo bu zaharlanish o'lim bilan tugamaydi. Bo'sag'a doza ta'sirida organizmdagi izdan chiqqan fiziologik funksiyalar tezda tiklanadi. Turli pestitsidlarning har xil dozalari qiymatlarini bir-biriga solishtirib ko'rish bilan o'sha moddalarning qanchalik zaharli ekanligi aniqlanadi. Pestitsidlarning toksikligi, odatda, harflar bilan belgilanadi: O'D (o'ldiruvchi doza), LD (letal doza), O'K (o'ldiruvchi konsentratsiya), SD (samarali doza) va uning ko'rsatkichi indeks bilan beriladi. Masalan: O'D₅₀ — bu tajriba uchun olingan organizmlarning yarmini o'ldiradigan doza, O'K₅₀ — tajriba uchun olingan organizmning 20% ni o'ldira oladigan pestitsid konsentratsiyasi. Odatda, pestitsidlarning toksikligi tajriba yo'li bilan aniqlanadi va ma'lum vaqtdan keyin uning samaradorligi kontrol variantga nisbatan foizlarda hisoblanadi. Qishloq xo'jaligida pestitsidlarning quyidagi sinflari keng qo'llaniladi:

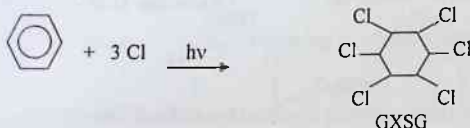
1. Insektitsidlar

O'simliklarning zararli hasharotlariga, parazitlar va kasalliklarni tarqatuvchi har xil hasharotlarga qarshi ishlatiladigan kimyoviy vositalarga **insektitsidlar** deyiladi. Bularga tedion, keltan, milbekslardan tashqari valekson, dilor, bromofos, karbofoslar ham misol bo'ladi. Insektitsidlar o'zining ta'sir qilish qobiliyatiga qarab ajratiladi. Zararkunanda hasharotlarning tashqi organlari, sirtiga tegishi bilan zaharli ta'sir etuvchi insektitsidlarga **kontaktli insektitsid** deyiladi. Ularni iste'mol qilish bilan hasharotga ta'sir etsa **me'da-?chak orqali ta'sir etuvchi insektitsidlarga** ajratiladi. O'simliklarning poyasi, ildizi yoki bargiga o'tib, ularni iste'mol qiladigan zararkunandalarni o'ldiruvchi insektitsidlar turkumiga **sistemali insektitsid** deyiladi.

Sintetik kontaktli insektitsidlardan keng qo'llanilgani dastlab ajratib olingan poligalogenli hosilalardir. DDT (4,4'-dixlorodifeniltrixloretan) va GXSG (geksaxlorosiklogeksan yoki geksaxloran) hisoblanadi.



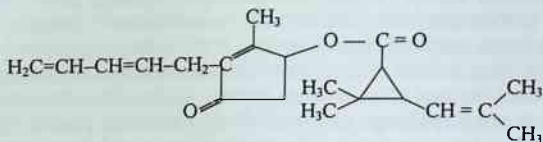
Geksaxloran benzolni fotokimyoviy xlorlash usuli bilan olinadi. Olingan GXTSG har xil konfiguratsion izomerlar hosil qiladi, ammo ulardan reaksiya davomida faqatgina 12% hosil bo'ladigan γ -izomeri faol xususiyatga ega. Geksaxloranning γ -izomerida 1,2,3 uglerod atomlari molekula tekisligiga nisbatan perpendikular joylashgan, 4,5,6 atomlar esa burchak hosil qilib bog'langan. Qolgan konformatsion izomerlar zaif toksikologik yoki toksikologik ta'siri bo'lmagan mahsulot sanaladi:



1948-yilda DDTni kashf qilgan olim P. Myuller Nobel mukofoti laureati bo'lgan. Insektitsidlarni qo'llashning salbiy tomoni shundaki, ma'lum muddat ichida preparat ta'siriga hasharotlar o'rganib qoladi va zaharlanmaydi (zararkunandalarning **rezistentligi**). Ko'pgina polixlorli hosilalar juda barqaror birikmalar, tabiiy muhitda juda sekin parchalanadi va tirik organizmlarda yig'ilib qolgani uchun ulardan voz kechish afzal bo'ldi.

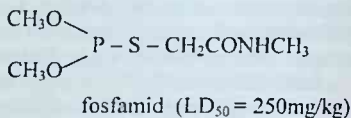
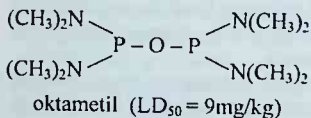
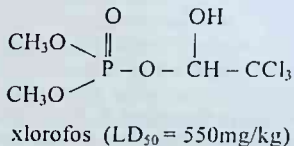
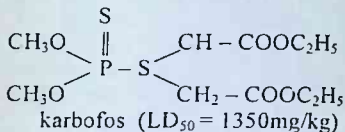
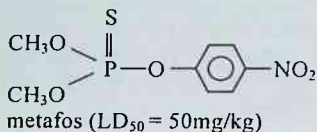
Kontaktli insektitsidlar orasida moychechak gulidan ajratib olinadigan piretrum tabiiy insektitsidi hosilalari – piretrinlar eng muhim hisoblanadi,

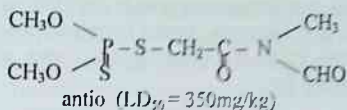
chunki bu preparatlar 1830-yildan ishlatilmoqda, ammo hasharotlarning rezistentligi kuzatilmadi. Ularning yana bir qulay tomoni shundaki, inson va issiqqonli jonivorlarning organizmiga zaharli ta'sir etmaydi:



Fosfat, tio-, ditiofosfat kislotaning organik hosilalari muhim insektitsidlar sinfini tashkil etadi. Bular har xil zararkunanda hasharotlarning fermentlarini fosforillaydi va shu bilan ularning hayot faoliyatini buzadi. Ularning umumiy kamchiligi issiqqonli organizmlarga salbiy ta'siridir. Fosfat kislotaga qoldig'idagi kislorod atomlarining oltingugurtga almashtirilishi bu guruh insektitsidlarning issiqqonlilar uchun zaharlik darajasini pasaytiradi, ayni paytda insektitsidlik faoliyati o'zgarmaydi.

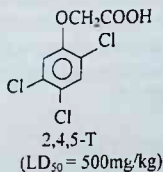
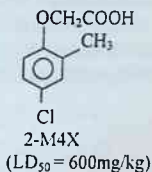
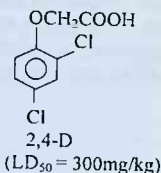
Sistemali insektitsidlar qo'llanishini qisman ularning yuqori toksik xossalari chegaralab turadi. Ulardan eng ko'p tio- va pirofosfat kislotalarining amid va efirlari ishlatiladi:



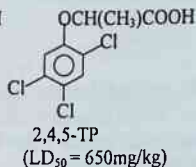


2. Gerbitsidlar

Begona o'simliklarga qarshi ishlatiladigan preparatlarga *gerbitsidlar* deyiladi. Ular, asosan, ikki katta guruhga: barcha o'simliklarni yo'qotadigan, tanlab ta'sir ko'rsatuvchi va natijada begona o't-o'lanlarni quritadigan xillarga bo'linadi. Bugungi kunda gerbitsidlarni qo'llash rivojlanib bormoqda. Inson va issiqqonli hayvonlar uchun xavfsizligi bilan ustun, sarflanish me'yorlari kam bo'lgan yangi gerbitsidlarni yaratish dolzarb muammo sanaladi. Bugungi kunda qo'llaniladigan bunday gerbitsidlarning soni 100 dan ortiq bo'lsa ham, ulardan ariloksisirka-, ariloksipropion kislotalarining hosilalari tanlab ta'sir ko'rsatuvchi «eng qulay» va perspektiv preparatlar hisoblanadi. Bulardan α -(2,4-dixlorfenoksi)-sirka (2,4-D), α -(2-metil-4-xlorfenoksi)-sirka (2M-4X), α -(2,4,5-trixlorfenoksi)-sirka (2,4,5-T) kislotalar kabi gerbitsidlarning formulalari quyidagicha bo'ladi:



Quyida sirka kislota hosilalariga o'xshash propion kislota namunalari keltiramiz:



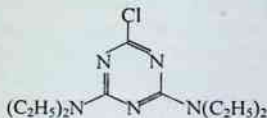
Bu preparatlarning ko'pchiligi 0,01% miqdorda gerbitsid xossasini namoyon qilsa, past konsentratsiyalarda (0,001%) o'simliklarni o'stiruvchi modda sifatida ta'sir ko'rsatadi. Yuqori konsentratsiyalarda barcha o'simliklarni qurituvchi ta'sir etadi. Bu kislotalarga nisbatan ularning efrilari kuchli gerbitsidlik xossaga ega.

Triazin guruhi

1955-yilda 2-xlor-4,6-bis(dietilamino)-simm-triazin (xlorazin) gerbitsidi sintez qilindi va xossalari aniqlandi:

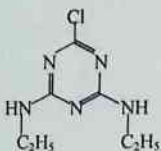


simm-triazin

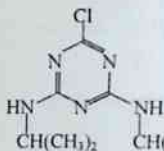


xlorazin (LD₅₀ = 5000mg/kg)

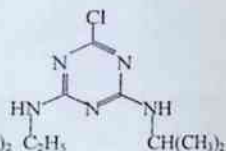
Xlorazin inson va issiqqonlilar uchun juda kichik toksik xossaga ega ekanligi isbotlangandan keyin ularning boshqa vakillarini sintez qilish chuqur o'rganildi. Bu namunalar sabzi, karam, pomidor, bodring kabi madaniylashtirilgan poliz ekinlariga 18 kg/ga miqdorigacha zararsiz bo'lgani bilan, turli xil begona o'simliklarga kuchli gerbitsidlik xossalarni namoyon qildi. Bu xildagi preparatlar o'rganilganda ular meta-bolizimini umumiy shakli galogen, alkoksi-, alkilaminoguruhlarining gidrolitik parchalanishi va triazin halqalarining buzilishi bilan kuchli gerbitsidlik effekti beruvchi hosilalari sintez qilindi:



2-xlor-4,6-bis(etilami-
no)-simm-triazin
(simazin)



propazin



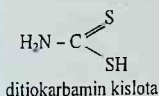
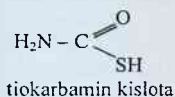
atrazin

Bu gerbitsidlarning olinishi texnik jihatdan oson bo'lib, tannarxi ham arzon. Molekuladagi qoldiq galogen atomining boshqa funksional guruhlarga almashtirish ancha qiyin bo'lib, hozir 2-metiltio- va 2-metoksihosilalari keng ishlatilmoqda.

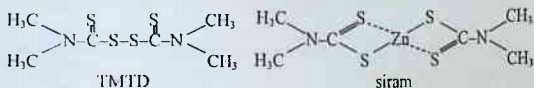
3. Fungitsidlar

Kasallik qo'zgatuvchi zamburug' yoki bakteriyalar o'simlikka shamol, yogin-sochin, hasharotlar, ekinlarni parvarish qilayotganda inson orqali ham tarqaladi. Parazitlar o'simlik tanasiga ularda uchraydigan tabiiy teshikchalar (suv bug'latgich, nekterniklar, kartoshka tugunak ko'zchasi, po'stloq chehevitsasi) yoki o'simliklarning shikastlangan joylari orqali kiradi. Hatto epidermis orqali kiradigan zamburug'lar ham bor. Zamburug'larga qarshi ishlatiladigan gerbitsidlarga (lotincha fungus – zamburug' degani) *fungitsidlar* deyiladi. Tajribada fungitsidlar o'simliklarni zamburug'lardan davolashga nisbatan ko'proq kasallikni oldini oluvchi profilaktik vosita sifatida qo'llaniladi. Ularning ko'pchiligi ko'proq yuqori toksik xossaga ega simobning anorganik hosilalari va ozchiligi simob organik moddalar hisoblanadi, ba'zida oltingugurt tutgan hosilalar va mis tuzlari ham shu maqsadda ishlatiladi.

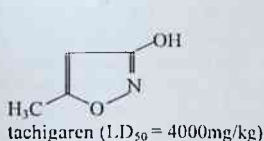
Dastlab sintez qilingan tio- va ditiokarbamin kislota hosilalari kuchli fungitsidlik xossasini ko'rsatdi:



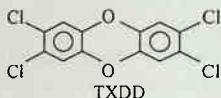
Bu fungitsidlar issiqqonlilar uchun deyarli zararsiz bo'lsa ham, zamburug'larga qarshi kuchli toksikologik xossalarini namoyon qildilar. Ularning hosilalaridan tetrametildiuramdisulfid (TMTD) va rux dimetilditiokarbamat (siram)larining juda katta effektivlikka ega ekanligi aniqlandi.



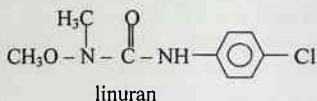
Oxirgi yillarda izoksazol va benzimidazol kabi geterohalqali birikmalarning hosilalaridan tachigaren va fenatsizollar yuqori effektivlikka ega sistemali fungitsidlar sifatida juda keng qo'llanilmoqda:



2,4,5-T dan ishlab chiqariladigan qo'shimcha mahsulot 2,3,7,8-tetraxlorodibenzo-1,4-dioksin (TXDD) kuchli zaharli modda bo'lib, gerbitsid sifatida ishlatilmoqda:



Mochevina hosilalaridan linuran keyingi avlod gerbitsidi sanaladi:



Yuqorida keltirgan misollarimizdan tashqari, bir qator pestitsidlar zararli organizmlarga qarshi ishlatilishiga ko'ra qiyidagicha tavsiflanadi:

4. **Akaritsidlar** (*acar* – kana) – o'rgimchakkanalarga qarshi;
5. **Ovitsidlar** (*ovum* – tuxum) – hasharot va kanalarning urug'lariga qarshi;
6. **Larvitsidlar** (*larva* – lichinka, qurt) – hasharot va kanalarning qurt (lichinka) lariga qarshi;
7. **Afitsidlar** (*aphus* – o'simlik biti) – o'simlik bitlariga qarshi;
8. **Limatsidlar** (*lima* – shilimshiq qurt) – shilimshiq qurtlarga qarshi;
9. **Zootsidlar**, rodentitsidlar (*zoo* – hayvon) – kemiruvchi zararkunandalarga qarshi;
10. **Algitsidlar** (*algus* – suv o'tlari) – suv o'tlariga qarshi;
11. **Arboritsidlar** (*arbore* – daraxt) – keraksiz dov daraxt va butalarga qarshi;
12. **Bakteritsidlar** (*bakteria* – bakteriya) – bakteriyalarga qarshi ishlatiladigan preparatlar.

Pestitsidlarni qo'llaganda zararli organizmlarga ta'sir qilish xossalariga ko'ra quyidagicha ajratiladi:

1. Defoliantlar

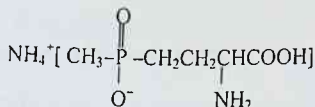
O'simliklarning bargini sun'iy to'kilishiga olib keladigan preparatlarga **defoliantlar**, ularni ildizi bilan quritib nobud qiladigan kimyoviy moddalarga **desikantlar** deyiladi. G'o'za o'z vatani – issiq o'lkalarda pishib yetilgach, birdaniga bargini tashlaydi. Bu jarayon bizning tabiiy iqlim sharoitimizda anchagacha cho'zilib, paxta asta-sekin va uzoq muddatda pishib yetiladi. Defoliatsiya natijasida ko'saklarning oshilib, paxta yetishtirishdagi barcha fiziologik jarayonlar tezlashadi, tolaning sifati, urug'ning biologik va ekish ko'rsatkichlari buzilmaydi. Defoliantlarni qo'llashda ular paxtaga yumshoq ta'sir etishi kerak, atrof-muhitga kuchli zarar va insonlarning salomatligiga putur yetkazmasligi lozim, bunda:

– g'o'za bargi barvaqt va butkul to'kiladi;

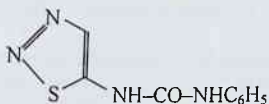
- ko'saklar erta yetiladi va oshiladi;
- birinchi nav paxta xomashyosi 4-5 % gacha ortadi;
- paxta xomashyosining 90 % qattiq sovuqlar tushungunga qadar yig'ib-terib olinadi.

Ilgarigi paxta monopoliyasi davrida qo'llanadigan zaharli kimyoviy preparatlarning ko'p miqdorda ishlatilishi Respublika aholisining sog'ligiga putur etkazdi, atrof-muhitning ifloslanishiga olib keldi. Mustaqillikning dastlabki yillaridanoq olimlarimiz oldiga paxtachilikda qo'llaniladigan defoliantlarning sifatini tubdan yaxshilash, zahri qotil preparatlarning ishlatilishiga chek qo'yish uchun chora-tadbirlar belgilash vazifasi yuklatildi. Natijada kaliy sianidi va magniy xlorati asosida olinadigan butifos kabi preparatining ishlatilishi to'xtatildi.

Basta — oq rangli, kristall modda bo'lib suvda yaxshi eriydi.



Dropp — suvda yomon eriydi, DMSO va DMFA larda yaxshi eriydi, Germaniyada ishlab chiqariladigan rangsiz kristall modda:



Hozirgi kunda dropp-ultra effektiv ta'siri jihatdan afzalroq bo'lgani uchun ko'proq ishlatilmoqda.

Magniy xlorati — $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ rangsiz yoki sariq rangli kristall modda, suvda, spirtida va atsetonda yaxshi eriydi. Issiqqonli hayvonlar uchun kam zaharli.

Kalsiy xlorat-xloridi $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ tiniq, kulrang suyuqlik bo'lib, suvli eritma holida preparat defoliant va desikant sifatida qo'llaniladi. Defoliant sifatida ishlatish uchun g'o'za dalasiga har butada 4 tagacha ko'rak ochilganda 20-30 l/ga va desikant sifatida ishlatish uchun g'o'za ko'saklarining 50 % ochilganidan keyin 40-50 l/ga miqdorida sepiladi. Inson va issiqqonli hayvonlar uchun kam zaharlidir, sichqonlarga ta'siri bo'yicha ko'rsatkichi $\text{O'D}_{50} = 1110 \text{ mg/kg}$.

Bugungi kunda bu preparatlarning respublikamiz iqlim sharoitiga mos emasligi va birmuncha past effektivligini hisobga olib olimlarimiz tomonidan 45 dan ortiq yangi defoliantlar sintez qilindi. Shulardan biri natriy xlorati va karbamid asosida "Sihat" nomi bilan Farg'ona "Azot" ishlab chiqarish birlashmasida olinayapti. Bundan tashqari, "Sihat-96K", "Hayot", "Morel", "Najot", "Sadaf", "Sardor" kabi kam zaharli va yuqori samarali defoliantlar ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi. Olingan barcha preparatlar Davlatkimyosinov va Davlat kimyo komissiyalari tomonidan samarali g'o'za defoliantlari sifatida qishloq xo'jaligida qo'llash uchun tavsiya qilindi.

2. **Attraktantlar** — o'zlarining ta'mi yoki hidi bilan tirik organizmlarni jalb etish qobiliyatiga ega bo'lgan pestitsidlar.

3. **Repellentlar** — ta'mi yoki hidi bilan tirik organizmlarni cho'chitish qobiliyatiga ega preparatlar.

4. **Xemosterilyantlar** — hasharotlarning jinsiy organlarini sterillovchi kimyoviy moddalar.

5. **Feromonlar** — hasharotlar organizmida ishlab chiqariluvchi pestitsid guruhiga oid moddalar bo'lib, ular tashqi muhit sharoitida qarama-qarshi jinsni o'ziga jalb qiladi.

6. **Ingibitorlar** — hujayralar tomonidan ishlab chiqarilgan pestitsidlar guruhiga oid kimyoviy moddalar bo'lib, ular ta'sirida fermentlar faoliyati susayadi yoki tirik mavjudotning hayot faoliyati pasayadi.

7. **Antifidantlar** — hasharotlarning ishtahalarini susaytiruvchi pestitsidlar.

8. **Retardantlar** — pestitsidlar guruhi bo'lib, o'simliklarning o'sishini susaytiradi.

9. **Kimyoviy immunizatorlar** — o'simliklar organizmida moddalar almashinuvi jarayonini o'zgarishi hisobiga ular mahsuldorligining ortishi, shu bilan birga, ularda zararli organizmlar rivojlanishiga noqulay vaziyat tug'diradi.

Zararkunandalarga qarshi biologik usulda kurashish

Biologik usul kimyoviy moddalar ishlatishga nisbatan bir qator afzalliklarga ega:

- iqtisodiy jihatdan arzon tushadi;
- tashkiliy tomondan qo'llash oson kechadi;
- bevosita ta'siri jihatidan davomli;
- atrof-muhit ifloslanishining oldi olinadi;
- boshqa foydali hasharotlar zaharlanmaydi.

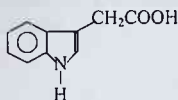
Zararkunanda hasharotlar bilan oziqlanadigan tabiiy kushandalarga *entomofaglar* deyiladi. Entomofaglar biologik fabrikalarda (laboratoriyalarda) ko'paytiriladi va tabiiy sharoitda qo'yib yuboriladi. Entomofaglarni introduksiya va akklimatizatsiyalash — chetdan olib kelib bizning sharoitimizga

moslashtirish kerak. Bu boradagi samarali ishlar hozirgi kunda O'zbekiston o'simliklarni himoya qilish ilmiy tadqiqot institutida, O'ZR FA zoologiya va parazitologiya ilmiy-tadqiqot institutida, Toshkent davlat agrar universiteti kafedralari va laboratoriyalarida olib borilmoqda.

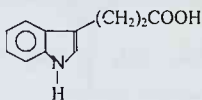
O'SIMLIKLARNING O'SISHINI BOSHQARUVCHI MODDALAR

Dehqonchilik mahsulotlarini yetishtirishda bir qator organik moddalarni qo'llash ularning o'sishi va hosildorligiga ijobiy ta'sir etadi. Bu boradagi izlanishlar geteroauksin – 3-indolil kislota natriyli tuzini qo'llash oqibatida boshlanib ketdi. Bugungi kunda organik moddalarning beshta sinfi: indolilkarbon kislotalar, kininlar, abssez kislota, etilen va gibberellinlar keng miqyosda ishlatiladi. Ular *fitogormonlar* umumiy nomi bilan ham ataladi.

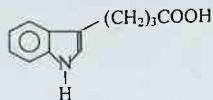
Indolilkarbon kislotalar hosilalari o'simliklarning vegetatsion rivojlanish davrida ildizpoya shakllanishini ta'minlovchi moddalar turkumiga kiradi:



3-indolilsirka
kislota
(geteroauksin)



β -(3-indolil)-
propion kislota

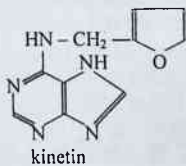


γ -(3-indolil)-moy
kislota

Tabiiy birikmalar o'rganilganda, o'simliklar tarkibida geteroauksin bilan birga adenin qatori to'yinmagan spirtlari ham borligi aniqlandi. Keyinchalik *zeatin* nomini olgan bu birikma o'simlik hujayralarining rivojlanishida juda zarur modda ekanligi isbotlandi. Juda ko'p sintez qilingan moddalar ichida zeatin tuzilishini eslatuvchi 6-furfurilaminopurin (kinetin) yuqori o'stiruvchi xossaga ega ekanligi isbotlandi va ular har tomonlama sinovlardan o'tib muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda:

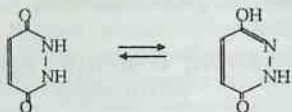


zeatin



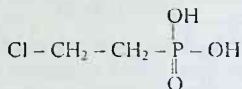
kinetin

Indolilkarbon kislotalari kininlar bilan birgalikda ishlatilganda juda yuqori samaradorlikka erishildi. Bunda nur-lanish ta'siri gerbitsidlarning ta'siri kabi tashqi omillarning zararli tomonlari o'simliklarga ziyon yetkazmadi.



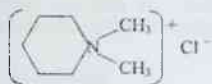
“Fuzarium” zamburug‘laridan va ayrim o‘simliklardan ajratib olingan gibberellin hosilalari terpenlar bilan tuzilishi jihatdan genetik o‘xshash bo‘lib, o‘simliklarning unib chiqishi, o‘sishi, gullashi va meva tugishi kabi bosqichlarini faollashtiradi. O‘simliklar o‘sishini boshqaruvchi preparatlardan yana biri malein kislotali gidrazididir, bu birikma defoliant sifatida ham qo‘llaniladi:

Kampozan-M (ctrel, etefon). Bu preparatning ta'sir qiluvchi moddasi – 2-xloretil fosfat kislotali:



Bu oq rangli modda bo‘lib, o‘ziga namni yaxshi yutadi va suvda yaxshi eriydi. Germaniyaning “Bitterfeld” firmasi ishlab chiqaradigan preparat 60 % li suvli eritma holida ishlatiladi. Kampozan-m inson va issiqqonli hayvonlar uchun kam zaharli, asalari va boshqa foydali hasharotlar uchun zararsiz, kalamushlar uchun $\text{O'D}_{50} = 3000 \text{ mg/kg}$.

Piks (XDP, BAS-08300). Oq rangli kristall modda, suvda yaxshi eriydi, 5 % suvli eritmasi qo‘llaniladi. Germaniyaning “Basf” firmasi tavsiya qilgan. Ta'sir qiluvchi moddasi N,N-dimetilpi peridin xlorid:



Preparatning 0,4-0,6 %li eritmasi g‘o‘za ko’saklarini yetilishini tezlashtirish uchun u gullay boshlaganda va yoppasiga gullaganda ikki marta purkaladi.

Bugungi kunda o‘simliklar o‘sishini boshqaruvchi preparatlardan umumli foydalanish uchun undan boshqacha xususiyatlar ham namoyon qilishi talabi qo‘yilmoqda. Masalan, ekin yeriga o‘stiruvchi preparat kinetin bilan ishlov berilganda begona o‘tlarning o‘sib chiqishini tezlashtiradi, ungan begona o‘tlarga

kam miqdordagi gerbitsidlar bilan ishlov berib, yo'qotiladi va madaniy o'simliklar rivoji uchun yaxshi sharoit yaratiladi. Bug'doy ekinlarini retardantlar bilan ishlov berilganda zararkunandalar yo'qolishi bilan birga bug'doy poyasi ham baquvvat bo'lib, boshloqlarning pishib etilish davrida hosilini ko'tarish qobiliyati keskin ortadi.

Tayanch iboralar

Alkaloidlar. Antibiotiklar. Penitsillinlar. Levomitsetin. Tetratsiklinlar. Uglevodli antibiotiklar (streptomitsin, neomitsin, eritromitsin). Vitaminlar. Vitaminlarning sinflanishi. Fermentlar. Enzimlar. Kofermentlar. Gormonlar. Steroidlar. Pestitsidlar. Toksikologiya va zaharlanish, uning dozalari. Insektitsidlar (kontaktli va sistemali insektitsidlar). Zararkunandalarning rezistentligi. Gerbitsidlar. Fungitsidlar. Akaritsidlar, Ovitsidlar. Larvitsidlar. Afitsidlar. Limatsidlar. Zootsidlar. Algitsidlar. Arboritsidlar. Bakteritsidlar. Defoliantlar. Desikantlar. Entomofaglar. O'simliklarning o'sishini boshqaruvchi moddalar.

Nazorat savollari

1. Qanday moddalarga alkaloidlar deyiladi?
2. Alkaloidlarning tabiiy manbalarini bilasizmi?
3. Vatanimiz kimyogarlaridan qaysi birlari alkaloidlarni o'rganish bo'yicha katta maktab yaratgan?
4. Alkaloidlar tarkibidan ajratib olingan dorivor moddalarga misollar keltiring.
5. Antibiotiklar tirik organizmda qanday vazifani bajarishini va ularning ahamiyatini gapirib bering.
6. Vitaminlar inson organizmida qanday yo'llar bilan to'planadi?
7. Oziq-ovqatlar tarkibida uchraydigan vitaminlarga misollar keltiring.
8. Vitaminlar qanday xususiyatlariga ko'ra sinflanadi?
9. Avitaminoz deganda nimani anglaysiz? Uning oqibatlarini aytib bering.
10. Tirik organizmdagi qaysi fermentlarni bilasiz, ular qanday funksiyani bajaradi?
11. Gormonlar inson organizmida qanday vazifani amalga oshiradi?
12. Gormonlar organizmda ishlab chiqariladimi yoki iste'mol qilinadimi?
13. Ichki sekretsiya bezlari va ularning vazifalarini aytib bering.
14. Bo'yoq kasalligi qaysi moddalarning etishmasligi oq ibatida kelib chiqadi?

15. Bazedov kasalligi va uning oqibatlari qanday paydo bo'ladi?
16. Pestitsidlarining ishlatilish sohalarini gapirib bering.
17. Pestitsidlarining sinflanishi ularning qaysi belgilariga ko'ra amalga oshiriladi?
18. Pestitsidlarining qo'llanishi jarayonida qanday ehtiyot choralarini ko'rish kerak?
19. Insektitsidlar nima va ular qanday zararkunandalarga qarshi ishlatiladi?
20. Toksikologiya va zaharlanish dozalari nima ekanligini tushuntiring.
21. Gerbitsid va fungitsidlar qishloq xo'jaligida qanday zararkunandalarga qarshi qo'llaniladi?
22. Zararkunandalarning rezistentligi nimani anglatadi?
23. Defoliant va desikantlarning farqini ko'rsating.
24. O'simliklarni kimyoviy himoya qilish vositalari bizning Respublikamizda etishtiriladimi?
25. Defoliantlarning qo'llanishi qaysi paytda va sharoitda yuqori samara beradi?
26. Zararkunandalarga qarshi kurashning biologik usullari katta afzalliklarga ega. Shu fikrni asoslab bering.
27. Entomofaglar deganda nimani tushunasiz?
28. O'simliklarning o'sishini boshqaruvchi vositalar nima uchun kerak?
29. Fitogormonlar umumiy nomi bilan yuritiladigan besh xil organik biofaol moddalarni nomini ayting.
30. O'simliklar va hayvonot dunyosi kasalliklarini va uning oldini olish chora - tadbirlari borasidagi ilmiy-tadqiqot ishlari bilan qaysi tashkilotlardagi olimlarimiz shug'ullanadi?

Adabiyotlar

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- С. 569 – 588.
2. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 333-338- betlar.
3. Kimsanboyev X.X. va boshqalar. O'simliklarni kimyoviy himoya qilish / prof. X.X. Kimsanboyev tahriri ostida.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1997.- 280 b.
4. Вивюрекий В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- М.: "Владос".- 1999.- С. 80-81.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Грандберг И.И. Органическая химия.- Москва.- "Дрофа".- 2002.- 672 с.
2. Эппликовист Д., Де Пюи Ч., Райнхарт К. Л. Введение в органическую химию.- М: "Мир".- 1985.- 384 с.
3. Ульянова Г.М. Органическая химия. Методическое пособие.- Санкт-Петербург.- "Паритет".- 2003.- 192 с.
4. Химия. Справочник школьника.- Москва.- Изд-во "АПК".- 1995.- 480 с.
5. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия.- Москва.- "Просвещение".- 1987.-815 с.
6. Вивюрский В.Я. Вопросы, упражнения и задачи по органической химии с ответами и решениями.- М.: "Владос".- 1999.- 688 с.
7. Мориссон Р., Бойд Д. Органическая химия.- Москва.- "Мир".- 1974.- 1132 с.
8. Ладингтон Э., Дейль Г., Гамлешко И. Ключи к здоровью.- Тула.- Изд-во "Источник жизни".- 2003.- 192 с.
9. Iskandarov S.I., Abdusamatov A.A., Shoymardonov R.A. Organik kimyo.- Toshkent.- O'qituvchi.- 1979.- 616 b.
10. Pirmuxamedov I. Organik ximiya.- Toshkent.- "Meditsina".- 1987.- 398 b.
11. Kimsanboyev X.X. va boshqalar. O'simliklarni kimyoviy himoya qilish / prof. X.X. Kimsanboyev tahririri ostida.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1997.- 280 b.
12. Shoymardonov R.A. Organik kimyodan savol, masala va mashqlar.- Toshkent.- "O'qituvchi".- 1996.- 1996.- 28 - 51- betlar.
13. Shoymardonov R.A., Umarov B.B. Organik kimyo, I qism. - Buxoro.- BuxDU "Ziyo Rizograf" nashriyoti.- 2005.- 442 b.
14. To'raqulov Yo. X. Biokimiya.- Toshkent.- "O'zbekiston".- 1996.- 480 b.
15. Ершов Б.А. Спектроскопия в органической химии.- Санкт-Петербург.- Изд-во СП(б)ГУ.- 1995.- 263 с.
16. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- Москва.- "Химия".- 1985.- 232 с.
17. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии.- Москва.- "Мир".- 1964.- С. 241-353.

MUNDARIJA

SO'ZBOSHI	3
KIRISH	4
Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi	6
Organik moddalarning xomashyo manbalari	9
Organik moddalarni ajratish, tozalash, va tuzilishini o'rganish usullari	10
Organik moddalarning fizik-kimyoviy tadqiqot usullari	14
UB spektroskopiya	19
IQ spektroskopiya	22
YAMR spektroskopiya	26
Mass — spektrometriya	33
IZOMERIYA	40
Organik moddalarning sinflanishi	45
Organik moddalardagi kimyoviy bog'lar	48
Kimyoviy bog'ning elektron nazariyasi	54
Organik reaksiyalarining turlari	62
Nazorat savollari	72
ATSIKLIK BIRIKMALAR	
ALKANLAR	74
Nomenklaturasi.....	75
Alkanlarning olinishi.....	77
Fizikaviy xossalari.....	80
Kimyoviy xossalari.....	81
Ayrim vakillari	85
Nazorat savollari	87
ALKENLAR	88
Alkenlarning olinishi	90
Fizikaviy xossalari	93
Kimyoviy xossalari.....	93
Nazorat savollari	102
ALKADIENLAR	103
Olinish usullari	103
Fizikaviy xossalari.....	105
Kimyoviy xossalari	105
Nazorat savollari.....	110

ALKINLAR	112
Olinish usullari.....	113
Fizikaviy xossalari	115
Kimyoviy xossalari.....	116
Nazorat savollari.....	121
SIKLOPARAFINLAR.....	122
Olinish usullari.....	124
Fizikaviy xossalari.....	126
Kimyoviy xossalari.....	126
TERPENLAR.....	130
ARENLAR.....	134
Olinish usullari.....	137
Fizikaviy xossalari	139
Kimyoviy xossalari	140
Ko'p halqali aromatik birikmalar	145
Naftalin va uning tuzilishi	146
Anratsen guruhi.....	148
Nazorat savollari.....	150
GALOGENLI HOSILALAR	152
Monogalogenalkanlar.....	152
Olinish usullari.....	153
Fizikaviy xossalari.....	156
Kimyoviy xossalari.....	157
Di —, tri— va poligalogenalkanlar.....	163
To'yinmagan galogenli hosilalar.....	164
Aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	167
Fizikaviy, kimyoviy xossalari	169
Nazorat savollari.....	171
KISLOROD TUTGAN ORGANIK BIRIKMALAR	174
Bir atomli to'yingan spirtlar	174
Olinish usullari	175
Fizikaviy xossalari.....	177
Kimyoviy xossalari.....	178
To'yinmagan spirtlar.....	182
Ikki atomli spirtlar.....	184
Uch atomli spirtlar.....	186
Fenollar, olinish usullari.....	188
Fizikaviy xossalari	189

Kimyoviy xossalari.....	189
Ikki va uch atomli fenollar.....	191
Aromatik spirtlar.....	193
Oddiy efirlar.....	194
Nazorat savollari.....	198
OKSOBIRIKMALAR (ALDEGID VA KETONLAR).....	201
Alifatik aldegid va ketonlar.....	201
Olinish usullari.....	202
Fizikaviy xossalari.....	205
Kimyoviy xossalari	206
Muhim vakillari.....	213
To'yinmagan aldegid va ketonlar.....	214
Ketenlar.....	215
Aromatik aldegid va ketonlar.....	216
Dikarbonil birikmalar.....	219
Nazorat savollari.....	222
KARBON KISLOTALAR.....	222
Olinish usullari.....	225
Fizikaviy xossalari.....	228
Kimyoviy xossalari.....	228
To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar.....	234
Aromatik karbon kislotalar.....	237
Muhim vakillari.....	241
Nazorat savollari.....	242
KARBON KISLOTA HOSILALARI.....	244
Murakkab efirlar.....	244
Galogenangidridlar.....	245
Kislota angidridlari.....	247
Kislota amidlari. Mochevina.....	250
LIPIDLAR.....	252
Yog'lar va moylar.....	255
Sovun va sintetik yuvuvchi vositalar.....	256
Mumlar.....	259
Murakkab lipidlar.....	260
Nazorat savollari.....	262
GIDROKSI - VA OKSOKISLOTALAR	264
Alifatik oksikislotalar.....	264

Olinish usullari.....	265
Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	267
Oksikislotalarning optik faolligi.....	269
Muhim vakillari.....	272
ALDEGIDO- VA KETOKISLOTALAR	273
Atsetosirka efiri.....	275
Atsetosirka efiri asosida sintezlar.....	276
Nazorat savollari.....	278
AZOT TUTGAN ORGANIK BIRIKMALAR.....	280
Alifatik nitrobirikmalar.....	280
Fizikaviy, kimyoviy xossalari	281
Aromatik nitrobirikmalar.....	283
Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	284
Alifatik aminlar	286
Olinish usullari.....	286
Fizikaviy xossalari.....	288
Kimyoviy xossalari	289
Aminospirtlar.....	291
Aromatik aminlar.....	292
Olinish usullari.....	293
Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	294
Aromatik diazo — va azobirikmalar.....	297
Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	297
Azobo'yoqlar	299
Nazorat savollari.....	301
AMINOKISLOTA VA OQSILLAR.....	302
Aminokislotalar.....	302
Olinish usullari.....	305
Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	306
Peptid vapoli peptidlar.....	314
Oqsillar.....	315
Tabiiy va sun'iy oziq mahsulotlari.....	319
Nazorat savollari.....	321
UGLEVODLAR.....	322
Uglevodlarning sinflanishi.....	323
Monosaxaridlar.....	323
Izomeriya va konfiguratsiyasi	324
Olinish usullari.....	328

Fizikaviy, kimyoviy xossalari.....	329
Monozalarning muhim vakillari.....	334
Oligo— va disaxaridlar.....	337
Polisaxaridlar.....	341
Nazorat savollari.....	346
GETEROHALQALI BIRIKMALAR.....	348
Besh a'zoli geterohalqali birikmalar.....	348
Ikki geteroatom tutgan besh a'zoli geterohalqalar.....	353
Olti a'zoli geterohalqali birikmalar.....	355
Kimyoviy xossalari.....	356
Pirimidin va purin hosilalari.....	360
Nuklein kislotalar.....	362
Nazorat savollari.....	369
ORGANIK BIOFAOL VA O'STIRUVCHI MODDALAR.....	370
Alkaloidlar.....	370
Antibiotiklar.....	372
Vitaminlar.....	374
Fermentlar.....	376
Gormonlar.....	377
Pestitsidlar.....	379
Zararkunandalarga qarshi biologik usulda kurashish.....	388
O'simliklarning o'sishini boshqaruvchi moddalar.....	389
Nazorat savollari.....	391
Foydalanilgan adabiyotlar.....	393

B. B. UMAROV
ORGANIK KIMYO

o'quv qo'llanma

Muharrir *Sh.Xudoyberdiyeva*
Musahhih *H.Teshaboyev*
Texnik muharrir *M.Alimov*
Kompyuterda sahifalovchi *D.Abdusattorov*

Bosishga ruxsat etildi 05.07.2007. Qog'oz bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$.
Hisob-nashr tabog'i 25. Adadi 500.
Buyurtma № 233.

«IQTISOD-MOLIYA» nashriyotida tayyorlandi.
700084, Toshkent, H.Asomov ko'chasi, 7-uy.
Hisob-shartnoma 46-2007.

«Toshkent tezkor bosmahonasida» MCHJda chop etildi.
Toshkent sh., Radial tor ko'chasi, 10-uy