М. ҲАСАНОВ
А. САТТИҚУЛОВ

ОРГАНИК КИМЁ

„ЎЗБЕКИСТОН"

М. М. ҲАСАНОВ, А. САТТИҚУЛОВ

ОРГАНИК ХИМИЯ

Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалик вазирлиги Республика ўқув-услубиёти маркази қишлоқ хўжалик олий билимгоҳлари учун дарслик сифатида тавсия этган.

Тошкент
«ЎЗБЕКИСТОН»
1996

547
X-31

24.2
X—30

Такризчилар — профессор *А. Абдусаматов*,
доцент *А. К. Абдушукуров*

Мухаррир — *З. Аҳмаджонова*

Хасанов М. М., Саттикулов А.
Органик химия: Қишлоқ хўжалик олий билимгоҳлари учун дарслик.— Т.: Ўзбекистон, 1996.— 368 б.

I.Автордош.

ISBN 5—640—02034—2

Ушбу дарслик қишлоқ хўжалиги институтларининг ветеринария, зооинженерия, корақўлчилик ва агрономия факультетларининг талабалари учун мўлжаллаб ёзилган бўлиб, ўзбек тилидаги амалдаги дарсликлардан фаркли ўлароқ, унда органик химия фанининг назарий асослари органик моддаларнинг алмашинув жараёнлари, ўсимлик ва хайвонлар организмида борадиган турли жараёнлар билан боғлиқ ҳолда берилган. Шунингдек, дарсликда органик бирикмаларнинг мутахассислар амалий фаолиятида кенг фойдаланиладиган томонлари батафсил ёритилган.

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

Ушбу дарсликдан олий ўкув юртлари биология факультетларининг ҳамда медицина институтларининг талабалари, шунингдек, мазкур соҳага кизикувчи барча китобхонлар фойдаланишлари мумкин.

ББК 24.2я73

№ 456—96
Алишер Навоий номидаги Ўзбекистон
Республикасининг давлат кутубхонаси.

X 1705000.000—20.
M 351(04)—96 96.

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1996 й.

Библиотека СамСХИ
Уч 1041

СЎЗ БОШИ

Органик химия ҳайвонлар ва ўсимликлар организмининг ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайдиган мураккаб органик бирикмаларнинг тузилиши ва уларнинг алмашинувини ўрганишда катта роль ўйнайди. Бу жараённи ўрганиш билан органик химия биологик ҳодисаларнинг моҳиятини тўғри тушунтирибгина қолмасдан, балки бу ҳодисаларда актив иштирок этади ва бу қонуниятларни билиш организмларнинг ҳаёт фаолиятини бошқариш имкониятини яратади.

Қишлоқ хўжалигида органик моддалар бўлмиш ўсиш моддалари, гербицидлар, инсектицидлар, фунгицидлар, дефолиантлар, феромонлар, органик ўғитлар ва бошқаларни кенг қўллаш қишлоқ хўжалиги экинларининг ўсишини тезлаштириш, зараркунандаларни йўқотиш ва хосилдорликни ошириш имконини беради.

Органик препаратларнинг ветеринарияда ишлатилиши хар хил касалликларнинг олдини олиш ва даволаш, қишлоқ хўжалик ҳайвонлари сонини сақлаш ва кўпайтириш, уларнинг маҳсулдорлигини ошириш ва энг асосийси инсонлар соғлигини сақлаш ва уларнинг ортиб бораётган эҳтиёжларини тўлароқ қондиришга хизмат қилади.

Органик химия билан биология фанларининг оралиғида пайдо бўлган янги суперхимия-биологик химия фани органик, физик ва коллоид химия фанларидан олинган билимларга асосланган фандир.

Кейинги йилларда талабаларга органик химияни мустақил ўзлаштириш учун кўпроқ вақт ажратилиб, маъруза ва лаборатория-амалий машғулотларга ажратилган дарс соатлари анча камайтирилиши ҳамда қишлоқ хўжалик мутахассисларига мўлжалланган ўзбек тилидаги ўқув қўлланмалари етишмаслиги сабабли улар томонидан бу фан асосларини институт дастурида талаб қилинган даражада ўзлаштириб олишини қийинлаштирмоқда.

Шуларни ҳисобга олиб талабаларнинг фанни ўзлаштиришларини осонлаштириш, уларни ҳар хил адабиётларни излаши учун кетадиган вақтларини тежаш, маърузалар матнини лаборатория-амалий машғулотлари билан чам-

барчас боғлаб олиб бориш мақсадида ушбу ўқув қўлланма тайёрланди.

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

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

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

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

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

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

Юқорида номлари тилга олинган ҳурматли домлаларга ўз миннатдорчилигимизни билдирамиз.

Муаллифлар

ҚИРИШ

I. ОРГАНИК ХИМИЯ ФАНИ ВА УНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

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

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

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

Органик химия ўсимликлар ва ҳайвонлар организми ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайдиган мураккаб органик бирикмаларни, уларнинг алмашинув химизмини ўрганишда иштирок этади ва бу йўналишда биология билан чамбарчас боғликдир. Органик химия ва биология чегарасида янги фан — биологик химия ва биоорганик химия фанлари юзага келди. Иккинчи томондан органик моддаларни ўрганишда физик услублар ва конуниятлар кенг кўлланилади. Бу йўналишда органик химия физика билан чамбарчас боғлик.

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

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

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

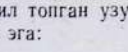
Иккинчидан, органик химия объекти углерод атоми эмас, углероднинг водород билан бирикмалари — углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари бўлиб, органик модда молекулалари ҳажми катта ва тузилиши мураккабдир. Шу сабабли органик реакцияларда бир моддадан иккинчи моддага атомлар эмас, молекуланинг айрим бўлаклари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

лари ва реакция кобилияти анорганик моддаларникидан фарк килади. Шу сабабли органик моддаларни ўрганишнинг ўзига хос услублари мавжуд бўлиб, улар тобора такомиллашиб бормокда.

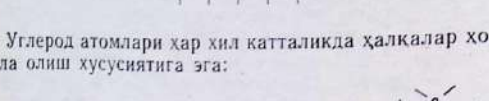
Учинчидан, органик химия объекти анча юкори такомиллашган материя — углеводородлар ва уларнинг хосилалари бўлиб, улар амалиётнинг хилма-хил соҳаларида кенг кўламда ишлатилади ва тирик организмларнинг хаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайди.

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

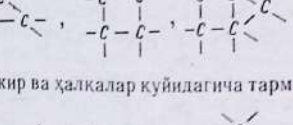
Углерод атомлари бир-бирлари билан туташиб минглаб атомлардан ташкил топган узун занжирлар ҳосил кила олиш хусусиятига эга:



Углерод атомлари хар хил катталикда ҳалқалар ҳосил қила олиш хусусиятига эга:



Занжир ва ҳалқалар куйидагича тармокланишга эга:



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

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

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

2. НАЗАРИЙ ҚАРАШЛАРНИНГ РИВОЖЛАНИШИ

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

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

$$NH_4OCN \xrightarrow{t^\circ} H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$$

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

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + H_2O \rightarrow HOOC{-}COOH + 2NH_3$$

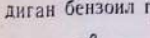
Шу даврда (1845 й.) немис химиги Л. Кольбе углерод, олтингугурт, хлор ва сувдан сирка кислотасини, Т. А. Бертло ёғлар синфига кирувчи модда, рус олими (химиги) А. М. Бутлеров эса формальдегиддан оҳакли сув иштирокида шакарсимон модда ҳосил қилди. Бу кашфиётлар виталистик таълимотнинг рад қилинишига олиб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

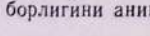
Химиклар ўз изланишларида ҳаёт қонуниятларини тобора кўпроқ ҳис қила бордилар. Масалан, француз химиклари Ж. Дюма, Берцелиус спирт, эфир, этил хлорид таркибида бир хил группа C_2H_4— этерин борлигини аниқлаб, этил спирти ва эфирни этерин гидрати, этил

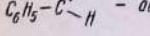
хлоридни эса этерин гидрохлориди деб карашди:

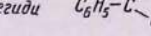
C_2H_6O— этил спирти — (C_2H_5— OH)
C_2H_6O— диметил эфири — (CH_3 — O — CH_3)
C_2H_6O— этерин гидрати — ($C_2H_4 \cdot H_2O$)
C_2H_5Cl— этерин гидрохлориди — (C_2H_4HCl)
C_2H_5Cl— этил хлориди — (C_2H_5Cl)

Немис химиги Ю. Либих ва шогирдлари аччик бодом мойи таркибидан бензой альдегиди ва бензой кислотаси ажратиб олишди. Бензой кислотасидан бензоил хлорид хосил килиб, таркибида реакцияларда ўз таркибини ўзгартирмайдиган бензоил группаси борлигини аниклашди:

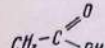


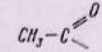


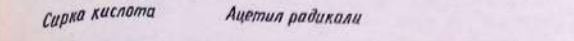




Юкорида кайд килинган изланишлар асосида немис химиклари Ф. Вёлер, Ю. Либих, Л. Гей-Люссак радикаллар назариясини яратдилар. Улар реакцияларда бир молекуладан иккинчи молекулага анорганик бирикмалардаги атомлар каби ўз таркибини ўзгартирмай ўтадиган группалар (C_2H_4— этерин, C_6H_5—CO— бензоил ва бошкалар) радикаллар бўлади ва бу радикалларнинг тузилишини ўрганиб бўлмайди деб карашди. Лекин кўп ўтмай радикаллар хам химиявий реакцияларда ўз таркибини ўзгартириши, яъни реакцияга киришуви аникланди ва радикаллар назарияси ўз мавкеини йўкотди. Масалан, сирка кислотасига хлор таъсирида ўзгариши керак бўлган кисми ўзгармай колиб, таркиби ўзгармайдиган ацетил колдигидаги водородлар хлорга алмашинади:

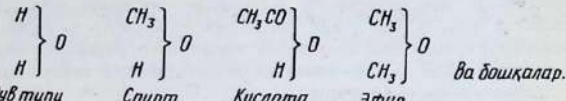




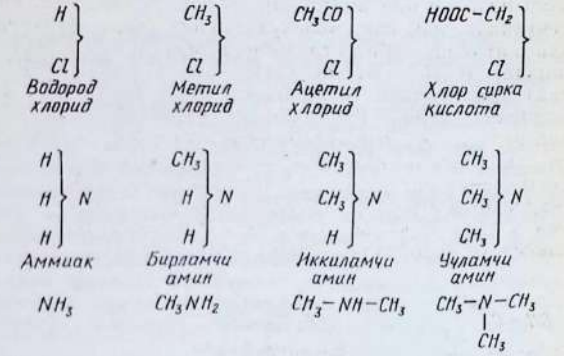


Энг асосийси бунда моддаларнинг химиявий хоссаси (кристаллиги) кам ўзгаради.

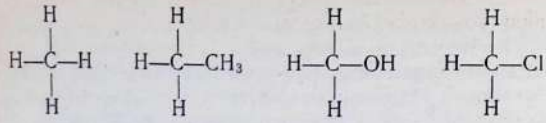
Радикаллар назарияси ўрнига келган типлар назарияси асосий эътиборни молекуланинг ўзгарувчан қисмига қаратади. Бу назариянинг асосчилари Ж. Дюма, Ш. Жерар, А. Лоран органик моддалар орасидаги реакциялар билан оддий анорганик моддалар орасидаги реакцияларда ўхшашликлар топишди ва органик моддаларни химиявий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



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



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



метан этан метил спирти метил хлорид

Типлар назарияси ҳам радикаллар назарияси каби органик моддаларнинг тузилишини тажриба йўли билан аниклаб бўлмайди деб карайди ва асосий диккатни молекуланинг ўзгарувчан кисмига каратади. Мураккаб тузилишли моддаларнинг олиниши, органик моддалар сонининг ўсиши, ўзгармас ҳисобланган колдик — радикал таркибларининг ҳам химиявий ўзгаришга учраши типлар назарияси бўйича таснифни ва реакцияларни тушунтириб беришни кийинлаштиради.

3. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

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

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

Органик моддаларнинг химиявий тузилиш назариясининг моҳияти қуйидагилардан иборат:

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

2. Моддаларнинг химиявий хоссалари фақатгина модда молекуласи таркибига кирувчи атомларнинг хоссаларига ва миқдорига боғлиқ бўлмасдан шу атомларнинг молекулада ўзаро боғланиш тартибига ҳам боғлиқ бўлади, яъни моддаларнинг химиявий хоссалари уларнинг тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Бир хил таркибли моддаларнинг тузилиши ҳар хил бўлиши изомерия ҳодисасини юзага келтиради. Демак молекуласининг таркиби ва молекуляр массаси бир хил бўлган, лекин химиявий тузилиши ва хоссалари ҳар хил бўлган моддалар изомерлар (грекча изос — тенг, мерос — қисм маъносида) дейилади.

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

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

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

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

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

I боб. ОРГАНИК МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ РЕАКЦИОН ҚОБИЛИЯТИ ВА УЛАРДАГИ ХИМИЯВИЙ БОҒЛАР

1. Химиявий боғларнинг турлари

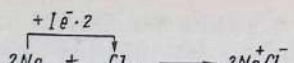
Молекулаларнинг химиявий хоссаси ва реакциявий қобилияти уларнинг таркибига кирувчи атомларнинг хусусиятига ва ўзаро жойлашувига боғлиқ бўлади. Молекуладаги атомлар бир-бирига таъсир кўрсатади. Бу таъсир атомларнинг табиатига ҳамда улар орасидаги боғланишнинг тавсифига боғлиқ бўлиб, бевосита боғланган атомлар орасида анча кучли, тўғридан-тўғри боғланмаган атомлар орасида эса кучсиз бўлади.

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

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

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

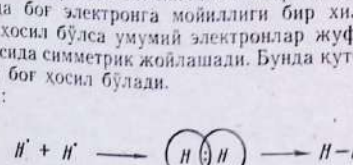
Бунда электромусбат атом ўзидан электрон бериб мусбат, электроманфий атом эса электрон қабул қилиб манфий ионга айланади. Мусбат зарядланган заррача катион, манфий зарядланган заррача эса анион дейилади. Қарама-қарши зарядланган заррачалар электростатик тортилиш кучи таъсирида тортишиб боғланади.



Бунда электромусбат атом натрийнинг ташқи электрон қаватидаги ягона электрон электроманфий атом хлорнинг ташқи етти электронли қаватига ўтади. Натижада натрийнинг ички саккиз электронли қавати қолади ва хлорнинг ташқи етти электронли қавати саккиз электронлига айланади.

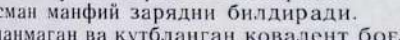
1.2. Ковалент ёки гомеополяр боғланиш. Боғланишнинг бу тури электронга мойиллиги бир хил бўлган ёки қисман фарқ қиладиган атомлар орасида ҳосил бўлади. Люиснинг назариясига кўра баркарор электрон қават — октет қавати ўзаро боғланаётган атомларининг ташқи валент электронлари умумлашуви ҳисобига амалга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

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



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

мойиллиги кўпрок атом қисман манфий, электронга — мойиллиги камрок атом эса қисман мусбат зарядланади. Масалан:

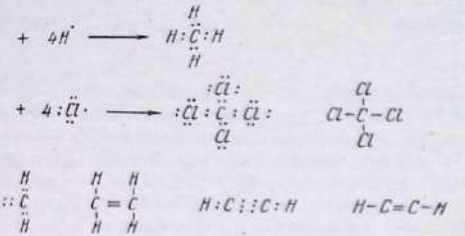


σ^+ — қисман мусбат зарядни билдиради.

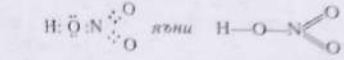
σ^- — қисман манфий зарядни билдиради.

Қутбланмаган ва қутбланган ковалент боғлар органик моддаларда энг кўп учрайдиган боғдир.

Углерод атоми ўзига хос электрон тузилишли электронейтрал атом бўлиб, боғ хосил қилганда асосан электрон қабул қилмайди ва бермайди, балки уларни умумлаштиради. У электрон берадиган ва қабул қиладиган атомлар билан октет хосил қилади. Масалан:



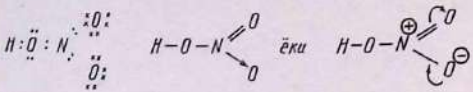
1.3. Семиполяр боғланиш. Бу боғланиш табиати жиҳатидан ковалент боғга ҳам, ион боғга ҳам ўхшайди. Боғ хосил қилаётган атомларнинг ташқи электрон қаватларидаги электронларнинг жуфтлашуви натижасида баъзи ҳолларда октетлар назарияси бузилади, яъни саккиз электрондан кўпайиб кетади. Масалан, нитрат кислотаси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



Бу ҳолда азот атоми ташқи электрон қаватида ўнта электрон йиғиляпти ва октетлар назарияси бузиляпти. Азотнинг ташқи электрон қаватида бўш орбиталлар йўқ ва унда фақат саккиз электрон бўлиши мумкин. Демак,

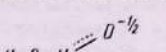
Библиотека СамСХУ Инв. № Ус-1041

азот бешта ковалент боғ ҳосил қила олмайди. Аслида азотнинг ташқи электрон қаватида учта электрон жуфтлашмаган, яъни валент электронлардир. Шу валент электронлари ҳисобига у учта ковалент боғ ҳосил қилади. Қолган битта электрон жуфтини у иккинчи атомга, бўш орбитали бўлган атомга беради. Бу атом эса ўз навбатида бу электронларни умумлаштиришга қайтаради ва иккала атом орасида электронлар жуфти ҳосил бўлади. Бир томондан бу боғ координацион боғга ўхшайди. Азот электронларни берганлиги учун донор вазифасини, иккинчи атом эса акцептор вазифасини бажаради. Лекин семиполяр боғда боғнинг электрон жуфти бир атомга кучли силжиган бўлади:



Бунда кислород ва азот атомларининг ташқи электрон қаватида саккиз электронли қават, водород атомида эса икки электронли қават ҳосил бўлаяпти.

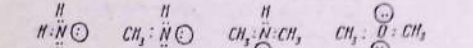
Бунда азот атоми учта ковалент ва битта семиполяр боғ ҳосил қилади. Лекин кислород атомлари электронларни ўзига бир хил тортганлиги учун манфий заряд иккаласи орасида текис таксимланади.



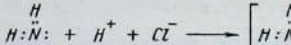
Бу боғ ярим ион ёки ярим ковалент боғ ҳам дейилади.

1.4. Координацион ёки донор-акцептор боғланиш. Молекула таркибига кирувчи баъзи атомларнинг ташқи электрон қаватида эркин электрон жуфтлар бўлади. Бу эркин электрон жуфтлари ҳисобига иккинчи молекуладаги протонни бириктириб олади, яъни эркин электрон жуфтини протон билан боғланишга беради ва бу электронлар жуфти иккала атом орасида умумий бўлиб қолади.

Масалан: аммиакдаги бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлардаги азот атомида битта, оддий эфирлардаги кислород атомида иккита эркин электронлар жуфти бор.

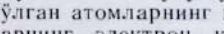


Бу электрон жуфтлари ҳисобига улар протонни бириктириб олади, яъни протон билан умумлаштириб боғ ҳосил қилади.

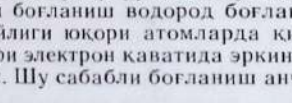


Ўзидан электрон жуфтини берадиган атом донор, электрон жуфтини қабул қилиб боғланадиган атом акцептор дейилади. Шу сабабли бу боғлар координацион ёки донор-акцептор боғланиш дейилади ва ковалент боғнинг бир тури ҳисобланади.

1.5. Водород боғланиш. Водород атомида фақат битта электрон бўлиб, уни реакцияларда электроманфий атомларга бериб катионга айланади. Водород ионининг электронлари бўлмаганлиги учун у бошқа электроманфийлиги юқори бўлган атомларнинг ионларига осон яқинлашади ва уларнинг электрон қаватларига тортилиши натижасида улар ўртасида ўзига хос боғ ҳосил бўлади. Бундай боғланиш водород боғланиш дейилади. Электроманфийлиги юқори атомларда қисман манфий заряддан ташқари электрон қаватида эркин электрон жуфтлари ҳам бўлади. Шу сабабли боғланиш анча мустаҳкам бўлади.



Спиртларда, кислоталарда ва бошқа органик бирикмаларда бундай боғланиш вужудга келади ва уларнинг физик хоссалари шаклланишига ўз ҳиссасини қўшади.



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

2. Химиявий боғларининг электрон назарияси. Углерод атомининг электрон тузилиши

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

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

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

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

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

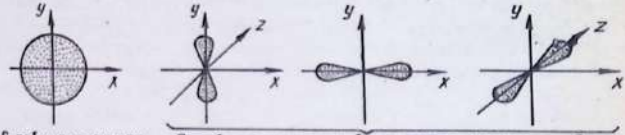
Атом орбиталларининг электронлар билан тўлдирилиши қуйидаги қоидалар асосида амалга ошади.

1. Баркарорлик принципига асосан аввал кам энергияли орбитал тўлади.

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

3. Гунд принципига асосан электронлар атом орбиталларига аввал биттадан жойлашиб боради. Ҳаммаси тўлгандан кейин иккинчи электрон жойлашади ва улар қарама-қарши спинли бўлади.

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



S-орбитал электрон булутининг шакли

P-орбитал электрон булутининг шакллари ва фазовий йўналиши

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

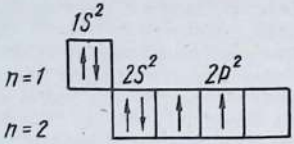
Органик химияда углерод атомининг электрон тузилишини билиш органик моддалардаги боғларнинг табиатини тушунишга ёрдам беради.

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

электрон конфигурацияси:

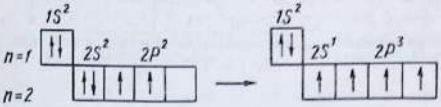
$$1S^2 2S^2 2P^2$$

Агарда электронларни орбиталлар бўйлаб жойлаб чиқсак:



Бундан кўринадики, углерод атомининг ташқи электрон каватида 4 та электрон бўлиб, улардан иккитаси 2 S орбиталда, иккитаси 2Р орбиталларда жойлашган. Битта 2Р орбитал бўш.

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

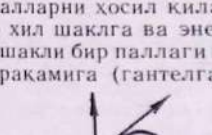


яъни $1S^2 2S^2 2P^2 \longrightarrow 1S^2 2S^1 2P^3$

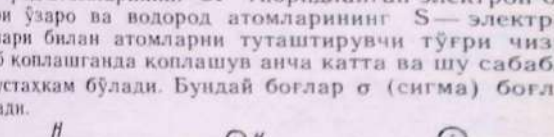
2S — орбиталидаги жуфтлашган электронлардан бирини бўш 2Р — орбиталига ўтказиш учун сарфланган энергия углерод атоми қўзғолмаган ҳолатдаги иккита валент электрони ҳисобига боғ ҳосил қилишида ажралиб чиқадиган энергиядан кам бўлади ва шу сабабли реакция вақтида электроннинг кўчиб ўтиши ўз-ўзидан содир бўлади. Қўзғолган ҳолатдаги углерод атомининг ташқи электрон каватида ўзаро энергияси якин бўлган 2 S орбита-

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

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



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

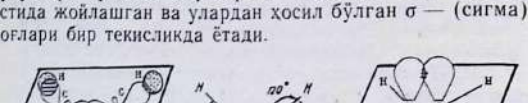


Метан молекуласининг электрон тузилиши.

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

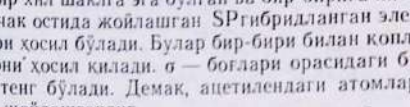
бўлиб, уларда ҳамма боғлар σ — боғлардир. Шу сабабли бу моддалар реакцияларга қийинчилик билан махсус шароитларда киришади.

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



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

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



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

3. Органик реакцияларнинг таснифи. Моддаларнинг реакцион қобилиятига таъсир кўрсатувчи омиллар

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

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

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

I. Реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлган модда хусусиятига кўра: а) ўрин олиш — S ҳарфи билан белгиланади (substitutio — ўрин олиш); б) бирикиш — А ҳарфи билан белгиланади; в) элимининаниш (ажралиш) Е ҳарфи билан белгиланади; г) қайта группалаш реакцияларига бўлинади.

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

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

Гомолотик реакциялар. Агарда АВ моддасида боғ гомеополяр узилса, яъни боғнинг электронлари иккала атом орасида эквивалент таксимланса, радикаллар ҳосил бўлади.

$$A \overset{\cdot}{|}\!\!\overset{\cdot}{|} B \longrightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$$

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

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

$$A|:B \longrightarrow A^{\oplus} + B^{\ominus}$$

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

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

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

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

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

Органик моддаларнинг реакцион кобилияти молекулада электронларнинг таксимланиши ва уларнинг ҳаракатчанлиги, яъни молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири билан белгиланади. Бу нарса молекулада боғнинг кутбланганлигига; кутбланувчанликка, таъсирлашишга ва гипертаъсирлашишга боғликдир.

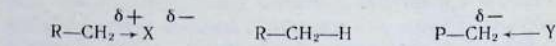
Молекулада электроманфийлиги билан бир-биридан сезиларли фарк қиладиган атомлар ёки атомлар группаси бўлса, боғнинг электрон жуфти электроманфий атомга томон силжийди. Бундай боғлар кутбланган боғлар бўлиб хисобланади.

Масалан: $\overset{\delta+}{CH_3} \rightarrow Cl^{\delta-}$ бу молекулада хлор атоми углерод атомидан электроманфийлиги билан кучли фарк қилади. Шу сабабли σ — боғининг электрон жуфтини ўзига тортиб силжитади ва кисман манфий зарядланади. У билан туташган углерод атоми эса кисман мусбат зарядланади.

Молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири натижасида боғ электрон зичлигининг бундай кайта таксимланиши индукцион эффекти дейилади. Юкоридаги $CH_3—Cl$ молекуласида хлор манфий индуктив эффектни (I — эффект) намоён қилади. Индуктив эффектда атомларнинг таъсири σ боғи бўйича узатилади.

Электрон булутни водород атомига нисбатан кучлирок

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



— I эффект I — эффект=0 +I — эффект

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

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

Боғнинг узунлиги L — бу боғланаётган атомлар марказлари орасидаги масофадир.

Боғнинг дипол моменти манфий ва мусбат зарядлар кучи q ни шу зарядлар марказлари орасидаги масофа кўпайтмасига тенгдир.

$$M = q \cdot l$$

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

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

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

Масалан, $CH_3 — Cl$ молекуласида хлор кучли электроманфий элемент бўлиб, ўзига C — Cl боғнинг электрон булутини кучли тортади. Натижада молекула кучли кутбланган, дипол моменти катта ва осон ион алмашиниш реакциясига киришади. $CH_3 — I$ молекуласида йоднинг электроманфийлиги хлорникидан кучсиз. Шу сабабли молекулада боғ кучсизроқ кутбланган, дипол моменти кичикрок бўлиб кийинрок реакцияга киришуви керак эди, лекин йоднинг атом радиуси хлорникига караганда анча катта, яъни унинг ташки электронлари ядродан анча узокда жойлашганлиги учун хлорга караганда анча кучли кутбланувчанликка эга. Натижада $CH_3—I$ реакцияга янада осон киришади.

Таъсирлашган тизимларда электрон булутнинг қўшбоғининг π — электронлари иштирокида ёки қўшбоғ тутган углерод атоми билан туташган атомнинг ташки эркин электрон жуфтлари иштирокида кайта таксимланиши мезомер эффект ($\pm M$ эффект) ёки таъсирлашиш эффекти ($\pm C_\varepsilon$ эффект) ёки резонанс эффект дейилади.

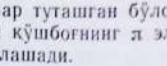
Қўшбоғлар осон кутбланиш хусусиятига эга. Таъсирлашган диенларда, яъни битта қўшбоғ битта оддий боғ келадиган бирикмаларда қўшбоғлар 1, 2 ҳамда 3 ва 4 углерод атомлари орасидагина ҳосил бўлмасдан, 2 ва 3 углерод атомлари орасида ҳам кисман ҳосил бўлади.

$$CH_2=CH \cdots\cdots CH=CH_2.$$

Бундай тизимлар таъсирлашган тизимлар дейилади. Электронлар булутининг делокалланиши, яъни бутун молекулада кайта таксимланиши молекула баркарорлигини оширади. 2 ва 3 углерод атомлари орасида ҳам кисман π электрон булути ҳосил бўлиши уни қўшбоғга якинлаштиради ва атомлар таъсирини занжир бўйича узатиш имконини беради.

Қўшбоғ тутган атом билан ташки электронлар жуфтига эга бўлган атомлар туташган бўлса, уларининг электрон жуфтлари булути қўшбоғнинг π электрон булути билан таъсирлашиб коплашади.

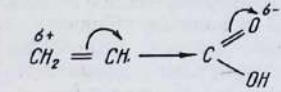
Масалан,



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

манфий индуктив эффекти (—I — эффекти) мезомер эффектига қарши йўналган бўлади.

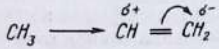
Қўшбоғдаги углерод атоми электроманфий атомлар билан туташган бўлса, уларнинг эркин электронлари жуфтлари π — электрон булути билан таъсирлашмаса, унда унинг манфий мезомер эффекти (—М эффекти) манфий индуктив эффекти билан (—I эффекти) билан мос келади.



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

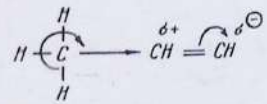
Ассиметрик олефинларда қўшбоғнинг электрон зичлиги кўп гидрогенланган қўшбоғдаги углерод атомига силжиган бўлади.

Масалан,



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

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



Бундай таъсирланиш гиперконюгация (гипертаъсирланиш) ҳам дейилади.

4. Органик моддаларнинг таснифи

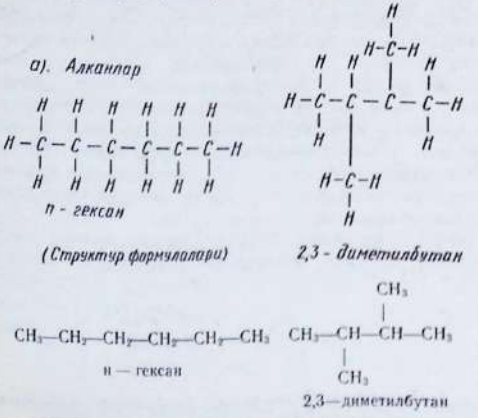
Органик бирикмалар сони жуда кўп ва хилма-хил бўлиб, ҳозирги кунда 5 млн дан ортиб 6 млн га яқинлашиб колди. Шу сабабли уларни ўрганиш моддаларни системалаштиришни ва маълум синфларга бўлишни талаб қилади. Ҳозирги вактда органик моддаларни таснифлаш молекулада углерод атомларининг жойлашувига, яъни углерод занжирининг тузилишига қараб ҳамда молекуладаги функционал группаларга қараб амалга оширилади.

I. Углерод атомларининг молекулада жойлашувига, яъни углерод занжирининг тузилишига қараб органик моддалар қуйидаги синфларга бўлинади.

1. Ациклик бирикмалар. Ациклик бирикмалар — бу очик занжирли углерод скелетига эга бўлган ёғ қатори бирикмалари бўлиб, уларнинг асосини алифатик углеводородлар ташкил қилади.

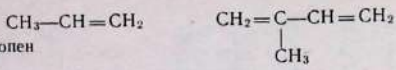
Алифатик углеводородлар фақат углерод ва водород атомларидан ташкил топган бўлиб, улар тўйинган (алканлар) ва тўйинмаган (алкенлар, алкадиенлар, алкинлар) углеводородларга бўлинади.

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

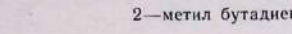


Ярим структур формулалар

б) Алкенлар



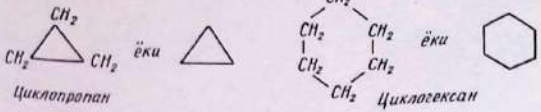
в) Алкинлар



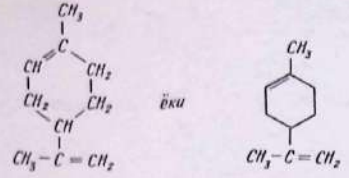
II. *Карбоциклик бирикмалар.* Карбоциклик бирикмалар — бу ёпиқ занжирли бирикмалар бўлиб, циклик (халқалар) ҳосил бўлишида фақат углерод атомлари қатнашади. Улар химиявий хоссалари билан фарқ қиладиган иккита группага бўлинади.

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

Циклоалканлар.



Циклоалкенлар.

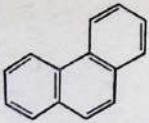


2. Ароматик бирикмалар. Буларнинг асосини ароматик углеводородлар — аренлар ташкил қилади.

Аренлар

Бензол

Нафталин

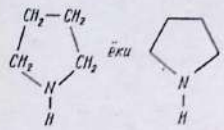


Фенантрен

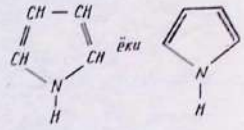
3. Гетероциклик бирикмалар. Гетероциклик бирикмалар — бу халқалар ҳосил бўлишида углерод атомидан ташқари бошқа бегона (грекча *гетерос* — бегона, бошқа) атомлар — кислород, азот, олтингугурт ва бошқалар қатнашган бирикмалардир.

Буларнинг асосини гетероциклик углеводородлар ташкил қилади.

Гетероциклик углеводородлар



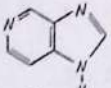
Пирролидин



Пиррол

Тиофен

Пиримидин

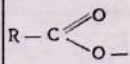
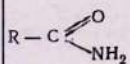


Пурин

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ УГЛЕРОД ЗАНЖИРИНИНГ ТУЗИЛИШИГА БИНОАН ТАСНИФИ

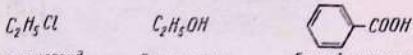
Органик моддалар молекуладаги функционал группаларга қараб қуйидаги синфларга бўлинади:

Функционал группа номи, формуласи	Синф номи	Синфнинг умумий формуласи
Галогенлар — F, —Cl, —Br, —Hal	Галоген ҳосилалари	R — Hal
— OH гидроксил	Спиртлар, феноллар	R — OH
— OR алкоксил	Оддий эфирлар	R — O — R
— SH тиол	Тиоллар, тиоспиртлар, меркаптанлар	R — SH
— SO_3H сульфо —	Сульфокислоталар	R — SO_3H
— NH_2 амино	Бирламчи аминлар, иккиламчи аминлар, учламчи аминлар	R — NH_2 R_2 — NH — R R_3 — N(R)(R)
— NO_2 нитро	Нитробирикмалар	R — NO_2
— C≡N циан	Нитриллар	R — CN
>C=O	Альдегидлар,	R — C(=O)H

Карбонил	кетонлар	
Карбоксил	Кислоталар	R — COOH
Алкоксикарбонил	Мураккаб эфирлар	
Карбоксиамид	Амидлар	

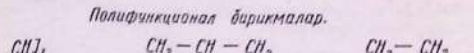
Таркибида битта функционал группа тутган бирикмалар монофункционал, бир неча бир хил функционал группа тутган бирикмалар полифункционал (гомофункционал) ва хар хил функционал группа тутганлари гетерофункционал бирикмалар дейилади.

Монофункционал бирикмалар.



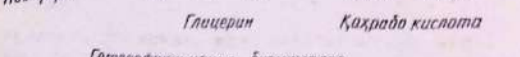
Этил хлорид *Этил спирт* *Бензой кислотаси*

Полифункционал бирикмалар.



Йодоформ *Глицерин* *Қоҳрабо кислота*

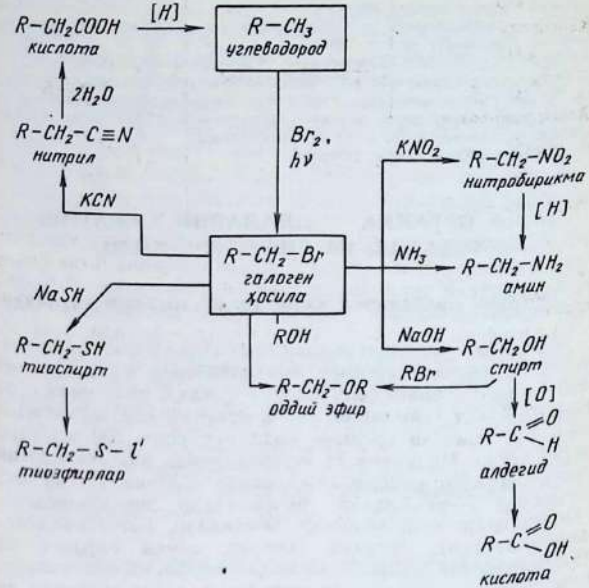
Гетерофункционал бирикмалар



Аминоэтанол коламин *Аминосирка кислота, глицин* *Цистеин*

Органик моддаларнинг бир синфдан иккинчи синфга ўтиши асосан молекуланинг углерод скелетини ўзгартирмай фақат функционал группаларни ўзгартириш йўли билан амалга оширилиши, яъни хар қандай моддани кетма-кет ўзгартиришлар оркали хохлаган синфдан хосил қилиш мумкин.

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



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

Такрорлаш учун саволлар

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

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

II боб. ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ АЖРАТИШ, ТОЗАЛАШ ВА СИФАТ АНАЛИЗИ

1. Органик моддаларни ажратиш ва тозалаш усуллари

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

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

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

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

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

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

Кристаллаш усулида қўшимчалар билан биргаликда модданинг маълум қисми йўқолади.

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

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Бензой кислотасини кристаллаш йўли билан тозалаш

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

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

Иш йўли: 100 мл ли стакан ёки колбада 0,5 г бензой кислотасини 25 мл сувда — плиткада ёки қум ҳаммомида қиздириш билан эритамиз. Эримай қолган қўшимчаларни ажратиш учун «иссиқ» фильтрлаймиз. Бунинг учун бошқа конуссимон колбага 5 мл дистилланган сувдан қуямиз, оғзига бурамали фильтр жойлаштирилган воронкани

ўрнатамиз ва эритилаётган бензой кислотаси ёнига кайнатиш учун қўямиз. Иккала колбадаги суюқлик милдираб бир текис кайнаб туриши керак. Қайнаб чиққач бензой кислотаси эритмасининг бир қисмини воронкага қуямиз ва колганини яна кайнатишга қўямиз. Воронка остидаги сув колбадаги сув кайнаши натижасида буғланиб, буғлар воронкани ва ундаги эритмани қиздириб совушига йўл қўймайди. Шу сабабли фильтрда эритма совумайди ва бензой кислотаси чўкмага тушмасдан тўла фильтратга ўтади. Бензой кислота эритмасини охиригача фильтрлаб бўлгач, яна бир марта тоза иссиқ сувда фильтрда колган қўшимчаларни ювамиз. Шу тарзда фильтрлаш амалга оширилади.

Фильтратни икки қисмга бўлиб, биринчи қисмини хона хароратида совутилади, иккинчи қисмини эса жўмрак остида окаётган сувга тутиб туриб тез совутамиз. Тез совутилганда майда кристаллар, хаво хароратида совутилганда эса (20—25 мин) йирик кристаллар хосил бўлади. Хосил бўлган тоза бензой кислота кристалларни Бюхнер воронкаси ва Бунзен колбасидан фойдаланиб вакуум остида фильтрлаб оламиз ва фильтр қоғози орасида сиқиб куритамиз. Кристалларни суюкланиш хароратини аниклаш учун саклаб қўйиш керак.

1-расм. Сублиматлаш усули билан тозалаш учун асбоб

Агарда бензой кислота ўрнига откулок кислота ишлатилса, у холда 2 г откулок кислотаси 5 мл сувда эритилиши керак.

Сублиматлаш усули. Сублимация жараёни, каттик моддалар киздирилганда суюк холатни четлаб, бирданига газ (буғ) холатига ўтиши ёки аксинча, совутилганда бирданига газ (буғ) холатидан каттик холатга ўтишидир.

Сублимацияга нормал хароратда ҳам бўғнинг босими катта бўлган қаттиқ моддалар учрайди. Улар шу йўл билан қўшимчалардан тозаланади. Бунинг учун тозаланаётган модда яхши майдаланган бўлиши керак.

2-тажриба. Нафталинни сублиматлаш усули билан тозалаш

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

Реактивлар: 1. Нафталин.

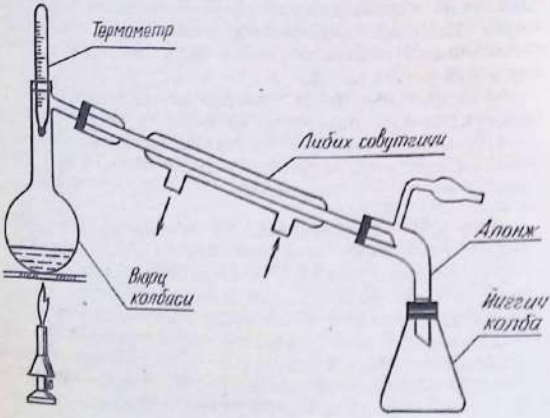
Иш йўли: 1-расмда кўрсатилганидек прибор тузамиз. Чинни косачага (1) 0,5 г майдаланган нафталин солиб, устини воронка оғзи билан тенг қилиб қирқилган ва майда тешикчалари бўлган фильтр қоғози (2) билан ёпиб, унинг устига воронкани (3) тўнкариб қўямиз, воронка учини эса пахта тампон (4) билан беркитамиз.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

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

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

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

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



2- *расм.* Оддий ҳайдаш асбоби

Тўлароқ тозалаш учун аралашма, яъни II фракция яна қайта-қайта ҳайдалади. Бундай такрорий ҳайдаш билан моддаларни тўла ажратиш мумкин. Такрорий ҳайдаш билан моддаларни тозалаш кўп вақт олади ва меҳнат талаб қилади. Буни енгиллатиш ва вақтни тежаш учун дефлегматорлар ишлатилади (3- расмга қаранг). Кўтарилаётган модда буғлари дефлагматорда совуб, қисман колбага қайтиб тушади, қисман эса дефлегматорнинг махсус ликопчаларида конденсатланади, лекин пастдан кўтарилаётган буғ таъсирида яна қизиб қайтадан буғланади ва ҳайдалади. Шу тариқа дефлегматорда конденсатланиб — ҳайдалиб юқори кўтарила боргач тозаланиб ажралади. Колбадаги суюкликнинг бир текис қайнаши учун «қайнатгичлар»дан (чинни синикларининг майда бўлакчаларидан, пемза бўлакчаларидан ёки икки томони кавшарланган шиша капиллярлардан) бир неча дона соламиз.

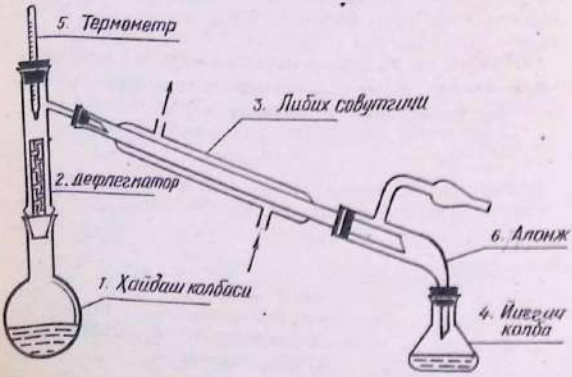
Оддий ҳайдаш усулида баъзи бир моддалар, айниқса қайнаш ҳарорати юқори бўлган моддалар ҳайдалаётганда қисман парчаланади. Шунинг учун бундай моддаларни вакуум остида ҳайдаб олишимиз керак (4- расмга қаранг). Босимни икки марта камайтириш моддаларнинг қайнаш ҳароратини 14—20°С га, босимни 10—20 мм симоб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

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

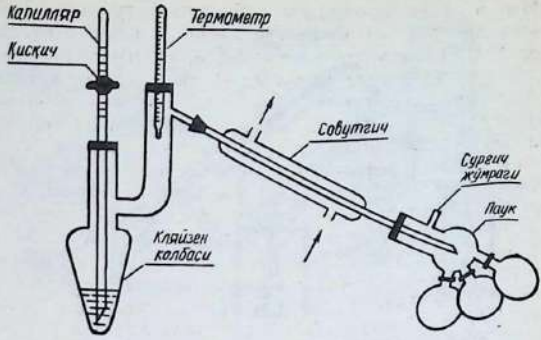
Керакли асбоблар: 1. Туби юмалоқ колба, 100 мл ли. 2. Конуссимон колба, 100 мл ли. 3. Дефлегматор. 4. Алонж. 5. Либих совутгичи. 6. Термометр. 7. «Қайнатгичлар».

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

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



3-расм. Дефлегматор билан ҳайдаш асбоби



4- расм. Вакуум остида ҳайдаш асбоби

Сув буғи билан ҳайдаш усулида тозалаш. Сув буғи билан ҳайдаш сув ва унда эримайдиган (аралашмайдиган) суюқлик аралашмаси устидаги буғнинг умумий босими сув буғи ($P_с$) ва шу суюқлик буғи ($P_х$) босимларнинг йиғиндисига тенглигига асосланган:

$$P=P_с+P_х$$

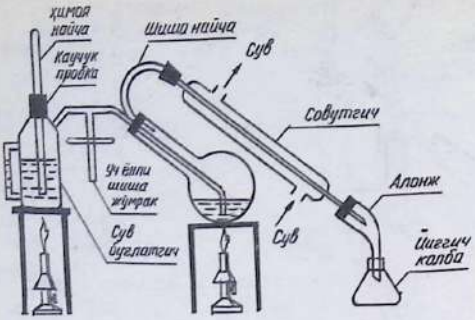
Шундай қилиб, аралашма устидаги умумий буғ босими доимо шу аралашма таркибидаги алоҳида компонентларнинг буғ босимидан катта бўлади.

$$P_с=P-P_х<P$$

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

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

Сув буғи билан ҳайдашда кўпинча 5- расмда кўрсатилган асбоб ишлатилади.



5- расм. Сув буғи билан ҳайдаш асбоби

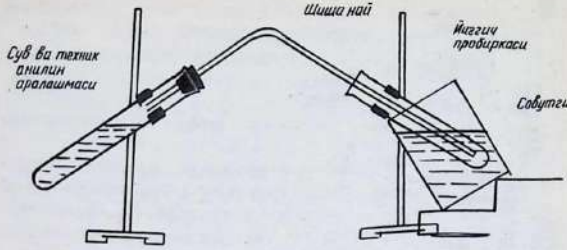
4- тажриба. Анилинни сув буғи билан ҳайдаш

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

Реактивлар: 1. Техник анилин.

Иш йўли. Кенг пробиркага (6- расмга қаранг) 1 мл техник анилин, 8 мл сув қуйиб аралашмага бир неча дона «қайнатгич» соламиз ва эгилган най ўрнатилган тиқинч билан оғзини беркитиб штативга қия ўрнатамиз. Эгилган шиша найнинг иккинчи учини совуқ сувли стаканга солинган пробиркага туширамиз.

Аралашма солинган пробиркани аста газ горелкаси билан қиздириб осойишта қайнатамиз. Йиғув пробиркасида аралашманинг тахминан 2/3 қисми йиғилгач ва ҳайдалаётган суюқлик тиниқ томчилар ҳосил қила бошлагач ҳайдашни тўхтатамиз. Ҳайдалган қисми тоза анилиннинг сувдаги эмульсияси бўлиб, вақт ўтиши билан ундан анилин томчилари ажралиб чиқади.



6- расм. Анилинни сув буги ёрдамида хайдаш асбоби

2. Органик моддаларни экстракция усули билан тозалаш ва ажратиш

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

Ажратилиши зарур бўлган аралашма эритмасини ёки эмульсияни ажратиш воронкасига солиб аралашма эригаи эритувчида аралашмайдиган, лекин моддани яхшироқ эритадиган эритувчи (экстрагент) дан озроқ солиб чайкатсак, ажратиб олинаётган модда иккала эритувчи орасида таксимланади. Модданинг юкори ва қуйи қисмидаги эритувчилардаги концентрацияси нисбати ўзгармас катталик бўлиб таксимланиш коэффициенти (К) дейилади. У модданинг ҳамда эритувчиларнинг табиатига ва ҳароратига боғлиқ, лекин аралашмадаги модданинг бошланғич миқдорига (концентрациясига) ва эритувчиларнинг миқдорига боғлиқ эмас (Нернст таксимланиш конуни).

$$K = \frac{C_x}{C_y}$$

7- расм. Сокалет экстрактори ёрдамида моддаларни ажратиш асбоби

C_x — модданинг экстрагентдаги концентрацияси.

C_y — модданинг аралашма эритилган эритувчидаги концентрацияси.

К — таксимланиш коэффициенти.

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

Мицерацияда майдаланган қаттик моддани эритувчи билан аралаштириб туриб маълум вакт саклаб кейин фильтрлаймиз. Фильтрга тушган моддани колбадагига қайта қўшиб устига янги эритувчи солиб маълум вактдан кейин яна фильтрлаймиз. Бу ишни модда тўла ажралгунча қайтарамиз.

Экстракция усули билан модданинг тўла ажратиб олинганлигини шу моддага хос махсус рангли реакциялар ёрдамида ёки модда рангли бўлса рангининг ўзгаришига караб аниклаймиз.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Ўсимликлардан эркин ва боғланган кислоталарни ажратиб олиш

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

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

Эркин кислоталарни ажратиб олиш

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

Боғланган кислоталарни ажратиб олиш

Боғланган органик кислоталарни ажратиб олиш учун 250 мл ли конуссимон колбага ўсимликнинг эркин кислоталари ажратиб олинган қолдиқларидан 5 г солиб устига 10—15 томчи 20 % ли H_2SO_4 эритмасидан, 50 мл оддий эфир ва 25 мл ацетон аралашмасидан қуйиб 30 минут аралаштирамиз ва фильтрлаймиз. Фильтратдан шиша капилляр ёрдамида фильтр ёки хроматография қоғозига бир неча маротаба бир нуқтага (томизилган томчи қуригандан сўнг) қайта томизамиз ва бромфенол кўкининг 0,05 % ли спиртдаги эритмасидан сепамиз. Аралашма томизилган нуқтада сариқ ранг пайдо бўлиши органик кислота борлигини кўрсатади. Фильтрни ҳайдаш колбасига ўтказиб, эритувчини тўла ҳайдаймиз ва қолдиқни хрометографик ўрганиш учун қолдирамиз.

2- тажриба. Анилинни сувдаги эмульсиясидан экстракция килиб ажратиб олиш

100 мл ли ажратгич воронкани жўмрагига қора қалам суртиб очилиб ёпилишини яхшилаймиз ва озроқ миқдорда эритувчи қуйиб герметиклигини текширамиз. Кейин 5 мл техник анилин ва 15 мл сув қуйиб эмульсия тайёрлаймиз. Устига 10 мл углерод IV—хлорид қўшамиз. Ажратилаётган аралашма ва эритувчи (экстрагент) нинг умумий ҳажм

воронканинг 2/3 кисмидан ошмаслиги керак. Углерод IV—хлориднинг солиштирма зичлиги ($\rho=2{,}59$ г/см^3) сувникидан катта бўлганлиги учун у аралашманинг тагига тушади. Воронка оғзини шиша тиқинч билан беркитиб бир неча марта каттик-каттик чайкатиб аралаштирамиз ва жўмрак кисмини юкори кўтариб, жўмракни очиб ҳосил бўлган босимни камайтириш учун бугларни чикариб юборамиз. Чайкатиб аралаштиришни ва ҳосил бўлган буғларни чикариб юборишни бир неча маротаба такрорлаймиз. Аралашмани тиндирамиз ва тўла ажралгандан кейин пастки катламини, анилиннинг CCl_4 даги эритмасини жўмракни очиб тоза колбага қуйиб оламиз. Бу экстракция жараёнини экстрагентдан 10 мл миқдордан олиб уч маротаба такрорлаймиз. Ҳамма экстрактларни бирлаштирасиз ва потош ёки кальций хлориддан бир неча бўлакча солиб 5—10 минут қуритамиз, фильтрлаймиз. Фильтратдан оддий ҳайдаш йўли билан эритувчини ҳайдаб анилинни ажратиб оламиз.

3. Органик моддаларни физик константаларини аниклаш

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

Текширилаётган модда кайси модда эканлигини аниклаш — индентификациялаш учун озгина кисмига тахмин килинган маълум моддадан олиб аралаштирилиб суюкланиш ҳарорати аникланади. Агарда аралашма депрессия бермай суюкланса, яъни суюкланиш ҳароратидаги интервал 1—2°С дан ошмаса, аралашмадаги моддалар бир хил бўлади. Асосан ҳар хил моддалар аралашмасининг суюкланиш ҳарорати одатдагидан паст бўлади.

Суюкликлар бир хил бўлса, улар асосан 1—2°С фарк билан тўла ҳайдалади. Бундай ҳолларда текширилаётган моддалар билан солиштирилаётган модда бир хил деб хисобланади.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1-тажриба. Суюкликларнинг қайнаш ҳароратини аниклаш

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

Реактивлар: 1. Углерод (IV)—хлорид.

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

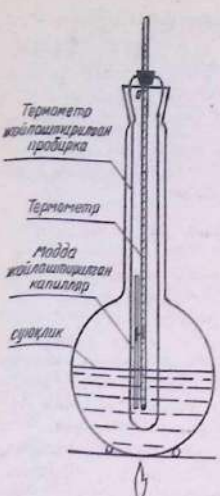
Яхшилаб ювилган ва куритилган 100 мл ли ҳайдаш колбасига (1) 15—20 мл углерод (IV) — хлорид куйиб, бир неча «қайнатгичлар» соламиз, термометр (2) ўрнатилган тиқинч билан оғзини беркитамиз ва штативга ўрнатамиз. Термометрни симоб устуни ҳайдаш колбаси юқорисидаги Либих совутгичи (3) билан уланган шиша найдан 0,5 см пастрокка тушиб туриши керак. Совутгични алонж (4) ёрдамида йиғув колбаси (5) билан улаймиз. Қайнаш харорати аниқланаётган моддани сув ҳаммомида бир меъёрда қайнатамиз. Симоб устуни кўтарилиб бориб бир нуқтада тўхтагач ва алонж учида биринчи томчилар пайдо бўлганда ҳароратни белгилаб қўямиз ва кузатиб туриб ҳайдашни давом эттирамиз. Агарда модда тоза бўлса 1°С фарқ билан тўла ҳайдалиши керак.

2-тажриба. Қаттиқ моддаларнинг суюкланиш ҳароратини аниқлаш

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

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

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



8- расм. Эриш ҳароратини аниқлаш асбоби

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

Капиллярга солинган модда термометрнинг симобли устуни ўртасига баробар килиб резинка кискич ёки ингичка сим билан боғлаймиз. Капилляр бириктирилган термометрни тоза курук пробиркага термометр шкаласи кўринадиган килиб бир кисми кесилган тиқинч билан ўрнатамиз. Энг асосийси термометр пробирка деворларига тегмаслиги ва остидан 0,5—1 см юкори туриши керак. Пробиркани суюклантириш ҳарорати юкори бўлган моддалар учун концентрланган сульфат кислотаси, суюкланиш ҳарорати қуйи бўлган моддалар учун эса бошка суюклик, масалан, глицерин солинган ва штативдаги сеткага ўрнатилган стаканга термометрнинг симоб устуни кисми суюкликнинг ичида (суюклик ичига кириб), лекин пробиркаиинг ости эса стакан тагидан 0,5—1 см юкорида турадиган килиб штативга вертикал ўрнатамиз (8- расм). Термометрли пробиркани суюклик қуйилган колбага ёки киркилган тиқинч билан ўрнатиш ҳам мумкин.

Суюкликни горелканинг паст алангасида тез-тез аралаштириб туриб аста киздирамиз ва доимо термометр кўрсатишини кузатиб турамиз. Бошланишида бир минутда

5—6°С тезликда, суюқланиш ҳароратига яқинлашганда эса бир минутда 1°С тезликда қиздирсак аниқ ўлчашимиз мумкин бўлади. Капиллярдаги модда эришини лупа орқали кузатиш керак. Капиллярда биринчи тиниқ томчилар пайдо бўлиши, суюқланишнинг бошланиши, охирги кристалларнинг эриши эса суюқланиш ҳароратининг тугаши ҳисобланади. Капиллярда кузатилган ўзгаришларни дафтарга ёзиб бориш керак.

4. Органик бирикмаларни элемент сифат анализи

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

Органик бирикмалар таркибига кирувчи элементларни сифатий аниқлаш учун, моддани оксидлаш, ёндириш, натрий метали билан қўшиб қиздириб парчалаш ва бошқа йўллар билан неорганик моддаларга, масалан углероди — углерод (IV) — оксидига, водороди — сувга, азоти — натрий цианидга, олтингугуртни — натрий сульфидга ва ҳоказоларга айлантирамиз.

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

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

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

Реакция тенгламалари:

а) $C_{12}H_{22}O_{11} + 24CuO \longrightarrow 12CO_2 + 11H_2O + 24Cu$

б) $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$

в) $CuSO_4 + 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1-тажриба. Органик моддаларни қиздиришга муносабати

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

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

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

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

б) Скалпелнинг учига глюкоза ёки шакардан бир неча кристаллар жойлаштириб газ горелкаси аланғасида аста қиздирамиз. Глюкоза ёки шакар аввал суюкланади, кейин, ёнади. Скалпелда кора кўмирланган масса — углерод колади. Бу аниқланаётган модда органик модда эканлигини кўрсатади.

в) Скалпелнинг учига казеиндан бир неча бўлакча жойлаштириб газ горелкаси аланғасида аста қиздирамиз.

Казеин қорайди ва ёниб кетади. Бунда жун куйгандаги каби характерли ҳид ажралади ва скалпелнинг учида қора кўмирланган масса углерод қолади. Демак, казеин (табиий оқсил) органик моддалар группасига киради.

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

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

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

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

Азот, олтингугурт ва галогенларни аник-

л а ш. Органик моддалар таркибига кирувчи галоген, азот ва олтингугуртни аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуддир. Булардан бири ўрганилаётган моддани ишқор қўшиб қиздиришдир. Галоген, азот ёки олтингугурт тутувчи органик моддага ишқор қўшиб қиздирганимизда азотнинг кўп қисми аммиакга айланади, галогенлар галогенидларга, олтингугурт эса сульфидларга ўтади. Ҳосил бўлган моддаларни одатдаги рангли реакциялар ёрдамида аниқлаймиз.

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

Азот, олтингугурт ва галогенларни аниқлашнинг усулларидан афзалроғи, таркибига шу элементлар кирувчи моддаларни натрий метали қўшиб қиздириш йўли билан парчалаш усулидир. Натрий метали қўшиб қиздирганимизда модда таркибидаги азот, углерод ва натрий билан натрий цианидга, олтингугурт натрий сульфидга ва галогенлар галогенидларга айланади.

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

$$Na + (модда — C) + (модда — N) \longrightarrow NaCN + \ldots$$
$$2NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$
$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

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

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

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5ONSNa].$$

Натрий қўшиб қиздириш анча хавфлидир. Шу сабабли олтингугуртни натрий қўшиб қиздирмасдан ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун олтингугурт тутувчи моддага чинни косачада озроқ миқдорда концентрланган ёки тутовчи нитрат кислота қўшиб тўла учиб кетгунча қиздирамиз. Қолдиққа яна озроқ миқдорда кислота қўшиб буғлатамиз. Бунда модда оксидланиб парчаланиши натижасида олтингугурт сульфат кислотага айланади. Қолдикни сувда эритиб фильтрлаймиз ва фильтратга барий хлорид эритмасидан томизсак, барий сульфатнинг эримайдиган оқ чўкмаси ҳосил бўлади.

Натрий қўшиб қиздирилгандаги реакцион аралашма сувдаги эритмаси фильтратнинг учинчи қисмига галогенларни аниқлашга халақит берувчи сульфид ва цианидларни йўқотиш учун нитрат кислота қўшиб мўрили шкафда қиздирамиз. Бунда сульфидлар оксидланиб водород сульфидга, цианидлар эса водород цианидга айланади ва учиб кетади. Аралашмани совутиб, устига бир неча томчи кумуш нитрат эритмасидан томизсак чўкма ҳосил бўлади, уни рангига қараб моддада қайси галоген борлигини ҳам тахмин қилиш мумкин. Кумуш хлорид — оқ рангли (ёруғликда сақланса қорая бошлайди), бромид — сарғиш, йодит эса сариқ рангли бўлади.

$$\overset{+}{N}a + (\text{модда} - Cl) \longrightarrow NaCl - \ldots$$
$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

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

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

$$2CHCl_3 + 5CuO \longrightarrow CuCl_2 + 4CuCl\uparrow + 2CO_2 + H_2O$$

Тузсимон органик моддаларни каттик қиздирганимизда ишқорий металларнинг карбонатлари ёки ишқорий-ер металларининг оксидлари ёки бошқа анорганик бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. Реакцион аралашманинг сувдаги эритмаси органик модда таркибида ишқорий ёки ишқорий-ер металлари бўлса, ишқорий реакция беради (pH > 7) ва хлорид кислотада тўла эрийди. Хлорид кислотада тўла эримаса, бу органик модда таркибида оғир металлар борлигини кўрсатади.

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

Органик моддаларни жуда кам миқдорда натрий қўшиб қиздирсак ҳам бу жараён анча хавфли бўлиб, техника хавфсизлигига қатъий риоя қилишни талаб қилади ва акс ҳолда кўнгилсиз ҳодисаларга олиб келади. Ҳар бир элементни аниқлаганда қайта-қайта натрий билан қиздирмаслик учун, бир йўласига азот, олтингугурт ва галоген тутувчи органик моддани танлаб олишни, бунинг имкони бўлмаса, кераклн органик моддаларни аралаштириш йўли билан бундай моддани сунъий тайёрлашни таклиф этамиз. Кўпгина табиий бирикмаларнинг, масалан жун, шойи, соч, шох ва бошқаларнинг таркибига азот ва олтингугурт киради. Азотни ва олтингугуртни альбуминда, гўшт ёки балик унида, ёки бошка бирикмаларда аниқлашдан олдин текширилаётган моддаларга галоген органик бирикмадан кўшилса, бир тажрибада бир йўласига азот, олтингугурт ва галогенларни аниқлаш мумкин бўлади.

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

Реактивлар: 1. Сулфанил кислота, хлороформ. 2. Албумин (ёки балиқ уни). 3. Натрий. 4. Қўрғошин ацетат, 2—5% ли. 5. Натрий нитропруссид, 1% ли. 6. Темир (II)-сульфат, 5% ли. 7. Темир (III)-хлорид, 1% ли. 8. Хлорид кислота, 10% ли. 9. Нитрат кислота (концентрланган). 10. Кумуш нитрат, 1% ли. 11. Этил спирти.

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

а) **Олтингугуртни аниқлаш.** 1. Фильтрат Ф—1 дан 1 мл олиб пробиркага қуямиз ва устига бир неча томчи қўрғошин ацетатнинг 1% ли эритмасидан қўшамиз. Қўнғир рангнинг пайдо бўлиши текширилаётган моддада олтингугурт борлигини кўрсатади.

2. Иккинчи пробиркага, фильтрат Ф—1 дан 0,5 мл солиб 1—2 томчи натрий нитропруссиднинг 1% ли эритмасидан қўшамиз. Агарда моддада олтингугурт бўлса, эритма қизғиш бинафша рангга бўялади.

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

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

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

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

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

4- тажриба. Галогенларни Бейльштейн реакцияси билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

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

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

5. Хроматографик анализ усуллари

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

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

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

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

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

Бундан ташқари адсорбент хусусиятига ҳараб ҳам учга бўлинади:

1. Адсорбцион.
2. Тақсимланиш.
3. Ионалмашиниш хроматографияси.

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

Адсорбцион хроматографияда ишлатиладиган адсорбентлар қуйидаги талабларни қондириши керак:

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

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

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

Таксимланиш хроматографияси — ажратилаётган аралашмадаги компонентларнинг ўзаро бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик ўртасидаги таксимланиш коэффициентининг турлича бўлишига асосланган. Бунда битта суюқлик адсорбентга адсорбцияланган ҳолда бўлиб кўзғалмас фаза ролини бажаради. Иккинчи суюқлик кўзғалувчи фаза бўлиб, каттик адсорбентда адсорбцияланган кўзғалмас фаза оркали ўтиб аралашма компонентларини ўзи билан силжитади.

Ион алмашиниш хроматографияси — ажратилаётган аралашма эритмаси таркибидаги ионларнинг ионитларнинг ионлари билан кайтар алмашинувига асосланган.

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

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

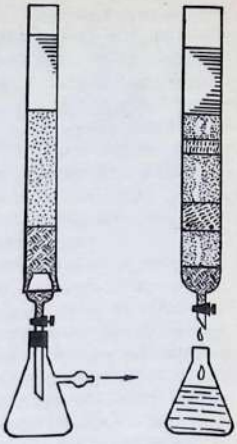
Ион алмашиниш хроматографияси ионитлардаги актив группаларнинг ажратилаётган моддалар ионлари билан таъсирлашувига асосланган ва айникса оксил ва аминокислоталарнинг аралашмаларини ажратишда кенг қўлланилади.

Хроматография — методик хусусиятлари ва бажарилиш техникасига караб колонкали, юпка катламли ва коғозда таксимланиш хроматографиясига бўлинади.

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

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

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



9- расм. Колонкали хроматография

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

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

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

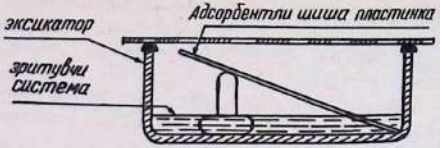
Рангли моддалар ажратилганда уларнинг ҳаракати кузатиб борилади ва тоза ҳолда ажратиб олинади. Рангсиз

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

Юпка катламда хроматография. Кейинги вақтларда бу усулда органик моддаларни, айникса табиий бирикмаларни анализ қилишда ва ажратишда кенг қўлланилмокда. Юпка катламда хроматография (ЮҚҲ) юкори сезгирлиги, анализнинг тез бажарилиши, хроматограммаларни узок сақлаш мумкинлиги ва хроматограммадан моддаларни анча осон десорбциялаб олиш имкониятлари билан хроматографиянинг бошка усулларидан фарк килади. Бу усул билан химиявий реакцияларнинг боришини контрол килиш, хроматографик колонка ёрдамида ажратилаётган мураккаб аралашмаларни айрим компонентларга ажратилишини кузатиш, моддаларни тез индентификациялаш ва энг асосийси жуда кам миқдордаги органик моддаларни аралашмадан миқдорий ажратиб олиш, тозалаш мумкиндир. Бу ишларни бажариш учун 10—30 минут вакт сарфланади.

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

Қоғоз хроматографияси. Юпка катламдаги хроматография каби мураккаб аралашмаларни ажратишда,

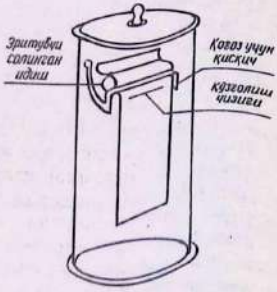


10-расм. Юпқа катламда хроматографиялаш учун асбоб

мураккаб моддаларни, айниқса оқсиллар, углеводлар, ёғлар, антибиотиклар, гармонлар, гликозидлар, алкалоидлар, фенол моддалари ва бошқа табиий моддаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

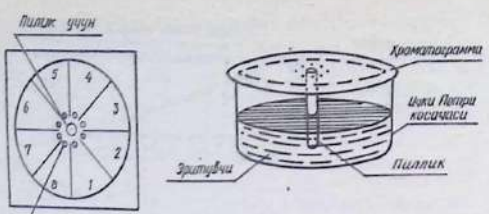
Бу усулда қоғозда доим адсорбцияланган ҳолда бўлган сув қўзғалмас фаза, қўзғалувчи фаза адсорбцияланган сув билан аралашмайдиган эритувчи бўлиб, моддаларни ажратиш шу икки эритувчи орасида моддаларнинг тақсимланиш коэффициентига боғликдир. Қоғоз адсорбентдир. Қоғоз хроматография эритувчининг йўналишига қараб, юқорига қўзғалувчи (11- расм), пастга қўзғалувчи (12- расм) ва радиал хроматографияга (13- расм) бўлинади.

11- расм. Юқорига қўзғалувчи қоғозли хроматография



12- расм. Пастга қўзғалувчи қоғозли хроматография

Агарда аралашмадаги моддалар ҳар хил эритувчиларда ҳар хил Rf қийматига эга бўлса, уларни икки томонлама хроматография ёрдамида ажратилади. Бунинг учун квадрат қоғоз олиб моддани қоғознинг бурчагига томизиб аввал битта эритма системасида хроматография қилинади, қоғоз қуритилади ва 90°С га буриб иккинчи



13-расм. Радиал қоғозли хроматография

эритувчида хроматографияланади.

Бир хил кийматли Rf олиш учун бир хил шароитда хроматографияланади (эритма системаси таркиби, харорат, қоғоз сифати, жараён борган вакт, камера герметиклиги ва бошқалар).

Текширилаётган моддалар аралашмасининг эритмаси шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида юкори ва пастга кўзғалувчи бир ёки икки томонлама хроматографияларда қоғоз четидан 2—3 см масофага, горизонтал-айланма хроматографияда эса қоғоз марказига жойлаштирилган қоғоз пиликдан 1,5—2 см масофага маълум ораликда бир неча томчидан томизилади, куритилади ва махсус камераларга эритувчи системасига модда томизилган томчилар тегмайдиган килиб жойлаштирилади. Юкори ва пастга кўзғалувчи хроматографияда камера деворларига камерани тўйинтириш учун эритувчи системаси шимдирилган қоғоз тикка килиб қўйилади.

Юкорига кўзғалувчи хроматографияда эритувчи юкорига кўтарилиши маълум сабабларга кўра кийинрок амалга ошади, шу сабабли Rfкичик моддаларни ажратиш кийиндир.

Пастга кўзғалувчи хроматографияда камеранинг юкори кисмига ўрнатилган идишдаги эритувчи қоғоз бўйлаб юкоридан пастга силжийди, бу анча тез амалга ошади. Бунда энг асосийси эритувчи қоғоздан пастга окиб тушиши ҳисобига кичик Rf ли моддаларни ҳам ажратиш мумкиндир.

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

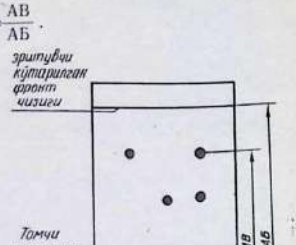
индентификацияланади. Гувохлар ёрдамида аниқлаш учун аралашмадаги тахмин қилинаётган модданинг аниқ намунасидан эритилиб текширилаётган эритма билан ёнма-ён ва бирга аралаштирилиб қуйилади. Rf — қийматини топиш учун модда қуйилган старт чизиғидан (А) то модда (доғ) марказигача (В) бўлган масофа (АВ)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

$$Rf = \frac{АВ}{АБ}.$$

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Ўсимлик пигментларини колонкали хроматография усулида аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Чинни ҳавончa. 3. 250 мл ли конуссимон колба. 4. Узунлиги 20—25 см, ички диаметри 10—15 см ли шиша найча. 5. Воронка. Реактивлар: 1. Ацетон. 2. Толуол (бензин). 3. Бўр (кальций карбонат).



14- расм. Хроматограмма

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

Салқинда қўйилган чинни ҳавончадаги пигментлар эритмаси фильтрланади. Фильтрат ёруғлик нурида биллур-

зангори ва кизғиш флуоресценция беради.

Колонкадан ацетон ёки толуол (бензин) ўтказилиб кейин фильтратдан 2—3 мл куйилади. Фильтрат адсорбентга тўла шимилгач колонкага ацетон ёки толуол (бензин) куйиб моддаларни элюация килинади. Маълум вакт ўтгандан кейин колонкада бир неча рангли зоналар пайдо бўлади. Энг юкорида сарғиш-зангори зона — хлорофил А, пастрокда ксантофил (сарик) ва ундан пастда зарғалдок рангли каротин жойлашади. Элюция давом эттирилса бу моддаларни алохида-алохида ажратиб олиш мумкин.

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

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

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

Иш йўли: Силуфол* пластинкасидан 3×10 см хажмда киркиб олиб, пастидан 1—1,5 см юкорида бир чизикда кора калам билан икки нукта белгилаймиз. Биринчи нуктага фильтрланган мева ширасидан шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида бир неча томчи томизамиз. Томчи кенг ёйилиб кетмаслиги учун хар бир томчини куритиб олиб кейин яна томизиш керак. Иккинчи нуктага худди шу усулда аскорбин кислотасининг 0,5% ли эритмасидан икки томчи томизамиз. Петри чашкасига этанолдан 9 мл, гександан 3 мл (3:1 нисбатда) солиб эксикаторга жойлаштирамиз ва эритувчилар системасига силуфол пластинкасини кия ўрнатиб оғзини зич беркитамиз. Эритувчи юкорига етишига 0,5—1 см колгач хроматограммани оламиз ва фронт чизиғини (эритувчи

---

* Силуфол — устига силикагел гипс билан юпка катлам килиб ёпиштирилган пластинка.

кўтарилган чизикни) кора қалам билан белгилаймиз ва куритамиз. Хроматограммани йод кристаллари солинган эксикаторда 1—2 минут саклаймиз. Бунда йод таъсирида хроматограммада ажралган моддалар рангли доғлар хосил қилади. Уларни кора қалам билан чегаралаймиз ва Rf ни аниклаймиз.

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

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

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

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

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

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

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

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

эритмасидан, учинчи нуқтага эса кофенинг сувдаги эритмасидан бир-икки томчидан шиша капилляр ёки пипетка ёрдамида томизамиз, қуритамиз ва эксикатордаги 5 мл этанол солинган Петри чашкасига қия ўрнатиб эксикаторни зич ёпамиз. Эритувчи кўтарилиб юқори қисмига 0,5 см қолганда пластинкани олиб эритувчи кўтарилган чизиқ (фронт чизиғи) ни кора қалам билан белгилаймиз. Хроматограммани қуритиб йод кристаллари солинган эксикаторда бир неча минут саклаймиз. Пайдо бўлган доғларни кора қалам билан чегаралаб Rf ни аниқлаймиз.

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

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

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

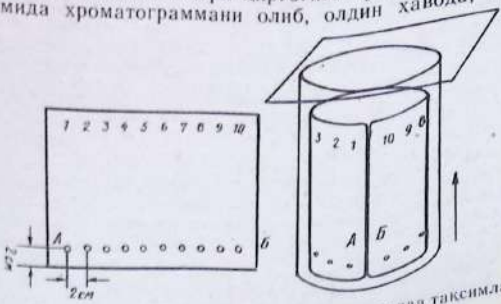
Иш йўли: Бир неча мл сариёғни колбага солиб уни бир неча мл бензол билан яхшилаб аралаштирамиз ва бир неча минут киздирамиз. Бу вактда силуфол пластинкасидан 3×10 см ўлчамда киркиб олиб пастидан 1—1,5 см юқоридан кора қалам билан бир чизикда иккита нуқта белгилаймиз. Биринчи нуқтага мой кислотасини 0,5% ли эритмасидан («гувох» сифатида) шиша капилляр ёрдамида куритиб туриб бир неча томчи томизамиз. Иккинчи нуқтага сариёғнинг бензолдаги эритмасидан шиша капилляр ёрдамида бир неча томчи (куритиб туриб) томизамиз. Эксикатордаги Петри чашкасига 5 мл этанол-аммиак-сув (20:1:4) аралашмасидан солиб, пластинкани қия ўрнатиб огзини зич ёпамиз. Эритувчи кўтарилиб пластинканинг юқорисига 0,5—1 см қолганда хроматограммани олиб фронт линиясини кора қалам билан белгилаймиз, куритамиз ва йод кристаллари солинган эксикаторда бир неча минут колдирамиз. Пайдо бўлган доғларни кора қалам билан чегаралаймиз ва Rf ни аниқлаймиз. Мой кислотанинг Rf— 0,65 га тенг.

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

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

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

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



15- расм. Аминокислоталарни юқорига кўзғалувчи қоғозда тақсимланиш хроматографияси билан аниқлаш

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

7-*тажриба.* Ўсимлик пигментларини қоғозда тақсимланиш хроматографияси билан аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Чинни ҳавончa. 2. Шиша таёқча. 3. Воронка. 3.250 мл ли химиявий стакан. 4. Хроматография (фильтр) қоғози.

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

Иш йўли: Чинни ҳавончага 2 г янги узилган ўсимлик барглардан, озроқ шиша кириндиси ва органик кислоталарни нейтраллаш учун бўр солиб яхшилаб эзамиз. Аралашмани эзишни давом эттирган ҳолда устига озоздан жами 10 мл ацетон қуямиз ва фильтрлаймиз. Стакандаги фильтрат ичига фильтр қоғозининг 4×25 см ли бўлакчасини соламиз. Фильтр қоғоз стакан деворига тегмаслиги керак. 20—30 минут вақт ўтгач фильтр қоғозда ўсимликнинг ҳар хил рангли пигментларининг бир-биридан ажралганлиги кўрина бошлайди.

Такрорлаш учун саволлар

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

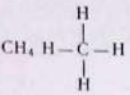
8. Органик моддаларнинг таркибидаги галогенларни аниқлашни изоҳланг ва тажриба химизмини тушунтиринг.
9. Хроматографик анализ усулларини изоҳланг.
10. Адсорбцион хроматография нимага асосланган?
11. Тақсимланиш хроматографияси нимага асосланган?
12. Ион алмашиниш хроматографияси нимага асосланган?
13.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

III боб. ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

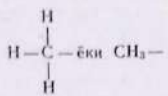
1. Алканлар — парафинлар

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

Тўйинган углеводородларнинг бош вакили метандир:

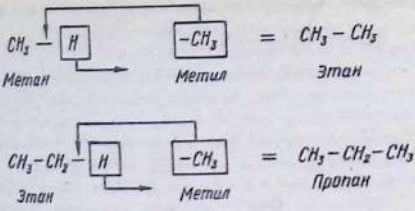


Метандаги битта водород атоми тортиб олинса бир валентли радикал-метил ҳосил бўлади:



метил радикали

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



Худди шу усул билан:

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

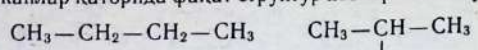
Умумий формуласи C_nH_{2n+2} бўлган углеводородларнинг чексиз каторини келтириб чикариш мумкин. Бундай химиявий хоссалари ўхшаш, таркиби бир-биридан $-CH_2-$ группаларига фарк киладиган углеводородларнинг чексиз катори гомологик катор дейилади, $-CH_2$ группаси эса гомологик катор фарки дейилади.

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

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

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

Алканлар қаторида фақат структур изомерия мавжуд:

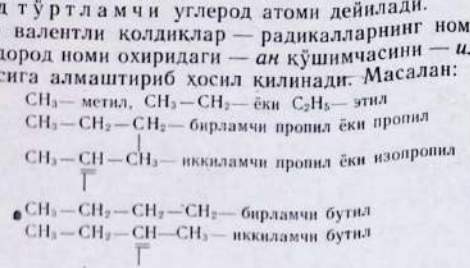


(н) нормал — бутан

изобутан

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

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



— бирламчи углерод атоми,

— иккиламчи углерод атоми,

— учламчи углерод атоми.

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

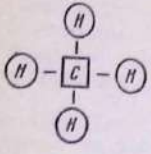
Органик моддаларнинг кўплиги ва хилма-хиллиги уларни номлашда аниқ ва системали бўлишини талаб қилади. Органик химиянинг ривожланишининг дастлабки даврида моддаларнинг номи фавқулодда берилган бўлиб

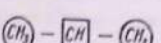
моддаларнинг келиб чикиши билан ёки шу модданинг бирон бир хоссаси билан боғлик бўлган. Органик моддаларни бундай номлаш усули тривиал ёки эмпирик номенклатура дейилади. Органик химия ривожланиш жараёнида фактик материаллар йиғилиши, органик моддалар сонининг кескин кўпайиб бориши моддаларни номлашда кийинчиликлар туғдирди. Бир моддага бир неча ном ёки бир неча моддага бир хил ном тўғри келиб қола бошлади. Бу номенклатура хозирги вактда халк хўжалигида кенг ишлатиладиган моддаларни номлашда қўлланилади.

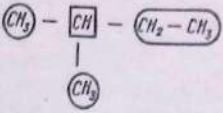
Масалан: CH_4 — боткоклик гази, руда гази, метан, C_2H_5OH — узум спирти, CH_3OH — ёғоч спирти ва хоказо.

Моддаларнинг номини маълум тартибга келтириш учун рационал номенклатура қабул килинади. Рационал номенклатурага биноан органик моддаларни номлашда хар бир гомологик каторнинг бош вакили асос килиб олинади ва унинг таркибидаги углерод билан боғланган водородлар бошка радикалларга алмашган деб каралиб, аввал шу радикалларнинг номи айтилиб, охирида бош вакилнинг номи айтилади.

Масалан: алканларни номлаш учун гомологик каторнинг бош вакили метан асос килиб олинади. Унинг таркибидаги водородлар бошка радикалларга алмашган деб каралиб, шу радикалларнинг номи айтилиб охирига гомологик катор бош вакилининг номи кўшилади. Молекулани номлаш учун аввал энг кўп тармокланган, яъни водороди энг кам бўлган (ёки бўлмаган) углеродни ажратиб оламиз ва тўрт бурчак рамка ичига оламиз, кейин у билан туташган радикалларни айлана ичига оламиз:







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

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

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

Тармоқланган тузилишли углеводородларни номлаш учун:

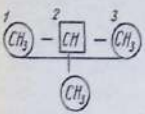
1. Номланаётган молекула структурасидан энг узун тармоқланмаган занжир ажратиб олинади:

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

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

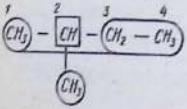
4. Охирида асосий занжирга мос келган углеводороднинг номи айтилади. Масалан:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ Н - бутан

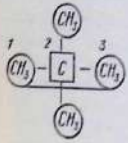


Р.Н. - триметилметан
И.Н. - 2-метил пропан

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Н - пентан

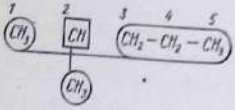


Р.Н. - диметилэтилметан
И.Н. - 2-метил бутан

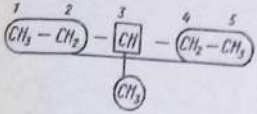


Р.Н. - тетраметилметан
И.Н. - 2,2-диметилпропан

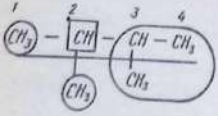
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Н - гексан



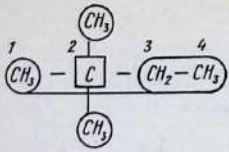
Р.Н. - диметилпропилметан
И.Н. - 2-метил пентан



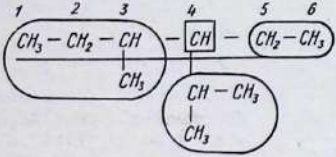
Р.Н. - метил диэтилметан
И.Н. - 3-метил пентан



Р.Н. - диметилизопропилметан
И.Н. - 2,3-диметилбутан



Р.Н. - триметилэтилметан
И.Н. - 2,2 - диметилбутан



Р.Н. - этилизопропил - икк - бутилметан
И.Н. - 3 - метил - 4 - изо - пропилгексан

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

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

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

$$CH_3-I+2Na+I-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3+2NaI$$

Агарда ҳар хил галогеналкиллар олинса алканларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

$$3CH_3-J+6Na+3J-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{этан}}{CH_3-CH_3}+$$

$$+\underset{\text{пропан}}{CH_3-CH_2-CH_3}+\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3}+6NaI$$

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

$$CH_3-I+2Na \longrightarrow CH_3-Na+NaCl$$

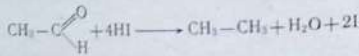
метил натрий

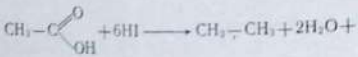
$$CH_3-Na+CH_3-Cl \longrightarrow CH_3-CH_3+NaCl$$

этан

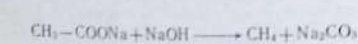
2. Алканларнинг галогенли ва кислородли ҳосилаларини қайтариб олинади.

$$CH_3-I+HI \longrightarrow CH_4+I_2$$
$$CH_3OH+2HI \longrightarrow CH_4+H_2O+I_2$$





3. Алканларни тўйинган карбон кислота тузларини ишқорлар билан қўшиб қиздириб олинади:



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

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

Махсус шароитларда эса δ — боғлар (гомеополяр) узилиб радикал алмашиниш реакцияларига киришади. Масалан, ёруғлик нури ёки ҳарорат таъсирида галогенланиш, сулфохлорланиш, сулфооксидланиш, қиздирилганда

нитроланиш, оксидланиш реакцияларига киришадилар:

$$2CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-2HBr]{+2Br_2,h\nu} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 + \underset{92,5}{} + CH_3-CH_2-CH_2-Br$$
$$7,5$$

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

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

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{метил хлорид}}{CH_3Cl} + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{метилен хлорид}}{CH_2Cl_2} + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} - HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{углерод (IV)—хлорид}}{CCl_4} + HCl$$

Галогенланиш реакцияси мисолида радикал ўрин олиш механизмини кўриб чиқамиз.

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

$$Cl:Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

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

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}:H + Cl^{\cdot} \longrightarrow C\dot{H}_3 + HCl$$

Органик радикал хлор молекуласига хужум қилади ва ҳоказо:

$$\dot{C}H_3 + Cl\!:\!\!\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{}}\!Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$

$$CH_3Cl + Cl^{\cdot} \longrightarrow \dot{C}H_2Cl + HCl$$

$$\dot{C}H_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl^{\cdot}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl^{\cdot} \longrightarrow \dot{C}HCl_2 + HCl$$

$$\dot{C}HCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + Cl^{\cdot}$$

$$CHCl_3 + Cl^{\cdot} \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + HCl$$

$$\dot{C}Cl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl^{\cdot}$$

Бундай реакцияларда радикаллар сони тобора кўпайиб реакция тезлиги ортиб боради ва ўзидан-ўзи давом этиб кетаверади. Шу сабабли бу реакциялар автокаталитик занжир реакциялар дейилади.

2. Сулфохлорланиш ва сулфооксидланиш реакцияси:

$$2CH_4 + 2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^{\circ}} 2CH_3 - SO_3H$$

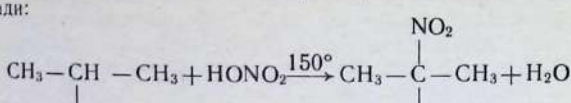
$$CH_4 + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3SO_2Cl + HCl$$

Ҳосил бўлган сулфохлоридлар ишқорлар таъсирида гидролизланганда (совунланганда) ва сулфокислоталарга ишқорлар таъсирида сулфокислоталар тузи ҳосил бўлади. Бу тузлар, масалан $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-SO_3Na$ — додеканосулфокислота натрийли тузи, ювувчи модда сифатида ишлатилади.

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

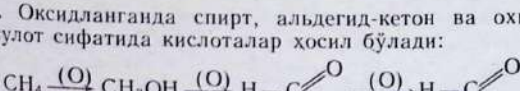
$$\underset{15\%}{CH_4 + HONO_2} \xrightarrow{350^{\circ}} \underset{\text{нитрометан}}{CH_3 - NO_2} + H_2O$$

Учламчи ва иккиламчи водородлар анча осон алмашинади:



2 — метил — 2 — нитропропан

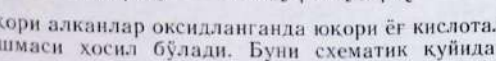
4. Оксидланганда спирт, альдегид-кетон ва охирги маҳсулот сифатида кислоталар ҳосил бўлади:



метилспирт чумоли альдегид чумоли кислота

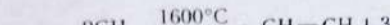
Алканлар ёнганда энергия ажралади:

Юқори алканлар оксидланганда юқори ёғ кислоталари аралашмаси ҳосил бўлади. Буни схематик қуйидагича ифодалаш мумкин.



Нефтнинг юқори фракцияларини оксидланиш маҳсулотлари ишқорлар билан қайта ишланганда юқори ёғ кислоталарининг тузлари — совунлар ҳосил бўлади, масалан: $C_{17}H_{35}COONa$.

5. Алканлар крекингланганда занжир узилиб қуйи молекуляр алканлар, алкенлар, алкинлар ҳосил бўлади. Бу усул билан саноатда метандан 1400—1600°С да ацетилен олинади. Ундан паст ҳароратда этилен ҳосил бўлиши кўпаяди. Юқори ҳароратда эса элементларга парчаланади:



2. Табиий газ, нефт ва мотор ёқилғилари

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

бензин, керосин, реактив ёқилғи, соляр мойлари ҳамда сурков мойлари нефтни қайта ишлаш йўли билан олинади.

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

Нефтдан мойсимон қаттиқ алканларнинг аралашмаси парафин ҳам олинади ва охирида ҳайдалганда парчаланмайдиган мазут қолади. Олинган маҳсулотларни яна қайта ҳайдаб анча тоза ва сифатли маҳсулотлар олинади. Нефтдан олинадиган бензин ва бошқа ёнилғиларнинг миқдорини ошириш учун термик ва каталитик крекинг усулидан фойдаланилади. Бунда юқори молекуляр алканлар парчаланиб қуйи молекуляр алканларга айланади ва техникада катта эҳтиёжга эга бўлган олий нав бензин, реактив ёқилғилари миқдори кўпаяди.

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

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

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

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

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

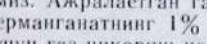
1-тажриба. Метаннинг олиниши ва хоссалари

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

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

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

Тажриба химизми:



1. $CH_3-C(=O)-ONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$

2. а) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow{H_2O}$ реакция бормайди (оддий шароитда).

б) $CH_4 + KMnO_4 \xrightarrow{H_2O}$ реакция бормайди (оддий шароитда).

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

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

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

2- тажриба. Тўйинган углеводородларнинг калий перманганат билан ўзаро таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Гексан, гептан, изооктан ёки бензин.
2. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.
3. Натрий карбонат, 5% ли эритмаси.

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

3- тажриба. Тўйинган углеводородларга нитрат кислотасининг таъсири

Керакли асбоблар: Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Гексан, гептан ёки бензин. 2. Нитрат кислота, концентрланган.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл углеводород ёки бензин солиб устига 1 мл концентрланган нитрат кислотасидан кўшамиз ва аралашма оғзини беркитиб аввал аста, кейин каттик аралаштирамиз. Ҳеч қандай ўзгариш кузатилмайди, демак бу шароитда углеводородлар нитроланмайди.

4- тажриба. Тўйинган углеводородларга концентрланган сульфат кислота таъсири

Керакли асбоб ва реактивлар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Гексан, гептан ёки бензин. 3. Сульфат кислота, концентрланган.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл углеводород ёки бензин солиб устига аста-секин 1 мл концентрланган сульфат кислота қўшамиз. Кейин аралашмани бироз совутиб яхши аралаштирамиз. Аралашмани ҳеч қандай ўзгаришга учрамаганлиги углеводородларнинг оддий шароитда сульфат кислота билан реакцияга киришмаслигини кўрсатади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

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

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

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

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

а) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-Cl+2Na+Cl-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-J+HI\longrightarrow$

5. Қуйидаги галоидбирикмаларни аралашмасига натрий металл таъсирида ҳосил бўладиган углеводородларни рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг: Реакция тенгламаларини ёзинг.
а) Метилодит ва учламчи бутилиодид;
б) Этилиодид ва метилиодид;
в) Метилиодид ва иккиламчи бутилиодид.

6. Этанни: а) Вюрц реакцияси асосида;
б) Этилен ва ацетилендан;
в) Мос келган кислота тузидан, ҳосил қилиш реакцияси тенгламаларини ёзинг.

7. Углерод атомининг биринчи валент ҳолати SP^3 — гибридлани-

ши) σ — боғи ҳосил бўлиши ва унинг мустаҳкамлиги сабабини тушунтиринг.

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

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

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

11. Қуйидаги углеводородни рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг ҳамда унинг нитроланиши натижасида ҳосил бўладиган асосий мононитробирикмани кўрсатинг. Реакция тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

12. Нефтнинг юқори фракциялари оксидланишидан юқори ёғ кислоталари аралашмаси ҳосил бўлади. Уларни ишқор билан қайта ишлаб совун олинади. Бу жараённи бутаннинг оксидланиши мисолида тушунтиринг.

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

14. Крекинг қандай жараён? Метанни крекинглаш реакцияси тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

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

IV боб. ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

1. Этилен углеводородлари ёки олефинлар (алкенлар)

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

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

$CH_2=CH_2$	Этилен
$CH_3-CH=CH_2$	Пропилен; метил этилен
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	Ассим.— бутилен, этил этилен
$CH_3-CH=CH-CH_3$	Симм.— бутелин, симм.— диметил этилен.
$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	Изобутилен, ассим.— диметил этилен

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

$CH_2=CH_2$ Этен, $CH_3-CH=CH_2$ Пропен.

$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ Бутен — 1

$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3}$ Бутен — 2

$\overset{3}{CH_3}-\overset{2}{C}(CH_3)=\overset{1}{CH_2}$ 2—метил пропен—1

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

$CH_2=CH-$ винил, этенил

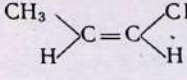
$CH_3-CH=CH-$ пропен — 1 — ил

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ 1 — метил этенил

$-CH_2-CH=CH_2$ аллил, пропен — 2 — ил-1

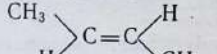
Изомерияси: Алкенларда структура изомерия турларидан углерод занжирининг тузилишига ҳамда қўшбоғнинг занжирда эгаллаган ўрнига боғлиқ бўлган тузилиш ва ҳолат изомериялари учрайди.

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



Цис — бутен — 2

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



Транс — бутен — 2

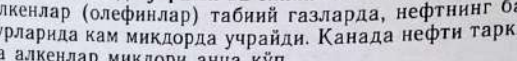
Алканларда σ— боғлари атрофида содир бўладиган эркин айланиш натижасида фазода ўринбосарлар бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиб туради, яъни маълум вақтда молекула цис — формага эга бўлса, кейинчалик эркин айланиш натижасида транс формага ўтади ва аксинча.

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

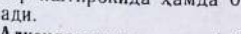
1.1. Табиатда учраши ва олиниши. Табиий манбалари. Алкенлар (олефинлар) табиий газларда, нефтнинг баъзи турларида кам миқдорда учрайди. Канада нефти таркибида алкенлар миқдори анча кўп.

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

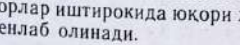
Алкенларнинг синтези. 1. Саноатда алкенларни катализаторлар иштирокида юқори ҳароратда алканларни дегидрогенлаб олинади.



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



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



Этилсульфат қиздирилганда парчаланиб этилен ва сульфат кислотаси ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH_2-OSO_3H \longrightarrow CH_2=CH_2+H_2SO_4.$$

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

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

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3,t^\circ} \overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_3.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \underset{\underset{CH_3}{|}}{}$$

2—метил бутен—2

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

$$CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{NaOH,\ спирт} CH_2=CH_2$$

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

$$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}+Jn \longrightarrow CH_2=CH_2+ZnCl_2.$$

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

$$CH\equiv CH+H_2 \xrightarrow{Pd} CH_2=CH_2.$$

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

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

Булар ҳамма хоссалари жиҳатидан алкенларга ўхшайди.

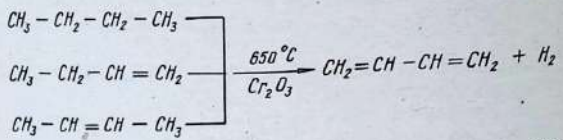
2.1. Таъсирлашган қўшбоғли диен углеводородлар. Олиниши: Алкедиен — 1,3 лар бир неча усулларда олинади.

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

$$2CH_3-CH_2OH \xrightarrow[\text{Катализатор}]{430-450^\circ C} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

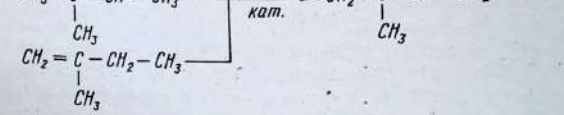
Бу усулни С. В. Лебедов 1927 йилда таклиф этган.

2. Дивинил нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган бутан — бутен фракциясини мис — хром оксидлари катализаторлигида 600—650° ҳароратда қиздириб олинади:

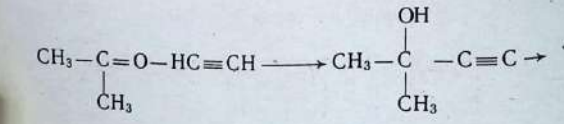


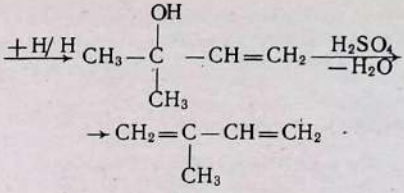
Бундан ташқари икки атомли спиртлардан ҳам олиниши мумкин.

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



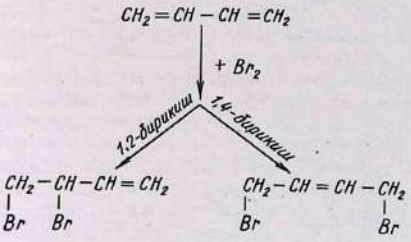
4. Изопрен ацетон ва ацетилендан олинади:



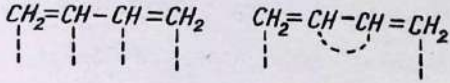


Бутадиен ва изопрен жаҳон бўйича йилига бир неча миллион тонна ишлаб чиқарилади, чунки улардан техника ва рўзғор учун жуда зарур бўлган синтетик каучук олинади.

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



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



Бу назария алкадиенлардаги 1,2 ва 1,4 бирикишни тўла тушунтириб бера олмайди.

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

Таъсирлашган алкадиенлардаги қўшбоғнинг узунлиги (—C=C—) 1,37 A° га тенг бўлиб этилен углеводородларидаги қўшбоғ узунлигига (1,33 A°) қараганда анча узун, марказий оддий боғнинг (=C—C=) узунлиги эса 1,46 A° бўлиб тўйинган углеводородлардаги оддий боғнинг узунлигига (1,54 A°) қараганда анча қисқадир.

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

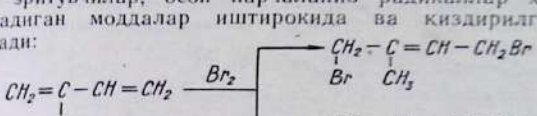
$$>C \overset{1,37\,A^\circ}{=\!=} C \overset{1,46\,A^\circ}{-} C \overset{1,37\,A^\circ}{=\!=} C<$$

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

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \;+\; H^{\oplus} \longrightarrow CH_2=\overset{+1/2}{CH}-\overset{\oplus}{CH}-CH_3 \longrightarrow$$

$$\rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2-CH=CH-CH_3 \rightleftharpoons CH_2\overset{+1/2}{\cdots}CH\cdots CH-CH_3$$

Манфий зарядланган заррачанинг ҳосил бўлган оралиқ ионидаги 2 ёки 4 углерод атомига бирикиши реакция шароитига ва субстратнинг ҳамда реагентнинг тузилишига боғликдир. 1,4 бирикиш кўпроқ кутбланган эритувчилар, катализаторлар иштирокида, 1,2 бирикиш эса кутбланмаган эритувчилар, осон парчаланиб радикаллар ҳосил киладиган моддалар иштирокида ва киздирилганда боради:



Таъсирлашган алкадиенларнинг энг мухим реакцияси бу уларнинг полимерланишидир. Полимерланиш 1,4— типда, яъни «боши думига» коидаси асосида амалга ошиб сифатли полимерлар ҳосил бўлади. Бунда диен молекуласидаги иккала қўш боғ узилиб бир молекуланинг биринчи углерод атоми иккинчи молекуланинг тўртинчи углерод атоми билан бирикиб бора беради. Қўшбоғ эса иккинчи ва учинчи атом орасига кўчади:

$$n CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$

Бутадиен — 1,3 Каучук

Шу билан бирга қисман 1,2— полимерланиш ҳам амалга ошади.

Полимерланиш цис — ёки транс — конфигурацияга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин. Полимернинг хусусияти конфигурациясига боғлиқ бўлади. Маълум конфигурацияга эга бўлган стереорегуляр полимерлар синтезлаш муҳим аҳамиятга эга. Стереорегуляр полимерлаш хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан колишмайдиган, баъзи параметрлари бўйича устун сифатли каучук олиш имконини беради ва халқ хўжалигининг эҳтиёжини тўлароқ қондиришга хизмат қилади.

Биринчи синтетик каучук 1930 йилда рус олими С. С. Лебедев томонидан бутадиен — 1,3 ни полимерлаб олинган.

Агарда каучукка олтингугурт ёки сульфидлар қўшиб киздирилса узун занжирлардаги қўшбоғларнинг айримлари узилиб уларга олтингугурт бирикади. Бу бириккан олтингугурт иккинчи валентлиги ҳисобига, иккинчи узун молекула билан бирикади. Шундай қилиб полимер

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

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

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-$$

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right]$$

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

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

3. Ацетилен углеводородлари
(алкинлар)

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

Номенклатураси.

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

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

$CH \equiv CH$ — Р.н. Ацетилен; И.н. Этин.

$CH \equiv C-CH_3$ — Р.н. Метил ацетилен; Пропин

$CH \equiv C-CH_2-CH_3$ — Р.н. Этил ацетилен; И.н. Бутин — 1

$CH_3-C \equiv C-CH_3$ — Р.н. Диметил ацетилен; И.н. Бутин — 2

$CH_3-CH(CH_3)-C \equiv CH$ — Р.н. Изопропил ацетилен; И.н. 3 — метил бутин — 1

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

$H-C \equiv C-$ Этинил

$CH_3-C \equiv C-$ Пропинил — 1

$HC \equiv C-CH_2-$ Пропинил — 3 (пропаргил).

Изомерияси.

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

$CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv CH$ — Пентин — 1

$CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_3$ — Пентин — 2

$CH_3-CH(CH_3)-C \equiv CH$ — 3 — метил бутин — 1

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

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

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

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Бу усул бўйича саноатда ҳам, лабораторияда ҳам олинади.

2. Саноатда метанни крекинглаш натижасида ҳам ацетилен олинади:

$$2CH_4 \xrightarrow{1600^\circ} CH \equiv CH + 3H_2.$$

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

$$CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}- \xrightarrow[\text{Спирт}]{2NaOH} CH_3-C \equiv CH + 2NaCl + 2H_2O.$$

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

1. Галогенводородлар бирикиши:

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow \underset{\text{Винил хлорид}}{CH_2=CH-Cl} + HCl \rightarrow \underset{\text{1,1— дихлорэтан}}{CH_3-CHCl_2}.$$

2. Галогенлар бирикиши:

$$CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{Br \quad Br \\ \text{1,2— дибром этан}}}{CH=CH} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2,2— тетрабром этан}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

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

$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} [CH_2-CH-OH] \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

Винил спирт — Сирка альдегид

$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \longrightarrow (CH_3-C=CH_2) \longrightarrow CH_3-C-CH_3$$

$\|$ O — $|$ OH

Диметил кетон

4. Спиртлар бирикиши:

$$CH\equiv CH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_2=CH-O-C_2H_5$$

Винилацетат

Винил эфирлари полимерланиб поливинил эфирлари хосил килади. Винил бутил эфири винилен — Шостаковский малхами таркибига киради.

5. Кислоталар бирикиши:

$$CH\equiv CH - CH_3COOH \longrightarrow CH_2=CH-O-CO-CH_3$$

Винилацетат

Винилацетат полимерланиб поливинилацетат хосил килади. У эса гидролизланиб сувда эрийдиган шаффоф полимер толаси хосил килади.

6. Водород цианид бирикиши:

$$CH\equiv CH + HCN \longrightarrow CH_2=CH-CN$$

Акрилонитрил

Акрилонитрил полимерланиб синтетик тола хамда стирол ва бошкалар билан сополимерланиб синтетик каучук хосил килади.

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

$$CH\equiv CH + H/H \longrightarrow CH_2=CH_2 + H/H \longrightarrow CH_3-CH_3$$

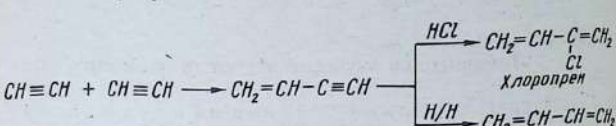
Оксидланиш анча осон боради. Кучли оксидловчилар таъсирида реакция натижасида уч бог узилади:

$$CH\equiv CH \xrightarrow[KMnO_4]{[O]} HOOC-COOH \xrightarrow{[O]} 2CO_2 + H_2O$$

Оксалат кислота

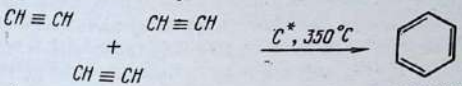
$$R-C\equiv C-R \xrightarrow[-H_2O]{-[O]} 2R-COOH.$$

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



Дивинил ва хлоропренлардан саноатда синтетик каучук олинади.

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



11. S — электрон булути углерод атоми ядросига яқинроқ жойлашади ва кучлироқ тортилади. SP— гибридланганда электрон булутида S— электрон булути нисбати 50% бўлиб SP^2 — ва SP^3 — гибридланган электрон булутларидагига қараганда анча кўп. Шу сабабли SP— гибридланган электрон булути ҳам ядрога кучлироқ тортилган бўлади. Натижада бу электрон булутидан хосил бўлган C — H боғининг электрон булути углерод атомига қараб силжийди ва водород атоми анча протонлашиб ҳаракатчан бўлиб қолади ва металларга ўрнини бериб ацетиленидлар хосил қилади. Демак уч боғдаги углеводород тутган алкинлар кучсиз кислоталик хоссасини намоён қилади:

$$2R-C\equiv CH+2Na \longrightarrow 2R-C\equiv C-Na+H_2$$

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

Мис — 1-хлорид тузи ва кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси таъсирида мис ёки кумуш ацетилениди хосил бўлади. Улар рангли бўлиб куриганда портлайди:

$$H-C\equiv C-H + 2CuCl \xrightarrow{2NH_3} Cu-C\equiv C-Cu + 2NH_4Cl$$

$$H-C\equiv C-H + 2\left[Ag(NH_3)_2OH\right] \longrightarrow Ag-C\equiv C-Ag + 2NH_4OH + 2NH_3$$

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Этиленнинг олиниши ва хоссалари

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

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

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

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

Тажриба химизми:

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

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

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

Бромли сув ва калий перманганат эритмасининг

рангсизланиши л— боғ учун сифат реакцияси бўлиб ҳисобланади.

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

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

2- тажриба. Ацетиленнинг олиниши ва хоссалари

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

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

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

Тажриба химизми:

1. Қальций карбиддан ацетилен ҳосил қилиш экзотермик бўлиб, бу саноат усули ҳисобланади.

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

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

$$H-C\equiv C-H + 2O_2 \longrightarrow \underset{\text{Откулок кислота}}{HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH}$$

$$2HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH - O_2 \longrightarrow 2CO_2 - 2H_2O.$$

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

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

$$2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

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

3- тажриба. Ацетиленидлар ҳосил қилиш.

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

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

Иш йўли: Ацетиленидлар қуруқ ҳолида портловчи моддалар бўлганлиги учун реакцияларни кам миқдордаги реагенетлар билан олиб боринг ва эҳтиёткорлик чораларини кўринг.

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

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

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

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

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

$$2AgOH \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH \longrightarrow 2\left[Ag(NH_3)_2OH\right] + 3H_2O$$

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Этилен жарроҳлик операцияларида наркоз сифатида, иссиқхоналарда мевалар етилишини тезлаштиришда ишлатилади. У этилен қатори углеводородлари — алкенларнинг гомологик қатори бош вакилидир. Этилен гомологик қаторига қандай бирикмалар киради?

2. Этилен углеводородлари қаторида изомериянинг қайси турлари учрайди? Цис-транс изомерларининг вужудга келиш сабабларини нимада? C_4H_8 — таркибли углеводороднинг ҳамма изомерларини ёзинг ва рационал ҳамда ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг.

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

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

5. Этил хлорид хирургик операцияларда маҳаллий оғриқни қолдирувчи модда сифатида, дихлорэтан кучли заҳар бўлишига қарамай эритувчи, жун ва мўйналарни ёғсизлантиришда, зарарли ҳашаротларни йўқотишда ишлатилади. Бу иккала модда этилендан олинади. Тааллуқли реакция тенгламаларини ёзинг, шароитини ва механизмини кўрсатинг.

6. Пропиленга водород хлорид бириқиши тенгламасини ёзинг. Алкил группалари қандай эффектга эга? Нима учун реакция Марковников қоидаси бўйича боради? Реакция механизмини тушунтиринг.

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

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

9. Полиэтилен плёнкалар, рўзғор идишлари, ўровчи материаллар, водопровод трубалари (сув ўтказиш трубалари, найлари) ишлаб чиқаришда, кишлоқ хўжалигида, теплица хўжалигида кенг қўлланилади. Этиленнинг полимерланиш реакциясини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

10. Диен углеводородларининг таснифи ва номенклатурасини тушунтиринг.

11. Кумулирланган диенлар. Аллен, унинг гомологлари ва хоссаларини таърифланг.

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

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

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

15. Ацетилен техникада автоген пайвандлаш ва металл киркишда синтетик каучуклар, толалар олишда ва органик синтезларда кенг ишлатилади ва гомологик каторнинг бош вакили бўлиб хисобланади. Ацетиленнинг гомологик катори деб нимага айтилади? Улар рационал ва ИЮПАК номенклатураси бўйича қандай номланади? C_5H_8 таркибли углеводород изомерларини ёзиб, рационал ва ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг.

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

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

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

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

20. Учта махсус идишда метан, этилен ва ацетилен сакланган. Баллонлардаги ёзув ўчиб, қайси идишда қандай газ борлиги номаълум бўлиб колган. Сиздан қайси баллонда қандай газ борлигини экспериментал аниклаб беришингиз талаб қилинади.

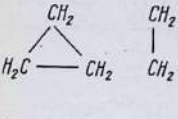
V боб. КАРБОЦИКЛИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

1. Алициклик углеводородлар
(циклопарафинлар, циклоалканлар)

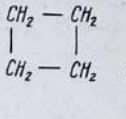
Углерод атомларидан ташкил топган, лекин ароматиклик хоссаларига эга бўлмаган циклик бирикмалар алициклик бирикмалар дейилади. Улар хоссалари жиҳатидан алканларга ўхшаганлиги учун **циклоалканлар** дейилади.

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

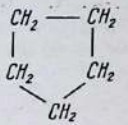
халқали бўлишлари мумкин. Агарда иккита халқалар хосил бўлишида иккита углерод атоми умумий бўлса би — учта углерод атоми умумий бўлса трициклик ва хоказо дейилади. Агарда икки халқа учун битта углерод атоми умумий бўлса спиранлар дейилади:



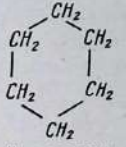
Циклопропан



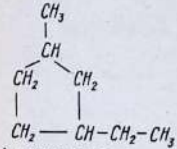
Циклобутан



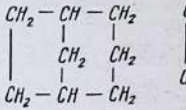
Циклопентан



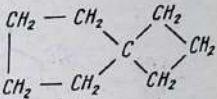
Циклогексан



1-метил-2-этил циклопентан



Бицикло (3,2,1) октан

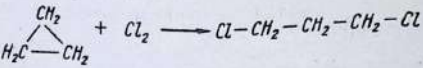


Спиро (3,4) октан

Изомерия ходисаси ўрин олувчиларнинг холати ва катта-кичиклигига боғлиқ.

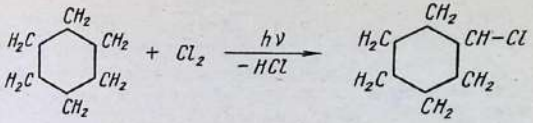
1.1. Табиатда учраши. Беш ва олти аъзоли халқалилари Қавказ нефти таркибида кўп учрайди. Уларнинг таркибида бир ёки бир неча қўшбоғ тутганлари ва функционал хосилаларининг кўпчилиги терпенлар синфига киради ва табиатда кенг тарқалган. Циклопропан наркотик хусусиятга эга бўлгани учун ветеринария ва медицинада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

1.2. Химиявий хоссалари. Циклоалканларнинг қуйи циклилари анча беқарор бўлиб, улар реакциялардан циклнинг очилиши билан бирикиш реакцияларига киришади:

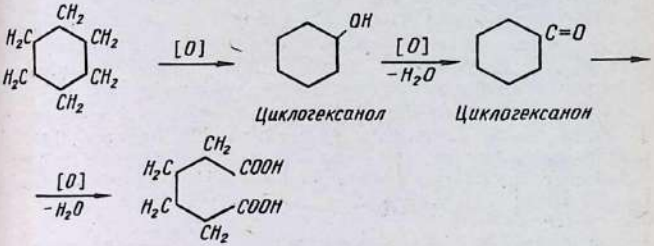


Буларга шу тарика водород, сув галогеноводород ва бошқалар бирикади.

Юқори циклилари эса анча барқарор бўлиб алмашиниш реакцияларига киришади:



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



Циклогексанол *Циклогексанон*

Адипин кислотаси

Уларнинг халқа очилиши билан бирикиш ёки алмашиниш реакцияларига кириши халқалар барқарорлигининг ҳар хиллигини кўрсатади. Халқалар барқарорлик даражасини А. Баернинг «кучланишлар назарияси» қуйидагича тушунтиради.

Циклоалканларда углерод атоми SP^3 гибридланиш ҳолатида бўлиб унинг бу ҳолатида валент электронлари орасидаги бурчак 109°28′ га тенг бўлиши керак, шундагина бирикма барқарор бўлади. Молекулада углерод атоми валент бурчаги бундан қанчалик кўп оғса бирикма шунчалик беқарор бўлади.

Алициклик бирикмалар молекуласидаги бурчаклар 109°28′ дан қанчалик кўп оғса халқадаги ички кучланиш шунчалик катта бўлади ва бирикма шунчалик беқарор бўлади. Бу фарқ,

циклопропанда $\beta = \frac{109°28 - 60°}{2} = 24°44'$

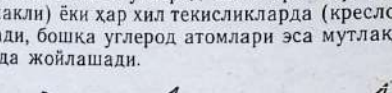
циклобутанда $\beta = \frac{109°28 - 90}{2} = 9°44'$

циклопентанда $\beta = \frac{109°28 - 90}{2} = 0{,}44'$

циклогександа $\beta = \frac{109°28 - 120°}{2} = -5°16'$ га

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

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



Кресло *Ванна*

Натижада циклогексан молекуласида ички кучланиш камаяди. Циклогексаннинг кресло формасида ички энергия ванна формасидагига қараганда ҳам камроқ бўлади.

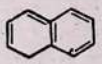
2. Ароматик углеводородлар
(Аренлар)

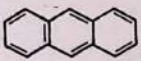
Ароматик углеводородларнинг биринчи вакили бензолни 1825 йилда инглиз олими М. Фарадай кокс газидан ажратиб олган ва хушбўй ҳидли бўлганлиги учун бензол ва унинг гомологлари ароматик углеводородлар деб номланган. Ҳозирги вақтда ароматик углеводородларга жуда кўплаб хушбўй ҳидга эга бўлмаган ҳамда бензол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

Умуман ароматик углеводородлар ароматиклик концепциясига — қоидасига мос келиши керак.

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

$n=1$ $(4\cdot1+2)\pi=6\pi$, бензол

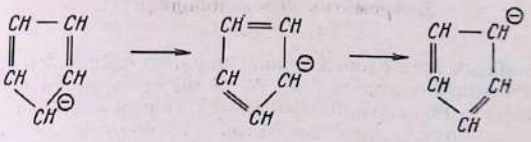
$n=2$  $(4\cdot2+2)\pi=10\pi$, нафталин

$n=3$  $(4\cdot3+2)\pi=14\pi$, антрацен

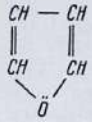
ва бошқалар ароматик углеводородларга киради.

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

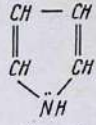
Циклопентадиенил анионда қўшбоғдаги углеводородлардан биттадан жами 4 та ва карбениондан 2 та электрон яхлит π электронлари булути системасини ҳосил қилади:



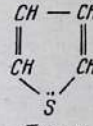
Беш аъзоли гетероциклик бирикмаларда ҳар бир углерод атомидан биттадан ва гетероатомдан иккита электрон қатнашиб 6 π — яхлит электронлар булути системасини ҳосил қилади:



Фуран



Пиррол



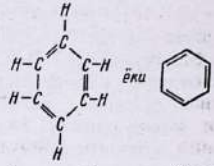
Тиофен

Шу сабабдан бундай бирикмалар ҳам ароматиклик хоссаларини намоён қилади.

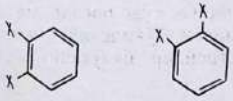
Ароматиклик хоссалари деганда эмпирик формуласи бўйича жуда тўйинмаган бирикма бўлишлигига қарамай оддий шароитда бирикиш реакцияларига кийин киришуви ва оксидланувчилар таъсирига турғунлик ҳамда тўйинган углеводородлар каби ўрин олиш реакцияларига киришуви тушунилади. Бирикиш реакцияларига осон киришмаслиги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

Энг типик ароматик бирикмалар бензол ва унинг ҳосилаларидир.

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

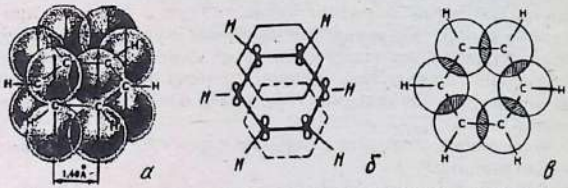


Бу формулага биноан бензол тўйинмаган углеводородлар каби осонлик билан бирикиш, оксидланиш реакцияларига киришиб, ўрин олиш реакцияларига киришмаслиги ва орто икки алмашган бензол қуйидаги икки изомер шаклда мавжуд бўлиши керак эди. Бундай изомерлар йўқ, О — изомер битта:



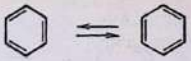
Аслида бензол бирикиш реакцияларига, оксидланишга қийин киришиб, ўрин олиш реакцияларига осонрок киришади. Мана шу бензолнинг тўйинганлик хоссаларини Кекуле формуласи тушунтириб бера олмайди.

Ҳозирги вақтда атомларнинг электрон тузилиши ҳақидаги билимлар асосида бензолда углерод атомлари иккинчи валент (SP^2 — гибридланиш) ҳолатида эканлиги аниқланди. Ҳамма σ — боғларнинг ҳосил бўлишида SP^2 — гибридланган электрон булутлари қатнашади. Бу боғлар орасидаги бурчак 120° га тенг бўлиб ҳаммаси бир текисликда ётади, ҳар бир углероддаги гибридланишда қатнашмай қолган ва фаъзода гантел шаклига эга бўлган биттадан Р — электрон булутлари шу боғлар ётган текисликнинг остки ва устки қисмидан қоплашиб яхлит 6π — электронлар булути системасини ҳосил қилади:



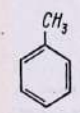
Бензол молекуласини рентгеноструктур текшириш унинг молекуласидаги углерод атомлари орасидаги боғларнинг узунлиги бир хил бўлиб 1,40 А° га тенг эканлигини кўрсатади. Бу бензол халқасида оддий боғ (узунлиги 1,54 А°) ҳам қўш боғ (узунлиги 1,34 А°) ҳам йўқлигини, ҳамма углерод атомлари орасида электрон зичлик бир хил тақсимланганлигини, яъни яхлит 6π электронлар булути системаси мавжудлигини тасдиклайди. Демак бензолнинг тузилиши қуйидаги формула билан ифодаланади:

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

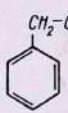


Агарда бензол ҳалқасини учта оддий С — С боғи, учта С=С қўшбоғи ва олтита С—Н боғларидан иборат деб қаралса, унинг ҳосил бўлиш энергияси 3.81+3.147+6.99=1278 ккал/моль га тенг бўлиши керак эди. Лекин унинг ҳосил бўлиш энергияси 1 314 ккаль/моль га тенгдир. Бу ортиқча 1314—1278=36 ккал/моль энергия электронларнинг делокалланиш энергиясидир. Бу энергия бензол ҳалқасининг резонанс энергияси ҳам дейилади. Электрон булутларининг делокалланиши система барқарорлигини оширади. Шу сабабли ҳам бензол бирикиш реакцияларига қийин киришади ва оксидловчилар таъсирига барқарордир.

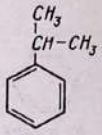
2.3. Бензол қатори углеводородларининг номенклатураси ва изомерияси. Бензол қатори углеводородларнинг бош вакилларининг тривиал номлари ишлатилади. ИЮПАК номенклатураси бўйича эса аввал бензол ҳалқасидаги радикалларнинг номи айтилиб, сўнг бензол сўзи қўшилади. Бир алмашган бензолда ўрин олувчи ўрни кўрсатилмайди:



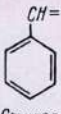
Метил бензол, толуол



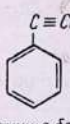
Этил бензол



Изопропил бензол

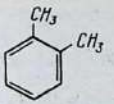


Стирол

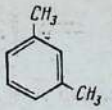


Этинил бензол

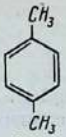
Икки алмашган бензолда ўрин олувчилар 1,2— ҳолатларда жойлашган бўлса, орто-изомер дейилади ва О — ҳарфи билан белгиланади. Агарда 1,3— ҳолатларда жойлашган бўлса мета — изомер (М — ҳарфи билан) ва 1,4— ҳолатларда жойлашган бўлса пара-изомер (*п* — ҳарфи билан) дейилади:



1,2-диметилбензол
О-ксилол

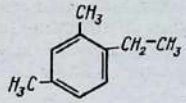


1,3-диметил
бензол М-ксилол



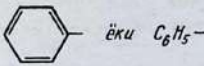
1,4-диметилбензол
п-ксилол

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

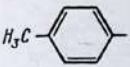


1,5-диметил-2-этил
бензол

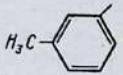
Ароматик углеводородларнинг бир валентли радикаллари асосан тривиал номга эга:



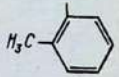
Фенил



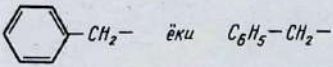
п-толил



М-толил

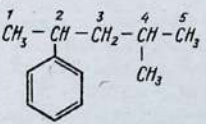


О-толил



Бензил

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



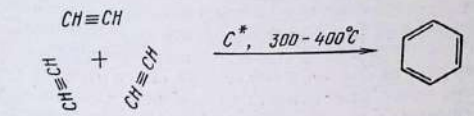
2-фенил 4-метил пентан

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

2.4. Табиатда учраши ва олиниши. Табиий манбалари. Аренлар асосан тошкўмир ва нефтни қайта ишлаш йўли билан олинади. Таркибида аренлар кўп бўлган нефть манбалари мавжуд. Нефтнинг баъзи фракцияларини пиролиз қилиш ҳамда тошкўмирни юқори хароратда қуруқ ҳайдаш вақтида кокс ва аммиакли сув билан бир қаторда ҳосил бўладиган тошкўмир смоласини қайта фракциялаб ҳайдаш йўли билан бензол, толуол, ксилол, нафталин ва бошқа аренлар олинади. Кокс металлургия саноатида юқори ҳарорат ҳосил қилиш учун аммиакли сув қишлоқ хўжалигида ишлатилади.

Аренлар синтези.

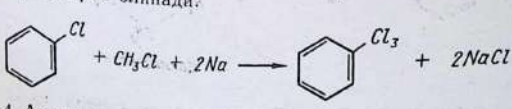
1. Бензол Н. Д. Зелинский реакцияси бўйича ацетиленни активланган кўмир катализаторлигида қиздириб олинади:



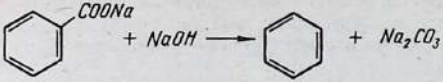
2. Бензол гомологлари бензолни Фридел-Крафтс реакцияси бўйича алюминий хлорид катализаторлигида алкиллаб олинади:

Бу реакция электрофил ўрин олиш механизмига эгадир.

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

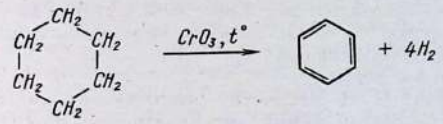


4. Ароматик кислота тузларини натронли оҳак иштирокида қиздириб аренлар олиш мумкин:



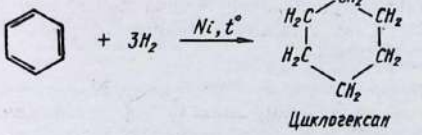
5. Ареннларни алканларни дегидроциклизациялаш йўли билан олиш усули ҳам таклиф этилган. Бунда хром (VI) — оксиди, ваннадий (5) — оксиди катализатор сифатида ишлатилади. Уларни циклогексанни дегидрогенлаб ҳам олиш мумкин:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow$$



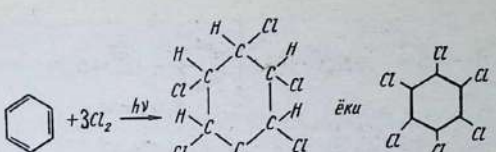
2.5. Аренларнинг химиявий хоссалари. Бирикиш реакциялари. Бензол қатори углеводородлари тўйинмаган характерли бўлишига қарамай этилен углеводородлари каби бирикиш реакцияларига осонлик билан киришмайди. Улар оддий шароитда бромли сувни ва калий перманганат эритмасини, ҳатто қайнатилганда ҳам рангсизлантирмайди,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

1. Гидрогенланганда циклоалканлар ҳосил бўлади:



Циклогексан

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

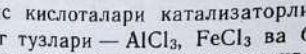


Галоген бирикиш реакцияси радикал механизмига эга.

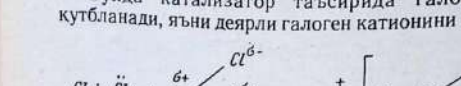
Бензолга хлор бирикишидан ҳосил бўлган гексахлорциклогексаннинг фазовий изомерларидан бири, гексохлоран номи билан қишлоқ хўжалик экинлари зараркунандаларини йўқ қилишда контактли инсектицид сифатида кенг қўлланилади.

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

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

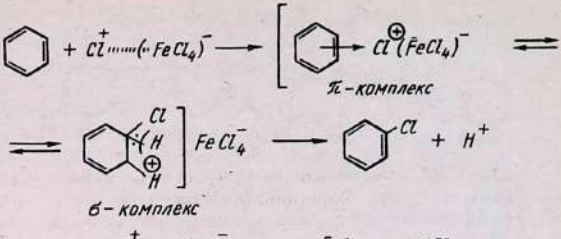


Бунда катализатор таъсирида галоген молекуласи кутбланади, яъни деярли галоген катионини ҳосил қилади:



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

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



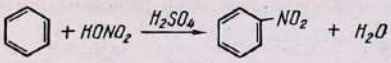
π-комплекс

σ-комплекс

$$H^+ + FeCl_4^- \longrightarrow FeCl_3 + HCl$$

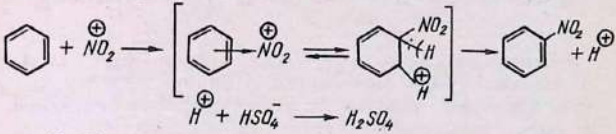
Нитролаш, сульфолаш, алкилланиш, ацилланиш реакциялари механизми ҳам шу каби бўлади, фақат электрофил заррача ҳосил бўлиши билан фарқ қилади.

2. Нитроланиш реакцияси нитроловчи аралашма таъсирида амалга ошади:



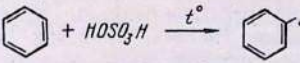
Нитроловчи аралашма бир қисм концентрланган нитрат ва икки қисм концентрланган сульфат кислотасидан иборат бўлиб, сульфат кислота таъсирида нитрат кислотасидан нитроний катиони ҳосил бўлади:

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



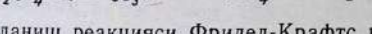
$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

3. Сулфоланиш реакцияси концентрланган сульфат кислотаси таъсирида бориб бензол сульфокислоталар ҳосил қилади:

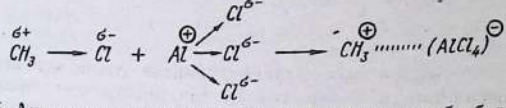


Бунда электрофил заррача сифатида доимо концентрланган сульфат кислотада бўладиган SO_3 ёки

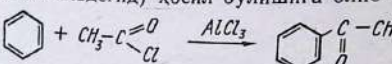
сулфокатион бўлиши мумкин:



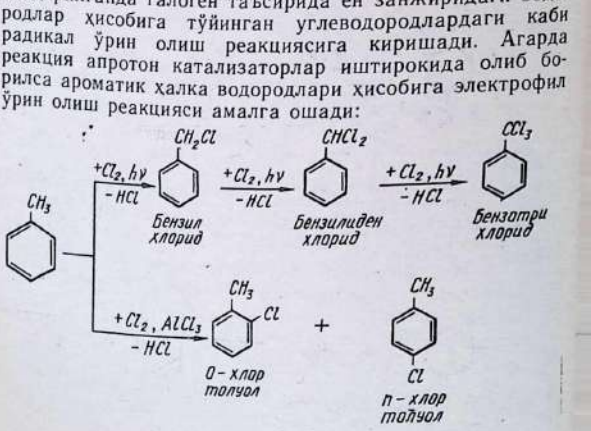
4. Алкилланиш реакцияси Фридел-Крафтс реакцияси ҳам дейилади ва механизмини Густавсон ўрганган. Бу реакция бензол гомологларини олишда кенг қўлланилади:



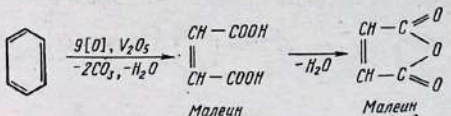
5. Ацилланиш реакцияси ҳам алкилланиш каби боради ва кетонлар (чумоли кислота галогенангидриди қўлланилганда альдегид) ҳосил бўлишига олиб келади:



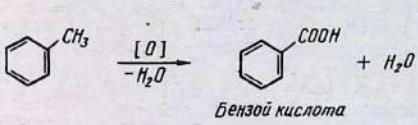
Ен занжир ҳисобига борадиган реакциялар. Бензол гомологлари ёруғлик нури остида ёки киздирилганда галоген таъсирида ён занжиридаги водородлар ҳисобига тўйинган углеводородлардаги каби радикал ўрин олиш реакциясига киришади. Агарда реакция апротон катализаторлар иштирокида олиб борилса ароматик ҳалка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

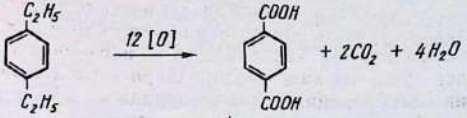


Оксидланиш реакцияси. 1. Ароматик ҳалқа ҳисобига оксидланиш реакцияси жуда қийин амалга ошади. Бензол кучли оксидловчилар ва ванадий V — оксиди катализаторлигида қиздирилганда оксидланади. Бунда малеин кислотаси ҳосил бўлади. У эса реакция шароитида малеин ангидридига айланади:

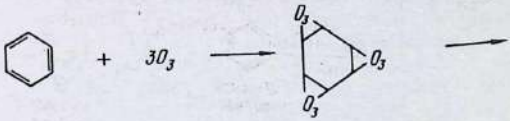


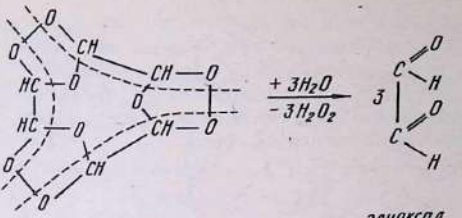
2. Бензол гомологлари тўйинган углеводородлар каби оксидланади. Улардаги ён занжирлар осон оксидланиб охирида ароматик кислоталар ҳосил бўлади. Ён занжирдаги углеродлар сонидан қатъи назар ҳар бир радикалдан биттадан карбоксил группаси ҳосил бўлади:





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





триозонид

глиоксал

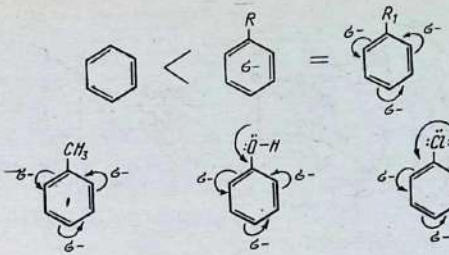
2.6. Бензол ҳалқасида ориентация қоидаси. Бензол ҳалқасидаги ҳамма углерод атомлари орасида π электронлар булути текис тақсимланган учун биринчи кираётган ўрин олувчи олтита углероддан хоҳлаган бирига йўналиши мумкин. Бир алмашган бензолда ўрин олувчининг таъсирида ҳалқанинг π — электрон булути қайта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

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

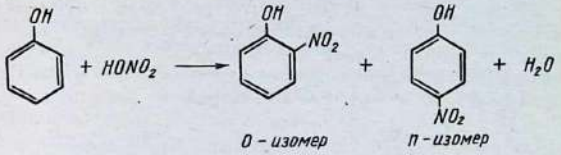
1. Биринчи группа ўринбосарларига ўзидан электрон булутини бензол ҳалқасига силжитадиган қуйидаги атом ва атомлар группалари киради:

—OH, —NH_2, —NHR, —NR_2, —R (—CH_3 ва бошқалар), —Hal (Cl, —Br ва бошқалар)

Биринчи тур ўринбосарлари электродонор группалар бўлиб, баъзилар +Iэффекти (мусбат индуктив эффекти), баъзилари жуфт электронлари ҳисобига бензол ҳалқасининг π — электронлар булути билан таъсирланиши (+M эффекти — мезомер эффекти) ҳисобига ҳалқанинг умумий электрон зичлигини оширади. Электрон булутининг ортиши асосан орто (о —) пара (п —) ҳолатларда содир бўлади. Шу сабабли биринчи тур ўринбосарлари электрофил ўрин олиш реакцияларини осонлаштиради ва кираётган ўрин олувчини о— ва п— ҳолатларга йўналтиради.



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

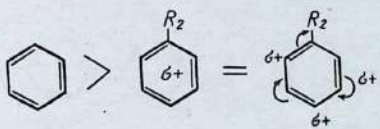


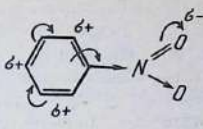
Иккинчи тур ўринбосарлари ўзларига бензол ҳалқасидан электрон булутини тортадиган (электронакцептор) қуйидаги атомлар ва атомлар группаси киради:

$$—NO_2,\ —SO_3H,\ >C=O,\ —COOH,\ —COOR,\ —CCl_3$$

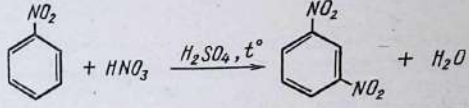
ва бошқалар.

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

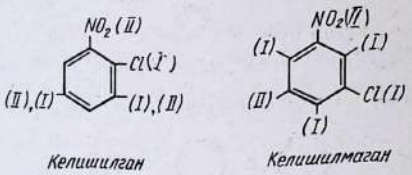




Масалан, нитробензолни нитролаш бензолни нитролашга караганда бирмунча қийин, анча қаттиқ шароитларда амалга ошади (қиздириш) ва иккинчи нитрогруппа м — ҳолатга йўналади:



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



Келишилган *Келишилмаган*

3. Кўп ядроли ароматик бирикмалар

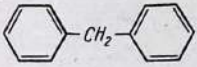
Молекуласида икки ва ундан ортиқ бензол ҳалқаси тутган ароматик бирикмалар кўп ядроли дейилади. Улар ядролар орасидаги боғланиш турига қараб бир неча группага бўлинади:

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

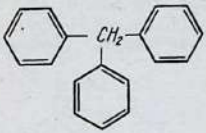
Дифенил *Трифенил*

Бу группа бирикмалари бензол каби хоссаларга эгадир. Дифенил ҳосиласи п, п^1 — диаминодифенилбензидин бўёқларини синтезлашда ишлатилади.

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

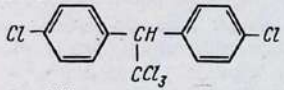


Дифенилметан



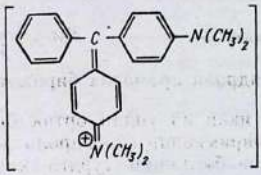
Трифенилметан

Дифенилметан асосан бўёқлар синтезида қўлланилади. Дифенилметаннинг ҳосиласи п, п^1 — дихлордифенилтрихлорметилметан контактли инсектицит сифатида кенг қўлланилиб келинган:

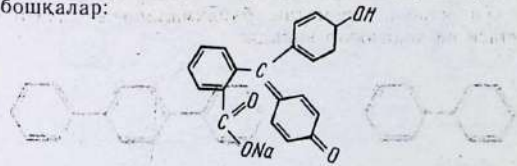


Трифенилметан бўёқлари текстил саноатида, полиграфияда сиёҳлар, қаламлар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

Масалан, малахит зангориси:

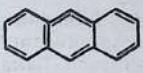


индикатор сифатида кенг қўлланиладиган фенолфталеин ва бошқалар:

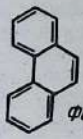


3. Туташ-конденсирланган бензол ядроли ароматик бирикмаларга икки ва ундан ортиқ углерод атомлари умумий бўлган бирикмалар киради:

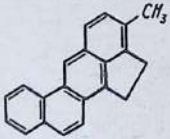
Нафталин



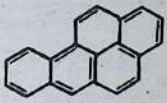
Антрацен



Фенантрен



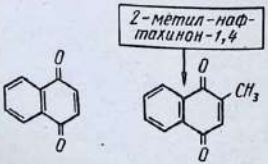
Метилхолантрен



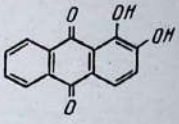
Бензпирен

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

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



Нафтахинон - 1,4



Ализарин

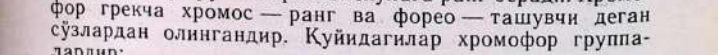
Фенантреннинг гидрогенланган скелети кўпгина физиологик актив моддалар асосини ташкил қилади. У морфин, кодеин каби алкалоидлар, жинсий гормонлар, баъзи витаминлар, стерин ва стеридлар молекулаларининг ядросига киради.

Юқори конденсирланган ароматик бирикмаларнинг жуда кўпчилиги канцероген хусусиятига эга бўлиб, рак касаллигини чақириши аниқланган. Буларга мисол қилиб тамаки тутунида аниқланган бензопирен ва холестеридан ҳосил бўлиши мумкин бўлган метилхолантренларни мисол қилиш мумкин.

4. Бўёқлар ҳақида тушунча

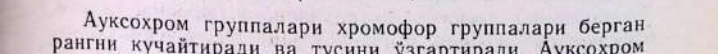
Моддалар бўёқ бўлиши учун биринчидан уларнинг молекуласи копланар тузилишга эга бўлиши керак, яъни молекуладаги углерод атомлари бир текисликда ётиши керак. Иккинчидан молекулада хромофор ва ауксохром группалари бўлиши керак.

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



Азогруппа — *Нитрозогруппа* — *Нитрогруппа* — *Карбонил группа* — *Таъсирлашган диен*

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



Амино группа — *Диметил амино группа* — *Гидроксил группа* — *Сульфогруппа* — *Карбоксил группа*

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

Лаборатория машғулотлари учун тажрибалар

1-тажриба. Бензой кислотасидан бензол олиниши ва унинг нитроланиши

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

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

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

Тажриба химизми:

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

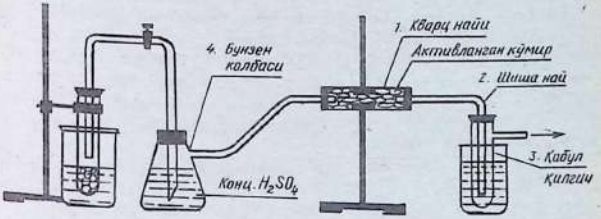
2. Бензол ҳосил бўлганлиги аниқлашнинг усулларидан бири уни нитролашдир. Бунда аччиқ бодом ҳидли сариғиш мойсимон сув билан яхши аралашмайдиган нитробензол ҳосил бўлади.

2-тажриба. Ацетилендан бензолни ҳосил қилиш

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

Керакли реактивлар: 1. Қальций карбид. 2. Формалин. 3. Сульфат кислота, концентрланган. 4. Активланган кўмир.

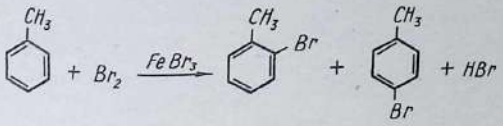
Ишйўли: 16- расмда кўрсатилгандек асбоб тузамиз. Реакцион колбага кальций карбид бўлакчаларидан солиб оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитамиз. Газ чиқариш найининг иккинчи учини концентрланган сульфат кислотаси қуйилган Бунзен колбаси (4) оғзига тиқилган тиқинч орқали колба тубига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



16- расм. Ацетилендан бензол ҳосил қилиш асбоби

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

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



5-тажриба. Ароматик углеводородларнинг нур таъсирида бромланиши

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

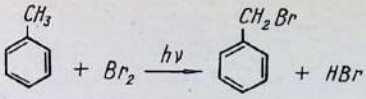
Реактивлар: 1. Бензол. 2. Толуол. 3. Бромнинг углерод — IV хлориддаги эритмаси.

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

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

Тажриба химизми:

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



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

6-тажриба. Ароматик углеводородларга оксидловчилар таъсири

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

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

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

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

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

Тажриба химизми:

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

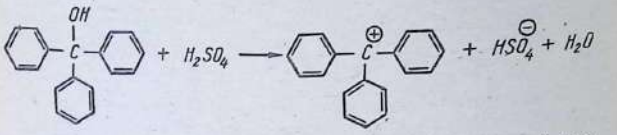
7-тажриба. Трифенилметан тузининг олиниши

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

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

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

Тажриба химизми: Сульфат кислота таъсирида диссоцияланадиган туз ҳосил бўлади:



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

8-тажриба. Аурин бўёғини хосил килиш

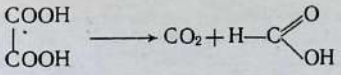
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Томизгич воронка.

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

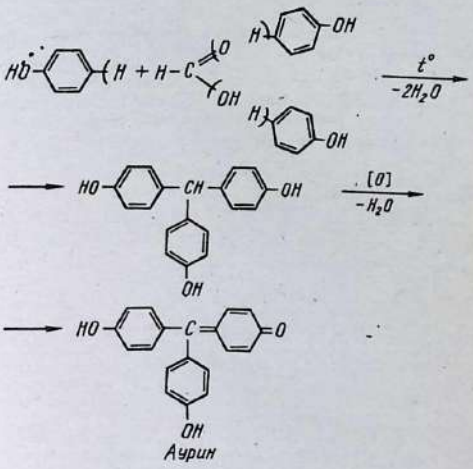
Иш йўли: Пробиркага 0,3 г фенол, 0,1 г откулок кислотаси ва 0,75 мл концентрланган сульфат кислотаси солиб аралашмани аста-секин қиздирамиз. Ҳосил бўлган қизил рангли аралашмани стакандаги 25 мл сув устига қуямиз. Сариқ рангли аралашма пайдо бўлади, унга 50% ли ўювчи ишқор эритмасидан томчилатиб қўшсак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

Тажриба химизми:

Қиздирилганда аввал откулок кислотаси парчаланиб чумоли кислотаси ҳосил бўлади:



Иккинчи боскичда чумоли кислотаси фенол билан конденсатланиб қизил рангли бўёқ аурин ҳосил қилади:



9-тажриба. Фенолфталеин ҳосил қилиш

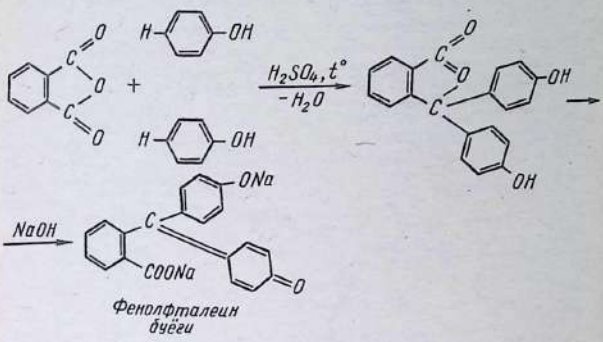
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

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

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

Тажриба химизми:

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



Фенолфталеин буёғи

10-тажриба. Нафталиннинг нитроланиши

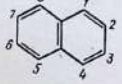
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

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

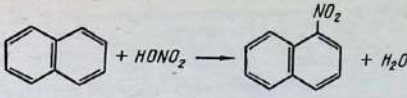
Иш йўли: Пробиркага 0,5 г нафталин ва 2 мл концентрланган нитрат кислотасидан солиб аста қиздирамиз ва ҳосил бўлган реакцион махсулотни 10 мл сув солинган стаканга қуямиз. Бунда α нитронафталиннинг зарғалдоқ рангли кристаллари чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

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



1, 4, 5, 8 ⟶ α-ҳолатлар
2, 3, 6, 7 ⟶ β-ҳолатлар



Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Циклопарафинлар, таснифи ва номенклатураси. Асосий вакиллари (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан, бицикло (3, 2, 1) октан ва спиро (3, 4) октан) формулаларини келтиринг.

2. Циклопарафинларнинг табиатда учраши ва аҳамияти.

3. Циклопарафинларнинг барқарорлиги ҳақида тушунча беринг. Баер кучланишлар назариясининг моҳиятини тушунтиринг.

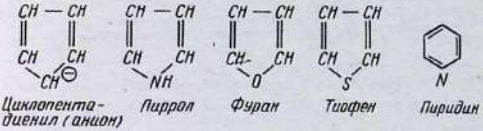
4. Катта цикларнинг барқарорлигини тушунтиринг. Циклогексаннинг конформацион ҳолатларини кўрсатинг.

5. Кичик цикларда бирикиш ва катта цикларда ўрин олиш реакцияларига мисоллар келтиринг.

6. Ароматиклик қоидасини тарифланг. Қандай бирикмалар ароматик бирикмалар қаторига киритилади?

7. Бензол ва ҳосилаларининг ароматиклигини тушунтиринг. Ароматиклик ҳоссалари нима?

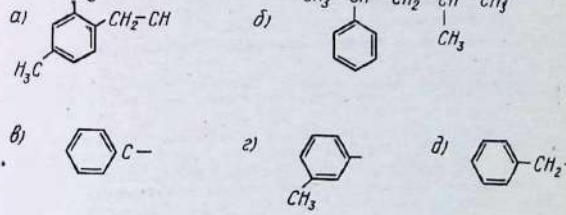
8. Қуйидаги бирикмалар ароматиклик ҳоссаларини намоён қиладими?



9. Бензолнинг тузилиши асосида ароматиклик ҳоссаларини тушунтиринг.

10. Ароматик углеводородларнинг номенклатураси. Қуйидаги моддаларнинг формулаларини ёзинг: а) Толуол. б) Этил бензол. в) Этинил бензол, г) Винил бензол.

11. Ароматик углеводородларнинг номенклатураси. Қуйидаги углеводородлар ва радикалларни номланг:



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

1. Тўйинган моногалогенли ҳосилалар

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

Бу ерда: HaI = —Cl; —Br; —J; —F.

Улар галоидалкиллар ҳам дейилади.

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

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

$CH_3—Cl$

Р.Н.— метил хлорид.
И.Н.— хлор метан.

$CH_3—CH_2—Cl$

Р.Н.— этил хлорид.
И.Н.— хлор этан.

$CH_3—CH_2—CH_2—Cl$

Р.Н.— бирламчи пропил хлорид
И.Н.— 1 — хлор пропан.

$CH_3—\underset{Cl}{CH}—CH_3$

Р.Н.— икк. пропил хлорид
И.Н.— 2 — хлор пропан.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—Cl$

Р.Н.— бирл. бутил хлорид
И.Н.— 1 — хлор бутан

$CH_3—CH_2—\underset{Cl}{CH}—CH_3$

Р.Н.— икки. бутил хлорид
И.Н.— 2 — хлорбутан

$CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—Cl$

Р.Н.— изобутил хлорид
И.Н.— 1 — хлор 2- метил пропан

$CH_3—\overset{Cl}{\overset{|}{C}}—CH_3$
$\quad\quad\quad

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

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

1. Углеводородларга тўғридан-тўғри галоген таъсир этиб олиш:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3—Cl + HCl$$

2. Тўйинмаган углеводородларга галогенводородлар таъсир этиб олиш:

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

Метил ва этил хлоридлар наркотик хусусиятга эга.

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

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

$$CH_3—CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3—CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

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

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

$$CH_3—CH_2 : Cl, \quad \text{яъни} \quad CH_3—\overset{\delta+}{CH_2} \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

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

Шундай қилиб, нуклеофил ўрин олиш реакциялари бўйича галоидалкиллардан юқоридаги реакция бўйича спиртлардан ташқари қуйидаги моддаларни ҳам синтезлаш мумкин:

1. $CH_3—J + AgNO_2 \longrightarrow CH_3—NO_2 + AgJ$

Нитробирикма

2. $CH_3—J + NaCN \longrightarrow CH_3—CN + NaJ$

Нитриллар

3. $CH_3—J + 2NH_3 \longrightarrow CH_3—NH_2 + NH_4J$

Бирламчи амин

$CH_3—NH_2 + CH_3J \longrightarrow CH_3—NH—CH_3 + HJ$

Иккиламчи амин

$$CH_3—NH—CH_3 + CH_3J \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}—CH_3 + HJ$$

Учламчи амин

4. $CH_3Cl + NaOOC—CH_3 \longrightarrow CH_3—OCO—CH_3 + NaCl$

Мураккаб эфир

5. $CH_3Cl + NaHS \longrightarrow CH_3—SH + NaCl$ ва ҳоказо.

Меркаптан

3. Элиминланиш реакциялари

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

$$CH_3—CH_2—Cl \xrightarrow[\text{Спирт}]{+KOH} CH_2=CH_2 + KCl + H_2O$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow[-KCl,\ -H_2O]{KOH,\ \text{спирт}} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH—CH_3$$

2- метил бутен-2

4. Металлорганик бирикмалар ҳосил бўлиши

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

лумки, бу реакцияда аввал натрий органик бирикма хосил бўлади.

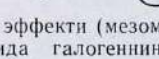
Бромли хосилаларга магний метали таъсирида хосил бўладиган магний органик бирикмалари органик синтезда кенг қўлланилади:

$$CH_3—Br + Mg \xrightarrow{эфир} CH_3MgBr$$

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

1. Винил типидаги галогенли хосилалари: $CH_2=CH—Cl$ — винил хлорид—хлор этен.

Бу типдаги галогенли хосилалар нуклеофил ўрин олиш реакцияларга кийин киришади. Бизлар юкорида кўрган тўйинган галогенли хосилаларга хос реакциялар фақат махсус шароитларда амалга ошади. Бунга сабаб галоген атомининг ташқи электрон қаватидаги эркин электрон жуфтлари қўшбоғнинг π — электрон булути билан таъсирлашиб қўшимча қоплашади. Натижада хлор — углерод боғи қискаради, улар орасида қўшимча боғ хосил бўлади:

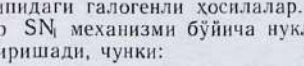


Бу таъсирланиш эффекти (мезомер эффекти) дейилади ва реакция вақтида галогеннинг манфий индуктив эффектидан катта бўлади:

$$C_S > —J \text{ эффект}$$

Шу сабабли галоген кийин алмашинади.

2. Аллил типидаги галогенли хосилалар. Бу типдаги галоидалкенлар SN_i механизми бўйича нуклеофил ўрин олишга осон киришади, чунки:



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

Аллил хлорид кўздан ёш келтирувчи (лакриматор)

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

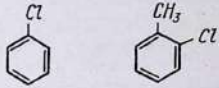
Винил хлорид ацетилен билан водород хлорид бирикишидан ҳосил бўлади:

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}Cl$$

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

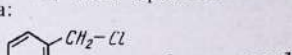
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ t^\circ} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl.$$

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



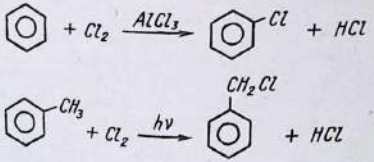
Хлор бензол *о-толуил хлорид*

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

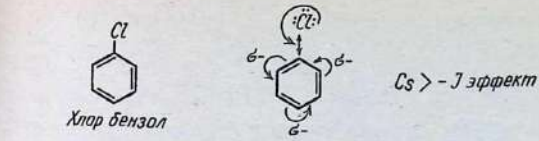


бензил хлорид

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



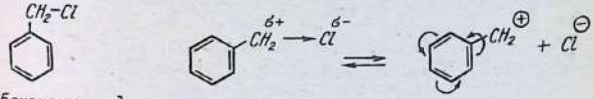
Соф ароматик галогенли бирикмалар ҳам винил типидаги тўйинмаган галогенли ҳосилаларга ўхшаб галоген ўрин олиш реакцияларига қийин, фақат махсус шароитларда (катализатор, ҳарорат ва ҳоказо) киришади:



Хлор бензол

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

Ароматик — ёғ қатори галогенли ҳосилалари эса аллил типидаги галогенли ҳосилалар каби SN_1механизми бўйича галоген ўрин олишувига осон киришади:



Бензил хлорид

Полигалогенли ҳосилалар. Дигалогенли ҳосилалар икки турли бўлади.

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

CH_2Cl_2 метилен хлорид; дихлорметан.

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

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

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

Cl Cl

Тригалогенли бирикмалар:

CHF_3— фтороформ; трифторметан.

$CHCl_3$— хлороформ; трихлорметан.

$CHBr_3$— бромоформ; трибромметан.

CHJ_3— йодоформ; трийодметан.

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

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

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

$$CH{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow CHBr_2{-}CHBr_2$$

Тўйинмаган углеводородларга (алкинларга) водород галогенид бириктириб олинади:

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}Cl +$$
$$+ HCl \longrightarrow CH_3{-}CHCl_2.$$

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

$$R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}} + PCl_5 \longrightarrow R{-}CHCl_2{-}POCl_3.$$

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

а) $$CH_3{-}CH_2OH + J_2 \longrightarrow CJ_3{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}} + HJ + H_2O$$

$$CJ_3{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}} + NaOH \longrightarrow CHJ_3 + NaO{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}}$$

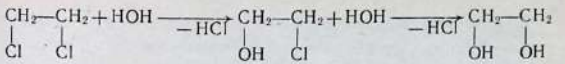
б) $$CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}CH_3 + J_2 \longrightarrow CJ_3{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}CH_3 + HJ$$

$$CJ_3{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow CHJ_3 + CH_3{-}COONa$$

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

$$CH_3{-}CHCl_2 + HOH \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{C}} + 2HCl$$

(альдегид)



Хлоргидрин — икки атомли спирт

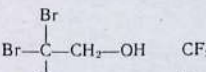
Галоформлардан хлороформ ҳамда йодоформ медицина ва ветеринарияда кенг қўлланилади. Хлороформ ингаляцион наркозда кенг ишлатилар эди. Лекин сақланганда ҳаво кислороди билан оксидланиб кучли заҳарли модда фосген ва водород хлорид ҳосил қилиши аниқланди:

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

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

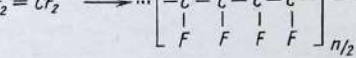
Фторотан (1,1,1-трифтор 2-хлор 2-бромэтан) $CF_3-CHClBr$. Тез учувчан суюқлик. Наркотик модда. Хлороформга нисбатан анча заҳарсиз ва таъсири тез тарқалади. Шу сабабли наркоз учун кенг қўлланилади.

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

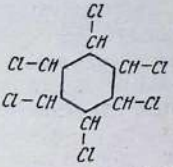


Тетрафтор этилен

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



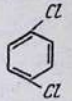
Алициклик полигалоид ҳосилалардан гексахлорциклогексаннинг фазовий изомерларидан бири, гексахлоран номи билан, контактли инсектицид сифатида беда ва бошқа донли экинлардаги зарарли ҳашаротларни ўлдиришда ишлатилади:



Полигалогенли ҳосилалар ҳам дигалогенли ҳосилалар каби реакцияларга киришади.

Ароматик полигалогенли ҳосилалар. О — ва п — дихлорбензоллар инцектицид таъсирига эга. Антимол номи билан куяга қарши препарат сифатида чиқарилади:

О-дихлор бензол



п-дихлор бензол

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

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

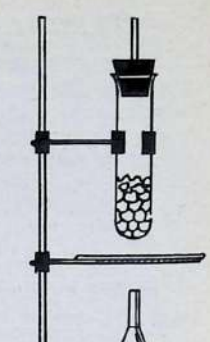
1-тажриба. Этил хлориднинг олиниши

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

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

Ишнинг боришн. 17- расмда кўрсатилгандек асбоб тузамиз. Пробиркага 1 г ош тузи кристалларидан солиб устига 2 мл этил спирти қўшамиз. Бунда туз этил спирти билан тўла

қопланиши керак. Аралашмага совутиб ва аралаштириб туриб 2 мл концентрланган сульфат кислота қўшамиз ва оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитиб аста-секин қиздирамиз. Қаттиқ қиздирилганда кўп миқдорда водород хлорид ажралиб чиқади. Вақти-вақти билан газ чиқариш найи учига алангани тутиб кўрамиз. Этил хлорид ажралаётган бўлса унинг ёнишидан яшил ҳошия ҳосил бўлади. Бир оз вақт қиздирилгач қиздиришни кучайтирсак аланга кучаяди ва яшил ҳошия яққол кўринади.



17-расм. Этил хлоридини ҳосил қилиш асбоби

Тажриба химизми:

Бу тажрибада биринчи босқичда иккита параллел реакция боради:

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

$$CH_3-CH_2-OH+HO-SO_3H \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-OSO_3H+H_2O.$$

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

$$NaCl+H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4+HCl.$$

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

$$CH_3-CH_2-OSO_3H+HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-Cl+H_2SO_4.$$

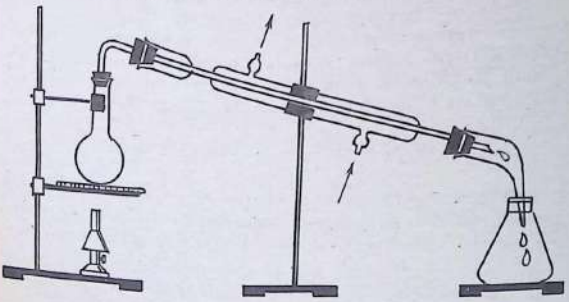
2- тажриба. Этил бромиднинг олиниши

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

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

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

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



18- расм. Этил бромидини ҳосил қилиш асбоби

Тажриба химизми:

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

3- тажриба. Йодоформнинг олиниши

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

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

Иш йўли: Реакцион пробиркага 1 мл этил спирти солиб устига йоднинг калий йоддаги эритмасидан 4 мл ва ўювчи натрийнинг 10 %ли эритмасидан 4 мл қўшамиз ва аралашмани аста қиздирамиз. Бунда аралашма кайнамаслиги керак. Реакцион аралашма лойқаланади ва совутилганда йодоформнинг сариқ кристаллари чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

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

$$J_2 + NaOH \longrightarrow HOJ + NaJ$$
$$HOJ + NaOH \longrightarrow NaOJ + H_2O.$$

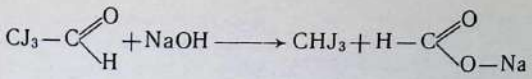
Натрий гипойодит осон парчаланиб натрий йодид ва кислород ҳосил қилади. Кислород эса спиртни оксидлаб альдегидга айлантиради:

$$NaOJ \longrightarrow NaJ + (O)$$
$$CH_3-CH_2-OH + (O) \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2O.$$

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

$$CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 3NaJO \longrightarrow CJ_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 3NaOH$$

Трийод сирка альдегиди эса ишқор таъсирида парчаланиб йодоформ ва чумоли кислотанинг натрийли тузини ҳосил қилади:



Агарда реакцион аралашма каттиқроқ қиздирилса ишқорий муҳитда йодоформ парчаланади ва ҳосил бўлаётган лойқа эриб кетади. Бу вақтда илиқ эритмага 5—10 томчи йод эритмаси қўшиш керак.

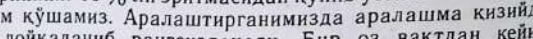
4- тажриба. Бромоформнинг олиниши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Ацетон. 2. Бром. 3. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

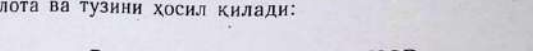
Иш йўли: Пробиркага 1 мл ацетон ва 2 мл ўювчи натрийнинг 10 % ли эритмасидан қуйиб устига 5—10 томчи бром қўшамиз. Аралаштирганимизда аралашма қизийди ва лойқаланиб рангсизланади. Бир оз вақтдан кейин суюқлик остида бромоформнинг оғир томчилари йиғилади.

Тажриба химизми:

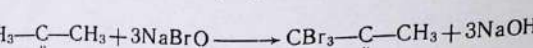
Бром ишқор билан реакцияга киришиб гипобромид кислота ва тузини ҳосил қилади:



У эса ацетонни бромлаб трибромацетон ҳосил қилади:



Трибромацетон ишқор таъсирида парчаланиб бромоформ ва сирка кислотасининг натрийли тузини ҳосил қилади:



Бромоформ хлороформга қараганда ишқорлар таъсирида анча осон парчаланади.

5- тажриба. Хлороформнинг тозалигини текшириш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Хлороформ. 2. Калий йод, 1 % ли эритмаси. 3. Кумуш нитрат, 1 % ли эритмаси.

Иш йўли: 1. Водород хлорид борлигини аниқлаш.

Пробиркага 3—4 томчи хлороформ қуйиб устига 5—6 томчи дистилланган сув ва 2—3 томчи кумуш нитратнинг 1 % ли эритмасидан қўшсак оқ чўкма ҳосил бўлади ёки лойқалашади. Бу хлороформда водород хлорид борлигини кўрсатади.

2. Эркин хлор борлигини аниқлаш.

Пробиркага 3—4 томчи хлороформ қуйиб устига 5—6 томчи сув ва 1—2 томчи калий йоднинг 1 % ли эритмасидан қўшиб яхшилаб аралаштирсак хлороформ қавати пушти рангга бўялади. Бу эркин йод ҳосил бўлганлигини ва хлороформда эркин хлор борлигини кўрсатади. Агарда ранг кучсиз бўлиб иккиланиш туғилса аралашмага 1 томчи крахмал эритмаси қўшсак кўк ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми:

1. Хлороформ очиқ ҳолда сақланганда ёруғлик ва ҳаво кислороди таъсирида аста-секин оксидланиб водород хлорид ва фосген ҳосил қилади. Фосген эса яна оксидланиб — парчаланиб хлор ва углерод (IV) —оксиди ҳосил бўлади:

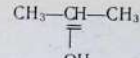
$$CHCl_3 + [(O)] \longrightarrow C\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ =O\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix} + HCl$$

$$C\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ =O\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix} + [O] \longrightarrow CO_2 + Cl_2.$$

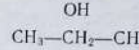
2. Ҳосил бўлган водород хлорид кумуш нитрат таъсирида сувда эримайдиган кумуш хлорид ҳосил қилади ва чўкмага тушади. Кам бўлганда эса лойқаланади:

$$HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + HNO_3.$$

3. Эркин хлор калий йод билан таъсирлашиб йодни сиқиб чиқаради. У эса хлороформда эриб уни пушти рангга бўяйди ёки крахмал эритмаси қўшилганда кўк ранг пайдо қилади:

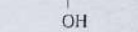


Р.Н.— икк.— пропил спирти
И.Н.— пропанол—2

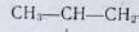


Р.Н.—бирл. бутил спирти
И.Н.— бутанол—1

Р.Н.—икк. бутил спирти
И.Н.— бутанол—2



Р.Н.— изобутил спирти
И.Н.— 2—метил пропанол — 1



Р.Н.— учл. бутил спирти
И.Н.— 2 — метил пропанол—2

Спиртларда занжирнинг тузилишига боғлиқ бўлган тузилиш ва гидроксил группасининг занжирдаги ҳолатига боғлиқ бўлган ҳолат структур изомерияси мавжуддир. Бу нарса юқорида баён қилинган бутил спирти изомерларида яққол кўринади.

1.1. Табиатда учраши ва олиниши. Метил ва этил спирти оз миқдорда ўсимлик мойлари таркибида учрайди. Этил спирти эса ҳайвон ва инсон организмида модда алмашинувида ҳосил бўлиб туради. Лекин уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари анча кенг тарқалган. Юқори бир атомли спиртлар мумлар таркибига киради. Масалан, кўй жуни муми — ланолин таркибида мирицил ва цетил спиртлари бўлади.

1. Метил спирти саноатда икки хил усулда: ёғочни қуруқ ҳайдаб ва метандан синтез — газ орқали олинади.

Метан сув буғи ёки углерод (IV) — оксид билан никель катализаторлигида қиздирилганда синтез газ ҳосил бўлади. У эса босим остида температура ва катализатор иштирокида метанолга айланади:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{850^\circ, Ni} CO + 2H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{850^\circ, Ni} 2CO + 2H_2$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[(ZnO + Cr_2O_3)]{600^\circ, 500\ атм} CH_3OH.$$

Этанол (этил спирти) саноатда бир неча усулда олинади:

1. Биохимиявий усул. Крахмал тутган моддалар (арпа, буғдой, картошка, жўхори) сув буғи билан ишланиб амилаза ферменти таъсирида гидролизланиб мальтозага, у эса глюкозага айлантирилади. Глюкоза бижғиш ферментлари таъсирида спиртга айланади. Бу спирт медицина ва озиқ-овқат саноатида ишлатилади:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{бижғиш}} 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Кейинги вақтда озиқ-овқат маҳсулотлари ўрнига ёғоч саноати чиқиндиларидан олинмоқда. Бунинг учун целлюлоза босим остида сульфат кислота билан гидролизланиб глюкозага, бинобарин у юқоридагидек спиртга айлантирилади. Бу спирт гидролиз спирти дейилади ва техник мақсадларда ишлатилади.

2. Спиртлар алкенларни гидратациялаб олинади. Этил спирти этиленга сув бириктириб олинади:

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3—CH_2—OH.$$

Этил спирти ацетилендан ҳам олинади. Унга сув бирикишидан сирка альдегиди ҳосил бўлади, уни қайтариб спирт олинади:

$$CH\equiv CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4} CH_3—C(=O)H \quad + H/H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3—CH_2—OH.$$

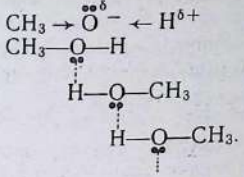
Бундан ташқари спиртлар галоген бирикмаларни ва мураккаб эфирларни гидролизлаб олинади:

$$CH_3—CH_2—Cl + H_2O \xrightarrow{NaOH} CH_3CH_2—OH + HCl.$$

$$CH_3—C(=O)—O—CH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3—C(=O)—OH + CH_3OH.$$

1.2. Физик-химиявий хоссалари. Уларнинг физик хоссаларига спирт молекулаларининг ассоциацияланиши катта таъсир кўрсатади. Уларнинг таркибидаги гидроксил кислороди электроманфий элемент бўлиб, ўзига боғнинг электрон булутини тортади ва қисман манфий зарядланади. Натижада ташқи электрон қаватидаги эркин электрон

жуфтлари ҳисобига протонлашган водородни тортиб боғ ҳосил қилади (водород боғи):



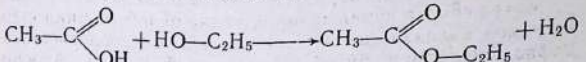
Бу боғлар оддий O — H боғларига нисбатан анча кучсиз бўлиб 5—10 ккал энергияга эга бўлади. Шу сабабли ҳам спиртларнинг қайнаш, суюқланиш температуралари уларга мос келган галоидалкилларникига қараганда анча юқори бўлади.

Спиртлар гидроксил водороди ҳисобига алмашиниш реакцияларига киради.

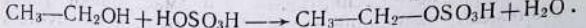
1. Ишқорий металлар таъсирида тузлар—алкоголятлар ҳосил қилади, яъни улар кучсиз кислоталик хоссаларини намоён қилади, лекин ишқорлар билан реакцияга кириша олмайди:

$$2CH_3—OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{натрий метилат}}{2CH_3—O—Na} + H_2.$$

2. Органик ва минерал кислоталар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



Этилацетат



Этил сульфат

Улар гидроксил группаси ҳисобига ҳам алмашиниш реакцияларига киришади.

3. Гелогенводородлар ва фосфор галогенидлар таъсирида гидрооксил группаси галогенга алмашинади:

$$R—CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{галоид алкил}}{R—CH_2Cl} + POCl_3 + HCl.$$

4. Аммиак таъсирида амин группасига алмашиб аминлар ҳосил қилади:

$$CH_3OH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{метил амин}}{CH_3—NH_2} + H_2O$$

$$CH_3OH + CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3{-}NH{-}CH_3 + H_2O$$

диметил амин

ва ҳоказо учламчи аминлар ва уларнинг асослари ҳосил бўлади.

5. Сув тортиб олувчи агентлар иштирокида молекулалараро сув чиқариб ташлаб оддий эфирлар ҳосил қилади:

$$C_2H_5OH + HO{-}C_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O.$$

6. Сув тортиб олувчи агентлар иштирокида қиздирилганда ички молекуляр сув чиқариб ташлаб (дегидратацияланиб) алкенлар ҳосил қилади:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O.$$

7. Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегидлар, иккиламчи спиртлардан эса кетонлар ҳосил бўлади:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} CH_3{-}C(=O){-}H + H_2O$$

сирка альдегид

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H_2O.$$

ацетон

Учламчи спиртлар анча қийин оксидланади. Бунда углерод—углерод боғлари узилиб аралашма ҳосил бўлади.

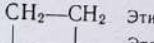
Метил спирти кучли заҳарли модда бўлиб, оз миқдорда истеъмол қилинса ҳам кўр қилади, кўп миқдордагиси эса нафас йўлларини бўғиб ўлимга олиб келади. Асосан заҳарловчи метил спиртининг ўзи эмас, балки унинг организмда оксидланишидан ҳосил бўладиган чумоли альдегид ҳисобланади. Метил спирти асосан эритувчи сифатида, чумоли альдегиди ва доривор моддалар олишда метиллашда ишлатилади.

Этил спирти медицина ва ветеринарияда дезинфекцияловчи восита сифатида, фармацияда ҳар хил дамлама тайёрлашда, наркоз сифатида ишлатиладиган диэтилэфир, этил хлорид ва хлороформ олишда химия саноатида каучук ва бошқалар синтезлашда қўлланилади.

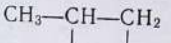
Озиқ-овқат саноатида арақ, коньяк тайёрлашда қўлланилади, чунки оз миқдордагиси кишини маст қилади, кўп миқдордагиси наркотик таъсир этиб асаб системасини, юрак-қон томирларини ишдан чиқаради.

2. Икки атомли спиртлар (гликоллар)

Икки атомли спиртлар гликоллар дейилади ва гидроксил группаларининг ўзаро жойлашувига қараб α—, β—, γ — ва хоказоларга бўлинади. Улар рационал номенклатураси бўйича тўйинмаган углеводород номига гликол сўзи қўшиб, ИЮПАК бўйича эса мос келган алкан номи охирига «диол» қўшимчасини қўшиб гидроксил группаларининг ўрни рақам билан кўрсатилиб номланади:

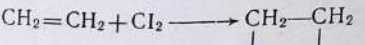


Этиленгликол,
Этандиол — 1,2

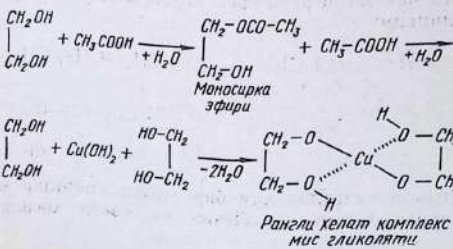


γ пропиленгликол
Пропандиол—1,2

Улардан энг аҳамиятлиси этиленгликол бўлиб, саноатда этилендан галоген бириктириш оркали олинади:



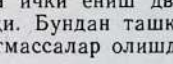
Кейинги вақтда Вангер реакцияси бўйича ҳам олинмоқда. Гликоллар ҳам худди бир атомли спиртлар каби реакцияга киришади, лекин уларга нисбатан бир оз кучлироқ кислотали хоссаларини намоён қилади. Ҳар бир гидроксил ҳисобига алоҳида-алоҳида реакцияга киради. Масалан:



Этиленгликол техникада антифризлар тайёрлашда қўлланилади ва ички ёниш двигателларини совутишда кенг ишлатилади. Бундан ташқари у лавсан толаси ва турли хил пластмассалар олишда фойдаланилади.

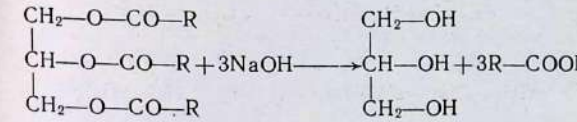
3. Уч атомли спиртлар

Уч атомли спиртларнинг табиатда энг кўп тарқалган вакили глицериндир. У пропантриол ҳам дейилади.

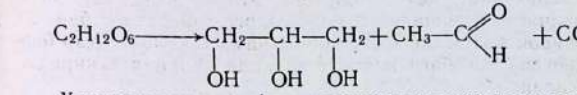


Табиатда у ўсимлик ва ҳайвон ёғлари таркибида юкори молекуляр ёғ кислоталари билан мураккаб эфирлар ҳолида бўлади.

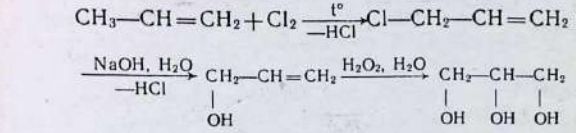
У саноатда ёғларни совунланишида ҳосил бўлади:



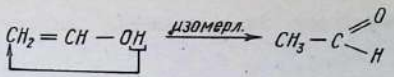
Яна шакарли моддаларни натрий гидросульфит иштирокида бижғитиб олинади:



Ҳозирги вақтда нефтни крекинглаш маҳсулоти пропилендан олинади:



Уч атомли спиртлар ҳам бир атомли спиртлар каби реакцияларга киришади. Лекин уч катор ҳосилалар беради:



Лекин унинг эфирлари табиатда кенг тарқалган.

2. Аллил спирти типидаги, яъни гидроксил группа қўшбоғ тутган углерод атомига қўшни углерод атомига бириккан спиртлар:

$$CH_2=CH—CH_2—OH$$

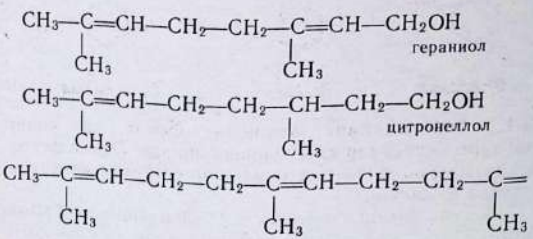
Бу типдаги спиртлар ўзига хос хоссаларга эга бўлиб, табиатда учрайди.

3. Ажралган типдаги спиртлар, яъни гидроксил тутган углерод атоми қўшбоғ тутган углерод атомидан бир ёки бир неча углерод атомлари орқали изоляцияланган бўлади.

Винил спиртининг мураккаб эфири винилацетат полимерланиб поливинилацетат ҳосил қилади, у эса гидролизланиб поливинил эфирини беради. Бу полимердан шаффоф, сувда эрийдаган тола олинади.

Аллил спирти ва унинг эфирлари табиатда пиёз, саримсоқ, анзур пиёзи ва бошқа ўсимликларда учрайди.

Гераниол, цитронеллол, фарнезол каби юқори тўйинмаган спиртлар ўсимликларнинг эфир мойларида учраб, хушбўй ҳидлидир. Шу сабабли улар парфюмерия саноатида ишлатилади:

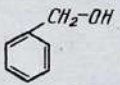


Инозит стереоизмери миоинозит жигар, гўшт,тухум сариғи, нон, картошка, кўк нўхат таркибида кўп бўлади. Инозитнинг озука бирлигида камайиши бузоқларнинг ўсишини секинлаштиради. Шу сабабли у витамин В группасига киритилади ва ўсимлик, ҳайвонлар организми

ўсиши ҳамда ривожланишига таъсир кўрсатувчи биологик актив моддадир.

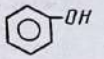
6. Ароматик оксибирикмалар

6.1. Ароматик спиртлар. Асосий вакили бензил спиртидир.

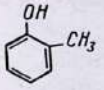


Унинг мураккаб эфирлари кўпчилик гулларнинг ёқимли ҳид берадиган эфир мойи таркибига киради. Бу спирт ён занжиридаги гидроксил группа ҳисобига бир атомли тўйинган спиртларга хос реакцияларга киришади, бензол ядроси ҳисобига эса бензолга хос ўрин олиш реакцияларига киришади.

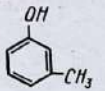
6.2. Феноллар. Гидроксил группалари ароматик ҳалқа углерод атомига туташган бирикмалар феноллар дейилади. Битта гидроксил группа тутган бир атомли фенол фақат битта изомер шаклда мавжуд:



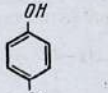
Фенол ёки оксибензол



о-крезол



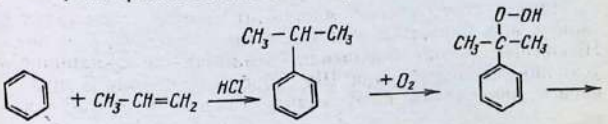
м-крезол



п-крезол

6.2.1. Феноллар олиниши. Фенол ва унинг гомологлари тошкўмир смоласидан олинади. Лекин фенол кўп ишлатилгани учун уни олишнинг синтетик усуллари ҳам ишлаб чиқилган.

1. Саноатда фенол кумол усули бўйича олинади. Кумол оксидланиб гидропероксидга айлантирилади ва у кислота таъсирида фенол ва ацетонга парчаланади:

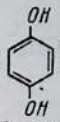


7. Икки ва уч атомли феноллар

Икки ва уч атомли феноллар уч изомер шаклда учрайди:

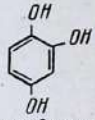
Пирокатехин

Резорцин

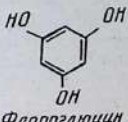


Гидрохинон

Пирогаллол



Оксигидрохинон



Флороглюцин

Икки ва уч атомли фенолларнинг ҳосилалари ҳайвонлар ва ўсимликлар организмида учрайдиган витаминлар, гармонлар, алкалоидлар, бўёқ моддалар, смолалар таркибига киради.

Масалан, пирокатехиннинг табиий ҳосилалари адреналин ва ноадреналинлар буйрак усти гормонлари бўлиб катехоламинлар группасига киради ва нерв импульсларини ўтказишда катнашади ҳамда қон томирларини торайтириш хусусиятига эга.

Кўп атомли фенолларнинг оксидланиш маҳсулотлари хинонлар биологик активликка эга бўлган метаболитлар таркибига киради:

Хинон

Нафтахинон

8. Оддий эфирлар

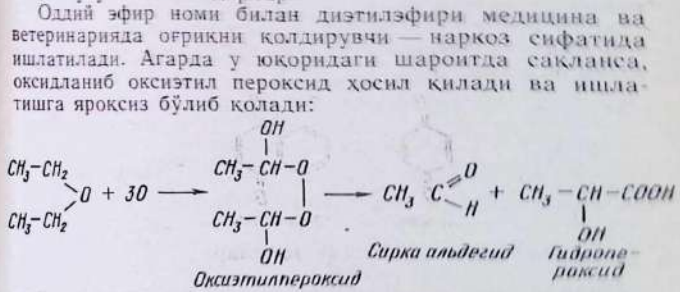
Оддий эфирлар спиртлардан молекулалараро сув ажралиб чиқишидан ҳосил бўлади. Уларнинг умумий формуласи:

$$R—O—R'.$$

Улар асосан радикаллар номига эфир сўзини қўшиб

Оддий эфирлар ёруғ жойда сақланганда кислород таъсирида ёки махсус шароитларда оксидланиб пероксидлар ҳосил қилади. Пероксидлар заҳарли ва портловчи хусусиятга эгадирлар.

Оддий эфир номи билан диэтилэфири медицина ва ветеринарияда оғрикни қолдирувчи — наркоз сифатида ишлатилади. Агарда у юқоридаги шароитда сақланса, оксидланиб оксиэтил пероксид ҳосил қилади ва ишлатишга яроксиз бўлиб қолади:



Тажриба химизми:

$$2CH_3—CH_2—OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3—CH_2—ONa + \uparrow H_2$$

Эслатма: Агарда натрий тўла эриб тугамаса устига спирт қуйиб тўла эритиб юбориш керак ёки пинцет билан чиқариб олиб махсус натрий қолдиғи солинадиган идишга солиб қўйиш керак.

3-тажриба. Спиртларнинг хлорид кислота билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

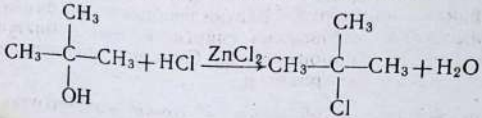
Реактивлар. 1. Пропил спирти. 2. Изопропил спирти. 3. Учламчи бутил спирти. 4. Хлорид кислота, концентрланган. 5. Рух хлориди, сувсиз.

Иш йўли. а) Биринчи пробиркага бирламчи спирт (пропил спирти), иккинчи пробиркага иккиламчи спирт (изопропил спирти), учинчи пробиркага учламчи спирт (учламчи бутил спирти) дан 2 мл дан соламиз ва устига Лукас реактивидан — сувсиз рух хлоридининг концентрланган хлорид кислотадаги тўйинган эритмасидан 12 мл қуямиз ва яхшилаб аралаштирамиз. Тахминан 10 минут давомида қолдирамиз. Бирламчи спирт солинган пробиркада ҳеч қандай ўзгариш бўлмайди. Иккиламчи спирт солинган пробиркада галоген ҳосила ҳосил бўлиши ҳисобига эритма аста лойқаланади. Учламчи спирт солинган пробиркада эса анча тез, сув билан аралашмайдиган алкил хлорид ҳосил бўлиб остига чўкади.

б) Юқоридаги тажрибадек пробиркаларга 1 мл дан спиртлардан солиб устига 6 мл дан концентрланган хлорид кислота қўшамиз ва аралаштириб қўйиб икки минут давомида кузатамиз. Учламчи спирт реакцияга киришиб кислотада эримайдиган алкил хлорид ҳосил қилади. Бирламчи ва иккиламчи спиртлар реакцияга киришмайди.

Тажриба химизми:

Бирламчи спиртларда гидроксил группаси ҳаракатчанлиги анча паст бўлиб, бу шароитда у галогенга алмашинмайди. Иккиламчи спиртларда анча секин, учламчи спиртларда эса анча осон ва тез галогенга алмашинади:



4- тажриба. Спиртларнинг мис (II) — гидроксид билан реакцияси

Керакли асбоблар: Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Этиленгликол. 2. Глицерин. 3. Мис сульфат, 5 % ли эритмаси. 4. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

Ишйўли: Иккита пробиркага 1 мл дан 3 % ли мис сульфат эритмаси ва 2 мл дан 10 % ли натрий гидроксид эритмаси соламиз. Бунда ҳаворанг лахча чўкма ҳосил бўлади. Биринчи пробиркага этиленгликол, иккинчи пробиркага глицериндан 0,2—0,3 мл дан солсак чўкма эрийди ва эритма очиқ-кўк рангга бўялади.

5- тажриба. Этил спиртини калий перманганат билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Керакли реактивлар: 1. Калий перманганат, 1 % ли эритмаси. 2. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси. 3. Этил спирти.

Ишйўли: Пробиркага 1 мл калий перманганатнинг 1 % ли эритмасидан қуйиб ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча натрий гидроксид эритмасидан томчилаб қўшамиз ва устига 2 мл этил спирти солиб аста-секин қиздирамиз. Сирка альдегидининг ҳиди сезилади ва эритма рангсизланиб қўнғир чўкма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми:

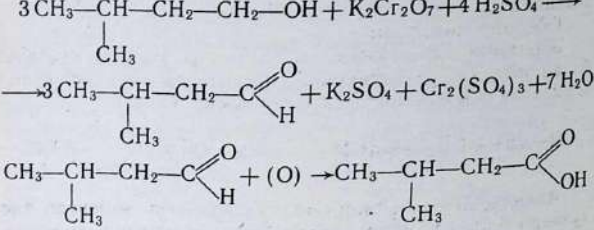
$$3\,CH_3—CH_2OH—2\,KMnO_4 \xrightarrow{HOH,OH^-} 3\,CH_3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + +2\,KOH + 2\,MnO_2 + 2\,H_2O$$

6- тажриба. Изо-амил спиртини хромли аралашма билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Изоамил спирти. 2. Калий бихромат (порошок). 2. Сульфат кислота, концентрланган.

Ишйўли: Пробиркага 6 томчи концентрланган

сульфат кислота ва 3 томчи изо-амил спирти солиб устига 0,5 г атрофида майдаланган калий бихромат қўшамиз. Аралаштириб туриб 0,5 мл сув қўшамиз ва қиздирамиз. Эритма ранги яшил рангга айланади ва аввал изовалериан альдегидининг хушбўйроқ ҳиди сезилади. Қиздириш давом эттирилса изовалериан кислотасининг ҳиди сезилади:



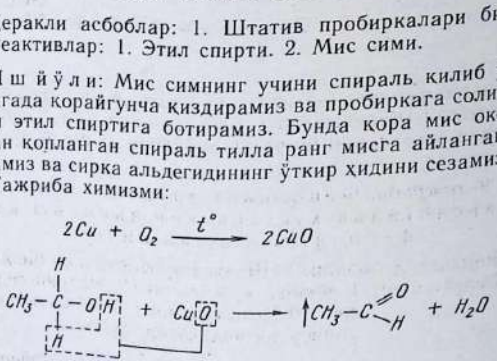
изовалериан кислота

7- тажриба. Изоамил спиртини мис (II) — оксиди билан оксидлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Этил спирти. 2. Мис сими.

Иш йўли: Мис симнинг учини спираль қилиб ўраб алангада қорайгунча қиздирамиз ва пробиркага солинган 1 мл этил спиртига ботирамиз. Бунда кора мис оксиди билан қопланган спираль тилла ранг мисга айланганини кўрамиз ва сирка альдегидининг ўткир ҳидини сезамиз.

Тажриба химизми:



8- тажриба. Ксантоген реакцияси

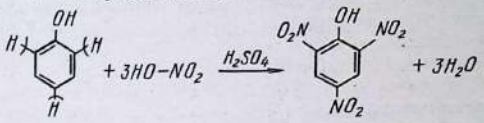
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Углерод сульфид. 2. Натрий гидроксид. 3. Мис (II) — сульфат, 5 % ли эритмаси.

эритма ранги қизилга ўзгаради ва кислота қўшилганда яна зарғалдоқ-сариқ рангга ўтади.

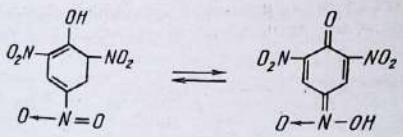
г) Пикрин кислотасининг сувдаги тўйинган эритмасига жун ёки шойи материалидан бир бўлакча солиб қайнаётган сув ҳаммомида 15—20 минут қиздирамиз ва суюқликни тўкиб ташлаб материални бир неча марта сув билан ювамиз, сиқиб олиб қуритамиз. Материал ёркин сариқ рангга бўялади.

Тажриба химизми:

Фенол ҳалқасидаги нитрогруппа иккинчи тур ориентанти бўлиб гидроксил группасига қарама-қарши электрофил ўрин олишни қийинлаштиради. Агарда аввалги тажрибада фенол жуда осон нитроланган бўлса, нитрофенол қийинроқ, динитрофенол эса анча қийин киришади. Шу сабабли тринитрофенол фенолга концентрланган нитрат кислотаси ёки нитроловчи аралашма (концентрланган нитрат ва сульфат кислоталари аралашмаси) таъсирида қиздирилганда ҳосил бўлади:



Учта нитрогруппа таъсирида фенолнинг кислоталиги янада ортади ва унинг фенолятлари ҳақиқий тузларга ўхшайди. Шу сабабли пикрин кислотасига ишқор таъсирида у фенолят ҳосил қилади ва хиноид тузилишга ўтади, натижада ранг чукурлашиб оч сариқдан сариқ—зарғалдоққа ўтади:



Кўпгина нитрофенолларда ички водород боғлари ҳосил бўлиши ҳисобига темир (III)-хлорид билан реакция бермайди.

Пикрин кислотаси оқсиллардаги аминогруппа билан таъсирлашиб сариқ рангли эримайдиган бирикма ҳосил қилади.

13- тажриба. Феноллар нинг темир (III)-хлорид билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Фенол. 2. Пирокатехин. 3. Резорцин. 4. Гидрохинон. 5. Темир (III)-хлорид, 3% ли эритмаси.

Иш йўли: Биринчи пробиркага фенол, иккинчи пробиркага пирокатехин, учинчи пробиркага резорцин, тўртинчи пробиркага гидрохинондан 0,1 г дан солиб устига 2 мл дан сув қуямиз ва аралаштириб эритамиз. Кейин ҳар бир пробиркадан 5—6 томчидан яна худди шундай тўртта пробиркага олиб устига 3—5 томчи темир (III)-хлорид эритмасидан соламиз. Фенол ва резорцин эритмалари интенсив бинафша рангга, пирокатехин эритмаси зайтунсимон-зангори рангга суюлтирилганда эса бинафша кўк рангга бўялади. Гидрохинон эритмаси эса аввал зангорига бўялади, кейин қўнғирлашади ва вақт ўтиши билан чиройли тўқ зангори игнасимон хингидрон кристалларини ҳосил қилади. Нафтоллар ҳам рангли эритма ва кейин чўкма ҳосил қилади. Рангларнинг интенсивлиги фенолларнинг ва темир (III)-хлориднинг концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади. Бундан ташқари фенолларнинг бошқа изомерлари ҳам ишлатилиши мумкин.

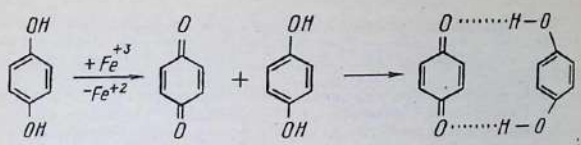
Шу сабабли ҳар бир пробиркада пайдо бўлган рангни тажрибадан кейин яхшилаб кузатиб дафтарга ёзиб қўйишингиз таклиф қилинади.

Тажриба химизми:

Феноллар нинг темир (III)-хлорид билан рангли бирикмалар ҳосил қилишига сабаб диссоциаланадиган фенолятларни комплекслари ҳосил бўлишидир:

$$FeCl_3 + 6ArOH \longrightarrow \left[Fe(OAr)_6\right]^{-3} + 6H^+ + 3Cl^-$$

Фенол ва кўп атомли феноллар анча осон оксидланади. Гидрохинон ҳатто темир (III)-хлорид таъсирида оксидланиб хинон ҳосил қилади. У эса яна гидрохинон билан таъсирлашиб хингидронга айланади. Агарда гидрохинон эритмаси қиздирилиб туриб темир (III)-хлорид қўшилса процесс тезлашади:



Хинон Хингидрон

Такрорлаш учун саволлар ва машклар

1. Қандай бирикмалар оксибирикмалар дейилади?
2. Оксибирикмалар қандай таснифланади?
3. Бир атомли спиртларнинг таснифи, номенклатураси ва изомерияси. C_4H_9OH таркибли спиртнинг ҳамма изомерларини ёзинг ва рационал ҳамда ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг.
4. Спиртларнинг табиатда учраши ва олиш усуллари. Қуйидаги бирикмалардан қандай усулда спирт хосил қилиш мумкин?

а) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$; б) $CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$; в) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3$

Хосил бўлган спиртларнинг ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг ва бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни кўрсатинг.

5. Этил спирти медицина ва ветеринарияда наркотик модда сифатида, дезинфекциялашда, саноатда каучук олишда, озиқ-овқат саноатида ичимликларда кенг ишлатилади.

Ичимликларда, медицинада ишлатиладиган, гидролиз ва техник этил спиртлари саноатда қандай олинади? Реакция тенгламаларини келтиринг ва жараёнини изоҳланг.

6. Метил спиртининг тривиал номи «ёғоч спирти», ёғочни қуруқ ҳайдашда хосил бўлади. У кучли заҳарли бўлиб, организмда осон ва тез оксидланиб чумоли альдегидига айланади. Лекин жуда яхши эритувчи сифатида кенг ишлатилади. Уни метандан синтезгаз оркали ёки оксидлаб олинади. Жараён тенгламасини ёзинг ва изоҳланг.

7. Спиртларнинг физик хоссалари, гидроксил водородининг протонланиши, спиртларнинг ассоциацияланиши. Кислоталик хоссаларини кўрсатувчи реакцияларни — алкоголятлар ва мураккаб эфирлар хосил бўлиш реакцияларини ёзинг.

8. Гидроксил группа алмашиниши ҳисобига борадиган реакцияларни ҳамда бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларнинг реакцион қобилиятини ифодаланг.

9. Бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларнинг оксидланиши ва дегидрогенланиши. Қуйидаги спиртларнинг: а) Этил спирти; б) Изопропил спирти; в) Учламчи бутил спиртини оксидланишини ва а) Метил спирти; б) Изопропил спиртларининг дегидрогенланишини ёзинг.

10. Тўйинмаган спиртларнинг асосий вакиллари винил, аллил типидаги спиртлар. Цитронеллол, гераниол, фарнезолларни табиатда учраши ва аҳамияти Поливинил спирти ҳақида фикр юритинг.

11. Икки атомли спиртлар — гликолларнинг изомерияси, номенклатураси. Қуйидаги моддалардан: а) 1,2— дихлорэтан гидролизлаб, б) Этиленни Вагнер реакцияси бўйича оксидлаб этиленгликол хосил қилинг.

12. Этиленгликол техникада антифриз (тосол) — ички ёниш двигателларини совутиш учун эритмалар тайёрлашда, лавсáн толаси олишда ва ўзи ҳамда ҳосилалари эритувчи сифатида кенг ишлатилади. Этиленгликолга мис (II) — гидроксид ва сирка кислотаси таъсирида борадиган реакция тенгламаларини ёзинг ва изоҳланг.

13. Глицерин ва ўнинг ҳосилалари медицина ва ветеринарияда, парфюмерияда, портловчи моддалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. Уни саноатда пропилендан, ёғдан ва шакарсимон моддалардан олинади. Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

14. Глицерин табиатда кенг тарқалган. Уни мис (II) — гидрооксиди таъсирида ва дегидратациялаб, акролеинга айлантирилиб аниқланади. Бу реакция ва глицерингa нитрат кислота таъсири реакцияларининг тенгламасини ёзинг.

15. Кўп атомли ва алициклик ҳамда ароматик спиртларнинг асосий вакилларининг тузилиши ва аҳамиятини таърифланг.

16. Феноллар деб қандай бирикмаларга айтилади? Фенолларнинг изомерияси ва номланиши. $CH_3—C_6H_4—OH$ таркибли фенолнинг ҳамма изомерларини ёзинг ва номланг.

17. Фенол медицина ва ветеринарияда антисептик модда сифатида ва химия саноатида пластмассалар олишда кенг ишлатилади. Саноатда тошкўмир смоласини қуруқ ҳайдаб ва кумол усулида бензол ва пропилендан олинади. Шу реакцияларнинг тенгламасини ёзинг ва изоҳланг.

18. Фенол жуда катта кўламда ишлатилганлиги учун бензолдан сулфокислоталар орқали ҳам олинади. Реакция тенгламасини ёзинг ва изоҳланг. Хлорбензолнинг гидролизланиш реакциясини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

19. Бензол ҳалқаси ва гидроксил группасининг ўзаро таъсири натижасида феноллар спиртларга қараганда анча кучли кислоталик хоссаларини намоён қилади. Кислоталик хоссаси кучайиши сабабини изоҳланг ва фенолга ишқорий металл, ишқор ва натрий карбонат таъсири ва ҳосил бўлган моддага суюлтирилган кислота таъсирида борадиган реакциялар тенгламасини ёзинг.

20. Табиатда фенол структураси жуда кўп физиологик ва биологик актив моддалар таркибига киради. У гидроксил ҳисобига алкилланиб оддий эфирлар шаклидаги гликозидлар ёки ацилланиб мураккаб эфирлар (масалан, ацетил салицил кислотаси — аспирин) ҳолида бўлади. Фенолнинг алкилланиши ва ацилланиш реакцияларини фенолга: а) Метил спирти; ва б) сирка ангидриди таъсири мисолида кўрсатинг ва тенгламасини ёзинг.

21. Фенолдаги орто- ва пара- ҳолатлардаги водородлар гидроксил кислороди билан ҳалқа π— электрон булути таъсирлашуви натижасида активлашиб, ҳаракатчан бўлиб осонлик билан электрофил алмашинишга киришади. Шу жараённи изоҳланг ва фенолнинг сулфоланиш реакцияси тенгламасини ёзинг.

22. Фенол галогенланиши бензолга нисбатан жуда осон амалга ошади. Бромланиш реакцияси фенолга сифат реакцияси сифатида, хлорланишдан ҳосил бўлган пентахлорфенол эса уруғларни эқишга ишлатилади. Фенолга бромли сув таъсирида трибромфенол ва ортикча бромли сув таъсирида 2, 4, 4, 6 — тетрабромциклогексадиенон ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини ва 2, 3, 4, 5, 6 — пентахлорфенол формуласини ёзинг.

23. Фенол суюлтирилган нитрат кислотаси таъсирида орто- ва пара-нитрофенеллар аралашмаси ҳосил қилади. Бу изомерларни сув буғи билан ҳайдаб ажратиш мумкин. Фенол билан суюлтирилган нитрат

кислота таъсирида борадиган реакция тенгламасини ва нега орто-нитрофенол сув буғи билан ҳайдалишини тушунтиринг. Нега п-нитрофенол сув буғи билан ҳайдалмайди.

24. Фенолга нитроловчи аралашма (концентрланган нитрат ва сульфат кислоталари) ёки концентрланган нитрат кислота таъсирида қиздирилганда тринитрофенол — пикрин кислотаси ҳосил бўлади. Бу кислота фармацевтикада ҳамда саноатда бўёқ сифатида ишлатилади. У портловчи модда. Фенолга: а) концентрланган сульфат кислотаси; б) нитроловчи аралашма таъсирида борадиган реакция тенгламасини ёзинг.

25. Фенолформальдегид смолалари — бакелитлар, пенопластлар олишда ва мустаҳкам температурага чидамли бўлганлиги учун авиа-, авто- ва радиотехника саноатида деталлар тайёрлашда эритмалари клей (БФ — 2, БФ — 6) сифатида ишлатилади. БФ — 6 териға суркалганда тезда қуриб эластик плёнка ҳосил қилади, шу сабабли медицина ва ветеринарияда теридаги кичик яра, ҳамда кесилган ерларни даволашда ишлатилади. Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланишини ёзинг.

26. Икки атомли феноллар табиатда кенг тарқалган бўлиб, пирокатехиннинг монометил эфири — гваякол юқори нафас олиш йўллари шамоллаганда, резорцин тери касалликларида сурков мойлари ва эритмалар тайёрлашда ишлатилади. Гидрохинон фотографияда қўлланилади, организмда гидрохинон фрагменти электрон транспортида қатнашади. Икки атомли фенолларнинг формулаларини ёзинг ва ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг.

27. Уч атомли феноллар табиатда жуда кўп физиологик ва биологик актив моддалар структурасига киради. Уларнинг изомерларини ёзинг, номланг ва аҳамиятини тушунтиринг.

28. Тиоспиртлар оғир металларнинг ионларини боғлаш хоссасига эга бўлиб, уларнинг бирикмалари билан заҳарланганда заҳарга қарши дори сифатида ишлатилади, масалан, унитол — 2, 3 димеркаптопропансульфокислота. Ҳарбий ҳолатларда ишлатиладиган люизит билан заҳарланганда қўлланиладиган дори — Британия антилюизити 2,3— димеркаптопропанолдир. Тиоспиртлар қандай бирикмалар ва улар қандай олинади?

а) Метилмеркаптан; б) Этанитол; в) 2,3— димеркаптопропансульфокислота; г) 2,3— димеркаптопропанолларнинг формуласини ва г) Метилиодитдан натрий гидросульфид; д) Этанолдан водород сульфид таъсирида тиоспирт ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини ёзинг.

29. Тиоспиртлардаги тиол (сульфгидрил) группаси баъзи аминокислоталар таркибига киради ва оксидланиб дисульфидлар ҳосил қилиши организмда кечадиган муҳим биохимиявий жараёнларда — оксил моддалар ҳосил бўлишида муҳим роль ўйнайди. Уларнинг баъзи органик кислоталар билан мураккаб эфирлари биологик активликка эга (масалан коэнизм А). а) Этилмеркаптаннинг оксидланиши ва қайтарилишини; б) Этилмеркаптаннинг сиркахлорангидриди билан реакциялари тенгламаларини ёзинг.

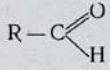
30. Диэтил эфири ингаляцион наркоз сифатида, экстрактлар тайёрлашда, суркашда қўлланилади. Оддий эфирлар деб қандай бирикмаларга айтилади? а) Диметил эфири; б) Метоксиэтан; в) Анизолларнинг формулаларини ва г) Метанолга сульфат кислота таъсирида; д) Натрий этилатга метилхлорид таъсирида диэтил эфири ҳосил бўлиш реакциялари тенгламасини ёзинг.

VIII боб. ОКСОБИРИКМАЛАР

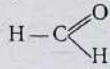
Оксобирикмалар деб таркибида оксогруппа тутган бирикмаларга айтилади:

$$>C=O$$

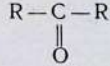
Агарда оксогруппа битта углеводород радикали ва водород атоми билан туташган бўлса альдегидлар дейилади:



Бундан альдегидларнинг биринчи вакили чумоли альдегиди мустасно. Унда оксогруппа иккита водород атоми билан туташган бўлади:



Оксогруппа иккита углеводород радикали билан туташган бўлса кетонлар хосил бўлади:

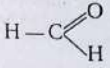


Оксогруппа баъзан карбонил группаси дейилади, шу сабабли альдегидлар ва кетонлар карбонил бирикмалари деб ҳам аталади. Оксогруппа билан туташган углеводород радикалининг тавсифига караб: 1. Тўйинган. 2. Тўйинмаган. 3. Ароматик альдегид ва кетонларга бўлинади.

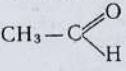
1. Тўйинган альдегид ва кетонлар

Оксогруппа тўйинган углеводород радикаллари билан туташган бирикмалар тўйинган альдегид ва кетонлар дейилади.

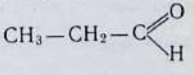
Альдегидлар асосан тривиал номга эга, яъни уларга мос келган, табиатда кенг учрайдиган карбон кислоталар номидаги кислота сўзи ўрнига альдегид сўзини, ИЮПАК номенклатураси бўйича эса мос келган углеводород номига «-ал» қўшимчасини қўшиб номланади:



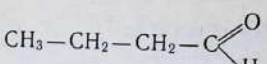
Т. Н. Чумоли альдегиди
И. Н. Метанал



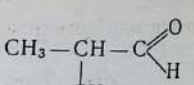
Т. Н. Сирка альдегиди
И. Н. Этанал



Т. Н. Пропион альдегиди
И. Н. Пропанал

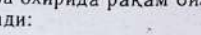


Мой альдегиди, бутанал



Изомой альдегиди, 2 — метил пропанал

Кетонлар рационал номенклатураси бўйича радикаллар номига кетон сўзини қўшиб, ИЮПАК номенклатураси бўйича углеводород номига — ОН қўшимчасини қўшиб ва охирида рақам билан оксогруппа ўрни кўрсатиб номланади:

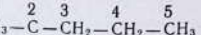


Ацетон
Р. Н.— Диметилкетон
И. Н.— Пропанон

Р. Н.— Метил этил кетон
И. Н.— Бутанон

Р. Н.— Метил пропил кетон
И. Н.— Пентанон — 2

Р. Н.— Диэтил кетон
И. Н.— Пентанон — 3



Р. Н.— Метил изопропил кетон
И. Н.— 2 — метил бутанон

Юқоридаги формулалардан кўринадики, оксобирикмаларда занжирнинг тузилишига (альдегид ва кетонларда) ва оксогруппанинг занжирдаги ўрнига (кетонларда) боғлиқ бўлган тузилиш ва ҳолат структур изомерия турлари учрайди.

1.1. Табиатда учраши ва олиниши. Альдегид ва кетонлар табиатда оралиқ моддалар сифатида ҳосил бўлади. Баъзи тўйинмаган циклик ва ароматик альдегид-кетонлар табиатда эркин ҳолда учрайди ва маълум физиологик ҳамда биологик активликка эгадирлар. Лекин улар синтетик усулда олинади.

1. Альдегидлар бирламчи спиртларни мис катализа-

торлигида дегидрогенлаб олинади:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{Cu,\ t^\circ} CH_3-C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix} + H_2$$

Альдегид деган ном шу реакция асосида пайдо бўлган, яъни лотинчада альдегид сўзи алкогол дегидрогенланган (дегидрогенланган спирт) деганидир.

Бу шароитда иккиламчи спиртлардан кетонлар ҳосил бўлади:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{Cu,\ t^\circ} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3-CH_2+H_2$$

2. Спиртлар анча осон оксидланади. Бирламчи спиртлардан альдегидлар ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH_2-OH+(O) \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix} + H_2O$$

Иккиламчи спиртлардан эса бу усулда кетонлар ҳосил бўлади:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+[O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$$

3. Ҳозирги вақтда саноатда альдегидлар оксосинтез реакцияси ёрдамида алкенларга углерод (II)-оксиди ва водородни босим ҳамда катализатор остида таъсир этиб олинади:

$$CH_2=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow[150-200\ атм]{Кат.,100-150^\circ} CH_3-CH_2-C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix}$$

4. Кислоталарнинг кальцийли тузларини пиролиз килиб (куруқ ҳайдаб) олинади:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-Ca-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R^1 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R^1+CaCO_3$$

Чумоли ва бошқа бирор кислотадан ҳосил бўлган аралаш туздан альдегид ҳосил бўлади.

Булардан ташқари альдегид ва кетонлар дигалогенли бирикмаларни гидролизланишида, алкенларнинг озонланишида ҳам ҳосил бўлади.

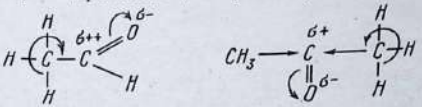
1.2. Физик-химиявий хоссалари. Альдегид кетонларнинг физик-химиявий хоссалари оксогруппанинг хусусияти таъсирида шаклланади. Карбонил группаси кислороди углерод атомига қараганда анча электроманфий элемент бўлиб карбонил қўшбоғи электрон булутини ўзига тортади, натижада карбонил углеродида қисман мусбат заряд ҳосил бўлади:

$$C^{\delta+}=O^{\delta-}$$

Углерод атомидаги мусбат заряди қанчалик катта бўлса, қанчалик кучли бўлса, унга нуклеофил агентларнинг бирикиши шунчалик осон ва тез боради.

Алкил радикаллари мусбат индуктив эффектга (+J— эффектга) эга бўлиб ўзидан боғнинг электрон булутини итаради ва карбонил углеродидаги мусбат заряд кучини камайтиради. Бу эса нуклеофил бириқишни сусайтиради.

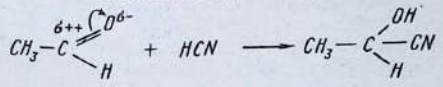
Альдегидларда карбонил группа битта радикал билан, кетонларда эса иккита радикал билан туташган. Шу сабабли кетонларда карбонил группадаги углерод заряди кўпроқ кучсизланади ва улар нуклеофил реакцияларга альдегидларга қараганда қийинроқ киришади:



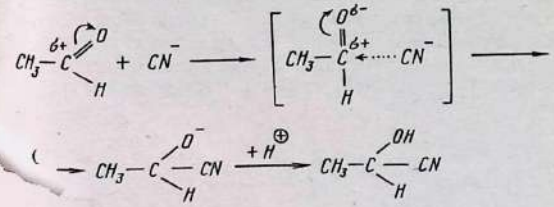
Альдегид кетонларда молекулалараро водород боғланиш йўқ, молекулалар ассоциацияланмаган. Шу сабабли уларнинг зичлиги, қайнаш, суюқланиш температураси спиртларга қараганда анча кичик бўлади.

а) Нуклеофил бирикиш реакциялари

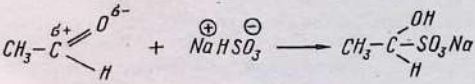
1. Альдегид — кетонларга водород цианид бирикишидан α — оксинитриллар ҳосил бўлади. Улардан оксикислоталар ва α — аминокислоталар олинади:



Нуклеофил бирикишда қисман мусбат зарядланган карбонил углеродига манфий зарядланган заррача ҳужум қилиб карбонил қўшбоғи узилиши ҳисобига бирикади:



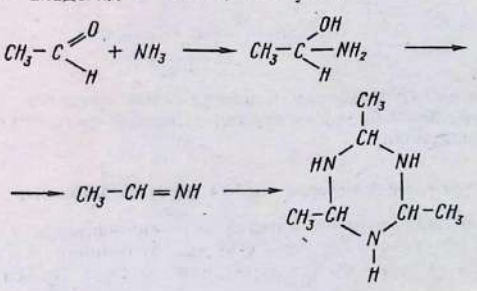
2. Натрий бисульфит бирикишидан кристаллик моддалар — бисульфитлар ҳосил бўлади. Булар карбонил бирикмаларни аралашмалардан ажратиб олишда қўлланилади:



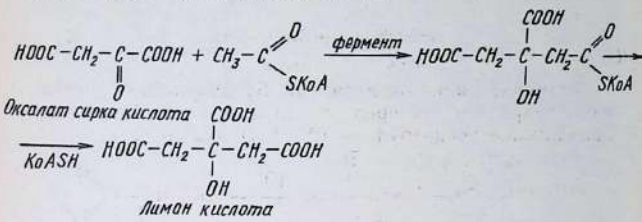
б) Нуклеофил ўрин олиш реакциялари

Карбонил кислороди ҳисобига альдегид-кетонлар нуклеофил бирикиш боскичи орқали ўрин олиш реакцияларига киришади.

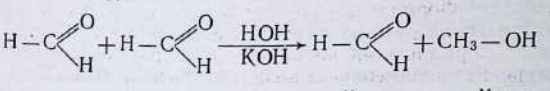
1. Аммиак бирикиб α — аминоспиртлар ҳосил бўлади. Бу моддалар анча беқарор бўлиб осон парчаланиб иминларга айланади. Альдегид иминлари уч молекуласи бирикиб альдегид аммиак ҳосил бўлади:



конденсацияси дейилади. Бу реакция тирик организмларда кофермент А ҳосилалари иштирокида бориб кислоталар биосинтезида муҳим роль ўйнайди:



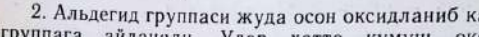
Инсон ва ҳайвонлар организмида диспропорционланиш реакциялари содир бўлиб туради. Таркибида α — водород атомлари бўлмаган альдегид-кетонлар мисолида буни кўриш мумкин. Бунда битта молекула оксидланса иккинчи молекула қайтарилади. Бу реакция Канницаро реакцияси ҳам дейилади:



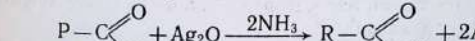
Чумоли кислота — Метил спирти

г) Оксидланиш — қайтарилиш реакциялари

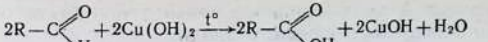
1. Альдегид-кетонлар катализаторлар иштирокида водород бириктириб бирламчи ва иккиламчи спиртлар ҳосил қилади:

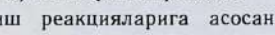


2. Альдегид группаси жуда осон оксидланиб карбоксил группага айланади. Улар ҳатто кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси билан оксидланади ва кумуш қайтарилиб «кўзгу» ҳосил қилади:



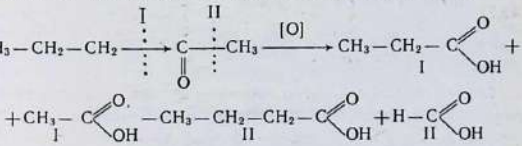
Мис (II) — гидроксиди билан оксидланиб аввал сариқ рангли мис (I) — гидроксиди ҳосил қилади. У эса парчаланиб қизил рангли чўкмага айланади:





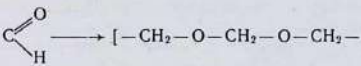
Сариқ Қизил

Қетонлар қийин оксидланади. Бунда карбонил группаси атрофидаги углерод боғлари узилиб кислоталар аралашмаси ҳосил бўлади (А. Н. Попов қоидаси):



д) Полимерланиш реакцияси

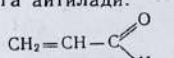
Полимерланиш реакцияларига асосан альдегидлар киришади. Формальдегидни сувдаги эритмаси вакуумда буғлатилганда рангсиз полимер параформ ҳосил бўлади. Сувсиз формальдегид инерт эритувчиларда катализатор иштирокида полимерланса полиформальдегид ҳосил бўлади:



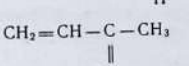
У қаттиқ модда бўлиб толалар, плёнкалар олишда ва турли буюмлар — трубалар, машина двигателлари тайёрлашда ишлатилади. Чумоли альдегидининг 40% ли сувдаги эритмаси — формалин қуритилганда оқ чўкма параформ ҳосил бўлади, бунда асосан 6—8 та атрофида формальдегид молекуласи бўлади. Параформ қиздирилганда яна формальдегидга айланади.

2. Тўйинмаган альдегид ва кетонлар

Тўйинмаган альдегид-кетонлар деб таркибида карбонил группаси билан бир қаторда қўшбоғ ёки уч боғ тутган бирикмаларга айтилади:



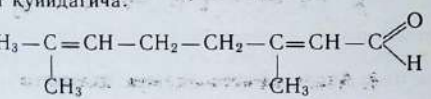
Акрил альдегиди



Метил винил кетон

Бундай альдегид-кетонлар ҳам этилен углеводородлари каби электрофил бирикиш реакцияларига ҳам карбонил группасига хос реакцияларга киришади.

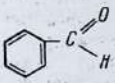
Ўсимлик мойлари таркибида учрайдиган цитралнинг тузилиши қуйидагича:



Бу қон босимини пасайтирувчи модда сифатида ишлатилади.

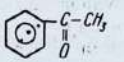
3. Ароматик альдегид-кетонлар

Ароматик альдегидларнинг вакили ўсимликлар таркибида гликозидлар ҳолида (масалан амигдалин) учрайди:

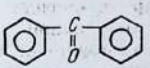


Бензой альдегиди

У алифатик альдегидларга ва бензолга хос реакцияларга киришади:

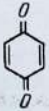


Ацетофенон
Метил фенил кетон

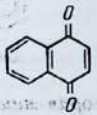


Бензофенон
Дифенил кетон

Циклик кетонларга хинонлар мисол бўлади:

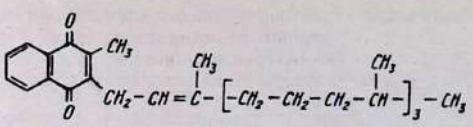


Бензохинон



Нафтахинон

Улар хиноид группировкаси дейилиб кўп бўёкларнинг асосида ётади. К-группаси витаминлари нафтахинон қосиласи деб қаралади ва улар қоннинг нормал ивишида жуда зарурдир. Улар карам, беда, исмалоқ баргларида кўп бўлади:



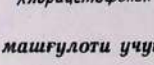
4. Альдегид-кетонларнинг аҳамияти

Формальдегид эритмаси — формалин медицинада ва ветеринарияда кенг қўлланилади. У оқсилни ивитиш хусусиятига эга. Унинг таъсирида бактерияларнинг оқсиллари ивийди ва ўлимга олиб келади.

Ветеринарияда дезинфекциялаш, яъни касаллик кўзғатувчи бактерияларни йўқотишда қўлланилади, хирургик асбобларни, қўлларни юқумсизлантиради. У анатомик препаратларни бузилишдан сақлашда (консервациялаш) ишлатилади. Формалин ҳашаротларга қарши хоналарни буғлаб, ўсимликлар уруғини (донини) қоракуя касаллигини спораларига қарши дезинфекциялашда қўлланилади. Бундан ташқари формальдегид ҳосилалари аҳамияти билан юқорида танишган эдик.

Ацетон эритувчи сифатида, хлороформ ва йодоформ синтезида кенг ишлатилади. Қандли диабет билан касалланганлар сийдигида бўлади. Унинг монохлор ва монобром ҳосилалари лакриматорлар — кўздан ёш оқизувчи газ (полициячи газ) сифатида қўлланилади.

Бутирофенон ҳосилалари тинчлантирувчи восита (нейролептиклар) сифатида ишлатилади. Хлорацетофенон ва бромацетофенонлар ҳам лакриматор хоссаларга эгадир:



Хлорацетофенон

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1-тажриба. Сирка альдегидини олиш ва уни йодоформга айлантириб аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Реакцион пробирка. 3. Газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч.

Реактивлар: 1. Этил спирти. 2. Калий бихромат, кристаллари. 3. Сульфат кислота, 2 н эритмаси. 4. Йоднинг калий йоддаги эритмаси. 5. Натрий гидроксид, 10% ли эритмаси.

Ишйўли: Реакцион пробиркага 0,5 г калий бихромат тузидан солиб, устига 2 мл сульфат кислотасининг 2 н эритмасидан ва 2 мл этил спиртидан қўшамиз. Пробирка оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитиб, штативга қия ўрнатамиз ва газ чиқариш найининг учини штативдаги йоднинг калий йоддаги эритмасидан 0,5 мл солиб ишқорнинг эритмасидан томчилатиб қўшиб рангсизлантирилган эритмали пробиркa тубигача туширамиз. Реакцион пробиркадаги аралашмани эҳтиётлик билан қиздирамиз. Ҳосил бўлаётган сирка альдегиди най орқали иккинчи пробиркадаги эритмага ўтади ва реакцияга киришиб сарғиш рангли чўкма-йодоформ ҳосил қилади. Агарда най учида ажралаётган газ эҳтиётлик билан ҳидлаб кўрилса сирка альдегидининг ҳиди сезилади.

Тажриба химизми:

Бирламчи спиртлар осон оксидланиб альдегидга айланади. Бунда хром +6 иони қайтарилиб хром +3 ионига ўтади. Натижада эритма зарғалдоқ-сариқ рангдан зангори рангга ўтади ва чўкма ҳосил бўлади:

$$3CH_3-CH_2OH+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}+$$

$$+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$$

Сирка альдегиди 21° да қайнайди, шу сабабли у уй температурасида кучли буғланиб газ ҳолатига ўтади ва реакция шароитида ҳайдалиб иккинчи пробиркадаги йод таъсирида трийодсирка альдегидига айланади ва ишқор таъсирида йодоформ ҳосил қилади. У сувда ёмон эригани учун чўкмага тушади:

$$J_2-2NaOH \longrightarrow NaJ+NaJO+H_2O$$

$$CH_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}+NaOJ \longrightarrow CJ_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}+2NaOH$$

$$CJ_3-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}+NaOH \longrightarrow \downarrow CHJ_3+HCOONa$$

2- тажриба. Альдегидларнинг фуксинсульфат кислота билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Чумоли альдегиди, эритмаси. 2. Мой альдегиди. 3. Изовалериан альдегиди. 4. Фуксинсульфат кислота.

Иш йўли: Биринчи пробиркага чумоли альдегиди, иккинчи пробиркага мой ёки изовалериан альдегиди (ёки валериан альдегиди) дан 0,5 мл қуйиб устига 1 томчи фуксинсульфат кислотаси қўшсак пушти бинафша ранг ҳосил бўлади.

Тажриба химизми:

Фуксин сульфат кислотасидаги фуксин трифенилметан бўёқлари группасидан бўлиб, сульфат кислотаси билан рангсиз асос ҳолида бўлади. Альдегидлар таъсирида эса молекулада қайта группаланиш натижасида таъсирлашган система ҳосил бўлиб рангли бирикмага айланади.

3- тажриба. Чумоли альдегидининг резорцин билан рангли реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Чумоли альдегиди, эритмаси. 2. Резорцин, 0,5% ли эритмаси. 3. Сульфат кислота, концентрлангани.

Иш йўли: Пробиркага 0,5% ли резорцин эритмасидан 3 томчи томизиб, устига 1 томчи 10% ли чумоли альдегид қўшиб пипетка билан пробирка деворлари бўйлаб 1—2 томчи концентрланган сульфат кислота соламиз. Кислота қўшилаётган чегарада қирмизи ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми.

Бу тажриба бўйича чумоли альдегидини аниқлаш мумкин. Иккинчи томондан чумоли альдегиди ёрдамида бензол ҳалқаси тутган ароматик бирикмаларни аниқлаш мумкин. Бу ерда чумоли альдегиди сульфат кислота иштирокида ароматик ҳалқа билан конденсатланиб рангли бирикма беради.

4- тажриба. Альдегидларнинг фенилгидразин билан реакцияси. Бензой альдегидига фенилгидразин таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Бензой альдегид. 2. Натрий ацетат. 3. Фенилгидрозин гидрохлорид.

Иш йўли: Пробиркага 0,1 г фенилгидразин гидрохлорид солиб 1 мл сувда эритамиз ва унга 0,2 г натрий ацетат қўшамиз. Устига 1 томчи бензой альдегиди томизиб аралаштирамиз. Сувда ёмон эрийдиган фенилгидразон кристаллари ажралади.

Тажриба химизми:

$$C_6H_5-NH-NH_2\cdot HCl + CH_3COONa \longrightarrow NaCl + CH_3COOH + C_6H_5-NH-NH_2$$

$$C_6H_5-C(=O)-H + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CH= N-NH + C_6H_5 + H_2O$$

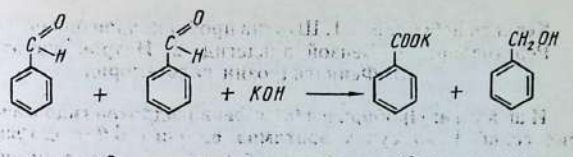
5- тажриба. Бензой альдегидининг диспропорционланиш реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Воронка (шиша). 3. Пахта. 4. Конуссимон колба, 100 мл ли.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл бензой альдегиди солиб устига 5 мл калий гидроксидининг 10 % ли эритмасидан қўшиб аралаштирганимизда қизиб кетади ва совий бошлагач бензой кислотасининг калийли тузи чўкмага тушади. Уни шиша воронка торайган қисмига бир оз пахта қўйиб фильтрлаймиз. Фильтрдаги чўкмани спирт билан ювамиз ва чўкмани сувда эритамиз. Эритмага хлорид кислота эритмасидан томчилатиб қўшсак бензой кислотаси ажралади ва чўкмага тушади.

Тажриба химизми:

Таркибида α водород атомларига эга бўлмаган альдегидлар ишқорлар таъсирида диспропорционланиш, яъни оксидланиш — қайтарилиш реакциясига киришиб бир молекуласи оксидланиб кислотага иккинчи молекуласи қайтарилиб спиртга айланади. Бу реакцияни биринчи маротаба Канницаро очган:



Ишқорлар таъсирида таркибида α водород атомлари бор альдегид кетонлар алдол-кротон конденсациясига учрайди.

6-тажриба. Альдегидларнинг кумуш оксиди билан оксидланиши (кумуш кўзгу реакцияси)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Бензой альдегиди. 3. Кумуш нитрат, 1 % ли эритмаси. 4. Аммиак, 10 % ли эритмаси.

Иш йўли: Тоза пробиркага (аввал ишқор билан, кейин дистилланган сув билан ювилган) 0,5 мл кумуш нитратнинг 1 % ли эритмасидан солиб устига аввал ҳосил бўладиган чўкма эриб кетгунча аммиакнинг 10 % ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Шу эритмага бензой альдегиди ёки формальдегиднинг 1 % ли эритмасидан 5—6 томчи соламиз ва сув ҳаммомида қиздирамиз. Бир неча минутдан кейин пробирка деворларида кумуш кўзгуси ҳосил бўлади.

7-тажриба. Альдегидларнинг мис (II)-гидроксиди билан оксидланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Формалин, 1 % ли эритмаси. 2. Бензой альдегиди. 3. Мис (II)-сульфат, 5 % ли эритмаси. 4. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

Иш йўли: Тоза пробиркага 1 мл формальдегиднинг 1 % ли эритмасидан ёки бензой альдегидидан бир неча томчи солиб устига 1 мл натрий гидроксиднинг 10 % ли эритмасидан қуямиз ва зангори чўкма ҳосил бўлгунча мис (II)-сульфатнинг 5 % ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Аралашмани аста-секин юқори қисмини қайнагунча қиздирамиз. Бунда аввал сариқ, кейин қизил ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми.

Мис (II)-гидроксид бекарор модда бўлиб, уни реакция олдидан тайёрланади.

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow \underbrace{\downarrow Cu(OH)_2}_{\text{Зангори}} + Na_2SO_4$$

$$H-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup H} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow H-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup OH} + \underbrace{2CuOH}_{\text{Сариқ}} + H_2O$$

$$\underbrace{2CuOH}_{\text{Сариқ}} \xrightarrow{-H_2O} \underbrace{Cu_2O}_{\text{Қизил}} \longrightarrow Cu$$

Агарда тажриба чумоли альдегиди эритмаси билан бажарилса реакция охирида мис кўзгуси ҳосил бўлади.

8-тажриба. Чумоли альдегидга аммиак таъсирида уротропин ҳосил бўлиши

Керакли асбоблар: 1. Чинни косача. Сув ҳаммоми.

Реактивлар: 1. Чумоли альдегиди, 40 % ли эритмаси (формалин). 2. Аммиак, 25 % ли эритмаси. 3. Сульфат кислота, 5 % ли эритмаси.

Иш йўли: Чинни косачага 1 мл формалин (чумоли альдегидининг 40 % ли эритмаси) қуйиб устига бир томчи фенолфталеин томизамиз ва қизил ранг ҳосил бўлгунча концентрланган аммиак эритмасидан қўшамиз ва аралашмани сув ҳаммомида қуригунча буғлатамиз. Қолдиқдаги уротропин кристалларидан пробиркага озроқ солиб устига сульфат кислота эритмасидан бир неча томчи солиб қиздирсак яна формалин ҳиди сезилади.

9-тажриба. Ацетонга натрий нитропруссид таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Ацетон. 2. Муз сирка кислотаси. 3. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси. 4. Натрий нитропруссид, 1 % ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага натрий нитропруссиднинг 1 % ли эритмасидан 5—6 томчи томизиб устига 2—3 томчи ацетон ва 3—4 томчи натрий гидроксиднинг 10 % ли эритмасидан қўшамиз. Эритма тўқ қизил рангга бўялади ва вақт ўтиши билан зарғалдоқ рангга ўтади. Устига муз сирка кислотасидан томчилатиб қўшилса қизил рангга ўтади.

Тажриба химизми:

Натрий нитропруссид комплекс бирикма бўлиб унга ацетон ишқор иштирокида таъсир этганда комплекс лигандасига киради ва ранг ўзгаради:

$$Na_2(Fe)CN_5(NO)$$

Бу реакция Легал реакцияси дейилади ва ацетонни сийдикда клиник аниқлашда қўлланилади.

10-тажриба. Ацетондан йодоформ ҳосил қилиш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

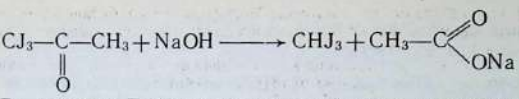
Реактивлар: 1. Йоднинг калий йоддаги эритмаси. 2. Ацетон. 3. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага ацетондан 2—3 томчи солиб устига 2—3 томчи йоднинг калий йоддаги эритмасидан ва 2—3 томчи натрий гидроксиднинг 10 % ли эритмасидан қўшиб бир оз қиздирамиз. Бунда йодоформнинг ўзига хос хиди сезилади ва сариқ чўкма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми:

$$2NaOH + J_2 \longrightarrow NaJ + NaJO + H_2O$$

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + 3NaJO \longrightarrow CJ_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + 3NaOH$$



Бу реакция Либен реакцияси дейилади ва ацетонни аниқлашда энг сезгир реакциялардан бири ҳисобланади. Уни сувдаги эритмаларида жуда кам миқдорда бўлганда ҳам аниқлаш мумкин.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Қандай бирикмалар оксобирикмалар дейилади? Альдегид-кетонларнинг таснифини таърифланг.

2. Тўйинган альдегидларнинг гомологик қатори, изомерияси ва номенклатураси. C_3H_7—CHO таркибли альдегиднинг ҳамма изомерларини ёзинг ва тривиал ҳамда ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг.

3. Тўйинган кетонларнинг гомологик қатори, изомерияси ва номенклатураси. $C_5H_{10}O$ таркибли кетонларнинг ҳамма изомерларини ёзинг ва тривиал ҳамда ИЮПАК номенклатуралари бўйича номланг.

4. Альдегид группаси моддаларга наркотик ва дезинфекцияловчи хусусият беради. Альдегид-кетонларни саноатда асосан оксосинтез реакцияси бўйича карбон кислоталарининг кальцийли ёки магнийли тузларини пиролиз қилиб олиш мумкин а) пропион альдегидини оксосинтез; б) сирка альдегиди ва в) ацетонни пиролиз йўли билан ҳосил қилиш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

5. Альдегид сўзи лотинча «алкогол дегидрогенатус» (дегидрогенланган спирт) сўзларидан олинган. Альдегид ва кетонлар спиртларни дегидрогенлаб ёки оксидлаб олинади: а) пропанол-1; б) 2-метил бутанол-3 ларни дегидрогенланиш ва в) этил спирти; г) иккиламчи пропил спиртларини оксидланиш реакциялари тенгламаларини ёзинг ва ҳосил бўлган моддаларни номланг.

6. Чумоли альдегиди оксилларни ивитиш хусусиятига эга. Бактерияларнинг оксиллари ивийди ва уларни ўлимга олиб келади, шу сабабли унинг 40 % ли эритмаси — формалин дезинфекциялашда ва анатомик препаратларни концервациялашда қўлланилади. Саноатда чумоли альдегид метил спиртини оксидлаб олинади. Реакция тенгламасини ёзиб шароитини кўрсатинг.

7. Саноатда сирка альдегиди Кучерев реакцияси бўйича ацетилендан олинади, ацетон эса метилацетилендан олиниши мумкин. Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

8. Формалин кучли заҳарли модда бўлиб, хирургик инструментларни, хирург қўлларини, хоналарда зарарли ҳашаротларни йўқотиш мақсадида қўлланилади. Альдегидларнинг анализи уларнинг оксидланиш, реакцияларига асосланган. Чумоли альдегидининг: а) кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси; б) мис (II) — гидроксидининг аммиакдаги эритмаси билан оксидланиш реакцияси тенгламаларини ёзинг ва изоҳланг.

9. Ацетон қандли диабет билан касалланганлар сийдигида кўпроқ ажралади. Уни метил группасидаги ҳаракатчан α водородлар ҳисобига йодоформга айлантириб аниқлаш мумкин. Альдегид ва кетонлар α — водородлар ҳисобига алдол-кротон конденсациясига киришади. Бу реакция бўйича организмда оксалат-сирка кислотасидан лимон кислота-

си ҳосил бўлади: а) ацетондан йодоформ ҳосил бўлиш ва б) сирка альдегиднинг алдол-кротон конденсацияланиши тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

10. Нуклеофил бирикиш ва нуклеофил бирикиш-ажралиш реакцияси карбонил карбонида ҳосил бўладиган мусбат заряднинг кучига боғлиқ. Альдегид ва кетонлардаги карбонил группаси қутбланишини тушунтиринг. Сирка альдегидига водород цианид ва натрий бисульфит бириқиши тенгламасини ёзинг. Нега ацетон бу реакцияга сирка альдегидига қараганда қийинроқ киришади?

11. Нуклеофил бирикиш орқали карбонил кислороди аммиак, гидразинлар, гидроксиламин таъсирида алмашинади. Гидразонлар альдегид-кетонларни бошқа бирикмалардан ажратишда қўлланилади. Сирка альдегидига қуйидаги моддалар таъсирида борадиган реакция тенгламаларини ёзинг: а) аммиак; б) гидроксиламин; в) гидразин; г) фенил гидразин. Реакция шароитини кўрсатинг ва изоҳланг.

12. Чумоли альдегиди эритмаси буғлатилса қисман параформ ҳосил қилади. Сувсиз чумоли альдегиди инерт эритувчиларда катализаторлар иштирокида полимерланиб тола, плёнкалар, конструкцион деталлар тайёрланадиган полимер — полиформальдегид, фенол билан конденсатланиб эса фенолформальдегид смолалари — бакелитлар ҳосил қилинади. Чумоли альдегиди аммиак билан таъсирлашганда қисман циклик полимерланиб гексаметилентетрамин — уротропин ҳосил қилади. У сийдик йўллари шамоллаганда, калций хлорид билан комплекси эса гриппга қарши дори сифатида ишлатилади.

Чумоли альдегидининг: а) полимерланиш; б) аммиак билан реакцияси тенгламаларини ёзинг.

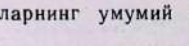
13. Тўйинмаган альдегидларнинг асосий вакилларининг аҳамиятини таърифланг.

14. Ароматик альдегидларнинг асосий вакилларининг аҳамиятини таърифланг.

15. Хинонлар, уларнинг ҳосил бўлиши ҳамда аҳамиятини таърифланг.

IX боб. КАРБОН ҚИСЛОТАЛАРИ

Карбон кислоталари деб углеводородлар таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларини карбоксил группаларига алмашинувидан ҳосил бўлган бирикмаларга айтилади.



⟶ карбоксил группаси.

Кислоталарнинг умумий формуласини деб қараш мумкин.

Карбоксил группаси карбонил, яъни оксо $>C=O$ ҳамда гидроксил — OH группаларидан ҳосил бўлган деб қаралса, ҳар қандай кислотанинг қолдиғи бўлади ва у ацил дейилади.

Таснифи. Карбон кислоталари карбоксил группаси туташган углеводород радикали характерига қараб қуйидаги группаларга бўлинади: 1. Тўйинган карбон кислоталар.

2. Тўйинмаган карбон кислоталар.

3. Алициклик карбон кислоталар.

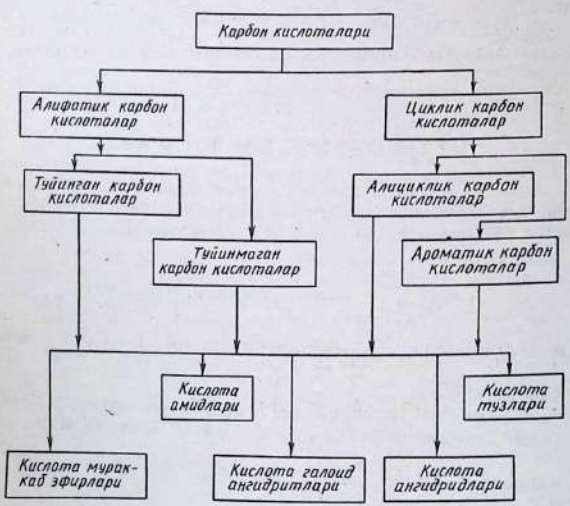
4. Ароматик карбон кислоталар.

Бундан ташқари карбон кислоталари таркибидаги карбоксил группаси сонига қараб:

— бир асосли кислоталарга, яъни таркибида битта карбоксил группаси тутган монокарбон кислоталарга;

— икки асосли кислоталарга, яъни иккита карбоксил группаси тутган дикарбон кислоталарга ва ҳоказо кўп карбоксил группалари тутган поликарбон кислоталарга бўлинади.

Карбоксил группаси таркибидаги гидроксил ёки ундаги водороднинг бошқа атом ёки атомлар группасига алмашинувидан уларнинг функционал ҳосилалари — амидлар, мураккаб эфирлар, галоидангидридлар, ангидридлар, тузлар ва бошқа ҳосилалари ҳосил бўлади.



1. Тўйинган бир асосли карбон кислоталар

Тўйинган углеводород таркибидаги битта водород атомини карбоксил группасига алмашинувидан тўйинган бир асосли кислоталар, яъни монокарбон кислоталари хосил бўлади. Уларнинг умумий формуласи:

$$C_nH_{2n+1}—COOH \text{ ёки } R—COOH$$

Бу формулаларга кислоталарнинг биринчи вакили чумоли кислотаси мос келмайди. Унда карбоксил гуруҳи радикал билан эмас, балки водород атоми билан туташган бўлади:

чумоли кислота.

Номенклатураси ва изомерияси. Карбон кислоталари табиатда кенг тарқалган, шу сабабли улар асосан тривиал номга эга. ИЮПАК номенклатураси бўйича кислотага мос келган углеводород номига кислота сўзи қўшилади. Лекин ИЮПАК номенклатураси кислоталарнинг тривиал номларидан фойдаланишга ҳам рухсат этади.

Рационал номенклатураси бўйича карбоксил группаси туташган радикал номига карбон кислота сўзи қўшилади:

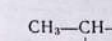
Т.Н.— чумоли кислота
И.Н.— метан кислота

Т.Н— сирка кислота
И.Н.— этан кислота

Т.Н.— пропион кислота
И.Н.— пропан кислота

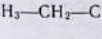
Т.Н.— мой кислота
И.Н.— бутан кислота

Т.Н.— изомой кислота
И.Н.— 2-метил пропан кислота

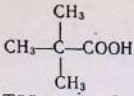


Т.Н.— валериан кислота
И.Н.— пентан кислота

Т.Н.— 2-метил мой кислота
И.Н.— 2-метил бутан кислота

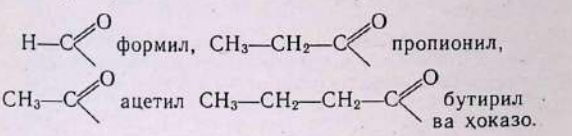


Т.Н.— изовалериан кислота
— β-метил мой кислота
И.Н.— 3-метил бутан кислота



Р.Н.— α, α — диметил пропион кислота
И.Н.— 2,2 — диметил пропан кислота

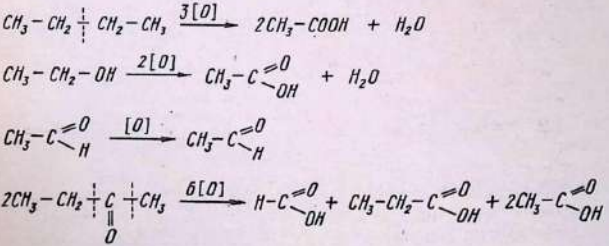
Тўйинган бир асосли кислоталарда асосан радикал тузилишига боғлиқ бўлган изомерия мавжуд. Уларнинг колдиклари қуйидаги номга эга:



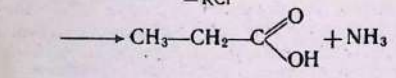
1.1. Табиатда учраши ва олиниши. Карбон кислоталари табиатда ўсимликлар ва ҳайвонлар организмида эркин ва боғланган ҳолда учрайди. Улар моддалар алмашинувида Кребс трикарбон кислоталари циклида муҳим рол ўйнайди.

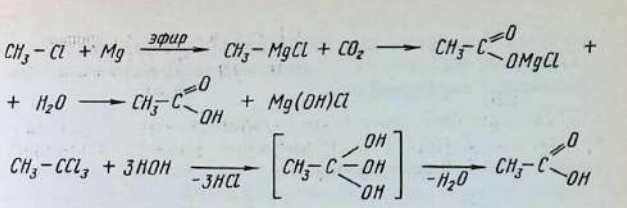
Карбон кислоталарини олишнинг қуйидаги усуллари ҳамма группа вакилларини синтезлаш учун умумий ҳисобланади.

1. Углеводородларни, спиртларни ва алдегид-кетонларни оксидлаб олинади:

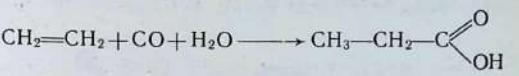


2. Галогеналкиллардан нитриллар ва магний органик бирикмалари орқали олинади: Тригалогенли ҳосилаларни гидролизлаб ҳам олинади:

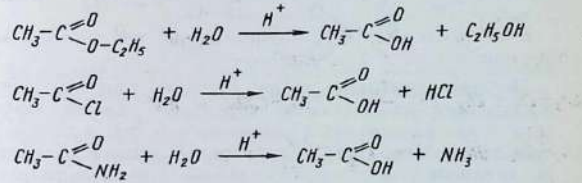




3. Оксосинтез реакцияси орқали алкенларга сув буғи ва углерод (II) — оксидни катализатор иштирокида, ҳарорат ва босим остида таъсир эттириб олинади:



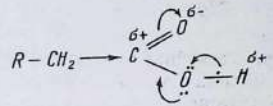
4. Кислоталарнинг функционал ҳосилаларини — мураккаб эфирларни, амидларни, галоидангидридларни, ангидридларни гидролизлаб олинади:



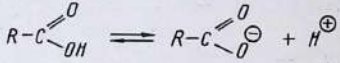
1.2. Физик-химиявий хоссалари. Карбон кислоталарининг физик ва химиявий хоссалари шаклланишида карбоксил группаси муҳим ҳисса қўшади. Карбоксил группасидаги карбонил кислороди манфий индуктив эффекти таъсирида қўшбоғнинг электрон зичлиги кислородга силжиб углерод атомида қисман мусбат заряд ҳосил қилади. Ўз навбатида бу углерод атомидаги заряд билан гидроксил кислородининг ташқи электрон қаватидаги эркин электронлари булути зичлиги таъсирлашади ва углерод атомидаги мусбат заряд кучи камаяди. Бундай таъсирланиш натижасида гидроксил группасининг кислороди кислород-водород боғининг электрон зичлигини ўзига кўпроқ тортади ва водородни кучлироқ протонлаштиради.

Иккинчи томондан карбоксил углеродидаги мусбат заряд кучи углеводород радикали мусбат индуктив

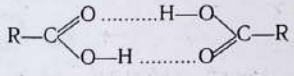
эффекти таъсирида ҳам камаяди. Натижада кислоталар оксогруппа ҳисобига альдегид ва кетонлар каби нуклеофил бирикишга киришмайди:



Шу сабабли карбон кислоталаридан водород протон ҳолида ажралиб, улар диссоциацияга учрайди. Буни индикаторлар таъсирида билиш мумкин:



Карбон кислоталарида протонлашган водород ва оксогруппа кислороди ҳисобига водород боғлари ҳосил бўлиб, молекулалар ассоциациялашади:



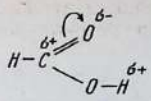
Бундай димерлар ҳосил бўлиши уларнинг физик хоссаларига катта таъсир кўрсатади. Кислоталарнинг спирт ва алдегид-кетонларникидан кўра қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари, солиштирма зичлиги юқорилиги шу димерлардаги водород боғларининг мустаҳкамлигини билдиради.

Карбон кислоталари қуйидаги реакцияларга киришади:

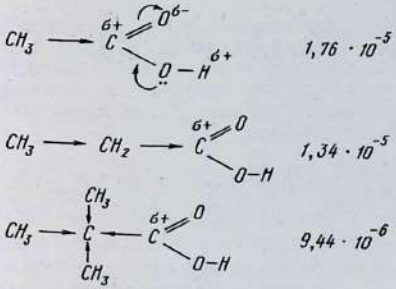
1. Карбоксил группасидаги водород атомлари ҳисобига.
2. Карбоксил группасидаги гидроксил ҳисобига.
3. Карбоксил группасидаги оксо группа ҳисобига.
4. Карбоксил группаси туташган радикалдаги водородлар ҳисобига.

1. Карбоксил группасидаги гидроксил водороди ҳисобига борадиган реакциялар. Кислоталик хоссалари.

Кислоталарнинг кучига радикалнинг мусбат индуктив эффекти маълум даражада таъсир кўрсатади. Масалан, чумоли кислота анча кучли кислотадир:



Гомологик қатордаги кейинги вакилларининг кислоталиги пастрок, чунки уларда карбоксил группаси углеводород радикали билан туташган:



Бу мисоллардан кўриниб турибдики, энг кучли кислота чумоли кислотаси, энг кучсизи триметилсирка кислотасидир, чунки бу қаторда карбоксил туташган радикалнинг мусбат индуктив эффекти таъсири кучайиб боради. Агарда радикалдаги водород атомларини электроманфий атомларга алмаштирсак, радикал тескари таъсир кўрсатади ва кислоталик кучи ортади.

Масалан: $CH_3 \longrightarrow C(=O)OH$ $1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

$CH_2(Cl) \longleftarrow C(=O)OH$ $1{,}40 \cdot 10^{-3}$

$CHCl_2 \longleftarrow COOH$ $3{,}32 \cdot 10^{-2}$

$CCl_3 \longleftarrow COOH$ $2{,}0:10^{-1}$

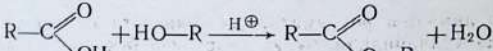
Бу қаторда трихлорсирка кислотаси энг кучли кислотадир. Бу радикалнинг манфий эффекти (—J эффекти) таъсиридир.

Металлар, металл оксиди ва асослар таъсирида тузлар хосил қилади:

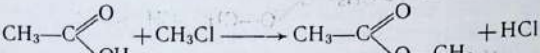
$$2CH_3—COOH + 2Na \longrightarrow 2CH_3—COONa + H_2$$
$$R—COOH + NaOH \longrightarrow R—COONa + H_2O$$

II. Карбоксил группасининг гидроксили ҳисобига борадиган реакциялар.

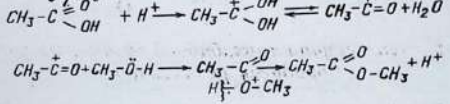
1. Карбон кислоталарининг оксибирикмалар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирлар ҳосил қилиши муҳим реакциялардан бўлиб, табиатда содир бўлиб туради ва мураккаб эфирлар ўсимлик ва тирик организмлар таркибида кўп учрайди. Бу реакция этерификация реакцияси деб аталади:



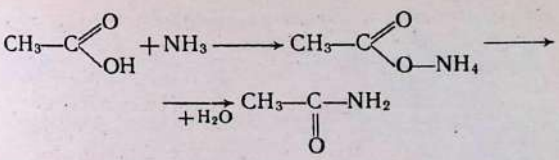
Мураккаб эфирлар кислоталарга спиртлардан бошқа алкилловчи агентлар (галоид алкиллар, алкилсульфат ва бошқалар) таъсирида ёки кислота ангидридлари, галоидангидридлари, тузларидан ҳам ҳосил бўлади:



Бу реакция электрофил механизмга эгадир. Протон бириктириб кислота ацил катионига айланади. У эса спиртнинг кислороди эркин электрон жуфтлари ҳисобига спиртларга бирикади ёки унга бошқа нуклеофил заррачалар бирикади. Ҳосил бўлган зарядланган заррача протон чиқариб ташлаб стабиллашади:

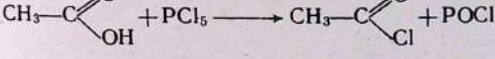


2. Аммиак таъсирида аммонийли тузлари ҳосил бўлади. Улар қиздирилганда кислота амидларига айланади:

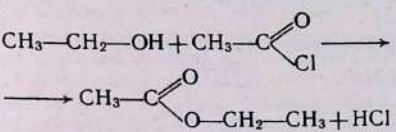


Амид боғи пептидларда (оқсилларда) ги пептид боғларига ўхшайди.

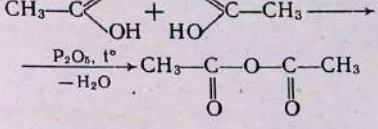
3. Фосфор галогенидлари таъсирида карбоксил гидроксили галогенга алмашиниб галогенангидридлар ҳосил қилади:



Улар ацилаш реакцияларида — кислота қолдиғи киритишда қўлланилади, чунки улар анча беқарор моддалар бўлиб, тез галоген алмашиниши ҳисобига реакцияга киришади:

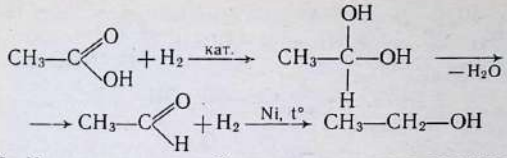


4. Қислоталар сув тортиб олувчи агентлар иштирокида қиздирилганда молекулалараро сув чиқариб ташлаб кислота ангидридлари ҳосил қилади:

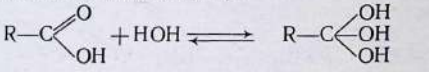


III. Карбоксил группа таркибидаги оксогруппа ҳисобига борадиган реакциялар.

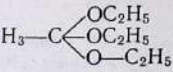
1. Қислоталар қайтарилганда карбонил қўшбоғи ҳисобига водород бирикади, ҳосил бўлган бирикма эса беқарор бўлиб, сув чиқариб ташлайди ва альдегидга айланади. У яна қайтарилиб спиртларга айланади:



2. Кислоталарга сув бирикиши альдегид кетонларга қараганда анча қийин юз беради. Ҳосил бўлган ортогидратлар беқарор, лекин уларнинг ҳосилалари ортоэфирлар барқарор моддалардир:



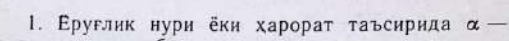
чумоли кислота ортоэтил эфири



сирка кислота ортоэтил эфири

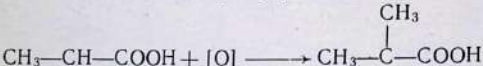
IV. Радикал таркибидаги водородлар ҳисобига борадиган реакциялар.

1. Ёруғлик нури ёки ҳарорат таъсирида α — водородлар осонлик билан галогенга алмашинади:



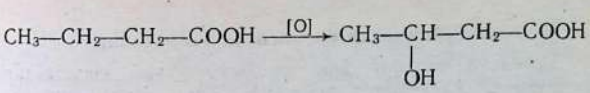
Улардан окси ва аминокислоталар синтезлашда фойдаланилади.

2. Кислоталар оксидланганда учламчи водород тутган углерод атоми осон таъсирга учрайди:

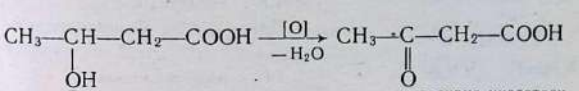


α — оксиизомой кислота

Ҳайвонлар организмда бир асосли юқори ёғ кислоталари ферментлар иштирокида β-оксидланишга учрайди. Масалан, мой кислота β-оксидланиб β-оксимойкислотаси ҳосил қилади:



Мой кислотаси организмдан ташқарида 3 % ли водород пероксид иштирокида β-оксидланиб, аввал β-оксимой кислотаси, кейин эса ацетосирка кислотаси ҳосил қилади:



ацетосирка кислотаси

Чумоли кислотаси биринчи маротаба қизил ўрмон чумолилари чиқиндиларидан ажратиб олинган. У қичитки ўт, арча, кон мускулларда ҳам бўлади. Кучли ўювчи модда бўлиб терига тушса пўрсилдоқ ҳосил қилади, яллиғлантиради. Медицинада 1,25 % ли эритмаси бод касаллигини даволашда ишлатилади.

Сирка кислотаси қадимдан ишлатилган ва турмушда сирка дейилади. Унинг 3—5 % ли эритмаси озиқ-овқат саноатида консервалашда, унинг калийли тузи $CH_3—COOK$ диуретик восита сифатида, кўрғошинли тузи $(CH_3—COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ тери ва шиллиқ пардалар шамоллашида қўлланилади. Баъзи тузлари тўқимачилик саноатида бўяшда хуруш сифатида ишлатилади.

Умуман сирка, пропион, мой кислоталари учувчан кислоталар деб ҳайвонлар организмида клетчатканинг бактериялар ва микроорганизмлар ишлаб чиқарадиган ферментлари таъсирида парчаланиши натижасида ҳосил бўлади, ичакдан сўрилиб тўқималар ва ҳужайраларга ўтиб Кребс циклида энергияга айланади. Юқори кислоталар, айниқса жуфт карбон сонига эга бўлганлари ёғлар таркибида глицерин билан мураккаб эфирлар ҳолида бўлади. Мой кислоталар тахирланган ёғ ҳамда терда соф ҳолда бўлади ва қўланса ҳидга эга.

Ёғларнинг таркибида энг кўп учрайдигани палмитин ва стеарин кислоталаридир:

$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$ ёки $C_{15}H_{31}—COOH$
палмитин кислота
$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$ ёки $C_{17}H_{35}—COOH$
стеарин кислота

2. Тўйинмаган бир асосли кислоталар

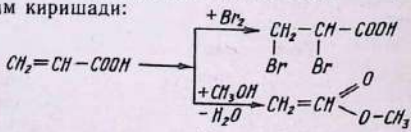
Табиатда қўшбоғ ёки уч боғ тутган кислоталар тўйинмаган кислоталар дейилади. Улар асосан тривиал номга эга.

$CH_2=CH-COOH$ — Т.Н.— акрил кислота; И.Н.— пропен-2-кислота

$CH_2=C(CH_3)-COOH$ — Т.Н.— метакрил кислота; И.Н.— 2-метил пропен-2-кислота

$CH\equiv C-COOH$ — Т.Н.— пропаргил кислота; И.Н.— этин кислота

Тўйинмаган кислоталар ҳам тўйинган кислоталар каби олинади. Химиявий хоссалари жиҳатидан бир асосли кислоталар каби карбоксил группаси ҳисобига тузлар, мураккаб эфирлар, амидлар, ангидридлар ва бошқалар ҳосил қилади. Қўшбоғ ва уч боғ ҳисобига этилен ва ацетилен углеводородларига ўхшаб бирикиш реакцияларига ҳам киришади:



Метакрил эфири

Акрил ва метакрил кислоталарининг метил эфирлари полимерланиб полимерлар ҳосил қилади. Акрил кислота метил эфири полимери — полиметилакрилат елим моддалар, пластмассалар олишда, метакрил кислотадан олинган полиметилметакрилат эса шаффоф, тиниқ мустаҳкам шишасимон пластмасса — плексиглас олишда ишлатилади:

$$n\,CH_2=CH-COO-CH_3 \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-\right]_{n/2}$$

Полиметилакрилат

$$n\,CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COO-CH_3 \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\right]_{n/2}$$

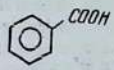
Полиметилметакрелат

Юкори тўйинмаган бир асосли кислоталар олеин, линол, линолен, арахидин кислоталари ўсимлик мойлари таркибида учрайди. Таркибида битта қўшбоғ тутган олеин кислотаси қаттиқ ёғлар таркибида ҳам бўлади:

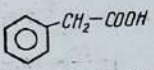
$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$ ёки
$C_{17}H_{33}COOH$ олеин кислотаси.

3. Ароматик бир асосли кислоталар

Бензол ҳалқасидаги водороднинг карбоксилга алмашинувидан соф ароматик кислота ҳосил бўлади:



Ароматик углеводород ён занжиридаги водороднинг карбоксилга алмашинувидан ароматик — ёғ қатори кислоталари ҳосил бўлади:

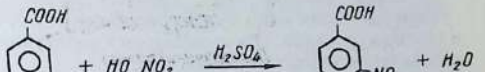


Фенил сирка кислота

Ароматик кислоталар карбоксил группаси ҳисобига тўйинган кислоталар каби тузлар, амидлар, ангидридлар, мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Ароматик ҳалқа водородлари ҳисобига бензолга ўхшаб электрофил ўрин олиш реакцияларига киришади. Фақат бу реакциялар бензолга нисбатан қийин боради, чунки карбоксил группаси иккинчи тур ориентанти.

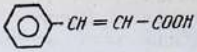
Масалан:

Натрий бензоат



м - нитробензой кислота

Тўйинмаган ароматик ёғ қатори карбон кислоталаридан долчин кислотаси мураккаб эфири баъзи бир малҳамлар таркибида учрайди:



Долчин кислота

Бензой кислотасининг натрийли тузи — натрий бензоат балғам кўчирувчи, ревматизмни даволовчи ва сийдик ҳайдовчи восита сифатида ишлатилади.

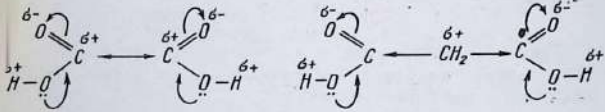
4. Кўп асосли кислоталар

4.1. Тўйинган икки асосли кислоталар. Икки асосли кислоталар деб, таркибида иккита карбоксил группаси тутган углеводородларнинг ҳосиласига айтилади. Қуйи вакиллари асосан тривиал номга эга. Юқори вакиллари ва тармоқланганлари ИЮПАК бўйича мос келган углеводород номига дикислота сўзини қўшиб номланади. Баъзан дикарбон кислота сўзи қўшиб ҳам номланади:

HOOC—COOH	оксалат кислота (оксалат кислота)
HOOC—CH_2—COOH	малон кислота
HOOC—CH_2—CH_2—COOH	қаҳрабо кислота
HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	глутар кислота
HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	адипин кислота
HOOC—CH(—CH_3)—CH_2—COOH	2- метил глутар кислота 2- метил пентандикислота

Буларнинг изомерияси радикалнинг тузилишига боғлиқ бўлади.

Икки асосли кислоталарда иккита карбоксил группаси манфий индуктив эффектга эга бўлганлиги учун ўзига электрон булутини тортади. Шу сабабли карбоксил группаси ўзаро қанчалик яқин турса, бир-бирига шунчалик кучли таъсир кўрсатади. Оксалат кислота кислоталиги бошқа кислоталарга қараганда анча кучли:



Карбоксил группалари бир-биридан узоқлашган сари кислоталилик кучи камаяди. Иккинчи томондан, юқоридаги таъсир натижасида икки асосли кислоталарнинг барқарорлиги камаяди. Масалан, оқсалоқ ва малон кислотаси анча осон декарбоксилланади:

$$HOOC—COOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ} CO + CO_2 + H_2O$$

$$HOOC—CH_2—COOH \xrightarrow{t^\circ} CH_3—COOH + CO_2$$

Икки асосли кислоталар диссоциацияланиши икки босқичда боради ва реакцияларга ҳам иккала карбоксил ҳисобига алоҳида киришиб, икки қатор ҳосилалар беради:

$$HOOC—COOH + NaOH \longrightarrow HOOC—COONa + H_2O$$

нордон туз

$$HOOC—COONa + NaOH \longrightarrow NaOOC—COONa + H_2O$$

ўрта туз

$$HOOC—CH_2—COOH + C_2H_5OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC—CH_2—C(=O)—O—C_2H_5 + H_2O$$

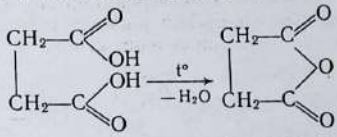
малон кислота моноэтил эфири

$$HOOC—CH_2—COO—C_2H_5 + C_2H_5OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_5C_2—O—C(=O)—CH_2—C(=O)—O—C_2H_5 + H_2O$$

малон кислота диэтил эфири

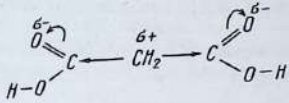
Шундай қилиб амидлар, ангидридлар ва галоидангидридлар ҳосил қилади. Юқори дикарбон кислоталар, яъни молекуласида тўртта ва бешта углерод атоми бўлган қаҳрабо ва глутар кислоталари қиздирилганда сув чиқариб ички циклик ангидридлар ҳосил қилади:



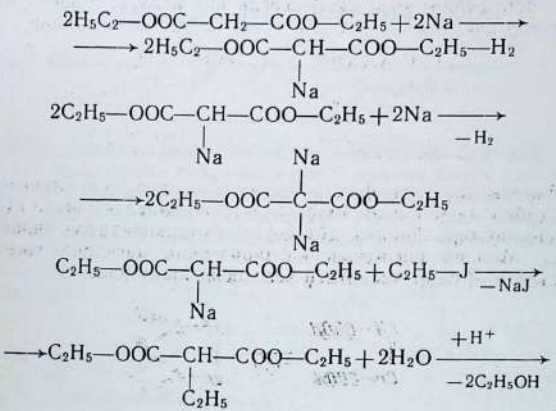
қаҳрабо кислота ангидриди

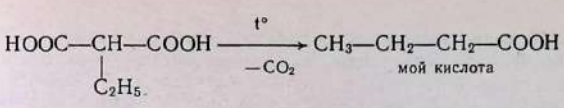
Оқкулоқ (оксалат) кислотаси деярли ҳамма ўсимликлар таркибида учрайди. Ҳайвонлар организмида Кребс трикарбон кислоталари циклида қатнашади. У аналитик химияда қайтарувчи сифатида ва биохимияда кальцийни аниқлашда, тўқимачилик ва чарм саноатида хуруш сифатида ишлатилади.

Малон кислотаси таркибидаги метилен водородлари иккита карбоксил группалари таъсирида протонлашиб қолади ва кислотанинг ўзи беқарорлашиб осон декарбоксилланади. Шу сабабли малон кислотасининг диэтил эфири бир, икки, уч ва тўрт асосли тўйинган, тўйинмаган, ароматик кислоталар ҳамда доривор моддалар синтезлашда кенг ишлатилади:



Унинг эфирига натрий метали таъсир эттирилганда осонлик билан натрий малон эфири ҳосил бўлади. Керакли тузилишга эга бўлган моддани моно — ёки динатриймалон эфирига таъсир эттириб ҳосил бўлган моддани гидролизлаб кислота ҳосил қилиш мумкин:





этил малон кислота

Қаҳрабо кислотаси қаҳрабода, қўнғир кўмирда, ўсимликларда, айниқса хом меваларда бўлади.

Глутар кислотаси кам учрайди. Ундан баъзи аминокарбон кислоталари олишда фойдаланилади.

Адипин кислотаси пахта чиқиндиларидан ҳам олинади. У асосан гексаметилендиамин билан поликонденсацияланиб синтетик тола — нейлон олишда ишлатилади:

$$n\ HOOC—(CH_2)_4—COOH + + nH_2N—CH_2—(CH_2)_4—CH_2—NH_2 \rightarrow$$

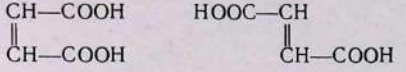
адипин кислота

$$\rightarrow [C(=O)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—C(=O)—NH—(CH_2)_6—NH—]_n + nH_2O$$

полиамид тола (нейлон)

Адипин кислотаси озиқ-овқат саноатида лимон ва вино кислоталарининг ўрнини босувчи модда сифатида ҳам қўлланилади.

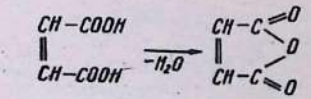
4.2. Тўйинмаган икки асосли кислоталар. Малеин ва фумар кислоталари уларнинг энг оддий вакилларидир:



малеин кислота
цис-изомер

фумар кислота
транс-изомер

Малеин кислота фақат синтетик йўл билан олинган, у табиатда топилган эмас. Фумар кислотаси эса жуда кўп ўсимликлар, айниқса, қўзиқоринлар таркибида кўп учрайди. Малеин кислотаси қиздирилганда ангидрид ҳосил қилади, фумар кислотаси эса ҳосил қилмайди:



Организмда ёғлар ҳужайралар протоплазмасининг структур компоненти шаклида ёки ёғ тўқималарида тўпланадиган захира ёғ сифатида бўлади. Ҳужайра структуралари таркибига кирадиган ёғ — протоплазматик ёғ дейилади ва организмнинг семиз-ориқлигига боғлиқ бўлмайди. Захира ёғ миқдори эса ўзгариб туради.

Ёғлар организмда энергетик функцияни ҳам бажаради. Уларнинг парчаланишидан углевод ва оқсиллар парчаланишидан кўра икки баробардан кўп энергия ва сув ажралади. 1 г ёғ парчаланганда 9,3 ккал энергия ажралади. Лекин ёғларнинг кўпайиши холестерин билан биргаликда организмнинг атеросклерозга мойиллигини кўрсатувчи фактлардан ҳисобланади. Табиатда асосан триацилглицеридлар учрайди.

Қаттиқ ёғлар ҳайвон ёғлари бўлиб, таркибида асосан тўйинган юқори молекуляр ёғ кислоталари қолдикларини тутади. Лекин уларнинг таркибида маълум миқдорда олеин кислотаси ҳам бўлади. Суюқ ёғлар — ўсимлик ёғлари бўлиб мойлар деб аталади. Уларнинг таркибида кўпроқ тўйинмаган кислоталар қолдиғи бўлади. Юқорида айтганимиздек, олеин кислотаси деярли ҳамма ёғлар таркибида учрайди. Икки, уч ва тўртта қўшбоғ тутган кислоталардан линол, линолен ва арахидин каби кислоталар мойлар таркибида учрайди:

$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH \text{ ёки } C_{17}H_{33}—COOH$$

олеин кислота

$$CH_3—(CH_2)_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH \text{ ёки } C_{17}H_{31}—COOH$$

линол кислотаси

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH \text{ ёки } C_{17}H_{29}—COOH$$

линолен кислота

$$CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_3—COOH$$

ёки $C_{19}H_{31}—COOH$ арахидин кислота

Таркибида икки, уч ва тўртта қўшбоғ тутган кислоталар инсонлар ва ҳайвонлар организмида синтезланмайди.

Лекин озуқа билан организмга кириб турмаса, касалликлар келиб чиқади. Шу сабабли витаминлар группасига киритилган ва зарурий (алмашмайдиган) кислоталар дейилади. Бу кислоталар атеросклероз чақирувчи холестерин миқдорини қонда камайтиради. Атеросклероз ривожланишини олдини олиш учун линетол — юқори тўйинмаган ёғ кислоталари, этил эфирлари аралашмаси ишлатилади. Арахидин кислотасидан эса организмда катта активликка эга бўлган қуйи молекуляр биорегулятор — простогландинлар синтезланади. Бу кислоталар шартли равишда «F» витамини группасига киритилган. Улар, айниқса каноп, зиғир, кунжут, зайтун ёғларида кўп бўлади. Лекин ёғларнинг қаттиқ суюқлик даражасига ёғ кислоталарининг тўйинган ёки тўйинмаганлиги билан бир қаторда маълум миқдорда кислоталар молекуляр оғирлиги ҳам таъсир қилади.

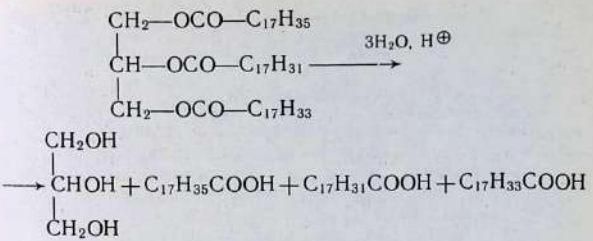
Ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислоталар миқдорини йод сони кўрсатади. Йод сони 100 г мойга бирикадиган йоднинг граммлар сонидир. Гидролиз сони эса ёғ таркибидаги кислоталар миқдорини аниқловчи кўрсаткичдир. У бир грамм ёғнинг гидролизланиши ва туз ҳосил бўлишига кетган калий гидроксидининг миқдори билан белгиланади.

Ёғлар узоқ муддат сақланганда ёруғлик нури, ҳаво кислороди ва намлик таъсирида қисман парчаланиб, таъми бузилади ҳамда ҳиди ўзгаради. Буни тахирланиш дейилади. Узоқ сақланиш давомида намлик таъсирида ёғлар гидролизланади. Бунда ёғ кислоталари ҳосил бўлади. Қуйи молекуляр оғирликга эга ёғ кислоталари ёғга аччиқ қўланса таъм ва ҳид беради. Масалан сариёғ узоқ сақланганда мой кислотаси ҳосил бўлади ва унга ўткир ёқимсиз маза беради.

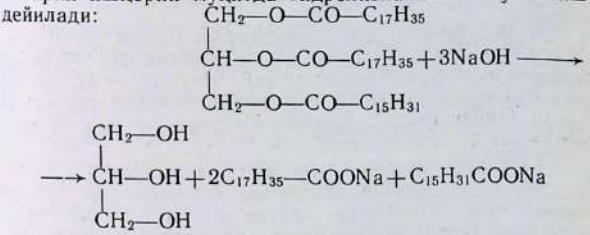
Тўйинмаган кислоталар қолдиқлари ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб пероксидлар ҳосил қилади ҳамда альдегид-кетонлар ва ҳар хил кислоталар ҳосил бўлади. Булар ҳам ёғнинг сифатини бузади.

Ёғлар сувда ёмон эрийди. Организмда эса ўт суюқлиги таркибидаги ўт кислоталари таъсирида майда заррачалар — эмульсия ҳолига ўтади ва ичакда ошқозон ости ширасидаги активлашган липаза ферменти таъсирида гидролизланиб глицерин ва ёғ кислоталаригача ажралади.

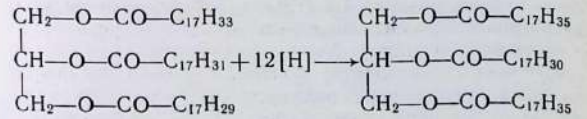
Организмдан ташқарида ёғлар гидролизланиши кислотали шароитда содир бўлса ёғ кислоталари ва глицерин ҳосил бўлади:



Ишқорлар таъсирида эса кислоталарнинг тузлари ҳосил бўлади. Юқори молекулали кислоталарнинг натрийли тузлари совун сифатида ишлатилади. Шунинг учун ёғларни ишқорий муҳитда гидролизланиши совунланиш дейилади:



Суюқ ёғлар катализаторлар иштирокида гидрогенланиб қаттиқ ёғларга айланади:



суюқ ёғ

қаттиқ ёғ

Бундай усулда олинган қаттиқ ёғдан сут, тухум ва витаминлар қўшиб маргарин олинади. Уларга сариёғ таъмини бериш учун сут махсус бактериялар таъсирида бижғитилади, бунда сут қисман оксидланади ва диацетил ҳосил бўлади.

Ёғлар техникада ҳам кенг қўлланилади. Баъзи суюқ ёғлар юпқа қават қилиб суртилса қаттиқ эластик парда ҳосил қилиб қурийди. Уларнинг қуришини тезлатиш учун

махсус моддалар — сиккативлар қўшилади. Қўрғошин бирикмалари ва марганецнинг баъзи тузлари яхши сиккативлар саналади. Уларнинг бу хусусиятларидан фойдаланиб олиф ва мой буёқлари тайёрланади. Куриш жараёни мураккаб бўлиб, мойлар таркибидаги тўйинмаган кислоталар оксидланиш-полимерланиш реакциясига учрайди. Оксидланишда окси- ва кетокислоталар ҳосил бўлади ва полимерларга айланади. Таъсирлашган қўшбоғли тўйинмаган кислоталар диен синтези механизми бўйича ҳам полимерланиши мумкин. Бундай куриш хусусиятига эга бўлган мойлар курувчи мойлар дейилади.

6. Оксикислоталар

Оксикислоталар деб таркибида карбоксил ҳамда гидроксил функционал группаларини тутган бирикмаларга айтилади.

Таркибидаги карбоксил группалари сонига қараб улар бир асосли, икки асосли ва ҳоказо кўп асосли, гидроксил группалари сонига қараб эса икки атомли, уч атомли ва кўп атомли кислоталарга бўлинади. Бунда карбоксил группа таркибидаги гидроксил группаси ҳам қўшиб саналади.

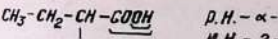
Номенклатураси ва изомерияси. Оксикислоталар асосан тривиал номга эга. Рационал номенклатура бўйича грекча ҳарфлар билан занжирдаги гидроксил ўрни кўрсатилиб, гидрокси сўзи айтилиб, охирида кислотанинг тривиал номи, ИЮПАК бўйича эса гидроксил ўрни рақам билан кўрсатилиб охирида кислотанинг ИЮПАК бўйича номи қўшилади. Биздаги адабиётларда гидрокси сўзи ўрнига окси сўзи ишлатилади.

Изомерия ҳодисаси занжирнинг тузилишига ва гидроксил группанинг занжирда эгаллаган ўрнига боғликдир. Гидроксил группасининг занжирда карбоксил группасига нисбатан эгаллаган ўрнига қараб оксикислоталар α, β ва ҳоказоларга бўлинади:

$CH_2(OH)-COOH$ — т.н. - гликол кислота, р.н. - α - оксисирка кислота, и.н. - оксиэтан кислота.

$CH_3-CH(OH)-COOH$ — т.н. - сут кислота, р.н. - α - оксипропион кислота, и.н. - 2 - оксипропан кислота.

$CH_2(OH)-CH_2-COOH$ — р.н. - β - оксипропион кислота, и.н. - 3 - оксипропан кислота.

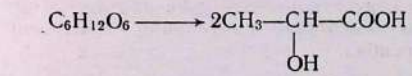


Бу оксикислоталарнинг ҳаммаси бир асосли икки атомлидир.

6.1. Табиатда учраши ва олиниши. Оксикислоталар табиатда анча кенг тарқалган. Улар тирик организмларда, айниқса ўсимликларда кўп учрайди. Сут кислотаси сут кислотали бижғишда ҳамда инсон ва ҳайвонлар организмида углеводлар парчаланишида кислород етишмаганда ҳосил бўлади.

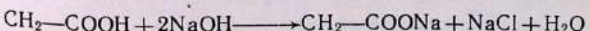
Улар химиявий ва биохимиявий усуллар ёрдамида олинади.

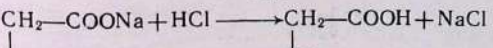
1. Биохимиявий усул. Моносахаридларнинг сут кислотали бижғиши махсус микроорганизм таъсирида боради:



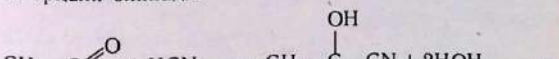
2. Химиявий усул.

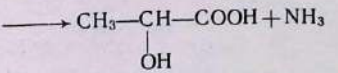
а) Галогенли кислоталарни гидролизлаб олинади:





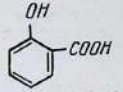
б) Альдегид ва кетонлардан водород цианид бириктириш орқали олинади:





в) Икки атомли спиртларни ёки спиртоальдегидларни оксидлаб олинади:

бирикмаларга фенолокислоталар дейилади. Улар табиатда, айниқса ўсимликларда кенг тарқалган бўлиб, энг оддий вакили салицил кислотасидир. У тол барги ва илдизида бўлиб номи толнинг лотинча номи — Salix дан олинган.

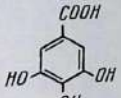


Салицил кислота
О-оксибензой кислота

п — оксибензой, протокатех ва галл кислоталари хам ўсимликларда анча кенг тарқалган:

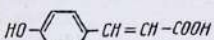
п-оксибензой кислота

Протокатех кислота

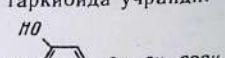


Галл кислота

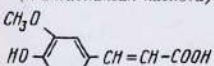
Фенолкислоталарнинг кўпчилиги физиологик ва биологик активликка эга бўлса хам бирорта ўсимликда асосий актив модда ҳисобланмайди. Улар ўсимликлардан олинган доривор препаратларнинг таркибига киради. Оксидолчин кислоталари ва ҳосилалари эркин ёки глюкозидлар шаклида қарийб ҳар бир ўсимлик таркибида учрайди:



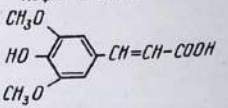
п-кумар кислота
(п-оксидланган кислота)



Кофе кислота



Ферул кислота

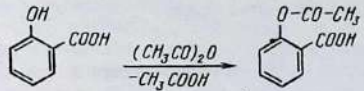


Синап кислота

Юкорида келтирилган оксидолгин кислоталари ва уларнинг о — метил эфирлари физиологик активликка эга ва организмда бирламчи ва иккиламчи метаболитлар биосинтезида иштирок этади.

Салицил кислотаси ҳароратни тушурувчи, антиревматик ва замбуруғларга қарши активликка эга, лекин у кучли кислота бўлиб, овқат ҳазм қилиш трактини яллиғлантира-

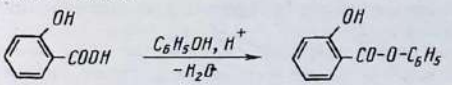
ди. Шу сабабли унинг ҳосилалари ишлатилади. Унга сирка ангидриди таъсирида ацетил-салицил кислотаси ҳосил бўлади:



Ацетилсалицил кислота

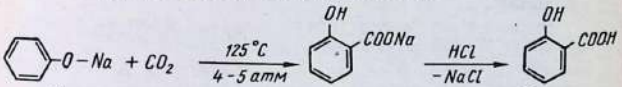
Ацетилсалицил кислотаси аспирин номи билан энг узоқ давр ишлатилаётган дорилардан биридир.

Салицил кислота фенол билан реакцияга киришиб салол ҳосил қилади:



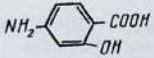
Салол ичак касалликларида дезинфекцияловчи модда (восита) сифатида ишлатилади. У кислотали муҳитда гидролизланмайди ва ошқозондан ўтиб ичак йўлларида гидролизланади.

Салицил кислотаси саноатда натрий фенолятга карбонат ангидридни таъсир эттириб олинади:



У темир уч хлорид эритмаси таъсирида рангли бирикма ҳосил қилади ва бу фенол гидроксилига сифат реакция ҳисобланади.

п — аминосалицил кислота (ПАСК) сил касаллигини даволашда ишлатилади:



Юқорида формуласи келтирилган 3, 4, 5 триоксибензой кислотаси ва унинг ҳосилалари — галл, дигал кислоталари ва бошқалар ошловчи моддалар таркибига киради. Ошловчи моддалар сувда яхши эрийди ва буриштирувчи модда сифатида қўлланилади. Ошловчи моддалар кўпчилик ўсимликларда бўлади. Улар икки группага бўлинади:

1. Мураккаб эфир характерли. Улар осон гидролизланади. Буларга танинлар мисол бўлади. У сариқ рангли порошок, сувда яхши эрийди ва буриштирувчи хоссага эга.

Антисептик бирикмадир. Алкалоидларни боғлаб чўктиради. Шу сабабли алкалоидлар билан заҳарланганда танин эритмаси ичирилади.

2. Конденсирланган бензол ҳалқали ошловчи моддалар.

8. Оптик изомерия

Бизлар аввалги темаларда изомериянинг икки хил тури билан танишган эдик. Биринчиси структур изомерия, иккинчиси геометрик ёки фазовий изомериянинг бир тури, цис-транс изомериядир. Оксикислоталар темасида эса оптик изомер термини билан танишдик. Оптик изомерия ҳам стереоизомериянинг (фазовий изомериянинг) бир тури хисобланади.

Стереоизомерлар деб таркиби бир хил бўлиб, лекин бир-биридан атомлар ёки атомлар группасининг фазода жойлашуви билан фарқ қиладиган изомерларга айтилади.

Вант-Гофф ва Ле-Беллар углерод атоми тетраэдрик тузилишга эга бўлиб валент бурчаклари 109°28′ га тенг ва битта углерод атомига туташган атом ёки атомлар группаси бир текисликда жойлашмай, балки тетраэдрнинг учларида жойлашган бўлади деган фикрни илгари сурдилар.

Агарда молекулада тўртта, ҳар хил атом ва атомлар группаси билан туташган углерод атоми бўлса, бундай молекула хирал бўлади. Унда симметрия элементлари бўлмасдан, аксинча у асимметрик марказга эга бўлади.

— Хираллик — жисмнинг (молекуланинг) ўз ойнадаги аксига мос келмаслигидир.

— Тўртта ҳар хил атом ёки атомлар группаси билан туташган углерод атоми асимметрик углерод атоми дейилади.

Асимметрик углерод атоми тутган, яъни хирал молекулалар стериоизомерлар шаклида мавжуд бўлади. Стереоизомерлар икки хил бўлади:

1. Этантиомерлар; 2. Диастереомерлар.

Этантиомерлар — бу молекулалари бир-бирига жисм ва унинг ойнадаги, у билан мос келмайдиган, акси каби бўлган стереизомерлардир.

Диастереомерлар — бу молекулалари ўзаро жисм ва унинг ойнадаги акси каби бўлмаган стереоизомерлардир.

Этантиомерлар физик ва химиявий хоссалари жиҳатидан бир хил бўлади, яъни қайнаш, суюқланиш ҳароратла-

ри, эрувчанлиги, реакцион қобилияти бир хил бўлади. Улар қуйидагилар билан бир-биридан фарқ қилади:

1. Этантиоморф формаларда, яъни жисм ва унинг ойнадаги акси каби формаларда кристалланади.

2. Уларнинг эритмаларидан қутбланган нур ўтказилганда нур текислигини маълум бурчакка, ўнгга ёки чапга буради, яъни оптик активликка эга бўлади. Шу сабабли уларни оптик изомерлар ҳам дейилади. Изомерлар қутбланган нур текислигини бир хил бурчакка фақат бири ўнгга, иккинчиси чапга буради. Ўнгга бурувчи изомер ⊕ ишораси, чапга бурувчи изомер эса ⊖ ишораси билан белгиланади. Шунинг учун улар оптик антиподлар ҳам дейилади.

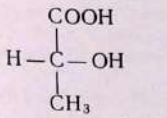
Таркибидаги ассиметрик углерод атомлари сони билан оптик изомерлар сони орасида қуйидаги боғлиқлик бор:

$$N = 2^n$$

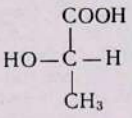
N — оптик изомерлар сони, n — ассиметрик атомлар сони. Молекулада битта ассиметрик атом бўлса, изомерлар сони:

$$N = 2^1 = 2 \text{ бўлади.}$$

Масалан, сут кислотасида:



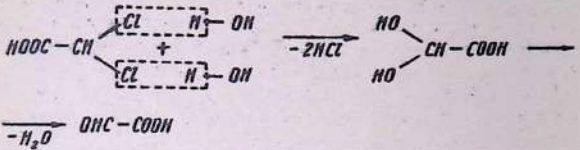
Д — (+) — сут кислота



L — (—) —сут кислота

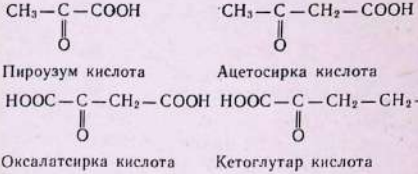
Д — ва L — каторга киритилиши шартлидир. Қайси каторга киритиш карбоксил (карбонил) группасидан энг узоқда жойлашган асиметрик углерод атомидаги гидроксил группа ҳолатига боғлиқ. У Д — глицерин альдегидидаги (ўнгга бурувчи) каби бўлса Д — каторга, L — глицерин альдегидидаги (чапга бурувчи) каби бўлса L — каторга киритилади. Лекин бу унинг қайси томонга бурувчи эканлигини белгиламайди ва иккала каторга ҳам ўнгга ҳамда чапга бурувчи изомерлар кириши мумкин:

Дихлорсирка кислотасини сув билан бирга қайнатганда глиоксил кислота ҳосил бўлиши унинг тузилишини тасдиклайди:



Кетокислоталар кетон ва карбоксил группаларнинг ўзаро жойлашувига қараб α —, β —, γ — ва ҳоказоларга бўлинади. Булардан α — ва β — кетокислоталар ҳайвонлар ва ўсимликлар организмида содир бўладиган биохимиявий жараёнларда муҳим роль ўйнайди.

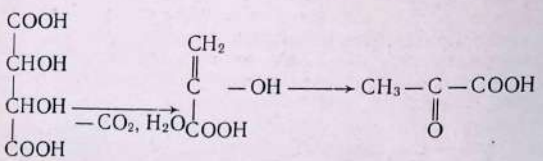
α — кетокислоталарнинг вакиллари пироузум, оксалатсирка ва кетоглутар кислоталари организмда Кребс трикарбон кислоталари циклида қатнашади ҳамда қайта аминланиб α — аминокислоталарга айланади. Ацетосирка кислота β — кетокислоталар вакили бўлиб юқори ёғ кислоталари метобализмида ва β — оксимой кислота оксидланиши натижасида ҳосил бўлади:



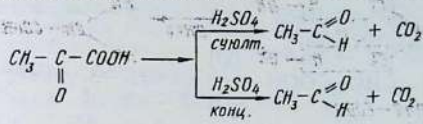
Пироузум кислота — Ацетосирка кислота

Оксалатсирка кислота — Кетоглутар кислота

Пироузум кислота вино (узум) кислотасини қиздириб — пиролиз қилиб олингани учун пироузум кислотаси дейилган:

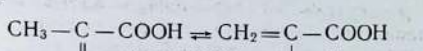


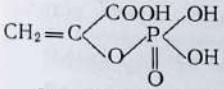
У организмда углеводларнинг парчаланишидан ҳосил бўлади ва Кребс циклида оксидланиб кетади. Сульфат кислота концентрати иштирокида қиздирилганда ва суюлтирилгани таъсирида паст ҳароратда декарбоксилланади:



Организмда декарбоксилаза ферменти таъсирида декарбоксилланиб сирка альдегидига айланади. У эса кофермент билан актив ҳолда α — кетокислоталар билан бирикади ва α — аминокислоталар синтезида қатнашади ёки ацетил кофермент — А га айланади.

Пироузум кислотаси анча кучли кислота бўлиб, енол шаклига ўтади ва унинг фосфат кислота билан ҳосилалари — фосфоенол пироузум кислоталари организмда оралиқ модда сифатида углеводлар парчаланишида ҳосил бўлади:

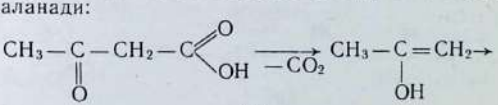




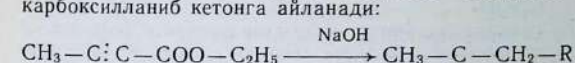
Оксалат сирка кислотаси α—, β — кетокислоталарга киради ва организмларда Кребс циклида олма кислотаси оксидланишидан ҳосил бўлади ва активлашган сирка кислотаси билан алдол конденсациясига киришиб лимон кислотасига айланади.

— Кетоглутар кислотаси α—, γ — кетокислоталарга киради. У организмда Кребс трикарбон кислоталари циклида қатнашади ва глутамин ҳамда γ — аминомой кислоталари синтезида қатнашади.

Ацетосирка эфири β — кетокислоталарнинг вакили бўлиб, у осонлик билан карбонат ангидрид ва ацетонга парчаланади:



Моноалкил ацетосирка эфирига ишқорларнинг суюлтирилган эритмаси таъсирида гидролиз маҳсулоти декарбоксилланиб кетонга айланади:



Шундай қилиб, ацетосирка кислотаси эфири ёрдамида турли тузилишга эга бўлган кислоталар, кетонлар, кетонкислоталар синтез қилиш мумкин.

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1-тажриба. Кислоталарнинг ионланиши даражасини солиштириш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Чумоли кислота, 6% ли эритмаси. 2. Сирка кислота, 6% ли эритмаси. 3. Пропион кислота, 6% ли эритмаси. 4. Мой кислота, 6% ли эритмаси. 5. Трихлорсирка кислота, 6% ли эритмаси. 6. Универсал индикатор қоғози.

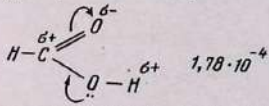
Иш йўли: Тўртта пробирка олиб биринчисига чумоли, иккинчисига сирка, учинчисига пропион ёки мой, тўртинчисига трихлорсирка кислоталарнинг 6% ли эритмаларидан куямиз ва ҳар бирига индикатор қоғозидан солиб уларнинг pH ни аниқлаймиз. Яхшироқ солиштириш учун битта универсал индикатор қоғози бўлакчасига шиша таёқчани кислота эритмасига ботириб нозик чизикча чизамиз, кейин таёқчани яхшилаб ювиб иккинчи кислота эритмасига ботириб аввалги чизиқ ёнидан яна битта чизиқ чизамиз ва ҳоказо, тўрттала кислота чизиғи ёнидан сув, фенол, спирт ва суюлтирилган хлорид кислота эритмасидан чизиқ юргизамиз.

Тажриба химизми:

Кучсиз кислоталарнинг диссоциацияланиши даражаси суюлтирилган эритмаларида унинг ионланиш константаси ва кислота эритмасининг концентрацияси билан аниқланади. Ионланиш константаси ва эритма концентрациясини билган ҳолда диссоциация даражаси α ни ва водород ионлари концентрациясини аниқлаш мумкин:

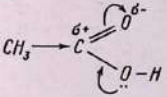
$$\alpha = \sqrt{K/C \cdot 100} \qquad [H^+] = \sqrt{K \cdot C}$$

Бу формулани кучли кислоталар учун қўллаб бўлмайди. Кислота кучига карбоксил группа билан туташган радикал характери таъсир кўрсатади. Чумоли кислота анча кучли кислота, чунки унда карбоксил водород билан туташган:



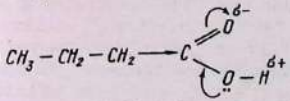
$1{,}78 \cdot 10^{-4}$

Сирка кислотасида метил группани электродонор таъсири натижасида углерод-углерод боғи электрон зичлиги карбоксил углеродига қараб силжийди ва ундаги мусбат заряд кучсизланади. Бу эса гидроксил кислороди ташқи электронлари булутининг мусбат зарядланган карбоксил углерод билан таъсирлашувини сусайтиради ва водороднинг протонланиш даражаси камаяди. Шу сабабли сирка кислота чумоли кислотага қараганда қарийб ўн марта кучсиз:



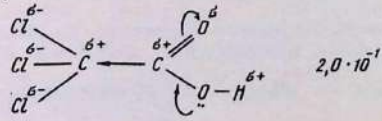
$1{,}76 \cdot 10^{-5}$ + Jэффект

Пропион ва мой кислоталарида ҳам радикал таъсирида сирка кислотасидаги каби водороднинг протонлашуви камаяди, лекин сирка кислотасига нисбатан унча катта фарқ қилмайди:



$1{,}5 \cdot 10^{-5}$

Трихлорсирка кислотасида эса радикалнинг кучли электроманфий таъсири натижасида карбоксил углерод электрон зичлиги янада камаяди ва ундаги мусбат заряд кучи ортади. Бу эса гидроксил кислороди билан таъсирлашувини ошириб водородни янада кўпроқ протонлаштиради:



$2{,}0 \cdot 10^{-1}$

2- тажриба. Карбон кислоталари ва тузларининг сувда эрувчанлиги

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Чумоли кислота. Сирка кислота. Пропион кислота. Стеарин кислота. Трихлорсирка кислота. Откулок кислота. Каҳрабо кислота. 2. Натрий гидроксид, 10% ли эритмаси.

Иш йўли: Биринчи пробиркага чумоли кислота, иккинчи пробиркага сирка кислота ва учинчи пробиркага пропион кислоталардан пипетка ёрдамида 5 томчидан, тўртинчи пробиркага стеарин кислота, бешинчи пробиркага откулок ёки каҳрабо кислоталаридан бир неча кристаллдан (бир хил миқдорда) соламиз ва устига 1 мл дан сув қўшиб чайқатамиз. Чумоли, сирка, пропион ва откулок ёки каҳрабо кислоталари эрийди. Стеарин кислотаси эримайди.

Пробиркаларнинг ҳаммасига натрий гидроксиднинг 10% ли эритмасидан 5 томчидан қўшамиз. Ҳеч қандай чўкма ҳосил бўлмайди. Стеарин кислотаси ҳам эриб кетади.

Тажриба химизми:

Таркибида олтитагача углерод атоми тутган кислоталар сувда яхши эрийди. Юқори кислоталарнинг эрувчанлиги молекуляр оғирлиги ортиши билан камайиб боради. Карбоксил группалари кўпайиши, окси ва бошқа гидрофил группалари кўпайиши эрувчанлигини оширади.

Кислоталар ишқорларда яхши эрийди ва сувда эрувчи тузлар ҳосил қилади:

$$CH_3-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + NaOH \longrightarrow CH_3-COONa + H_2O$$

$$C_{17}H_{35}-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3-(CH_2)_{16}- \\ -COONa + H_2O$$

$$HOOC-COOH + 2NaOH \longrightarrow NaOOC-COONa + 2H_2O$$

3- тажриба. Сирка кислота натрийли тузидан сирка кислотани сикиб чиқариши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Сирка кислота натрийли тузи (натрий ацетат), кристаллик. 2. Индикатор қоғози. 3. Сульфат кислота концентрланган.

Иш йўли: Пробиркага 1 г сирка кислота натрийлик тузидан (натрий ацетат) солиб устига 2 мл концентрланган сульфат кислота қўшамиз ва қиздирамиз. Бунда сирка кислотасининг ҳиди чиқади. Пробирка оғзига хўлланган индикатор қоғозини тутсак қизаради.

Тажриба химизми: Кучли кислоталар кучсиз кислоталарни тузларидан сиқиб чиқаради. Агарда реакцион аралашмадан ажралаётган кислотани чиқариб турсак ёки чўкма ҳосил бўлиб турса, ёки ҳосил бўлаётган модда парчаланиб газ ҳолида ажралиб турса реакция ўнг томонга силжийди:

$$2CH_3-COONa+H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH+Na_2SO_4$$

4- тажриба. Сирка кислотага натрий карбонат таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Реакцион пробирка. 3. Газ чиқариш найи.

Реактивлар: 1. Сирка кислота. 2. Натрий карбонат. 3. Оҳакли сув.

Иш йўли: Реакцион пробиркага 0,2 г натрий карбонатдан солиб устига 1 мл сув қуямиз. Бунда натрий карбонат яхши эримасдан лойқа ҳосил бўлади. Устига 1 мл сирка кислотаси қуйиб оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитамиз ва иккинчи учини оҳакли сув солинган пробирка тубига туширамиз. Реакция натижасида натрий карбонат эриб карбонат ангидрид ажралади ва унинг оҳакли сув билан реакцияси натижасида у лойқаланади.

Тажриба химизми:

Аввалги тажрибадаги изохга қаранг.

$$2CH_3-COOH+Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa+CO_2+H_2O$$

$$CO_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3+H_2O$$

5- тажриба. Олеин кислотага бромли сув таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Олеин кислота. 2. Бромли сув.

Иш йўли: Пробиркага олеин кислотадан 0,5 мл солиб устига 1—2 мл бромли сув қўшамиз ва чайқатамиз. Бунда дибромстеарин кислота ҳосил бўлиб бромли сув рангсизланади.

Тажриба химизми:

Олеин кислотадаги қўшбоғ узилиши ҳисобига бром бирикади ва бромли сув рангсизланади:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH+Br_2 \longrightarrow CH_3-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH$$

6-тажриба. Олеин кислотасининг оксидланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Олеин кислота. 2. Натрий карбонат. 3. Калий перманганат, 1% ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл олеин кислотасидан қуйиб устига калий перманганат эритмасидан 1—2 мл қўшиб бир оз натрий карбонатдан соламиз ва чайқатамиз. Бунда калий перманганат эритмаси рангсизланади.

Тажриба химизми:

Ишқорий муҳитда олеин кислотаси калий перманганат эритмаси таъсирида гидроксидланади (Вагнер реакцияси) ва эритма рангсизланади:

$$3CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH+2KMnO_4+4H_2O \longrightarrow 3CH_3-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH+2MnO_2+2KOH$$

диоксистеарин кислота

7-тажриба. Оқкулок (оксалат) кислотанинг қиздирилганда парчаланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

2. Реакцион пробирка. 3. Газ чиқариш най.

Реактивлар: 1. Оқсулоқ (оксалат) кислота. 2. Оҳакли сув.

Иш йўли: Реакцион пробиркага 1—2 г оқсулоқ кислотасидан солиб оғзини газ чиқариш най ўрнатилган тиқинч билан беркитамиз ва штативга қия ўрнатиб газ чиқариш найининг бир ўчини оҳакли сув солинган пробирка тубигача тушириб қўямиз. Реакцион пробиркани қиздирганимизда аввал кристаллизацион суви ажралади, кейин оқсулоқ кислотаси чумоли кислотасига ва карбонат ангидридга парчаланади. Чумоли кислотаси эса ўз навбатида углерод (II) — оксидга ва сувга парчаланади. Ажралаётган карбонат ангидрид таъсирида оҳакли сув лойқаланди.

Тажриба химизми:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \cdot 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{t^\circ} H-COOH + CO_2$$

$$H-COOH \xrightarrow{t^\circ} CO + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

8- тажриба. Сирка ангидридини гидролизланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Сирка ангидриди. 2. Индикатор қоғози. 3. Натрий гидроксид, 10% ли эритмаси. 4. Темир (III) — хлорид, 3% ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 0,5 мл сирка ангидриди ва 1 мл сув қуямиз. Сирка ангидриди сувда эримайди ва пробирка остига тушади. Аралашмани чайқатиб туриб аста қиздирамиз. Гомоген эритма ҳосил бўлади. Эритмага универсал индикатор қоғозини туширсак у қизаради.

Реакция маҳсулотига 1—2 томчи фенолфталеин эритмасидан қўшиб кучсиз қирмизи ранг ҳосил бўлгунча натрий гидроксидининг 10% ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Ҳосил бўлган нейтрал эритмага темир (III) —

пробиркага сув, иккинчи пробиркага натрий гидроксид эритмаси, учинчи пробиркага натрий карбонат эритмаси, тўртинчи пробиркага оқсил эритмаси ва бешинчи пробиркага совун эритмасидан 2 мл дан қўшамиз ва яхшилаб чайқатиб аралаштириб штативга жойлаштирамиз. Бунда вақт ўтиши билан ҳосил бўлган эмульсия парчалана бошлайди. Энг беқарор эмульсия сув билан ҳосил бўлган бўлиб у тезда бузилади ва сув юзасида ёғ қатлами ажралади.

Ёғлар инсон ва ҳайвонлар организмида ўт суюқлиги таркибидаги ўт кислоталари иштирокида майда заррачалар — эмульсияга айланади ва липаза ферменти таъсирида тез гидролизга учрайди. Ёғлар эмульсияланмаса уларнинг парчаланиши учун жуда узоқ вақт талаб қилинар эди.

12- тажриба. Ёғлар таркибида тўйинмаган кислоталар борлигини аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Ўсимлик мойи (пахта мойи). 2. Бромли сув. 3. Ҳайвон ёғи (бирорта қаттиқ ёғ). 4. Калий перманганат, 1 % ли эритмаси. 5. Натрий гидроксид, 10 % ли эритмаси.

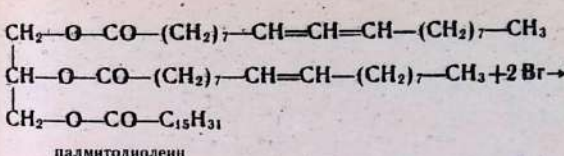
а) Бромли сув таъсирида аниқлаш

Иш йўли: Биринчи пробиркага ўсимлик мойидан (пахта мойи), иккинчи пробиркага бирорта қаттиқ ёғдан (ҳайвон ёғи) 0,5 мл дан олиб ҳар иккаласини 1 мл хлороформ ёки эфирда эритамиз ва иккаласига аралаштириб туриб бюреткадан томчилатиб барқарор сариқ рангга бўялгунча бромли сув қўшамиз ва иккаласига сарфланган бромли сув миқдорини солиштирамиз. Ўсимлик мойини бромлашга қаттиқ ёғни бромлашга қараганда анча кўп бромли сув сарфланади.

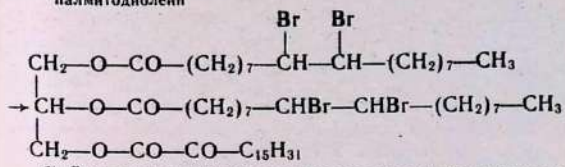
Тажриба химизми.

Суюқ ёғлар таркибида тўйинмаган кислоталар миқдори (80 % атрофида) анча кўп, тўйинган ёғ кислоталари эса кам (25 % атрофида) бўлади. Қаттиқ ёғлар таркибида аксинча бўлади. Шу сабабли суюқ ёғларга кўп бром бирикади.

Бром ёки йод бирикиши реакциялари ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислоталар борлигини ҳам сифатий, ҳам миқдорий аниқлаш имконини беради:



палмитодиолеин

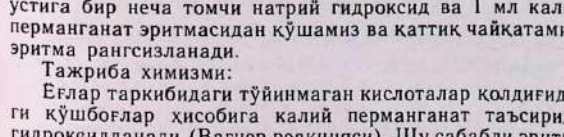


б) Ёғлардаги тўйинмаган кислоталар қолдиғини калий перманганат билан оксидлаб аниқлаш.

Иш йўли: Пробиркага ўсимлик мойидан 1 мл олиб устига бир неча томчи натрий гидроксид ва 1 мл калий перманганат эритмасидан қўшамиз ва қаттиқ чайқатамиз, эритма рангсизланади.

Тажриба химизми:

Ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислоталар қолдиғидаги қўшбоғлар ҳисобига калий перманганат таъсирида гидроксилланади (Вагнер реакцияси). Шу сабабли эритма рангсизланади. Бу реакция ҳам қўшбоғларга сифат реакцияси бўлиб ҳисобланади:



13- тажриба. Ёғлар таркибидаги глицерин қолдиғини аниқлаш

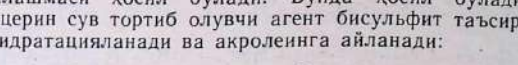
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. Реактивлар: 1. Ўсимлик мойи. 2. Натрий бисульфит.

Иш йўли: Пробиркага 0,5 г бисульфитдан солиб устига бир неча томчи ўсимлик мойидан қўшиб чайқатами-

ва аста қиздириб яхшилаб аралаштирамиз. Кейин пробиркани штативга деярли ётиқ (горизонтал) ўрнатиб қаттиқ қиздирамиз. Бунда сув буғлари ва бошқа учувчи моддалар ҳосил бўлиб ажралиб чиқади. Бунда акролеиннинг ҳам ўткир ҳиди сезилади.

Тажриба химизми:

Ёғлар термик парчаланганда моддаларнинг мураккаб аралашмаси ҳосил бўлади. Бунда ҳосил бўладиган глицерин сув тортиб олувчи агент бисульфит таъсирида дегидратацияланади ва акролеинга айланади:



Акролеин

14-тажриба. Ёғларнинг ишқорлар билан гидролизланиши (совунланиши)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Чинни косача. 3. Реакцион пробирка. 4. Шиша таёқча.

Реактивлар: 1. Натрий гидроксид, концентрланган эритмаси. 2. Натрий хлорид, тўйинган эритмаси. 3. Ёғ ёки мой. 4. Этил спирти.

Ёғларни ишқорнинг сувдаги эритмаси билан гидролизлаш

Иш йўли: Чинни косачага 2 г ёғ ёки мой,5—6 мл концентрланган ишқор эритмаси солиб, штативда асбест тўр устида ёки қум ҳаммомида шиша таёқча билан аралаштириб туриб 20—30 минут давомида секин қайнатамиз. Сув буғланиши натижасида камайиб кетмаслиги учун вақт-вақт билан сув қўшиб аралашма ҳажмини ўзгартирмай турамиз.

Гидролиз реакциясини тамом бўлганлигини билиш учун гидролизатдан бир неча томчи пробиркага олиб устига 2—3 мл сув қўшамиз ва қайнагунча қиздирамиз. Гидролизат тўла эриб кетса, гидролиз тамомланган ҳисобланади. Агарда ёғ томчилари ажралиб чиқса, гидролизни яна давом эттирамиз.

Реакция тамом бўлгач, аралашманинг устига шиша таёқча билан аралаштириб туриб 15—20 мл тўйинган натрий хлорид эритмасидан қўшамиз ва совутишга қолдирамиз. Ҳосил бўлган совун аралашма юзасига

қалқиб чиқади ва совутилганда қотади. Уни ажратиб олиб кейинги тажриба учун сақлаймиз.

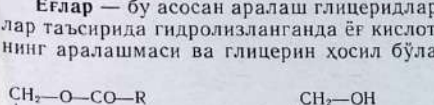
Ёғларни ишқорнинг сувли спиртидаги эритмаси билан гидролизлаш

И ш й ў л и: Реакцион пробиркага 2 г ёғ, 2 мл спирт ва 2 мл концентрланган ишқор эритмаси солиб чайқатиб аралаштирамиз. Кейин пробиркани сув ҳаммомига ўрнатиб қайнагунча қиздирамиз. Аралашма тезда бир жинсли бўлади ва 3—5 минутдан кейин совунланиш тугайди. Реакция тугаганлигини аввалги тажрибадагидек аниқлаймиз.

Ҳосил бўлган реакцион аралашмага пробирка тўлгунча аралаштириб туриб натрий хлориднинг эритмасидан қўшамиз. Ҳосил бўлган совун юзага қалқиб чиқади ва совуганда қотади. Уни шиша таёқча ёки шпател билан олиб кейинги тажрибада фойдаланамиз.

Тажриба химизми:

Ёғлар — бу асосан аралаш глицеридлар бўлиб, ишқорлар таъсирида гидролизланганда ёғ кислоталари тузларининг аралашмаси ва глицерин ҳосил бўлади:



$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-C-CO-R_2 \\ | \\ CH_2-O-CO-R_3 \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + R-COONa + R_2-COONa + R_3-COONa$$

Бу кислота тузлари аралашмаси с о в у н дейилади. Шу сабабли бу реакция совунланиш реакцияси дейилади.

Ёғ ишқорларнинг сувдаги эритмасида эримайди ва гидролиз бориши натижасида ҳосил бўлаётган совун таъсирида эмульсияланади ва реакция тезлашади. Спирт қўшилганда эса ёғнинг эрувчанлиги ошиб реакция тез боради. Натрий хлориднинг тўйинган эритмасида глицерин ва спирт эрийди, совун эса эримайди. Шу сабабли у қалқиб чиқади.

15- тажриба. Совундан эркин ёғ кислоталарини сиқиб чиқариш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Сульфат кислота, 10 % ли эритмаси.
2. Совун эритмаси.

қайтар ҳаво совутгичи (d=1 см ли l=0,8—1 мл ли шиша най) ўрнатилган тиқинч билан беркитиб сув ҳаммомига ўрнатамиз ва 40 минут қиздирамиз. Кейин аралашмани стакандаги 20—25 мл сув устига ағдарамиз. Бунда ҳосил бўлган чўкмани вакуум остида фильтрлаб оламиз ва навбатдаги тажрибаларда ишлатамиз.

20- тажриба. Вино кислотасидан сегнет тузини ҳосил қилиш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Вино кислотаси, 5 % ли эритмаси.
2. Натрий гидроксид, 10 % ли эритма.
3. Калий гидроксид, 10 % ли эритма.

Иш ўли: Пробиркага 1 мл вино кислотасининг 5 % ли эритмасидан солиб 1 томчи фенолфталеин қўшамиз ва томчилатиб калий гидроксиди эритмасидан қуямиз. Бунда вино кислотали муҳитда бўлгани ҳолда чўкма тушади. Бу вино кислотасининг калийли нордон тузидир. Чўкма ҳосил бўлгач калий гидроксид қўшишни тўхтатиб, ўрнига натрий гидроксид эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Бунда чўкма эрий бошлайди ва кучсиз ишқорий муҳитда тўла эриб бўлади. Бунда вино кислотасининг калийли-натрийли нормал тузи ҳосил бўлади.

Тажриба химизми:

Вино кислотаси икки асосли кислота бўлиб, унинг калийли нордон тузи сувда ёмон эрийди. У вино бочкаларида ҳам ҳосил бўлади ва вино тоши дейилади. Унга натрий гидроксиди таъсир этсак нормал туз ҳосил бўлиб эриб кетади. Вино кислота тузи тартратлар дейилади. Унинг калийли-натрийли тузи сегнет тузи деб айтилади. Бу туз унинг молекуласида икки карбоксил группаси борлигидан далолат беради. Реакция тенгламаси юқорида берилган.

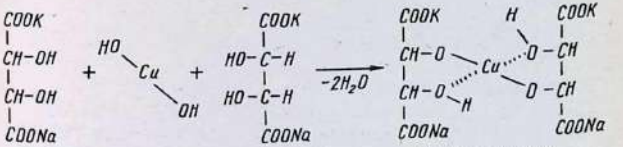
21- тажриба. Сегнет тузининг мис (II) — гидроксид билан таъсири
(Фелинг реактивини олиш)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Сегнет тузи. 3—5 % ли эритмаси.
2. Мис (II) — сульфат, 5 % ли эритма.
3. Натрий гидоксид, 10 % ли эритма.

И ш й ў л и: Пробиркага сегнет тузи эритмасидан 1 мл солиб устига ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча ишқор эритмасидан қўшамиз (Фелинг — 1), устига мис сульфат тузининг 5—6 % ли эритмасидан (Фелинг — 2) томчилатиб қўшамиз. Бунда ҳосил бўлган лахча зангори чўкма эриб тўқ кўк рангга бўялади.

Тажриба химизми:

Вино кислота тузи таркибида иккита қўшни гидроксил группалар бўлиб мис (II) — гидроксиди билан гликолятларга ўхшаш мис комплекс тузларини ҳосил қилади. Бу бирикмалар альдегид ва углеводларни жуда осон оксидлайди ва қизил рангли мис (I) — оксиди чўкмасини, баъзан эса мис металини ҳосил қилади. Шу сабабли углеводларни сифатий ва миқдорий аниқлашда қўлланилади ва фелинг суюклиги дейилади:



Фелинг реактиви

Бу реакция вино кислотасида қўшни гидроксил группалари борлигини исботлайди.

22- тажриба. С у т к и с л о т а с и о к с и д л а н г а н д а п и р о у з у м к и с л о т а г а а й л а н и ш и

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

Реактивлар: 1. Сут кислота. 2. Сирка кислота. 3. Фенил гидразин. 4. Калий перманганат, 5 % ли эритмаси. 5. Натрий карбонат, 10 % ли эритмаси.

И ш й ў л и: Реакцион пробиркага 0,1 г сут кислотасидан солиб устига нейтрал муҳитга ўтгунча натрий карбонатнинг 10 % ли эритмасидан томизамиз ва калий перманганатнинг 5 % ли эритмасидан 0,5 мл қўшиб қайнагунча қиздирамиз. Аралашмани совутиб фильтрлаймиз. Марганец (IV) — оксидидан тозаланган фильтратга 2—5 томчи сирка кислотаси қўшиб кислотали муҳит

ҳосил қиламиз. Кейин фенил гидразиннинг сирка кислотадаги эритмасидан бир неча томчи қўшиб яхшилаб аралаштирамиз. Бир неча дақиқадан сўнг пироузум кислотасининг фенилгидразони кристаллари чўкади.

Тажриба химизми:

Сут кислотаси ишқорий муҳитда оксидланиб пироузум кислотасини ҳосил қилади:

$$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—COOH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—COOH$$

У эса кислотали муҳитда фенилгидразин билан реакцияга киришиб фенилгидразон ҳосил қилади. Бу пироузум кислотаси ҳосил бўлганлигини исботлайди.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ COOH \end{array} + H_2N—NH—C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=N—NH—C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Карбон кислоталари деб қандай бирикмаларга айтилади? Карбон кислоталарининг таснифини изоҳланг.

2. Тўйинган бир асосли карбон кислоталарининг номенклатураси, изомерияси ва гомологик қатори. $C_4H_9—COOH$ таркибли карбон кислотанинг ҳамма изомерларини ёзинг.

3. Карбон кислоталарини олишнинг умумий йўлларидан фойдаланиб қуйидаги моддалардан кислоталар ҳосил қилинг ва номланг:

а) бутан, этил спирти, пропион альдегиди ва метил-этил кетонни оксидлаб; б) $CH_3—COO—CH_3$, $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH_3$ ларни гидролизлаб; в) $CH_3—Cl$ дан натрий ва магний органик бирикмалари оркали; г) оксосинтез реакцияси бўйича этилен ва пропилендан. Реакция шароитини кўрсатинг.

4. Карбоксил группасининг тузилиши. Кислоталарнинг димерланиши ва бу жараённи физик хоссаларига таъсирини изоҳланг.

5. Карбон кислоталарининг кислоталик кучи нимага боғлиқ? Карбоксил билан туташган электродонор ва электроакцептор группаларининг таъсирини мисоллар билан тушунтиринг. Металлар, асослар ва натрий карбонат таъсирида тузлар ҳосил бўлиш реакцияларини ёзинг.

6. Мураккаб эфирлар гул, мева ва сабзавотлар таркибида учрайди. Инсон ва ҳайвонлар организмида муҳим функцияларни бажарадиган мумлар, ёғлар ва мураккаб липидлар ҳам мураккаб эфирларга киради. Мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини ёзинг ва этерификация реакцияси механизмини изоҳланг.

7. Кислота амидларидаги амид боғлари оқсиллардаги пептид боғлари ҳоссаларига мос келади, ангидрид ва галоидангидридлари эса осон

реакцияга киришганлиги учун ацилдаш агентлари сифатида ишлатилади. Сирка кислота амиди, галогоидангидриди ва ангидриди хосил бўлиш реакцияси тенгламаларини ёзинг ва шароитни кўрсатинг.

8. Радикал таркибидаги водородлар хисобига борадиган реакцияларни изохланг. Галогенлаш ва оксидлаш реакциялари тенгламасини ёзинг.

9. Тўйинмаган бир асосли кислоталар изомерияси, номенклатураси. Тўйинмаган кислоталар қандай реакцияларга киришади? Бромланиш ва этерификация реакциялари мисолида тушунтиринг.

10. Акрил ва метакрил кислоталари эфирларининг полимерланиши ва хосил бўлган полимерларнинг ишлатилишини таърифланг.

11. Ароматик — ёғ қатор кислоталарининг асосий вакиллари формулаларини ёзинг ва табиатда таркалишини изохланг.

12. Икки асосли кислоталарнинг асосий вакиллари, номенклатураси ва изомерияси хамда карбоксил группаларининг ўзаро таъсирини кислота кучига ва баркарорлигига таъсирини тушунтиринг. Уларнинг декарбоксиланишини ёзинг.

13. Икки асосли кислоталарнинг химиявий хоссаларини нормал ва нордон тузлар, тўла ва тўла бўлмаган эфирлар хосил бўлиши мисолида тушунтиринг. Малон эфири асосида синтез схемасини ёзинг. Полиамид тола синтези схемасини ёзинг.

14. Тўйинмаган асосли кислоталарнинг табиатда таркалиши. Фумар ва малеин кислоталарининг ахамияти ва фаркини изохланг.

15. Ароматик икки асосли кислоталар. Фтал кислота ва терефтал кислоталари асосида синтезларни изохланг. Полиэфир тола. Лавсан толаси хосил бўлиши схемасини келтиринг.

16. Карбон кислота амидларининг ахамияти. Карбамин ва карбамид, уларнинг ахамияти хамда ишлатилишини изохланг.

17. Мумлар, табиатда учраши ва ахамияти. Қўй жуни муми — ланолин, асалари муми, спермацет мумлари таркибини ва ахамиятини изохланг.

18. Ёглар деб қандай бирикмаларга айтилади? Қаттиқ ва суюқ ёглар (мойлар), табиатда учраши, таркиби, функцияси ва ахамиятини изохланг. Йод ва гидролиз сонлари хакида тушунча беринг.

19. Мойлар таркибига кирувчи икки, уч ва тўртта қўшбоғ тутган кислоталар — линол, линолен ва арахидин кислоталарининг тузилиши хамда ахамиятини изохланг.

20. Ёгларнинг организмда ва ундан ташкарида гидролизланиши, совунланиши хамда гидрогенланиши жараёнларини баён қилинг ва реакция тенгламаларини ёзинг. Маргарин ишлаб чикариш. Ёгларнинг тахирланиши ва унинг химизми. Қуруқчи мойлар ва қуришнинг химизми. Шу жараёнларни изохланг.

21. Оксикислоталар деб қандай бирикмаларга айтилади? Оксикислоталарнинг таснифи, номенклатураси ва изомериясини баён қилинг.

22. Оксикислоталарнинг табиатда учраши ва олинишининг биохимиявий хамда химиявий усулларини изохланг. Реакция тенгламаларини ёзинг.

23. Оксикислоталарнинг химиявий хоссаларини спиртлар ва кислоталар билан реакцияси мисолида изохланг ва реакция тенгламаларини ёзинг. Оксикислоталарнинг температура таъсирида дегидратацияланишини таърифланг.

24. Сут кислотаси, унинг табиатда учраши, хосил бўлиши ва ахамиятини баён қилинг.

25. Олма, лимон ва вино кислоталарининг табиатда учраши, хосил бўлиши хоссалари ва ахамиятини тушунтиринг хамда реакция тенгламаларини ёзинг.

Фотосинтез:

$$x\,CO_2 + yH_2O \xrightarrow[\text{хлорофил доначалари}]{\text{қуёш энергияси}} Cx(H_2O)y + XO_2$$

Бунда 686 ккал, энергия ютилади, яъни энергия йиғилади. Бу энергия ҳайвонлар организмида углеводларнинг метаболизмида, химиявий нуктаи назардан уларнинг оксидланишида ажралади.

Метаболизм:

$$C_x(H_2O)_y + xO_2 \longrightarrow xCO_2 + yH_2O + 686\ \text{ккал}$$

Агарда бу катта энергия иссиклик энергияси сифатида ажралса, организмга кучли салбий таъсир кўрсатади. Бу энергиянинг маълум қисми иссикликга айланади, лекин кўп қисми аденозинтрифосфат (АТФ) нинг макроэргик боғларида йиғилади ва захирада сақланади ҳамда организм ҳаёт фаолиятида (мускуллар қискариши, нерв импульслари узатилиши ва ҳоказолар) сарфланади.

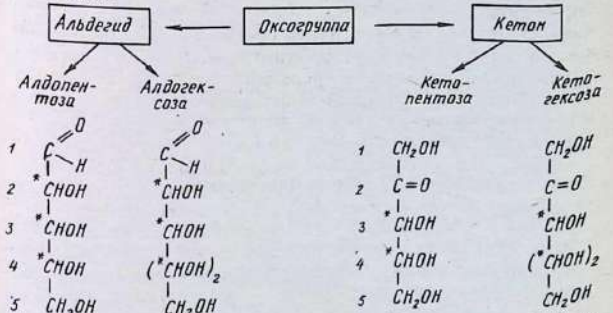
Фотосинтез ва ҳосил бўлган углеводлар метаболизми бир-бирига қарама-қарши жараёндир. Бир томондан ҳайвонлар углеводларни озуқа сифатида истеъмол қилиб кислород таъсирида ҳаёт фаолияти учун зарур энергияга айлантиради ёки бошқа керакли моддалар синтезида фойдаланади. Бунда углеводлар билан бир қаторда катта миқдорда кислород сарфланади ва зарарли бўлган карбонат ангидрид ажралиб чиқади.

Иккинчи томондан ўсимликлар ҳайвонлар чиқиндиси карбонат ангидрид газини ютиб хлорофил доначаларида қуёш энергияси ва сувдан фойдаланиб углеводга айлантиради ҳамда атмосферага кислород ажралиб чиқади. Бу табиат мўъжизаси натижасида ердаги моддалар баланси сақланиб қолмоқда. Масалан, кунгабоқарнинг 1 $м^2$ барглари 3 $м^3$ ҳаводаги 900 $см^3$ карбонат ангидридни ютиб 0,5—1 г гача узум шакарини ҳосил қилади ёки 1 гектар ердан 40 ц бугдой ҳосили олиш учун ўсимлик бугдой даласида ёз бўйи 20 т карбонат ангидрид ва 7,3 т сувни ўзлаштириб 10 т дан ортиқроқ органик модда ҳосил қилиши ва атмосферага 13 т атрофида кислород чиқариши керак бўлади. Умуман ўсимликлар ҳар йили 170 млрд т углеродни ўзлаштириб 100 млрд т дан ортиқ органик модда тўплайди ва 145 млрд т кислород етказиб беради. Бу сарфланаётганидан анча ортиқдир.

Номенклатураси ва таснифи.

Углеводлар деб ном қўйишни биринчи бўлиб 1844 йилда К. Шмидт таклиф этди. Бунга сабаб ўша вақтда маълум бўлган углеводларнинг формуласи $C_n(H_2O)_m$ формуласига мос келарди. Шу сабабли углеводлар углерод гидратлари деб қаралган (масалан, глюкоза $C_6H_{12}O_6$ ёки $6C \cdot 6H_2O$, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ ёки $12C \cdot 11H_2O$ ва ҳоказо). Ҳозирги вақтда углеводлар тушунчаси анча кенгайиб, бу формулага мос келмайдиган углеводлар ҳам борлиги аниқланди, масалан, рамноза — $C_6H_{12}O_5$; дезоксирибоза — $C_5H_{10}O_4$; метилпентозалар, метилгексозалар ва бошқалар. Лекин аввалдан ишлатилиб келган углеводлар номи ишлатилиб келинмоқда. Оддий ва дисахаридларнинг номини ҳосил қилишда модданинг хоссаси ёки манбаи номига — оза қўшимчаси қўшилади. Масалан, рибоза, глюкоза, мальтоза, сахароза ва бошқалар.

Углеводлар таркибидаги карбонил группаси тавсифига қараб иккита группага бўлинади. Альдегид группаси тутган углеводлар, яъни альдегидоспиртлар — альдозалар ва кетон группаси тутган кетоноспиртлар эса кетозалар дейилади:



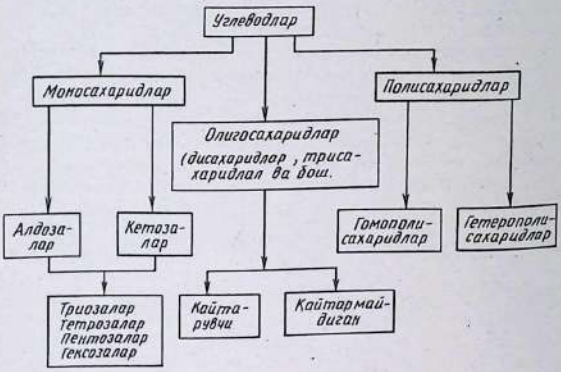
Углеводлар гидролизга муносабатига қараб ҳам таснифланади.

— Гидролизга учрамайдиган, яъни гидролизланиб янада оддий углеводлар ҳосил қилмайдиган углеводлар моносахаридлар ёки монозалар дейилади.

—. Гидролизланганда оддий углеводлар ҳосил қиладиган углеводлар полисахаридлар ёки полиозалар дейилади. Полиозалар ўз навбатида икки гурппага бўлинади.

— Гидролизланганда 2 тадан 10 тагача моносахарид молекулалари ҳосил қиладиган углеводлар шакарсимон углеводлар ёки олигосахаридлар дейилади. Буларнинг табиатда кўп тарқалган муҳим вакиллари дисахаридлардир.

— Гидролизланганда юзлаб ва минглаб моносахарид молекулаларини ҳосил қиладиган углеводлар шакарга ўхшамаган углеводлар ёки полисахаридлар дейилади. Полисахаридлар ўз навбатида гомополисахаридларга ва гетерополисахаридларга бўлинади:

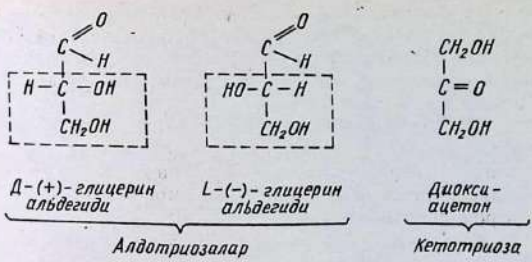


1. Моносахаридлар

Моносахаридлар ёки монозалар деб таркибида битта карбонил (альдегид ёки кетон) ва бир неча гидроксил группалари тутган полигетерофункционал бирикмаларга айтилади. Улар тармоқланмаган углерод занжирларига эга бўлган альдегидоспирт ёки кетоноспиртлардир.

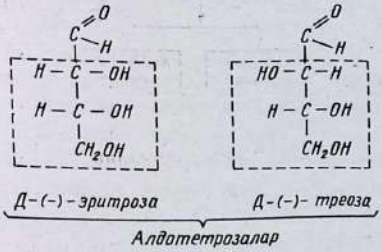
Таснифи: Моносахаридлар таркибидаги углерод атоми сонига қараб қуйидагиларга бўлинади:

Триозалар — таркибида учта углерод атоми тутган монозалар. Буларга глицерин альдегиди ва диоксиацетон киради:



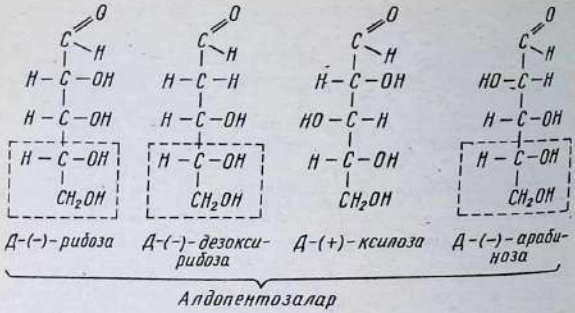
Триозаларнинг учала вакили — глицерин альдегиди ва диоксиацетон ўсимликларда ҳамда ҳайвонлар организмида учрайди. Д — (+) — глицерин альдегиди ва диоксиацетон углеводлар метаболизмида ҳосил бўлади ва моддалар алмашинувида муҳим роль ўйнайди.

Тетрозалар — таркибида тўртта углерод атоми тутган монозалардир. Буларга эритроза, треоза ва бошқалар киради:



Тетрозаларнинг вакиллари табиатда анча кам тарқалган бўлиб, асосан глюкозидлар шаклида учрайди. Ҳайвонлар организмида алоҳида роли йўқ. Шу сабабли тетрозаларни кенгроқ қараб чиқмаймиз.

Пентозалар — таркибида бешта углерод атоми бўлган монозалардир. Буларга табиатда кенг тарқалган рибоза, дезоксирибоза, арабиноза, ксилоза ва бошқалар киради:



Пентозалар табиатда асосан полисахарид бўлмиш пентозанлар ($(C_5H_8O_4)_n$ ҳамда ўсимлик ва дарахт елими таркибида учрайди. Улар ёғочда 10—15 %, ҳашаклар ва уруғлар қобиғида анча миқдорда бўлади. Пентозалар пентозанларни суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида гидролиз қилиб олинади.

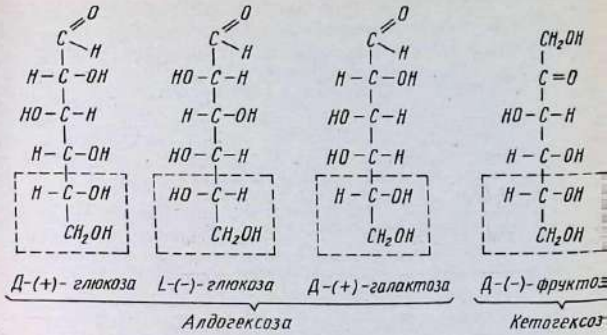
Д — рибоза ҳайвонлар организми ва ўсимликларда учрайдиган рибонуклеин кислотаси — РНК таркибига, 2-дезокси — Д — рибоза эса дезоксирибонуклеин кислотаси таркибига киради. Улар ачиткилар таркибидан олинган нуклеин кислоталарини гидролизлашда ҳосил бўлади ва нуклеозидлар синтезида қатнашади.

Д — ксилоза ёғоч шакари ҳам дейилади ва ёғоч, похол, буғдой сомони ёки кунгабоқар қипиғи таркибидаги ксиланларни гидролизлаб олинади. Саноатда ксилозадан фурфурол олинади.

Пентозалар ўсимликларда гликозид шаклларида ҳам учрайди:

Гексозалар — таркибида олтита углерод атоми тутган монозалардир. Уларнинг вакиллари глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза ва бошқалар.

Гексозалардан глюкоза анча кўп тарқалган ҳамда ҳайвонлар организмида муҳим роль ўйнайди. Глюкозанинг ҳайвонлар ва ўсимликлар организмида тарқалиши ва роли билан биз юқорида танишганмиз.



Фруктоза — мева шакари ҳам дейилади ва ширин мевалар, қамиш шакари (сахароза) ва асал таркибида учрайди. У қутбланган нур текислигини чапга буради ва глюкозага нисбатан анча ширинди.

Галактоза — асосан глюкоза билан бириккан ҳолда сут шакари таркибига киради. У ўсимлик полисахаридларини ва айрим гликозидларни гидролизлаб олинади.

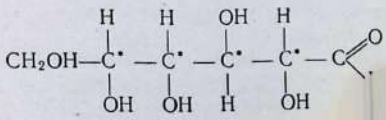
Гептозалар — таркибида еттита углерод атоми тутган углеводлар бўлиб табиатда анча кам тарқалган.

1.1. Стереоизомерияси. Моносахарид молекулаларида бир неча хирал марказ бўлиб, ҳар бир углевод структурасига бир неча стереоизомер тўғри келади. Стереоизомерлар сони асимметрик углерод атомига қуйидагича боғлиқ:

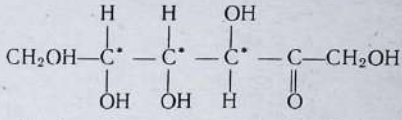
$$N = 2^n$$

N — стереоизомерлар сони,
n — асимметрик углерод атоми сони.

Бу формулага биноан тўртта асимметрик углерод атоми бўлган альдогексозалар вакили глюкозада:

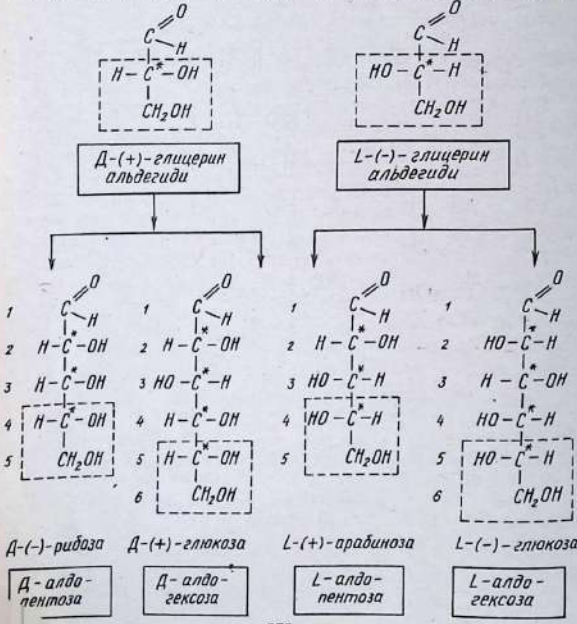


$N=2^n=2^4=16$ та стереоизомер мавжуд. Кетогексозаларда эса учта асимметрик углерод атоми бўлгани учун изомерлар сони икки баробар кам, масалан, фруктозада:



$N=2^n=2^3=8$ та стереоизомер бўлади. Демак, назарий жихатдан алдогексозаларда 16 та стереоизомер, яъни 8 жуфт энантиомерлар, кетогексозаларда эса 8 та стереоизомер (4 жуфт энантиомерлар) бўлиши керак.

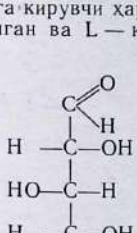
М. А. Розановнинг таклифига биноан моносахаридлар нисбий конфигурацияси глицерин альдегидига қараб аниқланади, яъни карбонил группасидан энг узокда



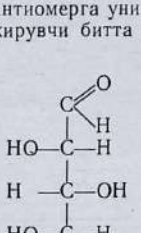
жойлашган асимметрик углерод атомидаги гидроксил группаси ўнгга бурувчи Д.— глицерин альдегидидаги каби ўнг тарафда жойлашган бўлса Д — қаторга, чапга бурувчи L — глицерин альдегидидаги каби чапда жойлашган бўлса L — қаторга киради (оптик изомер темасига қаранг):

Бунда стереоизомернинг чапга ёки ўнгга буриши Д — ёки L — қаторга кириши билан ҳеч қандай алоқаси йўқ. Ўнгга ва чапга бурувчи изомерлар Д — қаторга ҳам, L — қаторга ҳам кириши мумкин.

Стереоизомерларнинг структурасини ифодалаш учун Э. Фишер таклиф этган проекцион формулалардан фойдаланилади. Бунда карбонил группаси юқори томонда биздан йироқда жойлашган бирламчи спирт группаси пастда ёзилади. Номерланиш юқори қисмдан бошланади. Д қаторга кирувчи ҳар бир энантиомерга унинг ойнадаги акси бўлган ва L — қаторга кирувчи битта изомер мос келади.



Д — (+) — глюкоза



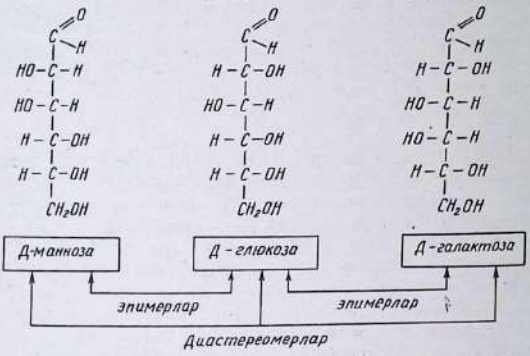
L — (—) — глюкоза

Табиатда учрайдиган моносахаридларнинг деярли ҳаммаси Д — қатор углеводларидир. Ҳайвонларнинг организмида Д — глюкоза муҳим роль ўйнайди, моддалар алмашинувида қатнашади ва энергия манбаи ҳамда бошқа мураккаб моддалар биосинтези учун қуйи молекуляр моддалар етказиб беради. L — глюкозани организм ҳазм қила олмайди. L — қатори углеводлари ўсимликларда кенгроқ таркалган. Масалан L — арабиноза ўсимликларда анча кўп учрайди, унинг изомери Д — арабиноза эса фақат баъзи бактерияларнинг турларида учрайди.

Д — қаторга кирувчи алдогексозаларда ҳам, алдо-

пентозаларда ҳам боғланиш тартиби ва табиати бир хил, лекин улар бир ёки бир неча углерод атомида ўрин олувчиларнинг фазода жойлашуви, яъни конфигурацияси билан фарқ қилади. Бундай изомерлар диастереомерлар дейилади. Фақат битта углерод атомидаги ўрин олувчиларнинг фазовий жойлашуви билан, яъни битта углерод атоми конфигурацияси билан фарқ қиладиган диастереомерлар эпимерлар дейилади.

Масалан, Д — глюкоза, Д — галактоза ва Д — маннозалар бир-бирига нисбатан стереоизомерлар ҳисобланади. Д — глюкоза ва Д — галактоза ҳамда Д — глюкоза ва Д — маннозалар эпимерлар ҳисобланади, чунки улар битта углерод атоми конфигурацияси билан фарқ қилади:



1.2. Физик-химиявий хоссалари. Углеводлар таркибида, биринчидан, альдегид ёки кетон группаси тутганлиги учун альдегид ва кетонларга хос: .

Нуклеофил бирикиш (водород цианид ва натрий бисульфит бирикиши).

Бирикиш — ажралиш (аммиак, гидроксиламин, гидразин, фенилгидразин ва бошқалар билан).

Оксидланиш (кумуш кўзгу, Фелинг суюқлиги ва бошқалар билан).

Қайтарилиш реакцияларига киришади.

Иккинчидан, спирт гидроксил группалари тутганлиги учун спиртларга хос: ацилланиш, алкилланиш, оксидланиш, қайтарилиш реакцияларига киришади.

Углеводлар уларнинг юқорида баён этилган очиқ

занжирли тузилиши асосида тушунтириб бўлмайдиган бир неча хоссаларини намоён қилади, яъни:

1) Нима учундир альдегид группаси тутган углеводлар альдегидлар учун хос бўлган фуксинсульфит кислотаси билан сезиларли таъсирлашмайди (сезиларли рангсизлантирмайди).

2) Битта гидроксил группаси хоссалари жиҳатидан бошқа гидроксиллардан фарқ қилади.

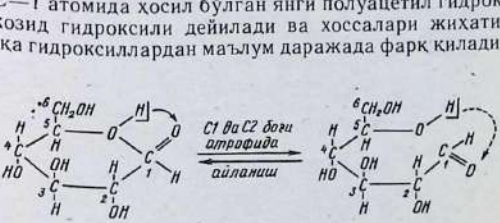
3) Энантиомерларнинг янги тайёрланган эритмаларида қутбланган нур текислигини буриш бурчаги вақт ўтиши билан ўзгариб боради (муторатация ҳодисаси).

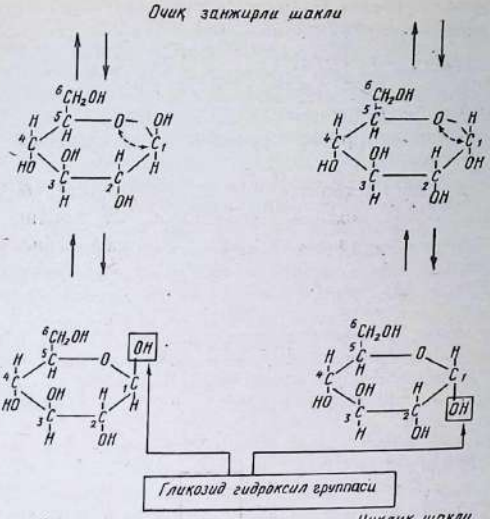
4) Очиқ занжирли тузилиши бўйича улар $N=2^n$ (масалан, пентозалар $N=2^3=8$ та, гексозалар $N=2^4=16$ та) стереоизомерларга эга бўлиши керак эди. Лекин изомерлар бундан кўп.

Бу хоссаларини уларнинг циклик тузилиши билан тушунтириб бериш мумкин. Углеводларнинг циклик тузилиши ҳақида биринчи марта А. А. Қолли фикр билдирди. Кейинчалик бу фикрни немис олими Б. Толленс ривожлантирди.

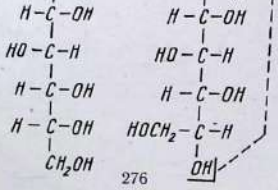
Циклик формалари. Моносахаридларда ҳам углерод атомлари биринчи валент ҳолатида, яъни SP^3 — гибридланиш ҳолатида бўлиб, валент бурчаклари 109°28′ га тенгдир. Шу сабабли оддий (σ — сигма) боғлари орасидаги эркин айланиш натижасида спирт гидроксиллари ва карбонил группаси фазода ҳолатини ўзгартириб бирбирига яқинлашади. Бунда бешинчи ва тўртинчи углерод атоми билан карбонил группаси шундай яқинлашадики, бу углерод атомидаги гидроксил группасининг водород атоми карбонил кислородига ўтиб янги гидроксил группаси ҳосил бўлади ҳамда гидроксил кислороди ва карбонил углероди бўшаган валентликлари ҳисобига боғланиб ҳалқа ҳосил қилади.

С—1 атомида ҳосил бўлган янги полуацетил гидроксил гликозид гидроксили дейилади ва хоссалари жиҳатидан бошқа гидроксиллардан маълум даражада фарқ қилади:



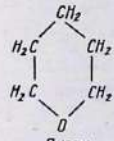


Углеводларнинг циклик шаклларини Фишер проекцион формулалари ёрдамида ифодалаш анча қийин. Шу сабабли уларни Хеуорс перспектив формулалари орқали ифодалаш қабул қилинган. Бунинг учун Фишер формуласидаги ҳалқа ҳосил қилишда қатнашадиган гидроксил группаси пастга туширилади. Натижада Д — қатор углеводларида оксиметил (—CH_2OH) группа углерод занжиридан чапда, L — қатор углеводларида эса ўнгда жойлашади:

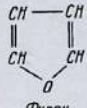


Халқа ҳосил қилишда қатнашган атомлар ётган текисликнинг устки томонида Фишер проекциясида углерод занжиридан чапга ётган атомлар группалари, остки қисмида эса ўнгда ётган атомлар группалари ёзилади. Халқага кирувчи кислород атоми эса юқори ўнг бурчакда (пираноза шаклларида) ва юқорида (фураноза шаклларида) жойлашади.

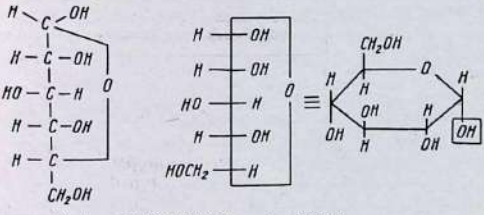
Олти аъзоли ҳалқали шакли гетероциклик бирикма пиранга, беш аъзоли ҳалқали шакли эса фуранга қиёс берилиб пираноза ва фуранозалар дейилади:



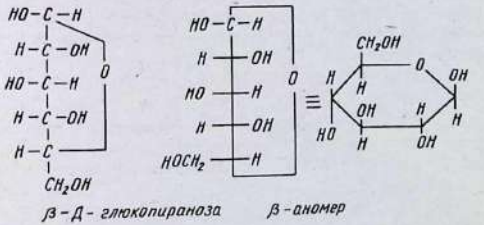
Пиран



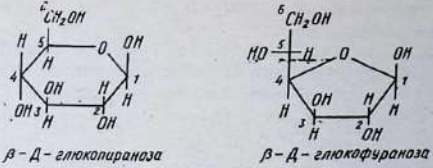
Фуран



α-Д-глюкопираноза α-аномер



β-Д-глюкопираноза β-аномер



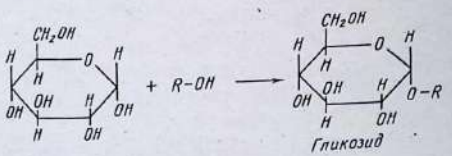
Цикло – оксо таутомерия

Бундай ўзгаришлар натижасида α — Д — глюкопиранозанинг янги тайёрланган эритмаси нисбий буриш бурчаги $[\alpha]_D^{20} = +112°$ вақт ўтиши билан камайиб +52,5° га тенг бўлиб колади.

Цикло — оксо таутомерия фақат муторатация ходисасини тушунтириб бермасдан, моносахаридларнинг очик занжирли тузилиши асосида тушунтириб бўлмайдиган бошка хоссаларини тушунишга ёрдам беради.

Сувли эритмаларида ҳам моносахаридлар асосан циклик шаклларда бўлиб, оксо шакли жуда кам миқдорда бўлади. Шу сабабли улар альдегидларга хос баъзи реакцияларни бермайди (масалан, фуксинсульфит кислотасини рангсизлантирмайди).

Гликозид гидроксили туташган углерод атоми бошка углерод атомлардан фаркли бир томондан кислород атоми билан туташган. Кислород атомининг электроманфийлиги таъсирида бу углероддаги гидроксилнинг активлиги ортади ва у реакцияларга анча осон киришади. Табиатда углеводлар шу гидроксил группаси хисобига гликозидлар хосил килади:



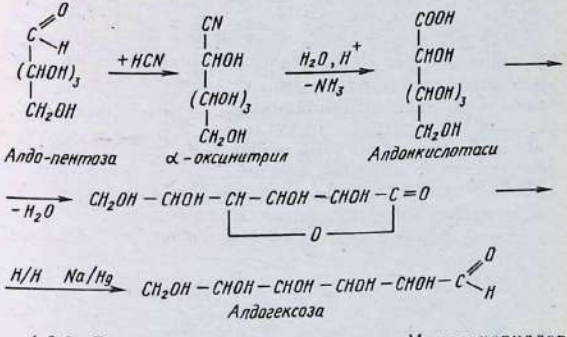
Бу полуацетал гидроксилнинг гликозид гидроксили дейилишига сабаб шу.

Циклик шаклида янги хирал марказ — аномер маркази пайдо бўлиши молекулада асимметрик углерод атомлари сонини ортишига олиб келади. Циклик шаклида пентозаларда 4 та, гексозаларда эса 5 та асимметрик углерод

атоми мавжуд бўлади. Шу сабабли изомерлар сони ҳам икки баробар ортади:

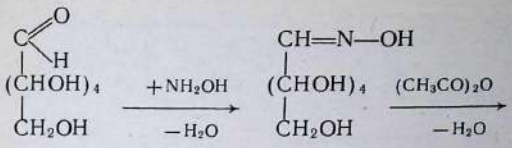
$$N = 2^4 = 16 \text{ та пентозаларда,}$$
$$N = 2^5 = 32 \text{ та гексозаларда.}$$

1.2.1. Нуклеофил бирикиш реакциялари. Моносахаридларга водород цианид бирикиши натижасида оксинитриллар ҳосил бўлади. Уларни гидролизлаб таркибида моносахариддагига нисбатан битта углерод атоми кўп бўлган алдон кислотаси ҳосил қилинади. Бу алдон кислоталари бир асосли кўп атомли оксикислоталар бўлганлиги учун анча осон лактонларга айланади. Лактонлар эса қайтарилганда юкори алдоза ҳосил бўлади. Демак, бу реакция ёрдамида алдоза занжири узайтирилиши мумкин, яъни куйи алдозалардан юкори алдозалар олиш мумкин (масалан, пентозалардан гексозалар):

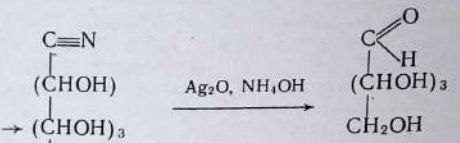


1.2.2. Бирикиш-ажралиш реакцияси. Моносахаридлар аммиак билан иминлар, гидроксиламин билан оксимлар, гидразин ва фенилгидразин билан гидразон ва озазонлар ҳосил қилади ва ҳоказо. Бу реакциялардан гидроксиламин ва фенил гидразин билан реакцияларини кўриб чиқамиз:

а) Гидроксиламин таъсирида ҳосил бўлган оксимига сув тортиб олувчи агент таъсир эттирилса нитрилга айланади. Унга кумуш гидроксидининг аммиакли эритмаси таъсирида алдопентоза ҳосил бўлади:



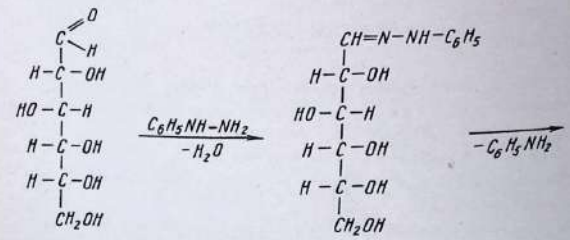
алдогексоза оксим



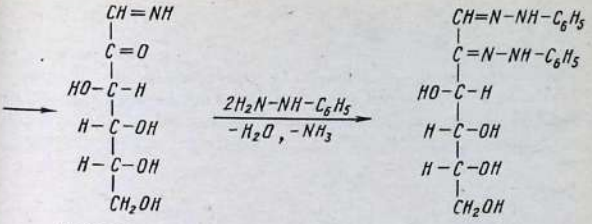
нитрил алдопентоза

Бу реакция натижасида занжир қисқариб юқори моносахаридлардан қуйи моносахаридлар олинади (масалан, гексозалардан пентозалар).

б) Моносахаридларнинг фенилгидразин билан ўзаро реакцияси натижасида аввал фенилгидразон ҳосил бўлади. У ўз навбатида иминокетон ва анилинга парчаланади. Иминокетон эса яна икки молекула фенилгидразин билан таъсирлашиб озазон ҳосил қилади:

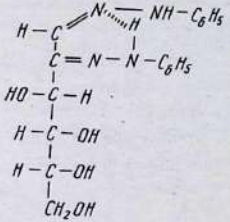


Д-глюкоза Глюкозафенилгидразони



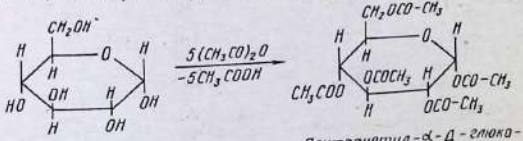
Иминокетон *Глюкоза озазони*

Озазон ҳосил бўлишида моносахаридларнинг фақат биринчи ва иккинчи углерод атомлари иштирок этади. Бунга сабаб озазонларда водород боғланиш орқали олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиб молекула турғунлигини оширади:



Бу озазонлар сариқ рангли кристалик моддалар бўлиб, муайян суюқланиш ҳароратига эга. Шу сабабли моносахаридларни аниқлашда ва ажратиб олишда ишлатилади.

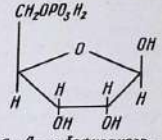
1.2.3. Спирт гидроксиллари ҳисобига борадиган реакциялар. 1. Моносахаридлар спиртлар каби алкилланиш ва ацилланиш реакцияларига киришади. Бу реакциялар ҳам моносахаридларни аниқлашда қўлланилади. Моносахаридларга кислота ангидридлари ёки бошқа ацилловчи агентлар таъсирида мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:



α-Д-глюкоза *Пентаацетил-α-Д-глюкопираноза*

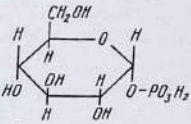
Бу реакция ёрдамида глюкозада бешта гидроксил группаси борлиги аниқланган.

Фосфат кислотаси билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ҳамма ўсимлик ва ҳайвонлар организмида учрайди. Пентозалардан рибоза ва дезоксирибозаларнинг фосфат кислотаси билан ҳосил қилинган эфирлари нуклеин кислоталарининг структура элементлари ҳисобланади:

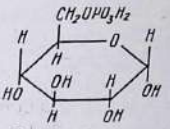


β-Д-рибофураноза-5-фосфат

Организмда углеводлар алмашинувида, фотосинтезда, бижғиш ва бошқа биологик жараёнларда моносахаридларнинг фосфат эфирлари қатнашади. Масалан, гликогеннинг организмда фосфорилаза ферменти таъсирида гидролизланишида глюкоза — 1 — фосфат, глюкоза парчаланишининг биринчи босқичида АТФ таъсирида фосфорилланиб глюкоза — 6 — фосфат ҳосил бўлади:

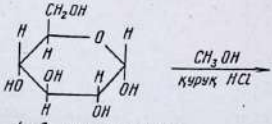


Глюкоза-1-фосфат



Глюкоза-6-фосфат

2. Алкилланиш реакциялари гликозид гидроксилида анча осон амалга ошади ва гликозидлар ҳосил бўлади. Масалан, юмшоқ шароитда алкилланганда фақат гликозид гидроксилидаги водород алкил группасига алмашиниб гликозид ҳосил қилади:

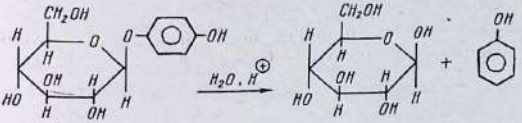


α-Д-глюкопираноза

Метил-α-Д-глюкопиранозид

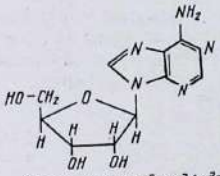
Глюкоза гликозидлари — глюкозид, фруктозаники — фруктозид, галактозаники — галактозид ва ҳоказо деб номланади. Гликозидлар табиатда жуда кенг таркалган бирикмалардир. Гликозидлар, асосан моносахаридлар билан феноллар, спиртлар ва бошқа гидроксил ва амин группаси тутган бирикмалар орасидаги реакцияларда ҳосил бўлади ва моносахаридлардаги гликозид гидроксили бўйича амалга ошади.

Гликозидларнинг гидролиз реакцияси жуда муҳим аҳамиятга эга. Бу реакция полисахаридларнинг организмда ва саноатда гидролитик парчаланиши асосида ётади. Гликозидлар организмда ферментлар таъсирида гидролизланади. Гидролизланганда икки қисмга: шакар ва шакарсиз қисмларга бўлинади. Шакарсиз қисми агликон дейилади. Табиий гликозидларнинг агликонлари сифатида феноллар, стероидлар ва моносахаридларнинг ўзлари иштирок этади. Масалан, доривор ўсимликларда учрайдиган арбутин гидролизланганда глюкоза ва фенол ҳосил бўлади:



Арбутин

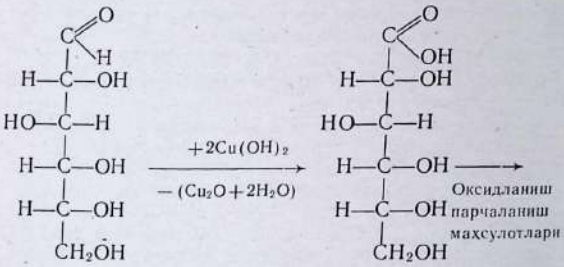
Бундай гликозидлар О — гликозидлар дейилади. Бундан ташқари N — гликозидлар ҳам бўлади. Масалан, нуклеин кислоталари таркибидаги нуклеозидлар N — гликозидларга киради:



Аденин-β-Д-рибозид (аденозин)

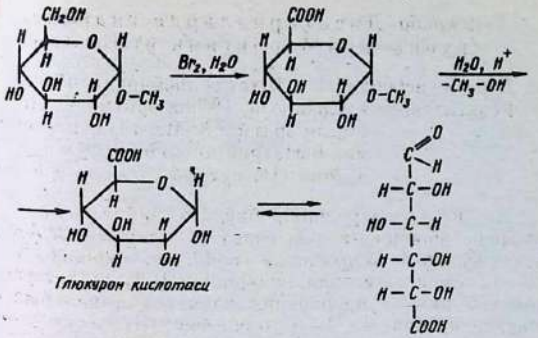
3. Моносахаридлар каттиқ шароитда алкилланганда ҳамма гидроксил группалари бўйича реакция боради. Масалан, глюкоза алкил галогенид таъсирида ишқорий муҳитда тўла алкилланади:

Моносахаридларни аниқлашда ишқорий муҳитда мис (II) — гидроксиди (Троммер реакцияси) билан оксидланишидан ҳам фойдаланилади. Лекин бунда ортиқча мис (II)— гидроксиди қиздирилганда парчаланиб анализга халақит берадиган қора рангли мис (II) — оксиди чўкмага тушади. Шу сабабли сифатий ва миқдорий анализларда мис (II) — гидроксиди ўрнига мис (II) — катиони лимон кислотаси тузлари билан стабиллашган Бенедикт реактиви ёки вино кислотаси натрий калийли тузи таъсирида стабиллашган Фелинг суюқлиги (реактиви) ишлатилади. Бунда мис (II)— катиони қайтарилиб сариқ рангли мис (I) — гидроксиди, кейинчалик эса қизил рангли мис (I)— оксиди ҳосил қилади ва моносахарид юқоридаги реакциядагидек аввал альдегид группаси ҳисобига оксидланади, кейин эса чуқур оксидланиб парчаланади. Парчаланиш маҳсулотлари ичида глюкон кислотаси кам миқдорда борлиги аниқланган:

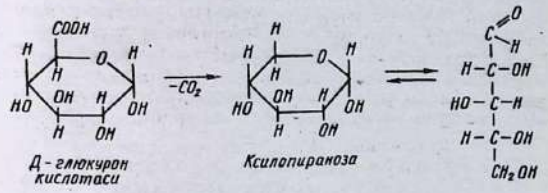


Ишқорий муҳитда алдозалар каби кетозалар ҳам юқоридаги реакцияларни беради, яъни кумуш ва мис (II)— катионларини қайтаради, чунки улар ишқорлар иштирокида узоқ қиздирилганда алдоза шаклига ўтади (кейинги реакцияларга қаранг).

4. Махсус шароитларда (альдегид группаси гликозид шаклида ҳимояланганда) оксидланганда бирламчи спирт группаси оксидланиб гликурон кислоталари ҳосил бўлади:

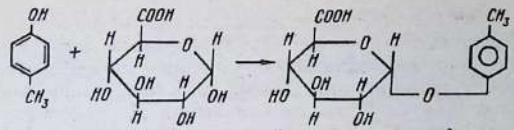


Глюкурон кислоталари осон декарбоксилланиб қуйи моносахаридларга айланади:

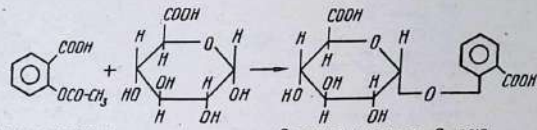


Юқорида келтирилган реакция фотосинтез маҳсулотлари — пентозалар ва гексозалар орасидаги генетик боғлиқликни кўрсатади.

Глюкурон кислоталари организмда муҳим биологик функцияларни бажаради. Организмда ҳосил бўладиган кўпчилик заҳарли моддалар гликурон кислоталари билан O— ва N— гликуронидлар шаклида сийдик билан чиқариб юборилади. Масалан, оксил моддалари алмашинувида ҳосил бўладиган крезол, фенол, индол, скатол каби заҳарли моддалар жигарда глюкурон кислотаси билан бирикиб зарарсизланади ва чиқариб юборилади:



п-крезол *Крезол-О-глюкурониди*



Ацетил салицил кислота (аспирин) *Салицил кислота-О-глюкурониди*

Бундан ташқари гликурон кислоталари гомополисахаридлар — пектин моддалари ва гетерополисахаридлар — хондриатин сульфат, гиалурон кислоталари, гепарин таркибига киради.

1.2.5. Қайтарилиш реакциялари. Гексозалар қайтарилганда олти атомли спиртлар — гекситлар, пентозалардан эса беш атомли спиртлар — пентитлар ва ҳоказо ҳосил бўлади:

$$CH_2OH—(CHOH)_4—C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H/H \longrightarrow$$

Гексоза

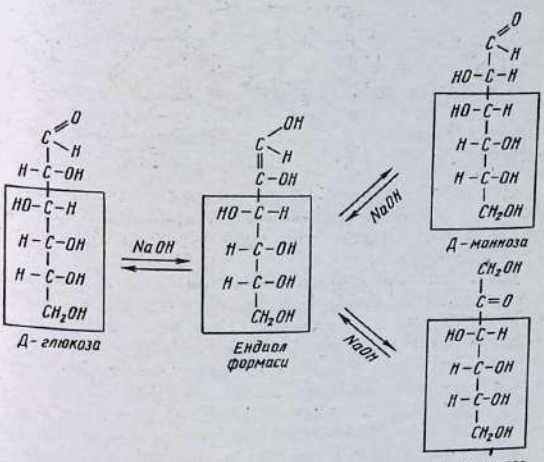
$$\longrightarrow CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$$

Гексит

Бунда глюкозадан — сорбит, галактозадан, — дулцит, ксилозадан — ксилит ва ҳоказо ҳосил бўлади. Қандли диабет (қонда глюкоза миқдорининг ортиб кетиши) касаллигида шакар ўрнига ксилит ёки сорбит истеъмол қилиш тавсия этилади.

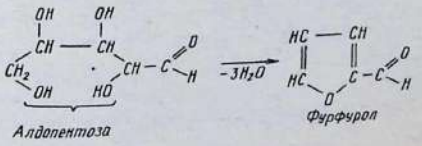
1.2.6. Ишқорлар таъсири. Моносахаридларга суюлтирилган ишқорлар таъсирида эпимер алдозаларнинг бирбирига ва уларга мос келган кетозаларга ўзаро ўтиши содир бўлади. Масалан, Д — глюкоза ишқорлар таъсирида ўзига эпимер бўлган Д — маннозага ҳамда ўзига мос келган кетоза — фруктозага ва аксинча фруктоза ўзига мос келган алдозаларга (глюкоза ва манноза) ўтиши натижасида аралашмада учала изомер ҳам бўлади. Бунда

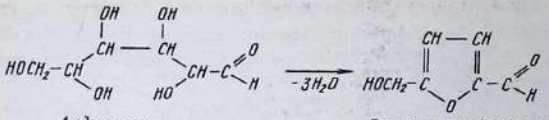
С — 1 ва С — 2 углерод атомлари конфигурацияси билан фарқ қиладиган изомерлар аралашмаси ҳосил бўлади. Ишқорлар таъсирида моносахариднинг аввал ендиол шакли ҳосил бўлиши орқали юқоридаги моносахаридлар бир-бирига ўтади, чунки еноллашганда Д — глюкоза, Д — манноза ва Д — фруктозалардан бир хил ендиол шакл хосил бўлади:



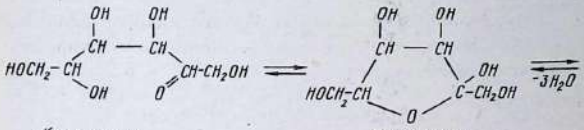
Моносахаридлар ишқорлар иштирокида қиздирилганда парчаланиб сут, чумоли кислотаси ва бошқа моддалар аралашмасини ҳосил қилади.

1.2.7. Минерал кислоталар таъсири. Моносахаридларга кучли минерал кислоталар таъсирида дегидратацияланиш содир бўлиб алдопентозалардан фурфурол ва алдо ҳамда кетогексозалардан оксиметилфурфурол ҳосил бўлади:

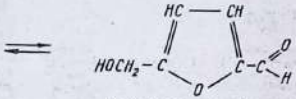




Альдогексоза — 5-оксиметилфурфурол



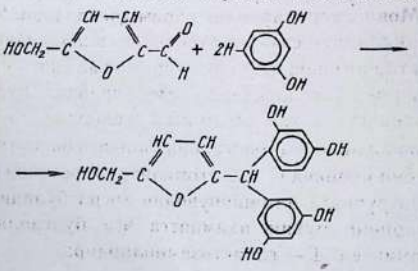
Кетогексоза (оксо шакли) — Кетогексоза (циклик шакли)



5-оксиметилфурфурол

Фурфурол ва оксиметилфурфуроллар феноллар ва ароматик аминлар билан реакцияга киришиб рангли бирикмалар ҳосил қилади.

Бу реакциялар моносахаридларни сифатий ва миқдорий аниқлашда қўлланилади. Фруктоза 5- оксиметилфурфуролга айлантирилиб резорцин таъсир эттирилганда кирмизи қизил рангли (Селиванов реакцияси), алдопентозалар эса фурфуролга айлантирилиб анилин таъсир эттирилганда қизил рангли бирикма ҳосил қилади:



1.2.8. Моносахаридларнинг бижғиши. Моносахаридлар ферментлар таъсирида бижғийди. Бижғиш натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотларга қараб бижғиш бир неча хил бўлади.

1. Спиртли бижғиш. Бу йўл билан саноатда ичимли ва медицинада қўлланиладиган ректификат этил спирти олинади.

2. Сут кислотали бижғиш. Махсус микроорганизмлар (сут ачитувчи бактерияларнинг ферментлари) иштирокида бижғитилганда амалга ошади:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

3. Мой кислотали бижғиш:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

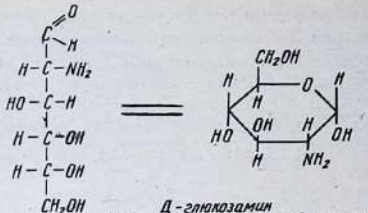
4. Лимон кислотали бижғиш:

$$C_7H_{12}O_6 \longrightarrow HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}—CH_2—COOH + 2H_2O$$

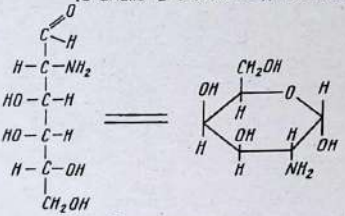
Кейинги иккала реакция ҳам махсус микроорганизмларнинг ферментлари иштирокида боради ва саноат аҳамиятига эга.

1.3. Моносахаридларнинг айрим ҳосилалари. Юқорида кўриб чиққан моносахаридларнинг ҳосилаларидан ташқари табиатда аминошакарлар, нейрамин ва сиал кислоталари, аскорбин кислоталари ҳам учрайди. Булар ҳам ўз йўналишида муҳим аҳамиятга эгадирлар.

Аминошакарлар. Моносахаридлардаги битта гидроксил группасини кўпинча С — 2 атомидаги гидроксил группасини аминогруппага алмашинувидан ҳосил бўлади. Аминошакарларнинг муҳим аҳамиятга эга бўлганлари Д — глюкозамин ва Д — галактозаминлардир:



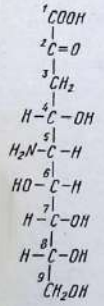
Д-глюкозамин
(2-амино-2-дезокси-α-Д-глюкопираноза



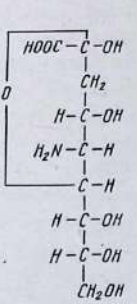
Д-галактозамин
(2-амино-2-дезокси-α-Д-галактопираноза)

Буларнинг N — ацилланган ва N — сулфоланган ҳосилалари гетероеполисахаридлар таркибига киради.

Нейрамин ва *сиал кислоталари.* Нейрамин кислотаси тўққизта углерод атоми тутган кетозадир. Унда С — 3 атомидаги гидроксил группаси водородга ва С — 5 атомидаги гидроксил группаси аминогруппага алмашган. Нейрамин кислота орқа мия суюқлигида бўлади:

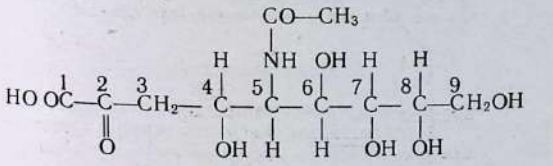


Очиқ занжирли шакли



Циклик шакли

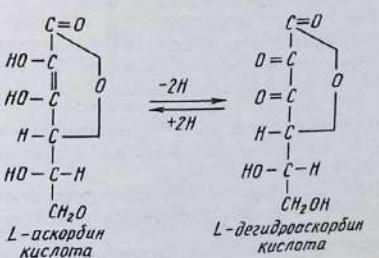
Нейрамин кислотасининг N— ацил ва О— ацил ҳосилалари табиатда анча кенг тарқалган бўлиб, улар умумий ном билан — *сиал кислоталари* дейилади. Бунда ацилланиш сирка ёки гликол кислоталари томонидан амалга ошган бўлади. Сиал кислоталари кон ва тўқималарнинг специфик моддалари ва мия ганглиозидлари таркибига киради ҳамда нерв импульсларини узатишда иштирок этади:



N— ацил нейрамин кислотаси (сиал кислотаси)

Аскорбин кислотаси. Аскорбин кислотаси табиатда кенг тарқалган. У деярли барча меваларда, сабзавотларда, сутда, айниқса цитрус меваларда (лимон, апельсин), наъматакда кўп учрайди. Озуқада аскорбин кислотаси етишмаслиги организмни бўшаштиради, дармонсизлантиради ва ҳар хил касалликларни келтириб чиқаради (масалан, цинга). Организмнинг унга бўлган суткалик муҳтожлиги камида 30 мг ни ташкил қилади. Шу сабабли у витаминлар группасига киритилиб витамин С дейилади. У саноатда Д — глюкозадан олинади.

Аскорбин кислотаси кучли қайтарувчанлик хоссасига эга. Оксидланганда дегидроаскорбин кислотаси, у қайтарилганда эса яна аскорбин кислотаси ҳосил бўлади:



Бу жараён анча юмшоқ шароитда амалга ошади. Шу сабабли витамин С ҳужайрада оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этади. Масалан, организмда энг кўп миқдорда учрайдиган коллаген оқсилнинг таркибидаги пролин ва лизин аминокислоталари қолдиқларини ферментатив гидроксилланишида кофермент функциясини бажаради ва тропоколлагеннинг (коллаген асосида ётадиган полипептид) коллагенга айланишида қатнашади. Витамин С етишмаганда коллаген шаклланиши бузилади ҳамда суяк ва тиш тўқималари бўшашади.

2. Полисахаридлар

2.1. Шакарсимон полисахаридлар (олигосахаридлар). Таркибида 2 тадан 8 тагача моносахарид қолдиқлари тутган полисахаридлар шакарсимон полисахаридлар ёки *олигосахаридлар* дейилади (грекчада олигос — кўп бўлмаган маъносини беради). Уларнинг табиатда анча кенг тарқалган ва муҳим аҳамиятга эга бўлган вакиллари дисахаридлардир.

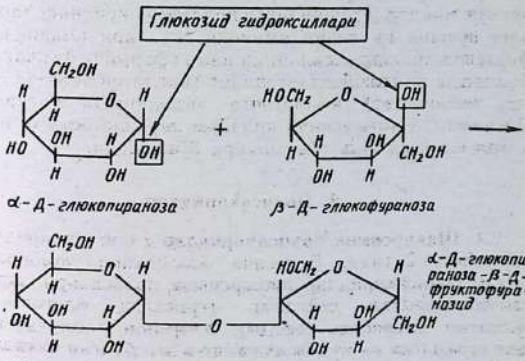
2.1.1. Дисахаридлар. Дисахаридлар ёки биозалар иккита бир хил ёки ҳар хил табиатли моносахарид қолдикларидан таркиб топган бўлади. Улар осон гидролизланиб икки молекула моносахарид ҳосил қилади. Биозалар О — гликозидлар бўлиб агликон ролини иккинчи молекула моносахарид бажаради. Бунда моносахарид молекулалари орасида боғ ҳосил бўлишида биринчи моносахарид ўзининг гликозид (полуацетал) гидроксили, иккинчи моносахарид эса гликозид гидроксили ёки бошқа (кўпинча С — 4 ҳолатидаги) гидроксили билан қатнашади. Молекулалар орасидаги боғланиш типига қараб дисахаридлар икки группага бўлинади:

I. Молекулалар орасидаги боғ иккала моносахариднинг гликозид (полуацетал) гидроксиллари ҳисобига ҳосил бўлган дисахаридлар қайтармайдиган дисахаридлар дейилади. Улар альдегидларга хос реакцияларни бермайди ва кумуш ҳамда мис (II) — катионларини қайтармайди, чунки уларнинг эритмаларида битта ҳам моносахарид қолдиғи ацикланиб оксоформага ўтмайди. Буларга сахароза мисол бўлади.

Сахароза. Сахароза гидролизланганда бир молекула глюкоза ва бир молекула фруктоза ҳосил бўлади.

$$\text{Сахароза} + \text{Сув} \longrightarrow \text{Глюкоза} + \text{Фруктоза}$$

Сахароза ҳосил бўлишида α — Д — глюкоза ва β — Д — фруктоза ўзларининг гликозид гидроксиллари билан қатнашади:



Сахарозада эркин гликозид гидроксиллари йўқ, шу сабабли у эритмаларда оксошакл ҳосил қилмайди ва альдегид — кетонларга хос реакцияларни бермайди.

Сахароза қанд лавлагисида қуруқ вазни ҳисобига 28% гача, шакаркамишда 20 % гача бўлади ҳамда мева ва ўсимликлар ширалари да учрайди.

Сахароза қутбланган нур текислигини ўнгга буради. Унинг солиштирма буриш бурчаги $[\alpha]_D^{20}+66,5°$. У гидролизланганда тенг миқдорда глюкоза ва фруктоза ҳосил бўлади. Глюкоза ўнгга бурувчи ва $[\alpha]_D^{20}+52,5°$, фруктоза эса чапга бурувчи ва $[\alpha]_D^{20}-92°$ бўлганлиги учун гидролиз маҳсулоти (глюкоза ва фруктоза аралашмаси) қутбланган нур текислигини чапга буради. Гидролиз жараёнида ўнгга бурувчи сахароза эритмасининг чапга бурувчига айланиб қолиши **инверсия** ва ҳосил бўлган маҳсулот **инверсияланган шакар** дейилади. Глюкозага қараганда фруктоза анча ширин бўлганлиги учун инверсияланган шакар ҳам анча ширин бўлади. Инверсияланган шакарга асал мисол бўла олади.

2. Биозаларда молекулалар орасидаги боғ битта моносахариднинг гликозид гидроксили ва иккинчи моносахариднинг бошқа спирт гидроксиллари (кўпинча С — 4 ҳолатдаги) ҳисобига ҳосил бўлса, бундай дисахаридлар

қайтарувчи дисахаридлар дейилади. Уларнинг эритмаларида мутаротация ҳодисаси кузатилади, чунки эркин гликозид гидроксили тутган ҳалқа ацикланиб оксоформга ўтади ва аксинча. Шу сабабли улар монозалар каби альдегид ва кетонларга хос реакцияларга киришади, масалан, кумуш ва мис (II) — катионларини қайтаради. Бундай дисахаридларга малтоза, целлобиоза, лактоза ва бошқалар мисол бўлади.

Малтоза. Бу дисахарид солод шакари (лотинча maltum — солод, яъни ундирилган буғдой майсаси) ҳам дейилади. Крахмалга солод таркибидаги диастаза ферменти таъсирида ҳосил бўлади:

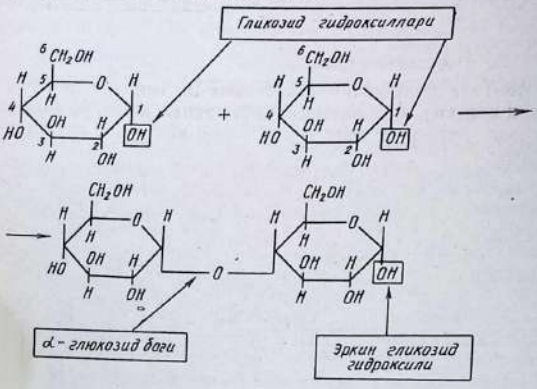
$$(C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O \longrightarrow n/2\ C_{12}H_{22}O_{11}$$

Малтоза

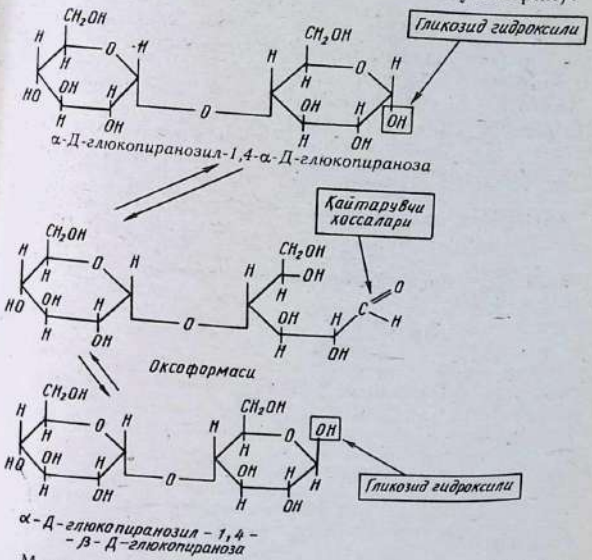
Малтоза гидролизланганда эса икки молекула глюкоза ҳосил бўлади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

У икки молекула α — Д — глюкозаларнинг реакцияси натижасида ҳосил бўлади. Бунда битта молекула α — Д — глюкопираноза глюкозид гидроксили, иккинчи α — Д — глюкопираноза молекуласи С — 4 ҳолатдаги гидроксили билан қатнашади. Натижада молекулалар орасида α — конфигурациялик боғ ҳосил бўлади:



Иккинчи ҳалқада эркин гиликозид гидроксили бўлганлиги учун эритмаларда оксо шаклига ўтади ва у орқали β — шаклига айланади, ва аксинча β — шакли оксо шакли орқали α — шаклига айланади (циклооксо таутомерия):

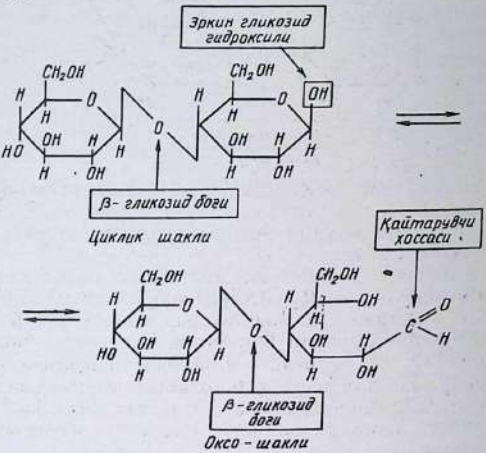


Малтоза крахмалнинг организмда амилаза ферменти таъсирида гидролизланиши натижасида ҳосил бўлади ва малтаза ферменти таъсирида икки молекула глюкозага айланади.

Целлобиоза. Целлобиоза тузилиши жиҳатидан малтозага ўхшайди. Фақат глюкоза қолдиклари орасидаги боғ β — конфигурацияга эга, яъни целлобиозада β — Д — глюкопираноза қолдиклари бўлади.

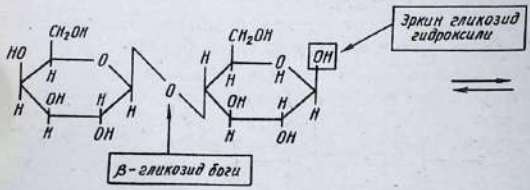
Целлобиоза целлюлозанинг гидролизланишидан ҳосил бўлади. Ҳайвонлар организмида бу жараён кисман микроорганизмлар ишлаб чиқарадиган целлюлоза ферменти таъсирида амалга ошади. Целлобиоза эса ўз навбатида целлобиаза ферменти таъсирида икки молекула глюкозага айланади. Целлобиоза ҳам малтоза каби

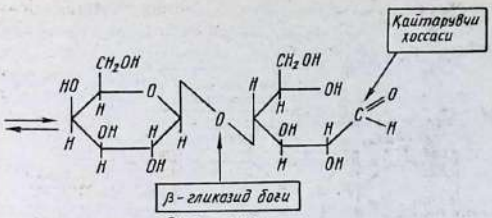
кайтарувчи дисахарид бўлиб моносахаридларга хос реакцияларга киришади ва цикло-оксо таутомерияга учрайди:



Лактоза (сут шакари). Лактоза (лотинча lactum — сут) ёки сут шакари сигирлар сути таркибида 4—5,5 %, аёллар сутида 5,5—8,0 % бўлади ва сир (пишлок) ишлаб чиқариш саноатида пишлоғи ажратилган сут зардобидан олинади.

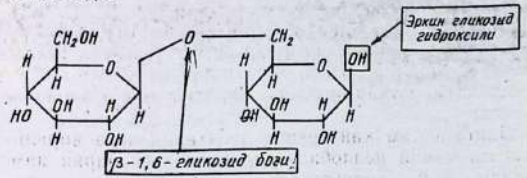
Лактоза ҳам қайтарувчи дисахаридларга киради ва малтоза ҳамда целлобиозалар каби хоссаларни намоён қилади. У β — галактозадаги гликозид гидроксили ва глюкозадаги С — 4 ҳолатдаги гидроксиллар ҳисобига таъсирланиб боғланишидан ҳосил бўлади:





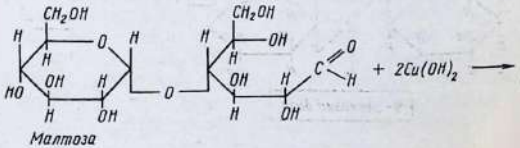
Лактоза гидролизланганда галактоза ва глюкоза ҳосил бўлади. У муҳим озуқа манбаи бўлиб ёш ўсаётган (гўдаклар, бузоқлар ва бошқалар) организми учун катта аҳамиятга эгадир.

Генцибиоза. Генцибиоза малтоза ва целлобиоза каби икки молекула α — Д — глюкопиранозадан ҳосил бўлган. Фақат генцибиозада моносахарид қолдиқлари β—1,6— гликозид боғи орқали боғланган, яъни битта молекула ўзининг С — 1 ҳолатдаги гликозид гидроксили билан, иккинчи молекула эса С — 6 ҳолатдаги гидроксили билан қатнашади. Генцибиоза ҳам қайтарувчи дисахарид бўлиб юқоридаги дисахаридлар каби хоссаларга эга ва мутаротацияланади.



Қайтарувчи дисахаридлар моносахаридлар каби оксидланиб гликобион кислоталари ҳосил қилади ва металл ионларини қайтаради.

Малтозадан — малтобион кислотаси, лактозадан лактобион кислотаси ва ҳоказо ҳосил бўлади:



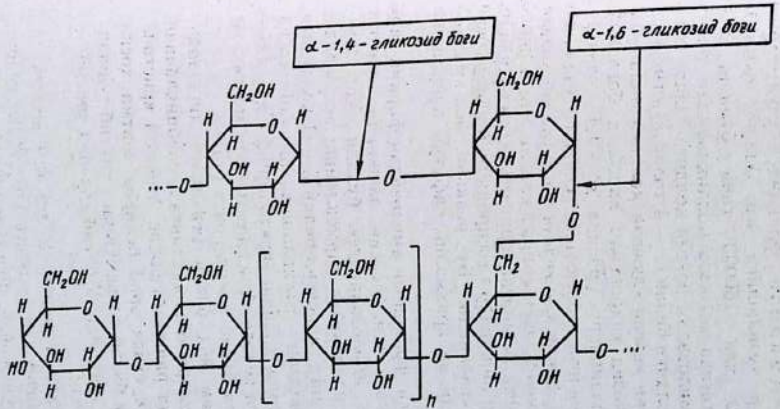
Крахмал химиявий индивидуал модда эмас. У иккита фракциядан — амилоза ва амилопектин фракцияларидан иборат. Амилоза фракцияси узун тармокланмаган занжир тузилишига эга. Унинг молекуляр оғирлиги 140000 дан 160000 гача бўлади, яъни 200 тадан 1000 тагача глюкоза қолдикларидан ташкил топган бўлади. Амилозада глюкоза қолдиғи ўзидан аввал келган глюкоза қолдиғи билан С — 4 ҳолатдаги гидроксили ва ўзидан кейин келган глюкоза қолдиғи билан С — 1 ҳолатдаги гликозид гидроксили ҳисобига боғланган, яъни глюкоза қолдиклари орасида α — 1,4— гликозид боғи мавжуд. Амилоза молекуласи спирал тузилишли бўлиб, унинг ичига ҳажми мос келган молекулалар киради.

Масалан, йод молекуласи спирал канали ичига кириб интенсив кўк рангли комплекс бирикма ҳосил қилади. Қиздирилганда ёки ишқорлар таъсирида бу бирикма осон парчаланиб, рангсизланади. Бу реакция йод-крахмал реакцияси дейилади ва крахмални сифатий аниқлашда қўлланилади.

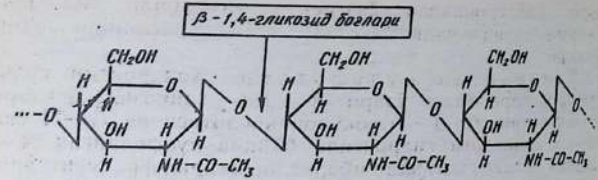
Амилопектин фракцияси амилозадан фаркли тармокланган тузилишга эга. Асосий занжирда глюкоза қолдиклари худди амилозадагидек бўлади. Ҳар 20—25 глюкоза қолдиғидан кейин тармокланиш юз беради. Бунда С — 6 ҳолатдаги гидроксил билан С — 1 ҳолатдаги гликозид гидроксиллари таъсирлашувидан боғ ҳосил бўлади. Демак, тармокланиш нуқталарида α — 1,6— гликозид боғи юзага келади. Амилопектиннинг молекуляр оғирлиги анча катта бўлиб 1 миллионга етади.

Амилопектин ҳам йод билан реакцияга киришади. Бунда йод молекулалари амилопектинга адсорбцияланади ва қизғиш бинафша рангга бўялади. Амилоза кристалл модда бўлиб, иссиқ сувда эриб бекарор эритма ҳосил қилади. Вакт ўтиши билан у яна чўкмага қайтиб тушади. Амилопектин сувда эримайди. У бўкиб коллоид эритма — клейстер ҳосил қилади.

Крахмал оқ аморф порошок. У тез қиздирилганда таркибидаги гигроскопик сув ҳисобига (10—20%) гидролитик парчаланиб анча майда, молекуляр оғирлиги кичик бўлакчалар ҳосил қилади. Бу жараён декстринлаш, ҳосил бўлган полисахаридлар эса декстринлар дейилади. Ун крахмали шу усул билан декстринларга айлантирилади, чунки декстринлар осон эриганлиги учун енгил ҳазм бўлади:



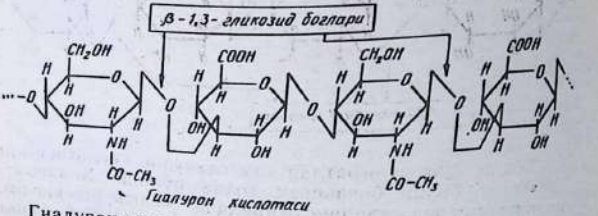
Амилопектин



Хитин

2.2.2. Гетерополисахаридлар. Гемицеллюлоза. Ўсимликларнинг ҳужайра таркибида целлюлоза билан бир қаторда гемицеллюлоза ҳам бўлади. У гетерополисахаридларнинг оддий вакилларидан бири бўлиб, ҳар хил моносахаридлардан ташкил топган. Унинг таркибида пентозалардан Д — ксилоза, Д — арабиноза ва гексозалардан Д — манноза ва Д — глюкозалар бор. У осон гидролизланиб шуларнинг аралашмасини ҳосил қилади. Молекуляр массаси анча кичик, 30 000 атрофида. Шу сабабли суюлтирилган ишқорларда эрийди.

Гиалурон кислотаси. Гиалурон кислотаси биринчи маротаба кўзнинг шишасимон моддаси гиалоид (hialoid) дан ажратиб олинган ва таркибида урон кислоталари бўлганлиги учун гиалурон кислотаси деб аталган. Унинг таркиби ўзаро β — 1,3— гликозид боғи орқали туташган Д — глюкурон кислотаси ва N — ацетилглюкозаминдан иборат дисахарид фрагментларидан тузилган. Бу фрагментлар ўзаро бир-бири билан β — 1,4— гликозид боғлари воситасида бириккан. Унинг молекуляр массаси 2—6 миллионга етади:

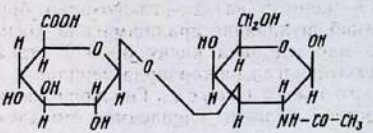


Гиалурон кислотаси

Гиалурон кислотаси жуда катта ёпишқокликка эга бўлиб, тўқималарга инфекция киришига тўсқинлик қилади. У бўғимларни мойлаб туради. Гиалурон кислота тухум ҳужайранинг қобиғида бўлади. Сперматазоиддан ажрала-

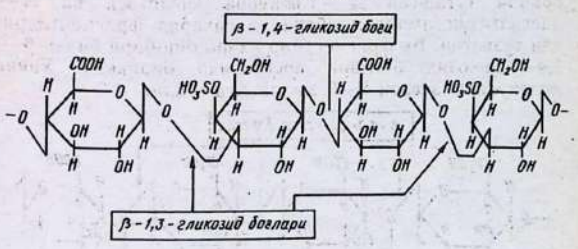
диган гиалуронидаза ферменти таъсирида гиалурон кислота парчаланади. Шундан кейин уруғланиш содир бўлади.

Хондроитин сульфатлар. Хондроитин сульфатлар таркибида ўзаро β — 1,3— гликозид боғлари билан туташган Д — глюкурон кислотаси ва С — 4 ёки С — 6 ҳолатдаги гидроксили бўйича сулфоланган N — ацетил галактозаминдан иборат дисахарид фрагментларининг ўзаро β — 1,4— гликозид боғлари воситасида бирикишидан ҳосил бўлган полисахариддир. Агарда С — 4 ҳолатдаги гидроксили сульфат кислота қолдиғи билан мураккаб эфир шаклида бўлса хондроитин — 4 — сульфат, С — 6 ҳолатда сулфоланган бўлса, хондроитин — 6 — сульфат дейилади. Хондроитин сульфатларнинг молекуляр массаси 10 000 дан 60 000 гача бўлади:

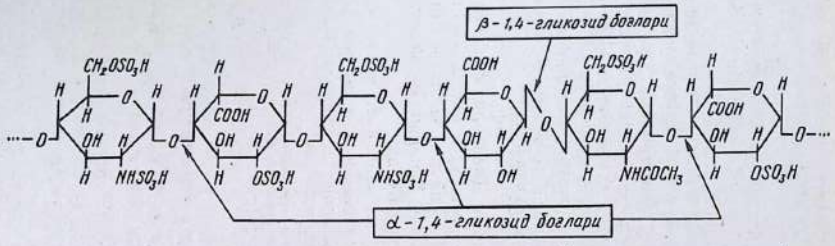


Д-глюкурон кислота N-ацетил-Д-галактозамин

N-ацетил хондрозин



Хондроитин сульфатлар ҳам гиалурон кислотаси каби оқсиллар билан боғланган ҳолда бўлади. Хондроитин сульфатлар занжирининг охирида Д — глюкурон кислотаси иккита Д — галактоза ва Д — ксилозадан ташкил топган тетрасахарид фрагменти бор. Шу фрагментдаги Д — ксилоза қолдиғи оқсил таркибидаги серин аминокислотаси қолдиғи билан о — гликозид боғи орқали



Гепарин молекуласининг бир фрагменти

ковалент боғланади. Полипептид занжирида серин аминокислотаси кўп бўлганлиги учун оқсил молекуласи занжирига кўп хондроитин сульфатлар бириккан бўлади. Хондроитин сульфат оқсил биополимерининг ёпишқоқлиги жуда катта, шу сабабли у кўп миқдордаги сувни бириктириб олади.

Хондроитин сульфатлар тоғайнинг асосий таркибий қисмларидан бири бўлиб ҳисобланади. У терида, кўзнинг шох пардасида, суякларда ҳам бўлади.

Гепарин. Гепарин анча мураккаб таркибли гетерополисахарид бўлиб у С — 6 ҳолати бўйича сулфоланган N — сулфо — Д — глюкозамин ва иккита урон кислотасидан таркиб топган. Д — глюкурон кислотаси миқдори жиҳатидан L — идурон кислотасидан камроқ бўлади. L — идурон кислотаси ҳам С — 2 ҳолат бўйича сулфоланган бўлади.

Дисахарид фрагментида монозалар ўзаро α — 1,4 боғлари воситасида бириккан. Дисахарид фрагментлари орасида эса фрагмент Д — глюкурон кислотаси билан тугаса β — 1,4— боғланиш, L — идурон кислотаси билан тугаса α — 1,4— боғланиш бўлди. Гепариннинг молекуляр массаси 16 000 дан 20 000 гача бўлади.

Гепарин ҳам хондроитин сульфат каби оқсил полипептид занжиридаги серин аминокислотаси билан ўзидаги охирги тетрасахарид звеносининг Д-ксилоза қолдиғи билан боғланади.

Гепарин қоннинг ивишига (қуюлишига) тўсқинлик қилади, яъни антикоагулянт хоссасини намоён қилади. Гепарин липидлар ва холестерин алмашинувида ҳам муҳим рол ўйнайди:

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Глюкозада гидроксил группаси борлигини исботлаш

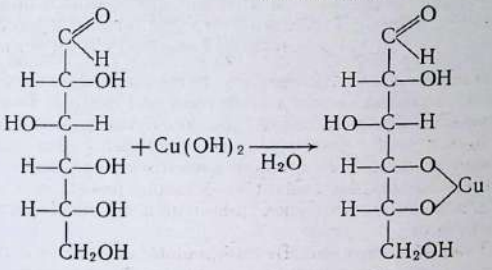
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Глюкоза, 5% ли эритма. 2. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 3. Мис сульфат, 5% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл глюкозанинг 5% ли эритмасидан ва 1 мл натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан қуйиб аралаштирамиз. Аралашма устига мис сульфатнинг 5% ли эритмасидан томчилаб қўшамиз. Бунда ҳосил бўлаётган мис (II) — гидроксиднинг чўкмаси дарҳол эриб кўк рангли тиниқ эритма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Мис (II) — гидроксиднинг зангори, сувда ёмон эрийдиган, лахча чўкмаси глюкозадаги гидроксил группаларига таъсир этиб кўп атомли спиртлардаги каби алкоголятор — мис глюкозатини (сахаратини) ҳосил қилади. Шу сабабли тиниқ кўк рангли эритма ҳосил бўлади:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{Зангори чўкма}}{Cu(OH)_2} + Na_2SO_4$$



Мис (II) — глюкозати

Сахаратларнинг тузилиши анча мураккаб, чунки бу ерда хелат комплекс бирикмалар ҳосил бўлади. Бу реакция глюкозанинг кўп атомли спиртоальдегид эканлигини ва унда ёнма-ён турган гидроксил группалари борлигини кўрсатади.

2- тажриба. Глюкозанинг ишқорий муҳитда мис (II) — гидроксидни қайтариши (Троммер реакцияси)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Глюкоза, 1% ли эритма. 2. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 3. Мис (II) — сульфат, 5% ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл глюкозанинг 1% ли эритмасидан ва 1 мл натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан қуйиб аралаштирамиз. Устига мис (II) — сульфатнинг 5% ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Ҳосил бўлган тиниқ кўк рангли эритмани алангада устки қисми қайнагунча қиздирамиз. Бунда эритманинг юқори қисми аста-секин аввал сарғаяди, кейин эса сарғиш-қизил рангга бўялади.

Тажриба химизми. Бу реакцияда мис (II) — гидроксиди қайтарилиб сариқ рангли мис (I) — гидроксидини ҳосил қилади. У эса сув чиқариб ташлаб қизил рангли мис (I) — оксидига айланади.

3- тажриба. Глюкозанинг фелинг суюқлиги билан оксидланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Фелинг — 1 суюқлиги. 2. Фелинг — II суюқлиги. 3. Глюкоза, 1% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл глюкозанинг 2% ли эритмасидан ва 1 мл дан Фелинг — 1 ҳамда Фелинг — 2 суюкликларидан солиб аралаштирамиз. Аралашмани устки қисмини қайнагунча қиздирамиз. Бунда глюкоза қисман оксидланиб глюкон кислотасига айланади. Мис (II) валентликдан қайтарилиб қизил рангли мис (I) — оксидига айланади. Глюкозанинг кўп қисми эса парчаланиб кетади.

Тажриба химизми. Бу тажрибада ҳам аввалги тажрибадаги каби реакция амалга ошади. Фелинг суюқлигида Сегнет тузи мис (II) — гидроксидини бириктириб тургани учун қиздирилганда уни парчаланишига йўл қўймайди. Шу сабабли асосий реакцияга халақит берувчи қўшимча реакция содир бўлмайди.

4- тажриба. Глюкоза таъсирида кумуш оксидининг аммиакдаги эритмасининг қайтарилиши (Кумуш кўзгу реакцияси)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Кумуш нитрат, 1—5% ли эритма. 2.Натрий ишқори, 10% ли эритма. 3. Аммиак, 10% ли сувли эритма. 4. Глюкоза, 1% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 2—3 томчи кумуш нитратининг 1 ёки 5% ли эритмасидан қуйиб устига 4—5 томчи натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан ва 6—7 томчи аммиакнинг 10% ли сувли эритмасидан қўшамиз. Бунда ҳосил бўлаётган кумуш оксиди чўкмаси эриб кетади ва кумуш оксидининг аммиакдаги тиниқ эритмаси (Толленс реактиви) ҳосил бўлади.

8- тажриба. Дисахаридларда гидроксил группалари борлигини исботлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Сахароза, 1% ли эритма. 2. Лактоза, 1% ли эритма. 3. Малтоза, 1% ли эритма. 4. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 5. Мис (II)-сульфат, 5% ли эритма.

Иш йўли: Биринчи пробиркага сахарозанинг 1% ли, иккинчи пробиркага лактоза ёки малтозанинг 1% ли эритмасидан 4—5 томчидан солиб, ҳар бирининг устига 10—12 томчидан натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан томизиб иккала пробиркани чайқатиб аралаштирамиз. Иккала пробиркага 4—5 томчи мис (II) — сульфатнинг 5% ли эритмасидан қўшсак, ҳосил бўлаётган мис (II) — гидроксиднинг зангори чўкмаси эриб дисахаридлар билан мис (II) — комплекс тузининг тиниқ кўк рангли эритмаси ҳосил бўлади. Бу дисахаридларнинг кўп атомли спиртлар каби гидроксил группаларига эга эканлигини кўрсатади. Кейинги тажриба учун сақлаб қўямиз.

Тажриба химизми: Мис (II) — гидроксиди билан дисахаридлар эркин гидроксил группалари ҳисобига глюкоза каби сувда яхши эрийдиган мис сахаратлари комплекс тузи ҳосил қилади (1- тажрибага қаранг).

9- тажриба. Дисахаридларнинг қайтарувчанлик ва қайтармаслик хоссаларини аниқлаш

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Сахароза, 1% ли эритмаси. 2. Лактоза, 1% ли эритмаси. 3. Малтоза, 1% ли эритма. 4. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 5. Мис (II) — сульфат, 5% ли эритма.

Иш йўли: Олдинги тажрибада ҳосил қилинган сахароза ва малтоза ёки лактозаларнинг мис (II) — сульфат билан комплекс тузлари тиниқ кўк рангли эритмаларини (ташлаб юборилган бўлса ўша тажрибада кўрсатилгандек қайта тайёрлаймиз) устки қисмини аста қайнагунча қиздирамиз. Бунда эритмаларнинг остки қисмини иложи борича камроқ қизишига ҳаракат қилиш керак. Биринчи пробиркада қайнагунча қиздирилганда

ҳам ҳеч қандай ўзгариш бўлмайди, иккинчи пробиркада эса устки қисмида сарғиш-қизил ранг пайдо бўлади ва қиздириш тўхтатилганда ҳам давом этиб рангли зона кўпайиб боради. Бу биринчи пробиркадаги сахарозанинг қайтарувчи хусусиятлари йўқлигини, иккинчи пробиркадаги лактоза ёки мальтозанинг қайтарувчи хусусиятларга эга эканлигини кўрсатади.

10- тажриба. Сахарозага хос сифат реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Сахароза, 1% ли эритма. 2. Кобальт сульфат, 1 % ли эритма. 3. Никель сульфат, 1% ли эритма. 4. Натрий ишқори, 10% ли эритма.

Иш йўли: Иккита пробиркага сахарозанинг 1% ли эритмасидан солиб ҳар бирининг устига 5—6 томчидан натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан қўшиб аралаштирамиз. Биринчи пробиркага кобальт сульфатнинг 1% ли эритмасидан, иккинчи пробиркага никель сульфатнинг 1% ли эритмасидан 2—3 томчи қўшганимизда кобальт сульфат таъсирида бинафша, никель сульфат таъсирида эса кўк ранг пайдо бўлади. Бу реакция жуда оз миқдордаги сахарозани ҳам қандлар аралашмасида аниқлаш имконини беради.

11- тажриба. Сахарозанинг гидролизланиши

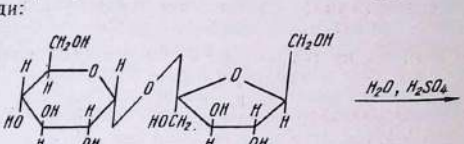
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Реакцион пробирка.
Реактивлар: 1. Сахароза, 1% ли эритма. 2. Сульфат кислота, 10% ли эритма. 3. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 4. Фелинг суюқлиги.

Иш йўли: Реакцион пробиркага сахарозанинг 1% ли эритмасидан 6 мл қуйиб устига сульфат кислотасининг 10% ли эритмасидан 2 мл қўшамиз ва аралашмани штативга қия ўрнатиб ёки қайнаётган сув ҳаммомида 5—10 минут қиздирамиз. Сўнгра гидролизатни совутиб икки қисмга бўламиз.

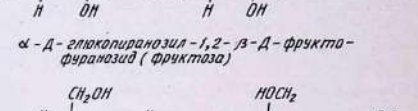
Биринчи қисмини 10% ли натрий ишқори эритмаси билан нейтраллаб устига 1—2 мл Фелинг суюқлигидан қўшиб устки қисми қайнагунча қиздирамиз. Бунда мис (I) —

оксидининг қизил чўкмаси ҳосил бўлади. Бу са
гидролизида глюкоза ҳосил бўлганлигини кўрсата
Иккинчи қисмига Селиванов реактивидан 2 мл
қайнагунча қиздирамиз. Бунда эритманинг қизил
бўялиши фруктоза борлигини кўрсатади. Демак са
гидролизланганда глюкоза билан фруктоза ҳосил
экан.

Тажриба химизми. Сахароза кислотали муҳитда
осон гидролизланади ва глюкоза ҳамда фруктоза
килади:



α-Д-глюкопиранозил-1,2-β-Д-фрукто-фуранозид (фруктоза)



α-Д-глюкопираноза β-Д-фукофураноза

Сахароза гидролизати инверсияланган шакар дейила-
ди (маърузалар матнида дисахаридлар мавзусига қаранг).

12-тажриба. Лактозага хос сифат реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Лактоза 1% ли эритма. 2. Сут.
3. Қўрғошин ацетат, 1% ли эритма.

Иш йўли: Биринчи пробиркага 2 мл лактозанинг 1% ли эритмасидан, иккинчи пробиркага 2 мл сут қуйиб 65—70°С гача сув ҳаммомида қиздирамиз ва иссиқ ҳолида иккала пробиркага қўрғошин ацетатнинг 1% ли эритмасидан аралаштириб туриб йўқолмайдиган қизил ранг ҳосил бўлгунча томчилатиб қўшамиз. Вақт ўтиши билан сарғиш қизил рангли чўкма тушади. Бу реакция бошқа углеводларга хос эмас.

13- тажриба. Крахмалга хос сифат реакцияс

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Крахмал клейстери, 1% ли. 2. Йоднинг калий йоддаги эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 5—6 томчи 1% ли крахмал клейстеридан қуйиб устига бир томчи йоднинг калий йоддаги суюлтирилган эритмасидан қўшамиз. Бунда эритма кўк рангга бўялади. Эритмани қиздирсак рангсизланади, совутилганда эса ранг яна пайдо бўлади.

14- тажриба. Крахмалнинг кислотали гидролизи

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Крахмал клейстери, 10% ли эритма.
2. Сульфат кислота, 10% ли эритма.
3. Натрий ишқори, 10% ли эритма.
4. Мис (II) — сульфат, 5% ли эритма.
5. Йоднинг калий йоддаги эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл 1% ли крахмал клейстеридан солиб устига 10% ли сульфат кислота эритмасидан 2 мл қўшиб қайнаётган сув ҳаммомига ўрнатиб 20 минут қиздирсак клейстернинг лойқа эритмаси тиниклашади. Бу гидролиз амалга ошганини кўрсатади. Бошқа пробиркага пипетка ёрдамида эритмадан 2 томчи олиб устига суюлтирилган йоднинг калий йоддаги эритмасидан қўшсак йод-крахмал реакциясидаги каби кўк ранг пайдо бўлмайди.

Реакцион пробиркадаги гидролизатга 10% ли натрий ишқори эритмасидан қўшиб ишқорий муҳитга ўтказамиз ва устига бир неча томчи мис (II) — сульфатининг 5% ли эритмасидан қўшамиз. Аралашма совуб қолган бўлса устки қисми қайнагунча қиздирамиз. Бунда аввал сариғ, кейин қизил ранг пайдо бўлади. Бу (глюкозага (алдозаларга) хос Троммер реакцияси) гидролиз натижасида крахмалдан глюкоза ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

15- тажриба. Крахмалнинг ферментатив гидролизланиши

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Крахмал клейстери, 1% ли. 2. Йоднинг калий йоддаги эритмаси. 3. Натрий иш-

тахминан 1—2 мл ни бошқа пробиркадаги 5—6 мл сувнинг устига қуямиз. Бунда целлюлозанинг лахча (булутсимон) чўкмаси тушади. Қолган қисмини қайнаётган сувли стаканга жойлаштириб аралашма қўнғир рангга киргунча қиздирамиз ва совутиб туриб тахминан 15 мл сув қуйилган стаканга қуямиз. Бунда чўкма ҳосил бўлмаслиги целлюлозанинг гидролизга учраганлигини кўрсатади. Эритманинг 2 мл ни олиб устига ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз ва тенг миқдорда Фелинг суюқлигидан қўшиб устки қисми қайнагунча қиздирамиз. Бунда қизил чўкма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми. Клетчатка кислотали муҳитда қиздирилганда крахмал каби аста-секин гидролизланиб целлобиоза ва β — Д — глюкоза ҳосил қилади. Целлобиоза (қайтарувчи дисахарид бўлганлиги учун) ва глюкоза Фелинг суюқлиги билан Троммер реакциясини беради.

18- тажриба. Нитроцеллюлозанинг олиниши ва хоссалари

Керакли асбоблар: 1. Реакцион пробирка.

Реактивлар: 1. Концентрланган сульфат кислота. 2. Концентрланган нитрат кислота. 3. Пахта.

Иш йўли: Реакцион пробиркага 4 мл концентрланган нитрат кислотасидан солиб устига 8 мл концентрланган сульфат кислотасини аста-секин аралаштириб оз-оздан қўшамиз. Аралашма қизиб кетади. Унга пахта бўлакчасини титиб туширамиз ва шиша таёқча билан аралаштирамиз. 60—70°С ли сув ҳаммомига жойлаштириб 5—6 минут саклаймиз. Кейин пахта бўлакчасини шиша таёқча билан олиб оқаётган сувга тутиб ювамиз. Пахтани титиб яхшилаб ювиб, сиқиб чинни косачага солиб қайнаётган сув ҳаммомида қуритамиз. Бунда оч сариқ рангли динитроцеллюлоза — коллоксилин ҳосил бўлади. Коллоксилинни уч қисмга бўламиз. Биринчи қисмини сирка-этил эфири ёки ацетонда эритамиз. У пахтадан фарқли органик эритувчида яхши эрийди. Иккинчи қисмини пинцет билан алангага тутамиз. У дарҳол ёниб кетади. Пахта анча қийин ёнади. Учинчи қисмини пробирка тубига жойлаб газ алангасида қиздирсак у портлаб парчаланади ва учиб чиқади.

Тажриба химизми. Целлюлозанинг нитрат ва сульфат

кислоталари аралашмаси билан нитроланиши натижасида моно — , ди — ва тринитроцеллюлоза ҳосил бўлади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHONO_2 \rightarrow \underset{\text{мононитроцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_n} + nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2\,{}_nHONO_2 \longrightarrow \underset{\text{Динитроцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n} + 2{}_nH_2O$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3{}_nHNO_3 \rightarrow \underset{\text{Тринитроцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n} + 3\,{}_nH_2O$$

Тажриба шароитида асосан динитроцеллюлоза — коллоксилин ҳосил бўлади. Коллоксилин портловчи хоссага эга эмас, лекин у пахтадан (целлюлоза) фаркли органик эритувчиларда бўкиб эриб коллодий ҳосил қилади ва осон ёнади. Тринитроцеллюлоза портловчи хоссага эга. У тутунсиз порох сифатида ишлатилади. Пироксилин парчаланганда газсимон моддалар ва энергия ажралади:

$$2[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n \longrightarrow 6nCO_2 + 6nCO + 4nH_2O + 3nN_2 + 3nH_2$$

19- тажриба. Углеводларга хос умумий сифа реакцияси (Молиш реакцияси)

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

Реактивлар: 1. α — нафтол, спиртдаги 15% ли эритма. 2. Глюкоза, 1% ли эритма. 3. Сахароза, 1 % ли эритма. 4. Крахмал клейстери, 1 % ли. 5. Фильтр қоғози.

Иш йўли: Реакцион пробиркага бироита углеводнинг 1% ли эритмасидан 1 мл ёки фильтр қоғози кичик бўлакчасидан солиб 0,5 мл α нафтолнинг спиртдаги 15% ли эритмасидан қўшамиз, кейин пробиркани қия ҳолида ушлаб унинг девори бўйлаб эҳтиётлик билан (аралашмани чайқатмасдан) пипеткадан 1 мл концентрланган сульфат кислотасини томчилатиб қўшамиз. Бунда сульфат кислота пробирка тубига тушади ва иккала суюқлик чегарасида секин-аста қизғиш бинафша ҳалқа ҳосил бўлади. Пробиркани қайнаб турган сув ҳаммомига солиб қиздирсак ранг ҳосил бўлиши тезлашади.

Тажриба химизми: Углеводлар сульфат кислота таъсирида фурфурол ёки оксиметилфурфурол ва уларнинг ҳосилаларини ҳосил қилади. Улар α — нафтол билан конденсацияланиб рангли бирикма ҳосил бўлади. α — нафтол ўрнига бошқа фурфурол билан осон конденсациялашадиган бирикмалар ҳам ишлатиш мумкин. Бу шароитда резорцин зарғалдоқ-қизил, тимол-қизил, дифениламин — кўк ранг беради.

Бу реакция жуда сезгир реакция бўлиб Молиш амалга оширган ва углеводлар учун умумий сифат реакцияси ҳисобланади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Углеводлар кандай бирикмалар? Уларнинг табиатда таркалиши ва аҳамияти.

2. Углеводларнинг ҳосил бўлиши. Фотосинтез жараёни ва унинг аҳамияти.

3. Углеводларнинг номенклатураси ва таснифи.

4. Моносахаридларнинг таснифи. Триозалар, тетрозалар, пентозалар, гексозаларнинг асосий вакиллари ва уларнинг аҳамияти.

5. Углеводларнинг стереоизомерияси. Нисбий конфигурацияси. Фишер проекцион формулалари. Диастереоизомерлар ва эпимерлар.

6. Углеводларнинг циклик шакллари. Қолли ва Толленс ишлари. Гликозид гидроксили ва аномерлар. Фураноза ва пираноза шакллари Хеуорс перспектив формулалари. Цикло — оксо таутомерия. Муторатация ҳодисаси.

7. Нуклеофил бирикиш реакциялари. Водород цианид бирикиши. Занжирининг узайиши.

8. Бирикиш-ажралиш реакциялари. Гидроксиламин билан реакцияси (занжирнинг қискариши). Озазонлар ҳосил бўлиши ва унинг аҳамияти.

9. Спирт гидроксиллари ҳисобига борадиган реакциялар. Ацилланиш реакцияси. Фосфоэфирлар, уларнинг аҳамияти. Гликозидлар ҳосил бўлиши, гидролизи ва уларнинг аҳамияти.

10. Оксидланиш реакциялари. Кумуш кўзгу (Толленс реактиви билан), Троммер реакциялари. Фелинг суюқлиги билан оксидланиши, уларнинг аҳамияти. Оксидланиш маҳсулотлари — гликон, гликурон, гликар кислоталари, уларнинг ҳосилалари ва аҳамияти.

11. Қайтарилиш реакцияси ва қайтарилиш маҳсулотларининг аҳамияти. Ишқор ва минерал кислоталари таъсири, бижғиш жараёни ва уларнинг аҳамияти.

12. Моносахаридларнинг айрим ҳосилалари. Аминошакарлар. Нейрамин ва сиал кислоталари. Аскорбин кислотаси. Уларнинг аҳамияти.

13. Қайтармайдиган дисахаридлар. Сахароза, тузилиши, хоссалари, табиатда таркалиши ва аҳамияти. Қайтарувчи дисахаридлар: мальтоза, целлобиоза, лактоза, генцибиоза. Уларнинг тузилиши, хоссалари, табиатда таркалиши ва аҳамияти.

14. Гомополисахаридлар. Крахмал, гликоген, инулин, пентозанлар, пектин моддалари, целлюлоза (клетчатка). Уларнинг тузилиши, хоссалари, табиатда таркалиши ва ишлатилиши.

15. Гетерополисахаридлар: Гемицеллюлоза, гиалурон кислотаси, хондроитин сульфатлар, гепарин. Уларнинг тузилиши, табиатда таркалиши ва аҳамияти.

XI боб. АЗОТ ТУТГАН ОРГАНИК БИРИКМАЛАР

I. Нитробирикмалар

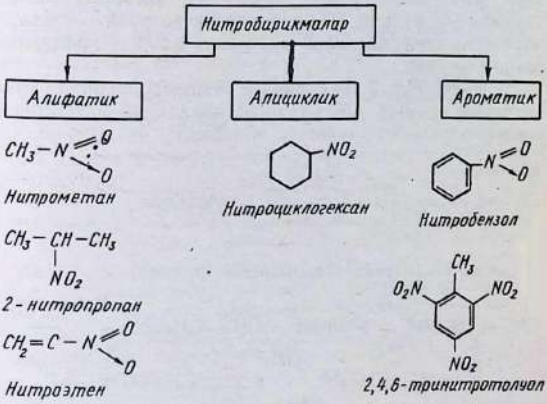
Нитробирикмалар деб, углеводородлар таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларини нитро — NO_2 группага алмашинувидан ҳосил бўлган бирикмаларга айтилади.

Таснифи:

Нитробирикмалар нитро группа туташган углеводород характерига қараб:

— алифатик, алициклик ва ароматик нитробирикмаларга ҳамда таркибидаги нитро группалари сонига қараб:

мононитробирикмаларга, динитробирикмаларга ва ҳоказо полинитробирикмаларга бўлинади:



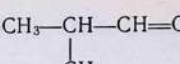
I.1. Алифатик нитробирикмалар. Нитробирикмалар углеводород номи олдига нитро сўзи қўшиб номланади. Бунда номерлаш агарда қўшбоғ, учбоғ ва катта характеристик группалар — OH, NH_2, SO_3H бўлмаса нитрогруппа яқин турган томондан бошланади:

$CH_3-CH-CH_3$
$\quad\quad|$
$\quad NO_2$

2- нитропропан

$CH_3-CH-CH-CH_3$
$\quad\quad\quad|\quad\quad|$
$\quad\quad CH_3\quad NO_2$

2- метил- 3- нитробутан



3- метил -1- нитробутен- 1

1.1.1. Нитробирикмаларнинг олиниши. Нитроалканлар углеводородларни Коновалов реакцияси бўйича тўғридан-тўғри нитролаб олинади (алканлар мавзусига қаранг).

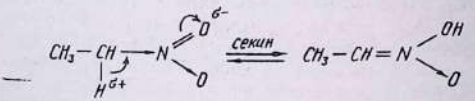
2. Нитритлар алкиллаб олинади:

$$R—Br + AgNO_2 \rightarrow R—NO_2 + AgBr$$

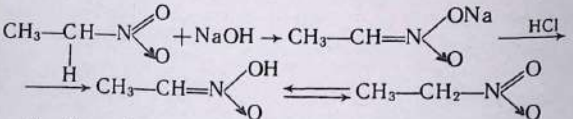
Бунда алкилнитритлар ҳам ҳосил бўлади.

1.1.2. Физик-химиявий хоссалари. 1. Нитрогруппадаги азот ва кислород орасида семиополяр боғланиш мавжудлиги учун азот мусбат зарядга ва кислород манфий зарядга эга бўлади. Шу сабабли нитрогруппа сезиларли даражада электроманфийликни (J — ва M — эффектлар) намоён қилади.

1. Нитрогруппа таъсирида α — водородларнинг ҳаракатчанлиги ортиб протонлашиб қолади ва нитрогруппа кислородига ўтиб кислотага айланади:

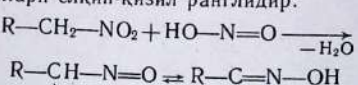


Шу сабабли улар ишқорларда эрийди:

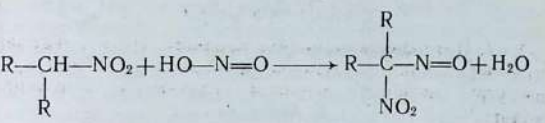


2. Нитробирикмаларга нитрит кислотаси таъсирида бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмаларни фарқлаш мумкин:

а) Бирламчи нитробирикмаларга нитрит кислотаси таъсирида нитролкислоталари ҳосил бўлади. Бу кислоталарнинг тузлари ёлқин-қизил ранглидир:

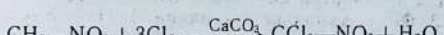


б) Иккиламчи нитробирикмалар эса нитрит кислотаси билан феруза рангли псевдонитроллар ҳосил қилади:



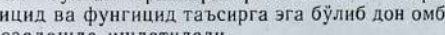
Учламчи нитробирикмалар бу реакцияга киришмайди.

3. Нитробирикмаларга галогенлар таъсирида галогеннитробирикмалар ҳосил бўлади:

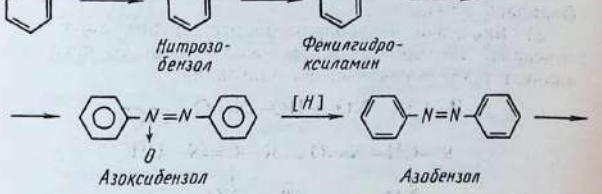


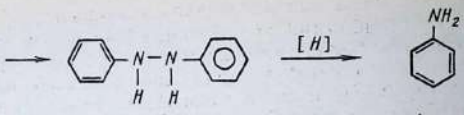
Ҳосил бўлган трихлорнитрометан ёки хлорпикрин инсектицид ва фунгицид таъсирга эга бўлиб дон омборларини тозалашда ишлатилади.

4. Нитробирикмалар қайтарилганда аминлар ҳосил бўлади:



1.2. Ароматик нитробирикмалар. Ароматик нитробирикмалар ҳам асосан аренларни нитролаб олинади (аренларнинг хоссаларига қаранг). Улар ҳам қайтарилганда ароматик аминлар ҳосил бўлади. Нитробензолнинг қайтарилиш реакциясини рус олими Н. Н. Зинин ўрганган. Реакция муҳитига қараб ҳар хил оралиқ моддалари ҳосил бўлади. Кислотали муҳитда оралиқ моддаларни ажратиб бўлмайди. Фақат охирги модда анилин олинади. Ишқорий ва нейтрал муҳитларда эса уларни ажратиб олиш мумкин:





Гидроазобензол *Анилин*

2. Аминлар

Аминлар — деб углеводородлар таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларини амин группасига алмашинувидан ҳосил бўлган бирикмаларга айтилади.

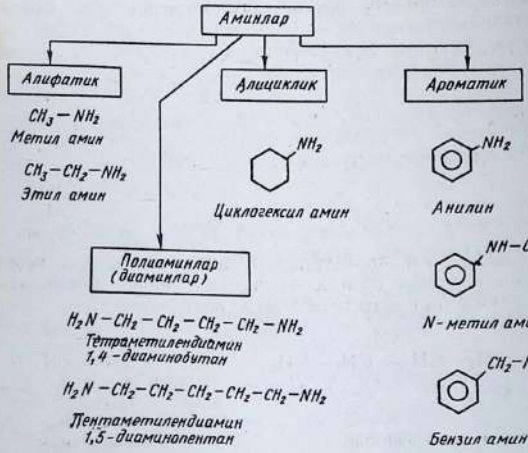
Таснифи.

Аминлар амин группаси туташган углеводород радикали характерига қараб:

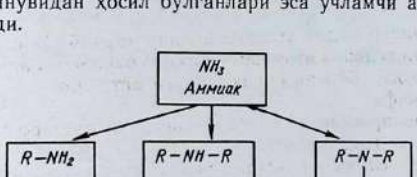
— алифатик, алициклик ва ароматик аминларга ҳамда таркибидаги амин группалари сонига қараб:

— моноаминларга, диаминларга ва ҳоказо полиаминларга бўлинади.

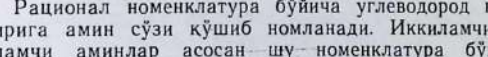
Табиатда алифатик аминлардан асосан тўйинган аминлар кўп тарқалган:



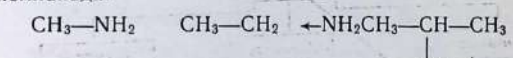
Аминлар хоссалари жиҳатидан аммиакка жуда ўхшайдилар. Шу сабабли типлар назарияси бўйича улар аммиак типига киритилган ва аммиакнинг органик ҳосилалари деб қаралган. Бу таснif ҳозирда ҳам сақланиб қолган. Аммиак таркибидаги битта водород атомининг углеводород радикалига алмашинувидан ҳосил бўлган бирикмалар бирламчи, иккита водород атомининг алмашинувидан ҳосил бўлганлари иккиламчи ва учала водород атомининг алмашинувидан ҳосил бўлганлари эса учламчи аминлар дейилади.



2.1. Алифатик аминлар. Номенклатураси ва изомерияси. Рационал номенклатура бўйича углеводород номи охирига амин сўзи қўшиб номланади. Иккиламчи ва учламчи аминлар асосан шу номенклатура бўйича номланади:

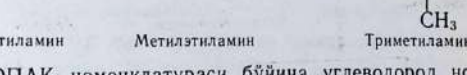


Метил амин Этил амин Изопропил амин



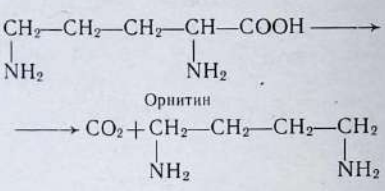
Диметиламин Метилэтиламин Триметиламин

ИЮПАК номенклатураси бўйича углеводород номи олдидан «амино» сўзи қўшилади ва унинг занжирдаги ўрни рақам билан олдида ёзиб кўрсатилади:



1 — аминопропан 2 — аминопропан

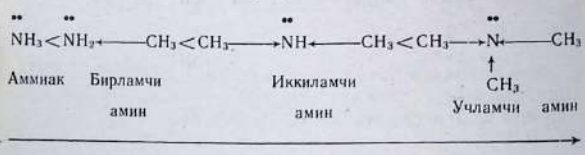
5. Диаминлар ҳам Гофман реакцияси ёрдамида дигалогенли бирикмага аммиак таъсир эттириб олинади. Организмларда эса диаминомонокарбон кислоталарининг декарбоксилланишидан ҳосил бўлади:



Орнитин

1,4— диаминобутан
(путресцеин)

2.1.2. Аминларнинг хоссалари. Аминлар асослик хоссасини намоён қилади. Улар ҳам аммиакдаги каби азотнинг электрон жуфти ҳисобига протонларни бириктириб олади ва тўртламчи аммоний катионини ҳосил қилади. Бу ион анча кучсиз диссоциацияланади. Лекин аминларда асослик хоссалари аммиакдагидан кучлироқ бўлади, чунки амин группаси билан туташган алкил радикаллари, айниқса метил радикалининг +J— эффекти (мусбат индуктив эффекти) маълум роль ўйнайди:

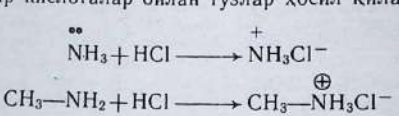


Аммиак Бирламчи амин Иккиламчи амин Учламчи амин

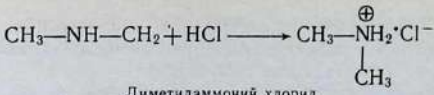
асослик хоссаси ортади

Лекин учламчи аминларда солватланиш иккиламчи аминлардагидан кучсиз бўлади. Чунки бу ерда метил (алкил) группаларининг фазовий таъсири натижасида катионнинг солватланиши қийинлашади.

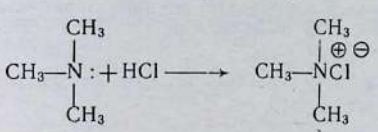
1. Улар кислоталар билан тузлар ҳосил қилади:



Метил аммоний хлорид

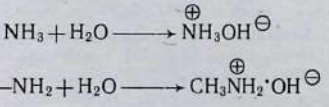


Диметиламмоний хлорид



Триметиламмонийхлорид

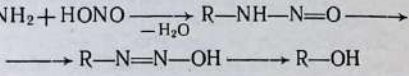
2. Сув билан асослар хосил килади.



Метиламмоний асоси

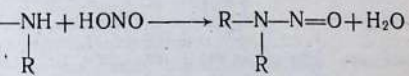
3. Нитрит кислотаси таъсирида бирламчи аминлар парчаланиб спиртлар, иккиламчи аминлар эса нитроз аминлар хосил қилади. Учламчи аминлар эса реакция киришмайди, фақат кучсиз туз хосил қилади.

а) Бирламчи аминлар:



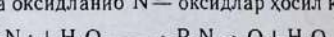
Спирт

б) Иккиламчи аминлар:



Нитрозоамин

4. Учламчи аминлар водород пероксид ёки надкислоталар таъсирида оксидланиб N — оксидлар хосил қилади:

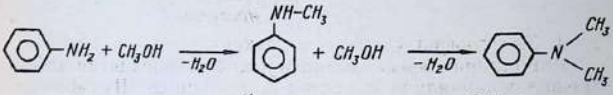


N — оксид

Анилин гидрохлорид сувда яхши эрийди.

2. Анилин ацилланади ва алкилланади:

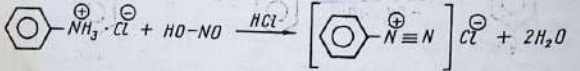
Сирка ангидриди — N-ацетанилид



N-метил анилин — N,N-диметил анилин

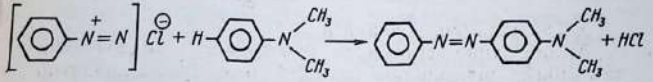
Алкилланган ва ацилланган анилинлар фармацевтика саноатида дорилар ва бўёқ моддалар синтезида кенг қўлланилади. Масалан, ацетанилид иситмани туширадиган синтетик дори сифатида антифебрин номи билан ишлатилар эди. Лекин у қизил қон таначаларини қисман эритиб юбориш хоссалари аниқлангач медицинада ишлатилмай қўйди. Ҳозир фақат ветеринарияда ишлатилади.

3. Анилинга кислотали муҳитда нитрит кислота таъсирида диазоний хлорид ҳосил бўлади:

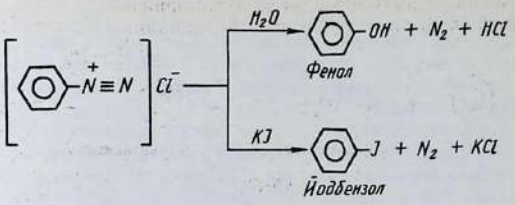


Фенилдиазоний хлорид

Диазобирикмалар. Диазоний тузлари саноатда бўёқ дорилари олишда, дорилар олишда кенг қўлланилади. Диазоний тузлари таркибида электродонор группалар (—OH; NH_2; NHR_1; —NR_2) тутган ароматик бирикмалар билан азобирикиш реакциясига киришиб интенсив ёркин рангли азобуёқлар ҳосил қилади:

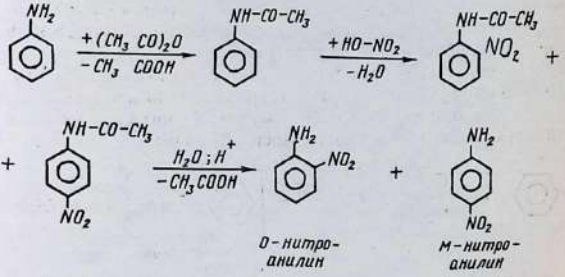


Диазоний тузлари азот чиқариши билан реакцияларга киришади ва бензолнинг олиниши қийин бўлган ҳосилаларини олишда қўлланилади:

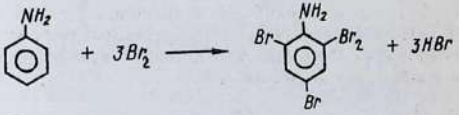


4. Электрофил ўрин олиш реакциялари.

Анилиннинг бензол ҳалқаси ҳисобига борадиган электрофил реакциялари жуда осон ва тез боради. Шу сабабли ҳалқа парчаланиб кетади. Бунинг олдини олиш учун ҳалқа активлигини оширувчи аминогруппа ацилланиб ҳимояланади. Электрофил реакцияси амалга оширилгач эса гидролизланиб яна аминогруппа тикланади:



Анилинга бром таъсирида трибоманилин ҳосил бўлади У сувда ёмон эрийди:



5. Оксидланиш реакцияси.

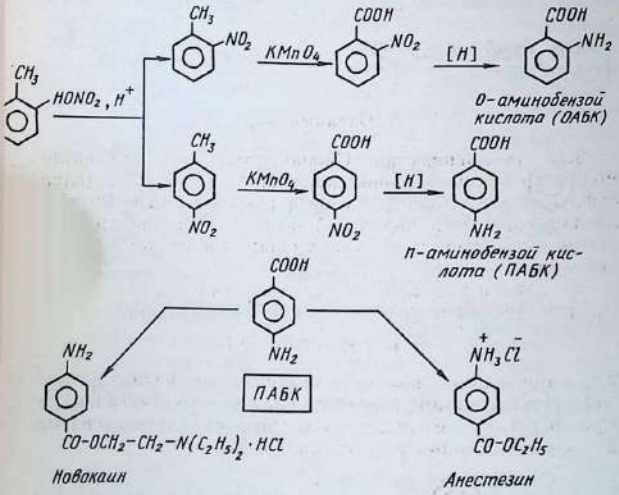
Аминогруппа таъсирида анилиннинг оксидловчилар таъсирига чидамлилиги пасайиб осон оксидланадиган бўлиб қолади. У ҳатто сақланганда ҳаво кислороди билан ҳам оксидланиб қўнғир тусга кириб қолади. Кучсиз оксидловчилар таъсирида бинафша ранг пайдо бўлади. Кейин у хиралашади. Бу реакциядан анилинни аниқлашда

фойдаланилади. Кучли оксидловчилар таъсирида ($K_2Cr_2O_7$) ва минерал кислоталар иштирокида анилин кораси деган бўёқ моддаси ҳосил бўлади. Бу бўёқ саноатда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ва териларни бўяшда ишлатилади.

Анилин ҳосилалари юқорида кўриб чиққанимиздек бўёқлар, доривор моддалар олишда кенг ишлатилади.

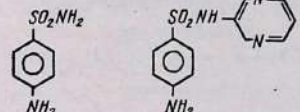
о — Аминобензой кислотаси (ОАБК) анилин бўёқлари саноатида кенг ишлатилади. Унинг пара изомери микроорганизмлар ривожининг фактори бўлиб ҳисобланади ва фол кислотаси синтезида қатнашади. п — Аминобензой кислотаси етишмаганда микроорганизмлар ўлади.

п — Аминобензой кислотасининг (ПАБК) этил — ва диэтиламиноэтил эфирлари — анестезин ва новокаин оғрикни қолдирувчи восита сифатида қўлланилади:



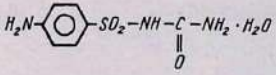
Анилиннинг сулфоҳосиласи п — сулфанил кислотаси бўёқлар олишда катта аҳамиятга эга. Унинг амиди — сулфониламид медицина ва ветеринарияда стрептоцид номи билан ишлатилади. У сулфаниламидлар деб аталадиган антибактериал активликка эга бўлган доривор

моддалар группасининг (сулфазин, норсульфазол, сулфадиметоксин ва бошқалар) асосини ташкил этади:



Сулфаниламид (стрептоцид) Сулфазин

Сулфанил кислотаси мочевина билан уреид ҳосил қилади:



Уросулфон

Уросулфон сийдик йўллари касалликларини даволашда ишлатилади.

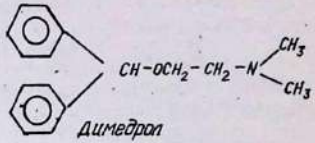
3. Оксиаминлар

3.1. Аминоспиртлар. Оксиаминлар анча аҳамиятли моддалар бўлиб, уларнинг ҳосилалари доривор моддалар сифатида ишлатилади ва организмдаги баъзи метаболитлар таркибига киради. Алифатик оксиаминлар аминоспиртлар, ароматик оксиаминлар эса аминофеноллар дейилади.

Аминоспиртларнинг энг оддий вакили 2 — аминоэтанол ёки β — этаноламин, тривиал номи коламиндир:

$$HO—CH_2—CH_2—NH_2$$

2 — аминоэтанол (коламин) организмда кефалинлар (коламинфосфатидлар) таркибига киради. Аллергияга қарши таъсирга ва кучсиз ухлатувчи хоссага эга бўлган димедрол 2 — аминоэтанолнинг ҳосиласидир:



Димедрол

2 — аминоэтанолдаги амин группаси водородларининг метил радикалларига алмашинувидан N_1N_1N — триметил оксиэтил аммоний асоси — холин бўлади:

$$HO—CH_2—CH_2—\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \cdot OH^-$$

Холин асоси

У витамин хусусиятига эга бўлиб, организмда ёғ алмашинувини расолаштиришда қатнашади ва серин аминокислотасининг декарбоксилланишидан ҳосил бўладиган 2 — аминоэтанолнинг метилланиш маҳсулотидир:

$$HO—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}—COOH \xrightarrow[\text{силланиш}]{\text{декарбок-}} HO—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2} \longrightarrow$$

2 — аминоэтанол

$$\xrightarrow[\text{ниш}]{\text{метилла-}} HO—CH_2—CH_2—\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$$

Холин

Холин муҳим биологик аҳамиятга эга. У лецитинлар — холинфосфатидлар таркибига киради. Холиннинг организмда оксидланишидан метилланиш реакцияларида метил группалари манбаи бўлиб ҳисобланадиган бетаинлар ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—CH_2OH \xrightarrow[\text{оксидланиш}]{\text{Ферментатив}} (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—COO^-$$

Бетаин

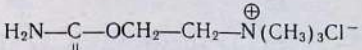
Холиннинг сирка кислотаси билан ҳосил қилган мураккаб эфири ацетилхолин — нерв тўқималарида нерв импульсларини узатишда воситачи ролини (нейромедиатор) ўйнайди. У организмда ацетил кофермент А нинг таъсирида холиннинг ацетилланишидан ҳосил бўлади:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—CH_2OH \xrightarrow[-\text{KoA}—\text{SH}]{CH_3—C(=O)—S\ \text{KoA}} (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}—CH_2—OCOCH_3$$

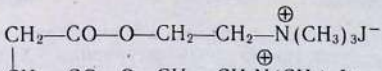
Ацетил холин

Нервпаралитик таъсирли инсектицид моддалар, зарин ва табун (фосфорорганик бирикмалар), организмдаги ацетилхолинни парчалайдиган ацетилхолинэстераза ферментининг актив марказидаги серин аминокислотаси билан таъсирлашиб бу ферментнинг активлигини сусайтиради. Натижада ацетилхолин миқдори кўпайиб нерв импульслари тўхтовсиз узатилади ва мушак тўқималари тез-тез қискаради.

Ацетилхолинхлорид қон томирларини кенгайтирувчи восита сифатида ишлатилади. Карбомоил холин — холин уретан организмда холинэстераза таъсирига учрамайди. Шу сабабли унинг таъсири ацетил холинга қараганда анча давомлидир. Сукцинил холинйодит холин ва кахрабо кислоталарининг мураккаб эфири бўлиб мушакларни бўшаштиради:



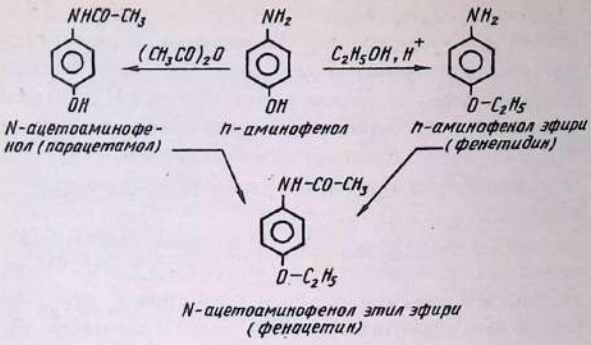
Карбомоилхолин



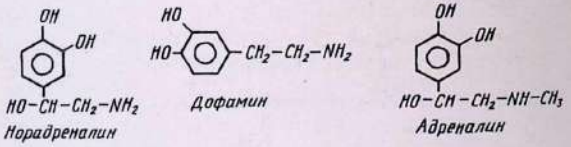
Сукцинилхолинйодит

Ацетилхолинхлорид

3.2. Аминофеноллар. Аминофеноллар ҳам аминоспиртларга ўхшаш хоссаларга эга. п — Аминофенолнинг ҳосилалари фенетидин, фенацетин ва парацетамоллар аналгетик (оғрикни қолдирувчи) ва ҳароратни пасайтирувчи таъсирга эга:



Табиатда аминофеноллар нинг — катехоламинларнинг хосилалари учрайди ва муҳим биологик аҳамиятга эга:



Дофамин, норадреналин, адреналинлар ацетил холин каби нейромедиатор ролини ўйнайди. Худди шундай таъсирга баъзи бир синтетик аминофеноллар ҳам эгадир (эфедрин, мезатон).

4. Аминокислоталар

4.1. Аминокислоталарнинг таснифланиши ва номланиши. Аминокислоталар деб — карбон кислоталарининг радикаллари таркибидаги бир ёки бир неча водород атомларини амин группасига алмашинувидан ҳосил бўлган гетерофункционал бирикмаларга айтилади. Бошқача айтганда аминокислоталар таркибида бир ёки бир неча ҳам NH_2— амин группаси, ҳам — COOH карбоксил группаси тутган органик гетерофункционал бирикмаларга айтилади.

Таснифи: 1. Улар амин ва карбоксил группалари туташган радикал характерига қараб:

— алифатик аминокислоталарга, алициклик аминокислоталарга ҳамда ароматик аминокислоталарга бўлинади.

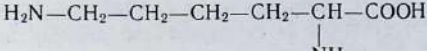
2. Таркибидаги амин ва карбоксил группаларининг сонига караб эса:

— битта амин ва битта карбоксил группаси тутган — моноамино — монокарбон кислоталарга:

Аминосирка кислота (Глицин)

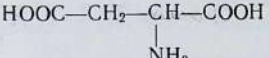
α — аминопропион кислота (α — аланин)

— иккита амин ва битта карбоксил группаси тутган — диаминомонокарбон кислоталарга:

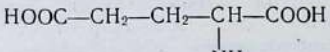


α,ω — Диаминокапрон кислота (Лизин)

— битта амин ва иккита карбоксил группаси тутган — моноаминодикарбон кислоталарига бўлинади:



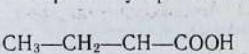
Аминокахрабо кислота (Аспарагин кислота)



α — аминоглютар кислота (Глютамин кислота)

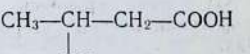
3. Амин ва карбоксил группаларининг ўзаро жойлашувига караб:

α аминокислоталарга



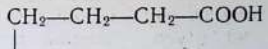
α — аминомой кислота

β аминокислоталарга



β — аминомой кислота

γ аминокислоталарга



γ — аминомой кислота

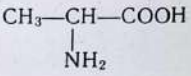
ва ҳоказоларга бўлинадилар.

Номенклатураси ва изомерияси. Аминокислоталарнинг номи карбон кислоталари номидан ҳосил қилинади. Рационал номенклатураси бўйича кислота номига амино сўзи қўшилиб ва грекча ҳарфлар билан кўрсатилиб номланади.

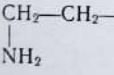
ИЮПАК номенклатураси бўйича эса кислотанинг ИЮПАК бўйича номи олдига амин сўзи қўшилиб ўрни рақам билан кўрсатилиб номланади.

Аминокислоталарда амин группасининг занжирдаги ўрнига (ҳолат изомерияси) ва занжирнинг тузилишига (тузилиш изомерияси) боғлиқ бўлган структур изомерия турлари мавжуд:

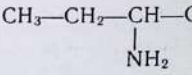
Р.Н. Аминосирка кислота
И.Н. Аминоэтан кислота



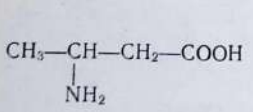
Р.Н. α — аминопропион кислота
И.Н. 2 — аминопропион кислота



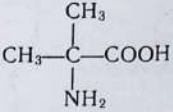
Р.Н. β — аминопропион кислота
И.Н. 3 — аминопропион кислота



Р.Н. α — аминомой кислота
И.Н. 2 — амино бутан кислота



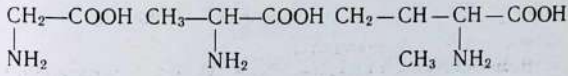
Р.Н. β — аминомойкислота
И.Н. 3 — амино бутан кислота



Р.Н. α — аминоизомой кислота
И.Н. 2 — амино 2 — метилпропан кислота.

Табиатда α аминокислоталар кўп тарқалган бўлиб, катта аҳамиятга эга. Шу сабабли уларнинг тривиал номлари кўлланилади. Тривиал номи аминокислота келиб чикиш турига караб кўпрок берилган. Масалан, биринчи

марта ҳайвон клейидан ажратиб олинган ва ширин таъмли бўлганлиги учун биринчи α — аминокислота глико кол (грекча glycos — ширин ва kolla — клей дегани) ёки глицин деб номланган:



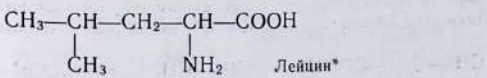
Глицин
Гликокол

α аланин

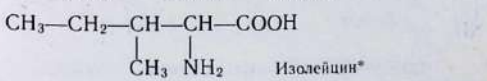
Валин*

4.2. Аминокислоталарнинг табиатда учраши. α — аминокислоталар табиатда ҳайвон ва ўсимлик организмида муҳим роль ўйнаб, оқсилларнинг таркибини ташкил қилади. Ҳозирги вақтда оқсиллар гидролизатидан 20 дан ортиқ моноаминомонокарбон, диаминомонокарбон ва моноаминодикарбон кислоталари ҳамда уларнинг окси ва олтингугурт тутган ҳосилалари ажратиб олинган. Қуйида оқсиллар таркибида учрайдиган α — аминокислоталар келтирилган.

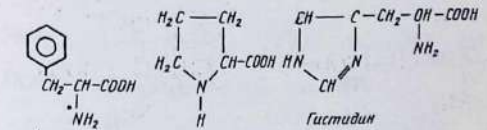
1. Моноаминомонокарбон кислоталари. Юқорида оксил таркибига кирувчи учта аминокислотанинг формулалари келтирилган. Қолганлари қуйидагилардир:



Лейцин*



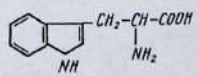
Изолейцин*



Фенилаланин

Пролин

Гистидин



Триптофан

Табиатда L қаторга мансуб аминокислоталар кенг тарқалган. Оқсиллар асосан L қатори аминокислоталардан ташкил топгандир. α — аминокислоталарнинг (*) — юлдузча билан нишонланганлари алмашмайдиган (зарурий) аминокислоталар дейилади. Улар инсон ва ҳайвонлар организмида синтезланмайди ва тайёр ҳолда озуқа билан киради. Шу сабабли тўла қийматли озуқалар таркибида аминокислоталар етарли миқдорда бўлиши керак. Алмашинадиган аминокислоталар бошқа моддалардан ҳосил бўлади. Гистидин ва аргининлар қисман алмашинадиган аминокислоталар ҳисобланади.

4.3. Аминокислоталарнинг олиниши. Табиий манбалардан олиниши. Аминокислоталар оқсилларнинг ферментатив гидролизланишидан ҳосил бўлади ва гидролизатдан ажратиб олинади. Масалан, глицин ипак оқсилини гидролизлаб олинади. Бунда 38% гача глицин ҳосил бўлади. Аминокислоталар ўсимликларда ҳам бўлади. Еввойи нўхат майсасида 28% гача аспарагин кислотаси борлиги аниқланган.

Аминокислоталарни синтезлаш.

1. Альдегид ёки кетонларга аммоний цианид таъсир эттириб ва ҳосил бўлган α аминонитрилни гидролизлаб олинади. Бу циангидрин усули дейилади ва α аминокислоталарни синтезлашда кенг қўлланилади:

$$R-C(=O)-H + HCN \longrightarrow R-CH(OH)-CN + NH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-CH(NH_2)-CN \xrightarrow[-NH_3]{H^{\oplus},\ H_2O} R-CH(NH_2)-COOH$$

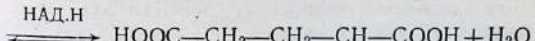
2. Галогенли кислоталарни аммонолиз қилиб олинади:

$$R-CH(Cl)-COOH \xrightarrow[-NH_4Br]{2NH_3} R-CH(NH_2)-COOH$$

α — аминокислота

3. Организмларда α — аминокислоталар бошқа метаболитлардан, масалан кетокислоталарнинг аминланишидан ёки бошқа α — аминокислоталардан ҳосил бўлади:

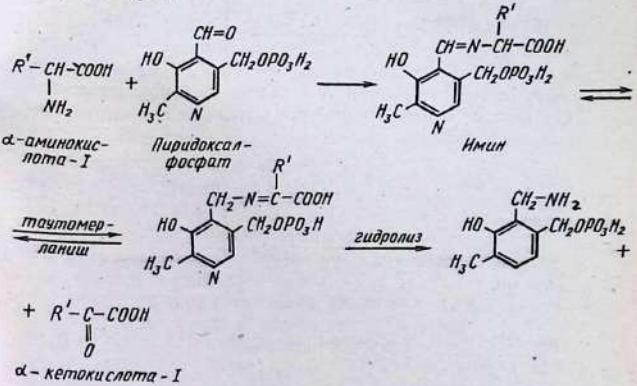
$$HOOC-CH_2-CH_2-C(=O)-COOH + NH_3 \rightleftarrows$$



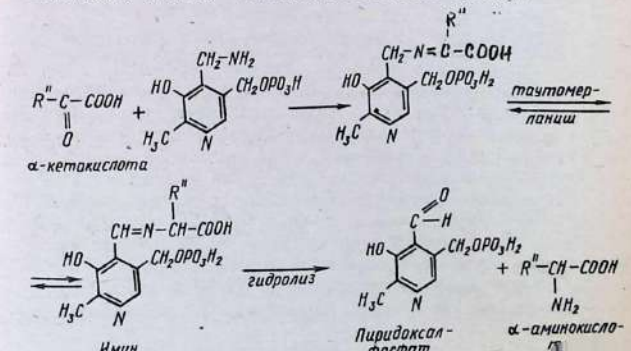
L— глутамин кислота

Бу реакция қайтарилиш билан борадиган аминланиш ҳисобланади.

Бошқа α аминокислоталардан керакли аминокислоталар синтезланганда эса трансаминланиш (қайта аминланиш) юз беради:



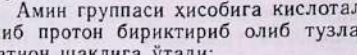
Бу жараёнга тескари йўл билан бошқа кетокислота аминланиб янги α — аминокислота ҳосил бўлади:



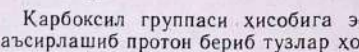
Бу жараёнлар организмда трансаминаза ферментлари иштирокида амалга ошади.

4.4. Аминокислоталарнинг хоссалари. 1. Аминокислоталар амфотерлик хоссаларини намоён қилади. Таркибидаги амин группаси уларга асослик хоссаларини, карбоксил группаси эса кислотали хоссаларини беради.

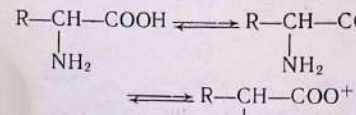
Амин группаси ҳисобига кислоталар билан таъсирлашиб протон бириктириб олиб тузлар ҳосил қилади ва катион шаклига ўтади:



Карбоксил группаси ҳисобига эса ишқорлар билан таъсирлашиб протон бериб тузлар ҳосил қилади ва анион шаклига ўтади:



Сувли эритмаларда эса карбоксил группаси диссоциацияланиши натижасида ҳосил бўладиган протон амин группаси азотига бирикиб ички туз ҳосил бўлади:



Ички туз

Бу ички туз ҳам манфий зарядланган карбоксил аниони, ҳам мусбат зарядланган аммоний ($NH_3^{\oplus}$) катиони шаклида бўлганлиги учун биполяр ион дейилади.

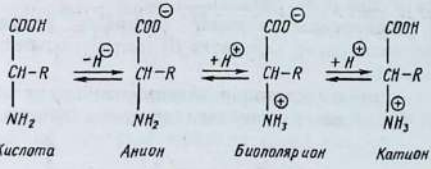
Ички туз шаклида аминокислоталар нейтрал заррачалар бўлиб ҳисобланади. Лекин аминокислота ён занжиридаги қўшимча амино ёки карбоксил, ёки бошқа ионоген группалар ҳам эритма муҳитига қараб манфий ёки мусбат зарядланиши мумкин. Кислотали муҳитда карбоксил группа диссоциацияси амалга ошиши қийинлашади. Демак манфий зарядлар камаяди. Амин группасига эса протон бирикиб мусбат зарядланган заррача кўпаяди. Ишқорий муҳитда эса аксинча. Шундай қилиб аминокислоталарнинг эритмалари кучли кислотали муҳитга эга

бўлганда (pH=1—2) катион шаклида, кучли ишқорий муҳитда (pH=13—14) эса анион шаклида бўлади.

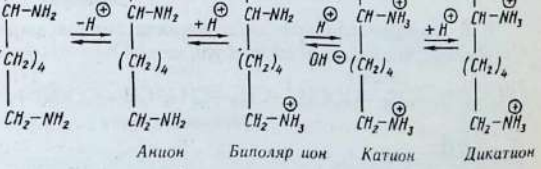
Лекин, эритма pH нинг маълум қийматида биполяр ионлар концентрацияси максимал бўлиб, α — аминокислоталарнинг катион ва анион шакли концентрациялари тенг бўлади. Бу нуқтаси изоэлектрик нуқтаси дейилади.

Агарда эритмаларда аминокислоталар катион шаклида бўлса, электр майдонида катодга, анион шаклида бўлса эса анодга қараб силжийди. Изоэлектрик нуқтасида эса аминокислота молекуласида зарядлар йиғиндиси 0 га тенг бўлади ва электр майдонида катодга ҳам, анодга ҳам силжимайди. Демак, эритма pH нинг қиймати изоэлектрик нуқтасиникидан кичик бўлганда аминокислота катион шаклида бўлиб катодга қараб, эритма муҳити pH нинг қиймати изоэлектрик нуқтадан катта бўлганда эса аминокислотани анион шаклига ўтиб анодга қараб силжийди.

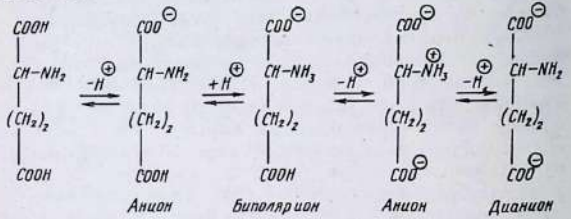
Моноаминомонокарбон кислоталари нейтрал муҳитли кислоталар бўлиб, уларнинг изоэлектрик нуқтаси нейтрал муҳит қийматидан (pH=7) бир оз кичикроқ бўлади, чунки карбоксил группаси диссоциациясига кучлирок учрайди:



Диаминомонокарбон кислоталари асос хоссаларини намоён қилади. Уларнинг изоэлектрик нуқтаси нейтрал муҳит қийматидан (pH-7) бир оз каттарок бўлади. Масалан, лизиннинг И. Э. Н. 8,7 га тенгдир.



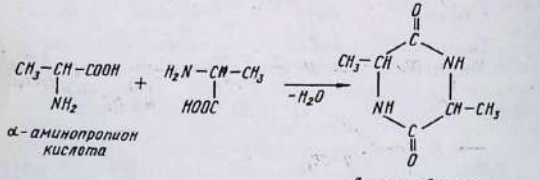
Моноаминодикарбон кислоталари кислоталик хоссаларини намоён қилади. Уларнинг изоэлектрик нуқтаси эритманинг нейтрал муҳитидаги қийматидан (pH-7) анча кичик бўлади. Масалан, глутамин кислотасининг И. Э. Н. 3,2 га тенг:



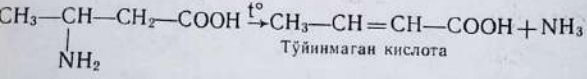
Аминокислоталар органик кутбланмаган эритувчиларда қийин эрийди, лекин сувда осон эрийди. Шу сабабли улар организмда осон сўрилади ва транспортланади. α — Аминокислоталарнинг юқоридаги хоссалари уларнинг оқсил структуралари ва хоссаларининг шаклланишида муҳим роль ўйнайди.

4.5. Аминокислоталарнинг специфик реакциялари. 1. Аминокислоталар ҳароратга бўлган муносабати билан фарқ қилади.

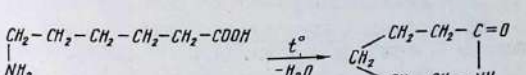
а) α — аминокислоталар қиздирилганда сув ажралиб чиқиши билан дикетопиперазинлар ҳосил бўлади:



б) β — аминокислоталар қиздирилганда аммиак ажралиб тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:

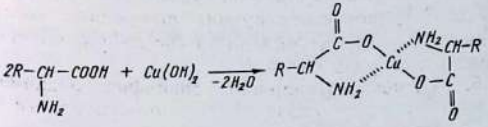


в) γ ва бошқа аминокислоталар қиздирилганда ички молекуляр сув чиқариб ташлаб ички циклик амидлар — лактамлар ҳосил қилади:

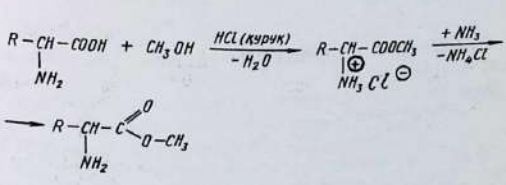


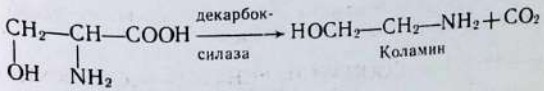
4.6. Карбоксил группаси ҳисобига борадиган реакциялар.

1. Карбоксил группаси ҳисобига кислоталар каби тузлар ҳосил қилади. Оғир металларнинг катионлари билан ички комплекс тузлар ҳосил қилади. Мис (II) — гидроксид эритмаси билан ҳамма α — аминокислоталар осонлик билан кўк рангли ички комплекс (хелат) туз ҳосил қилади:



2. Минерал кислоталар иштирокида алкилловчи агентлар — спиртлар, галоидалкиллар ва бошқалар билан таъсирлашиб мураккаб эфирлар ҳосил қилади:

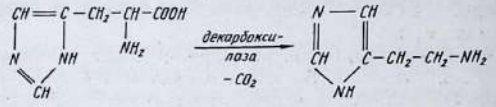




Уларнинг мураккаб эфирлари аминокислоталардан фарқли учувчан моддалар бўлиб аминокислоталарни

ҳайдаш усули билан бир-биридан ажратишда ва пептидлар синтезида карбоксил группасини ҳимоялашда фойдаланилади.

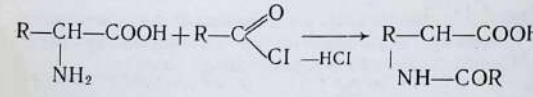
3. Декарбоксилланиш реакцияси. α — аминокислоталарда амин ва карбоксил группалари битта углерод атомига туташган бўлганлиги учун қиздирилганда декарбоксилланади. Организмда эса бу жараён декарбоксилаза ферментлари иштирокида амалга ошади ва биоген аминлар ҳосил бўлади:



Гистидин Гистамин

Биоген аминлар коламин, холин, дофамин, норадреналин, адреналин, триптамин ва гистаминлар катта аҳамиятга эга.

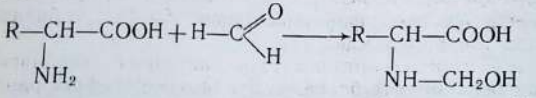
4.7. Амин группаси ҳисобига борадиган реакциялар. Амин группаси ҳисобига аминларга хос реакцияларга киришади. 1. Кислоталар билан аммонийли тузлар ҳосил қилади. (Юқорида кўриб чиққанмиз.) 2. Ацилловчи агентлар таъсирида N ацил ҳосилалари ҳосил бўлади:



N— ациламинокислота

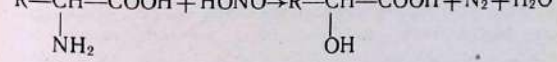
Бу реакция пептидлар синтезида амин группасини ҳимоялашда қўлланилади.

3. Формальдегид таъсирида N оксиметил ҳосилалари ҳосил бўлади. Бунда α — аминокислоталардаги карбоксил группаси эркин ҳолга ўтади. Шу сабабли уларни ишқорлар билан титрлаб аминокислота миқдори аниқланади. Аминокислотанинг ўзини эса ички туз ҳолида бўлганлиги учун титрлаб аниқлаб бўлмайди. Бу метод формол титрлаш (Серенсен усули) дейилади:



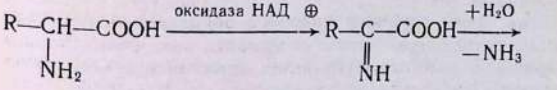
Аминокислота N— оксиметил ҳосиласи

4. Бирламчи аминлар каби аминокислоталар ҳам нитрит кислота билан реакцияга киришиб азотни ажратиб оксикислоталарга айланади:

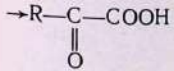


Бу реакцияда аминокислота дезаминланади. Ажралаётган азотнинг ҳажмига караб аминокислота миқдорини аниқлаш мумкин.

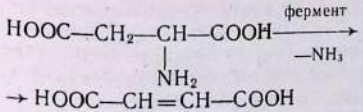
Организмда аминокислоталарнинг дезаминланиши муҳим аҳамиятга эга. Бу жараён икки йўл билан амалга ошади. Оксидланувчи дезаминлашда оксидаза ферментлари таъсирида α кетокислоталар ҳосил бўлади:



Имино α—кетокислота



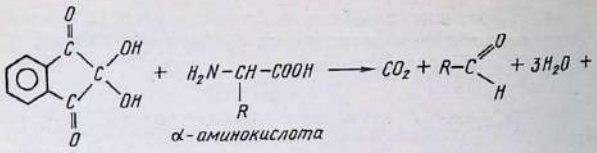
Кислород иштирокисиз аммиак ажралганда тўйинмаган кислоталар ҳосил бўлади:



Фумар кислотаси

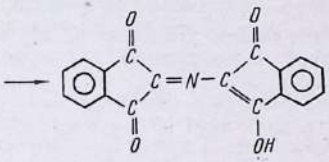
4.8. Сифат реакциялари. Аминокислоталар ичида кўпроқ аҳамиятга эга бўлганлари α — аминокислоталардир. Шу сабабли уларни сифатий ва миқдорий аниқлаш катта аҳамиятга эга. Миқдорий аниқлашнинг баъзилари билан юқорида танишиб чиқдик.

1. α — аминокислоталар учун нингидрин реакцияси умумий реакция ҳисобланади. Бунда кўк-бинафша ранг ҳосил бўлади:



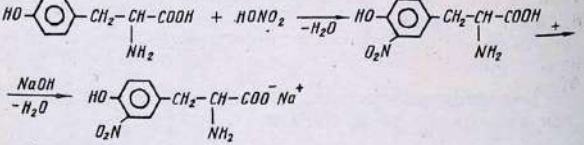
Нингидрин

α-аминокислота



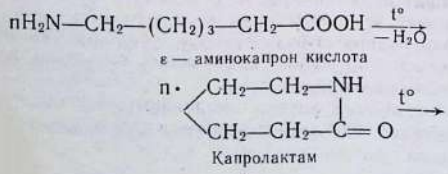
Кўкимтир-бинафша рангли реакция махсулоти

Бошка усуллар аминокислоталарнинг маълум группаларига хосдир. Масалан, ксантопреин реакцияси ароматик халка тутган аминокислоталарни аниклашда кўлланилади. Олтингугурт тутувчи аминокислоталар кўргошин ацетат билан кайнатилганда кора чўкма — кўргошин сульфид хосил бўлади ва хоказо:



Аминокислоталарнинг ахамияти. Аминокислоталардан α — аминокислоталар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб пептид, оқсиллар ва оқсил табиатли ферментлар, гормонлар таркибига киради. Улар инсон, хайвон ва ўсимликлар организмида муҳим роль ўйнайди.

ε — аминокапрон кислотасидан саноатда синтетик тола — капрон олинади:



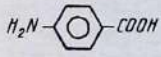
ε — аминокапрон кислота

Капролактам

$$\xrightarrow{t^\circ} [-HN-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-CO-NH-$$
$$-CH_2(CH_2)_3-CO-]^-n/2$$

Капрон

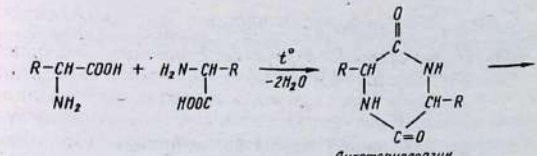
Ароматик α — аминокислоталар ҳам (тирозин, фенил аланин) оқсиллар таркибига киради. Пара — аминобензой кислотаси ва унинг ҳосилалари медицина ва ветеринарияда кенг ишлатилади. Унинг ҳосилалари билан аминлар темасида танишганмиз:



п-аминобензой кислота

5. Пептидлар ва оқсиллар

5.1. Пептидларнинг ҳосил бўлиши. Аминокислоталар ҳам асослик, ҳам кислоталик хоссаларга эга бўлганлиги учун улар ўзаро реакцияга киришиб амидлар ҳосил қилади. Қиздирилганда икки молекула сув чиқариб ташлаб α аминокислоталар дикетопиперазинларга айланади. Кейинчалик эса у сув бириктириб дипептид ҳосил бўлади:



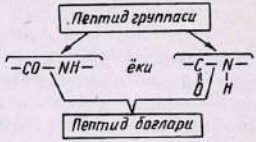
Дикетопиперазин

Учта аминокислота қолдиғидан ташкил топган пептид трипептид дейилади ва ҳоказо.

— Пептидлар деб амид (пептид) боғлари воситасида ўзаро бирикқан бир неча аминокислота қолдикларидан тузилган бирикмаларга айтилади.

Пептид молекуласи узун занжирининг бир учида эркин амин, иккинчи учида эса эркин карбоксил группаси бўлади. Амин группаси билан тугайдиган учи *N* учи, карбоксил

группаси билан тугайдиган учи С дейилади. Аминокислота қолдиқлари ўзаро амид, яъни пептид боғлари орқали туташган бўлади:



Пептидларнинг номи унинг таркибига кирувчи аминокислоталарнинг номидан келиб чиқади ва уларнинг символларидан фойдаланиб қисқартириб ёзилади. Масалан, аланин, глицин ва сериндан ташкил топган трипептид аланил-глицил-серин дейилади ва Ала — Гли — Сер деб ёзилади:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + H_2N{-}CH_2{-}COOH + HO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \rightarrow$$

Аланин Глицин Серин

$$\rightarrow H_2N{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + 2H_2O$$

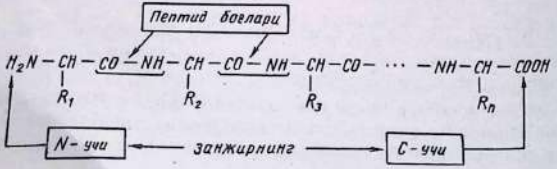
Аланил.глицил-серин (трипептид)

(Ала — Гли — Сер)

Ҳамма α — аминокислоталарда α — аминокислота группа мавжуд бўлиб улар радикаллар билан фарқланади:

$$H_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Бундан келиб чиқиб пептид занжирининг тузилишини умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Занжирда амид, яъни пептид (—CO—NH—) ва метин (—CH) группалар кетма-кет келади ҳамда тармокланмаган тузилишга эга бўлиб бу конструкция ҳамма пептидлар учун бир хилдир.

Пептидлар таркибидаги аминокислота қолдиклари сонига қараб икки группага бўлинади:

— Олигопептидлар (қуйи молекуляр пептидлар) нинг таркибига ўнтача аминокислота қолдиғи киради.

— Полипептидларнинг таркибига юзтагача аминокислота қолдиклари киради.

Пептидлар организмда ДНК ва РНК лар иштирокида α аминокислоталардан синтезланади. Пептидлар биологик актив моддалар ҳисобланади ва организмда муҳим функцияларни бажаради. Масалан, гипофиз гормонлари окситоцин ва вазопрессинлар 9 тадан, ошқозон ости бези гормони инсулин 51 та, С грамицидин антибиотиги 10 та аминокислотадан тузилган. Пептидлар медицинада ветеринарияда ва бошқа соҳаларда ишлатилади. Шу сабабли уларни синтезлаш катта аҳамиятга эга.

Оқсиллар пептидлардан молекуляр оғирлигининг катталиги (занжирнинг узунлиги) билан фарқ қилади. Лекин полипептид ва оқсил орасида кескин чегара йўқ. 50—100 та аминокислота қолдиқларидан ташкил топган бирикмаларнинг баъзилари полипептидларга, баъзилари эса оқсилларга киради.

— Оқсиллар деб α — аминокислоталардан ҳосил бўлган табиий юқори молекуляр бирикмаларга — биополимерларга айтилади.

Оқсил ва полипептид молекулаларидан α — аминокислоталар бир хил принципда тузилган, яъни аминокислота қолдиклари ўзаро пептид (амид) воситасида туташган.

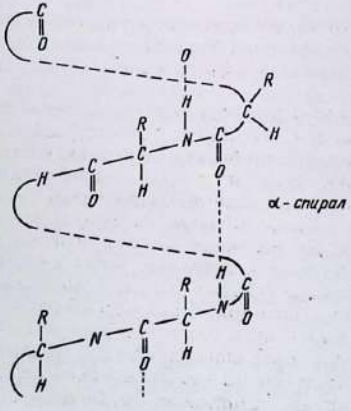
Ҳар бир оқсил ва пептид ўзига хос таркибга ва аминокислоталарнинг кетма-кет жойлашувига эга. Бизлар оқсиллар гидролизатида 20 тадан ортиқ α — аминокислота борлигини кўриб чиққан эдик. Бу аминокислоталардан жуда кўп хилма-хил пептид ва оқсил молекулалари пайдо бўлиши мумкин.

5.2. Пептид ва оқсилларнинг тузилиши. Пептид ва оқсилларда полипептид занжиридаги аминокислоталарнинг пептид боғлари воситасида кетма-кет бирикиб келиши бирламчи тузилиши дейилади. Пептид боғлари кислотали ва ишқорий муҳитларда гидролизланади. Организмда эса пептидаза ферментлари таъсирида гидролизланади.

Ҳозирги вақтда баъзи пептидларнинг занжирида аминокислоталарнинг кетма-кетлик таркиби ўрганилиб, молекуляр оғирлиги кичик пептидларнинг синтези амалга оширилган.

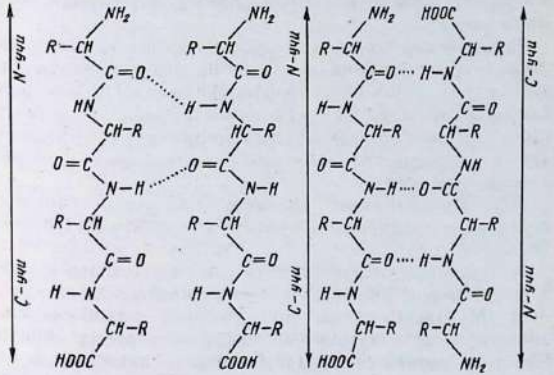
Полипептидлар ва оқсиллар занжирида 100 ва ундан ортиқ аминокислота қолдиғи бўлади. Бундай занжир анча узун бўлиши керак эди. Аслида бундай эмас. Оқсил ва полипептид занжири фазода ҳолатини ўзгартириб бураліб туриб 3—4 пептид боғлари бир-бирига яқинлашади ва карбонил кислороди билан азотдаги водород атомлари орасида водород боғи ҳосил бўлиб, ҳолат ўзгармас бўлиб қолади. Шундай қилиб ҳар бир 3—4 пептид боғлари орасида водород боғлари ҳосил бўлиб спирал шакли қайд этилади. Бунда радикаллар спиралнинг ташқарисида жойлашади. Бундай конформация α спирал дейилади.

Баъзи полипептид занжирларида иккита занжир ўзаро параллел жойлашиб орасида водород боғлари ҳосил бўлади ва умумий занжир эгри-бугри (зиг-заг) тузилишли бўлади. Бундай конформация β спирал дейилади:



β структурада иккала занжирнинг *N* учи *N* учига ва *C* учи *C* учига тўғри келади, яъни занжирлар параллел ёндашади. Баъзиларида занжир йўналиши тескари, яъни

битта занжирнинг С учига иккинчи занжирнинг N учи тўғри келади, яъни антипараллел ёпишади:



Параллел β-структура *Антипараллел β-структура*

α ва β структуралар занжирнинг тузилишини ихчамлаштиради ва фазовий тартибга солади. Оқсилларнинг бундай тузилиши иккиламчи структураси дейилади.

Оқсил занжирлари фақат водород боғлари ҳисобига стабиллашмасдан иккиламчи структураси шаклланган баъзи группалари бир-бирига фазода яқинлашиб қолади. Улар орасида ковалент боғлар, гидрофоб таъсирланиш, қарама-қарши зарядланган заррачалар орасида ион таъсирланиш ҳосил бўлиши ҳисобига занжир янада ихчамлашади ва молекула маълум шаклни эгаллайди. Оқсилларнинг бундай тузилиши учламчи тузилиш дейилади. Учламчи тузилиш оқсилга глобуляр (шарсимон) ва фибриляр (ипсимон) шакллар беради. Улар шу тузилишига қараб икки катта группага бўлинади.

— Глобуляр оқсиллар, α спирал тузилишли бўлиб, фазода шарсимон шаклга эга. Бундай оқсилларга альбуминлар, глобулинлар, гемоглобин, миглобин ва бошқалар киради. Булар анча эрувчан бўлиб — сувда ва туз эритмаларида осон эрийди.

— Фибриляр оқсиллар β структурага эга бўлиб толали

(ипсимон) шаклга эга бўлади. Бундай оқсилларга мускуллар оқсили — миозин, жун ва шох оқсиллари — кератин, тери ва пайлар оқсили — коллаген ва эластин, табиий ипак оқсили — фибрин ва бошқалар киради. Булар сувда эримайди.

Баъзи оқсилларда икки ва ундан ортиқ полипептид занжирлари бирламчи, иккиламчи структуралари сақланган ҳолда комплекс ҳосил қилади. Оқсилларнинг бундай комплекслари тўртламчи тузилиш дейилади. Оқсилларнинг тўртламчи тузилиши алоҳида оқсил молекулалари бажара олмайдиган функцияларни бажариш имконини беради.

5.3. Оқсилларнинг таснифи. Оқсиллар таркибига кирувчи моддаларга қараб иккита катта группага бўлинади.

1. Оддий оқсиллар, фақат α аминокислоталар қолдикларидан ташкил топган. Улар протеинлар дейилади.

2. Мураккаб оқсиллар, таркибида оддий оқсил — протеин билан туташган простетик группа бўлади. Простетик группа сифатида, углеводлар, липидлар, нуклеин кислоталари, ранг берувчи — хромофор группалари, фосфат кислота кириши мумкин. Бундай оқсиллар протеидлар дейилади.

Протеинлар, эрувчанлигига қараб бир неча группаларга бўлинади:

1. Альбуминлар сувда эрийди, нейтрал хоссали. Тухум қсилида, қон зардобида, сут, мушак оқсилларида учрайди.

2. Глобулинлар сувда эримайди, кучсиз кислотали хоссага эга. Альбуминлар каби тарқалган.

3. Гистонлар асослик хоссасига эга. Нуклеопротеидлар шаклида лейкоцитлар ва қизил қон таначаларида учрайди.

4. Протаминлар анча кучли асос хоссасига эга. Нуклеопротеидлар шаклида учрайди.

5. Проламинлар, турли ғалла-дон ўсимликларида учрайди.

6. Склеропротеинлар, ҳайвонлар терисининг ташқи қаватида ва бириктирувчи тўқималарда учрайди. Масалан, кератин, коллаген, эластин, фибрионлар.

Протеидлар таркибидаги простетик группа характерига қараб қуйидагиларга бўлинади:

1. Нуклеопротеидлар, таркибида оддий оқсил нуклеин кислоталари билан бириккан бўлади. Улар ҳужайра

ядросида кўпроқ — дезоксирибонуклеопротеид ва цитоплазмада кўпроқ рибонуклеопротеид шаклида бўлади.

2. Хромпротеидлар, таркибида ранг берувчи хромофор группалари тутади. Хромофор группа сифатида гем ҳалқаси тутувчи мураккаб оқсилларга гемоглобин, миоглобин (гем ядросида темир (II) тутган), хлорофиллар (гем ядросида магний (II) тутган) ва бошқалар киради.

3. Фосфопротеидлар, таркибига оддий оқсил билан туташган фосфат кислота қолдиғи тутади. Буларга сут казеини киради. У кучли кислоталик хоссасига эга бўлиб, қиздирилганда ивимайди. У ачитки таъсирида параказеинга айланади ва ундан пишлоқ тайёрлашда фойдаланилади.

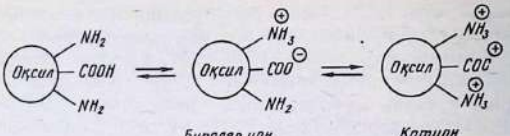
4. Липопротеидлар, таркибида ёғ ва ёғсимон моддалар — липидлар тутувчи оқсиллардир.

5. Гликопротеидлар, таркибида карбонсувлар тутадиган оқсиллар.

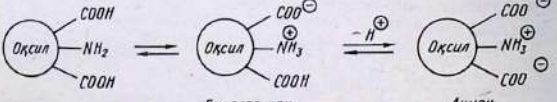
5.4. Оқсилларнинг хоссалари. Оқсиллар эрувчанлиги билан фарқ қиладиган моддалар группасини ташкил қилади. Сувда эрийдиган оқсиллар заррачалари ҳажми катта бўлганлиги учун коллоид эритмалар ҳосил қилади. Оқсилларни ҳар хил концентрацияли тузлар эритмалари қўшиб чўктириш, бир-биридан ажратиш мумкин. Бунда оқсил тузилиши ўзгармасдан чўкмага тушиши мумкин ва яна эритилганда улар эрийди. Бундай чўктириш *қайтар чўктириш* дейилади.

Қаттиқроқ шароитларда қиздирилганда ҳам оқсил чўкмага тушади. Лекин бунда оқсилнинг учламчи ва иккиламчи структураси бузилади, яъни водород боғланиш, дисульфид, мураккаб эфир боғлари узилади. Оқсил чўкмаси қайта эримайди. Бу қайтмас чўктириш ёки денатруациялаш дейилади. Денатурацияланган оқсил ўз биологик таъсирини йўқотади.

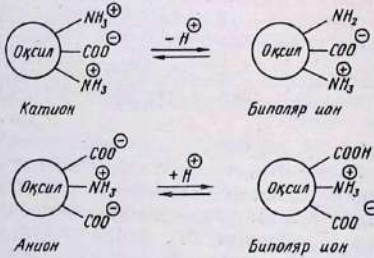
Оқсил молекуласи таркибига моноаминомонокарбон кислоталари, диаминомонокарбон кислоталари ва моноаминодикарбон кислоталари киради. Шу сабабли улар ҳам аминокислоталар каби амфотерлик хоссаларини намоён қилади. Агарда оқсил таркибига диаминомонокарбон кислоталари кўпроқ кирса унда эркин амин группалари кўп бўлиб, оқсил асослик хоссаларини намоён қилади ва эритмаларда мусбат зарядланган бўлади:



Агарда оқсил таркибида моноаминодикарбон кислоталари кўп бўлса, унда эркин карбоксил группалари бўлиб оқсил кислоталик хоссаларини намоён қилади ва эритмаларида манфий зарядланади:



Оқсиллар ҳам аминокислоталар каби муҳит pH нинг маълум қийматида изоэлектрик нуқтасига эга бўлади ва бу нуқтада у электр майдонида катодга ҳам, анодга ҳам силжимайди:



Оксилларни биурет реакцияси, нингидрин таъсирида, ксантопротеин ва бошқа реакциялар ёрдамида аниқланади. Оқсил моддалар барча ўсимлик ва ҳайвонлар организми учун зарур бўлган моддалардир. Улар ўсимлик протоплазмаси асосини, ҳайвонлар қони, сути, мускули ва тоғайлари таркибида бўлади ва муҳим ҳаётий роль ўйнайди. Оқсиллар ўсимликларда тупроқдаги азот ёки дуккакли ўсимликларда ҳаводаги азот ҳисобига синтезланади. Оқсиллар организмда оксидланиб, парчаланиб туради ва ҳаётбахш этади. Яшаш усули эса ўз моҳияти

билан оқсил моддаларнинг химиявий таркибий қисмларининг доимо ўз-ўзини янгилаб туришидан иборат. Оқсиллар организмда хилма-хил функцияларни бажаради.

Ҳайвонлар ва одамлар танаси қуруқ вазнининг 40—50 % гачасини оқсиллар ташкил қилади. Ўсимликларда камроқ 20—35 % гача бўлади. Улар ҳужайра протоплазмаси асосини ташкил қилади. Липидлар билан комплекслари ҳужайра мембраналарининг, органларнинг асосий структур материали бўлиб ҳисобланади.

Каталитик функцияси. Организмда амалга ошадиган ҳамма биохимиявий реакцияларни амалга оширадиган ферментлар оқсилларга киради.

Ҳаракат функцияси. Тирик табиатдаги ҳаракатнинг ҳамма шакллари, мускуллар иши, киприклар ҳаракати ва бошқалар ҳужайраларнинг оқсил структуралари томонидан амалга оширилади.

Транспорт функцияси. Организмнинг ҳаёт фаолияти учун зарурий озуқа моддалари асосан оқсиллар томонидан ташилади. Масалан, ҳужайраларга кислород етказиш ва уларда ҳосил бўлган зарарли карбонат ангидрид газини чиқариб ташлаш мураккаб оқсил гемоглобин томонидан бажарилади.

Ҳимоя функцияси. Организмнинг иммунитет факторлари антителалар ҳам оқсиллар ҳисобланади. Улар организмга кирган ва касаллик келтириб чиқарадиган ёт таналар — микроблар, бактерияларга қарши кураш учун ишлаб чиқилган антителалар шу оқсилларнинг махсус группаси — глобулин ва альбуминлардир. Қоннинг ивиши организмни кўп миқдорда қон йўқотишидан сақлайди. Бу қон оқсили фибриногеннинг ўзгаришига асосланган. Муцинлар (оқсиллар) ошқозон ва ичак деворларини ҳимоялайди. Ҳарорат ва механик таъсирлардан ҳимояловчи тери асосини коллаген оқсили ташкил қилади. Соч, жун, тирноқ ҳам оқсиллардан ташкил топган.

— Гормонал функция. Бир канча гормонлар оқсил (инсулин) ёки пептид (окситоцин, вазопрессин ва бошқалар) табиатлидир.

— Ирсиятни ўтказиш функцияси. Ирсий белгиларни наслдан-наслга ўтказиш нуклеопротеидларнинг асосий функцияси ҳисобланади.

— Энергетик функция. 1 г оқсил парчаланганда 4,1 ккал энергия ажралиб чиқади. Лекин оқсиллар парчаланиши ҳисобига организмнинг энергияга бўлган муҳтожлигининг 10 % ини қониктиради. Қолганлари

углеводлар (60 % атрофида) ва липидлар (30 % гача) ҳисобига қониқтиради.

Оқсилларнинг функциялари фақатгина шулар билан чегараланмасдан кенг қамровли ва хилма-хилдир.

Оқсиллар инсон ва қишлоқ хўжалик ҳайвонларининг озиқланишида энг муҳим фактордан бири ҳисобланади. Озуқа таркибидаги оқсил миқдори тўғридан-тўғри қишлоқ хўжалик ҳайвонлари маҳсулдорлигига таъсир кўрсатади. Кўпгина саноат технологиялари оқсил моддаларини қайта ишлашга асосланган (кўнчилик, табиий шойи, мўйна ишлаб чиқариш ва бошқалар).

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1- тажриба. Ацетамиддан этиламиннинг олиниши ва хоссалари

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Ацетамид. 2. Натрий метали. 3. Хлороформ. 4. Метил зарғалдоғи, эритма. 5. Хлорид кислота, концентрланган. 6. Натрий ишқори, концентрланган эритма. 7. Мис (II) — сульфат, 5 % ли эритма.

Иш йўли: Пробиркада 0,5 г ацетамидни 6 мл спиртда эритиб устига қоғоз орасида сиқилган натрийни нўхатдек бўлагини соламиз. Тезлик билан пробирканинг оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитамиз ва иккинчи учини 3 мл спирт солинган пробирканинг остигача туширамиз. Иккала пробиркани қўлимизда ушлаб реакцион пробиркани чайқатиб аралаштириб турамиз. Натрий тўла эриб бўлгач реакцион пробиркани штативга қўямиз. Иккинчи пробиркада ўзига хос ҳид сезилади.

Иккинчи пробиркадаги эритмани учта пробиркага бўламиз ва ҳар бири билан аминларга хос реакция ўтказамиз.

1. Биринчи қисмига 1 томчи метил зарғалдоғи эритмасидан томизамиз. Солиштириш учун бошқа пробиркага эритмага тенг миқдорда дистилланган сув қуйиб унга ҳам бир томчи метил зарғалдоғи қўшамиз. Иккаласининг устига кислотали муҳитга ўтгунча бир хилда томчилатиб концентрланган хлорид кислота қуямиз.

Эритмани кислотали муҳитга ўтказиш учун кўпрок кислота сарфланади.

2. Эритманинг иккинчи қисмига (2 мл) тенг миқдорда спирт, 2 томчи хлороформ ва 1 мл концентрланган ишкор қўшиб қиздирганимизда изонитрилнинг қўланса ҳиди сезилади. Тажриба тугагач изонитрилни хлорид кислота ёки сульфат кислота қўшиб парчалаб ташлаш керак.

3. Пробиркага 0,5 мл 5% ли мис (II) — сульфат эритмаси солиб устига эритманинг учинчи қисмини томчилатиб қўшамиз. Аввал ҳосил бўлаётган мис (II) — гидроксидининг лахчасимон зангори чўкмаси эриб эритма интенсив бинафша рангга бўялади.

Тажриба химизми: Спиртга натрий метали таъсирида водород ажралиб чиқади. Ажралиб чиқаётган водород атомлар водород бўлиб кислота амидини қайтаради. Бунда бирламчи амин ҳосил бўлади:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H/H.$$

$$CH_3—C\overset{O}{\underset{NH_2}{<}} + 2H/H \rightarrow CH_3—CH_2—NH_2 + H_2O.$$

Ҳосил бўлган этиламин реакция шароитида ҳайдалади ва иккинчи пробиркага ўтиб спиртда эрийди.

1. Этиламин аммиакка қараганда кучли асос бўлиб хлорид кислота билан туз ҳосил қилади. Шу сабабли эритмани кислотали муҳитга ўтказиш учун кўпрок кислота сарфланади.

$$CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow (CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3)Cl^{\ominus}$$

2. Бирламчи аминлар хлороформ билан концентрланган ишқорлар иштирокида изонитриллар ҳосил қилади. Улар жуда қўланса ҳидлидир. Лекин анча бекарор, кислоталар таъсирида осон парчаланади:

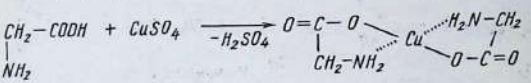
$$CH_3-CH_2-N\overset{H}{<}_{H} + \overset{Cl}{\underset{Cl}{>}}CHCl \longrightarrow CH_3-CH_2-N=C + 3HCl$$

Изонитрил

$$CH_3-CH_2-N=C + HCl + 2H_2O \longrightarrow (CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3)Cl^{\ominus} + H-COOH$$

3. Бирламчи алифатик аминлар анча кучли асослар бўлиб мис (II) — сульфатдаги мис (II) — ионини мис (II) гидроксиди шаклида чўктиради. Кейин эса миснинг комплекс бирикмаларини ҳосил қилади.

Тажриба химизми: α аминокислоталарнинг мисли тузлари осонлик билан ишқорий ҳамда кислотали муҳитда барқарор кўк рангли комплекс тузга айланади:



5- тажриба. Аминокислоталарнинг формальдегид билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Аминосирка кислота, 5 % ли эритма. 2. Натрий ишқори, 10 % ли эритма. 3. Фенолфталеин

Ишйўли: Пробиркадаги 10 мл натрий ишқорининг 10 % ли эритмасига фенолфталеин эритмасидан 2—3 томчи қўшамиз. Ишқорнинг рангли эритмаси ҳосил бўлади.

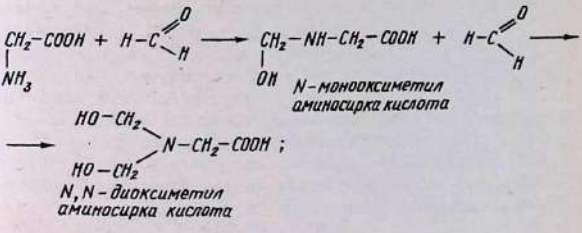
Иккинчи пробиркадаги 5 мл аминосирка кислотасининг 5 % ли эритмасига томчилатиб туроқ (йўқолмайдиган) ранг ҳосил бўлгунча ишқорнинг рангли эритмасидан қўшамиз. Учинчи пробиркада 1 мл формалин устига 3—4 мл сув қуйиб суюлтирамиз ва туроқ ранг ҳосил бўлгунча ишқорнинг рангли эритмасидан томизамиз.

Иккинчи ва учинчи пробиркадаги рангли эритмаларни аралаштирганимизда ранг йўқолади, яъни иккита ишқорий муҳитли эритмаларни аралаштирсак кислота муҳитли эритма ҳосил бўлади. Бунда амин группаси боғланиши натижасида аминокислота кислоталиги ортганлигини кўрсатади.

Тажриба химизми: Аминокислоталардаги амин группаси асослик хоссасини намоён қилиб кислота группаси билан таъсирлашиб ички туз шаклида бўлади:

Шу сабабли уларнинг кислоталик кучи кичик бўлади. Формальдегид эритмаси ҳам молекулалар орасидаги диспропорционалланиш реакцияси (Канницаро реакцияси, альдегидлар темасига қаранг) натижасида кислота ва спирт ҳосил бўлганлиги учун кислотали муҳитни беради. Иккала эритма қўшилганда эса формальдегид амин

группасини боғлаб карбоксил группасини озод килади. Шу сабабли аминокислотанинг кислоталилиги ортади:



Шу сабабли формальдегид кўшилганда кислотали мухит хосил бўлиб ранг йўколади.

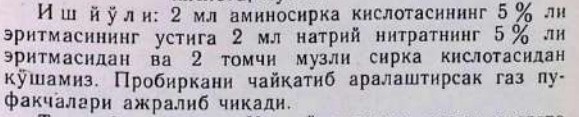
6- тажриба. Аминокислоталарга нитрат кислота таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Аминосирка кислота, 5 % ли эритма. 2. Натрий нитрат, 5 % ли эритма. 3. Сирка кислота, музли.

Иш йўли: 2 мл аминосирка кислотасининг 5 % ли эритмасининг устига 2 мл натрий нитратнинг 5 % ли эритмасидан ва 2 томчи музли сирка кислотасидан кўшамиз. Пробиркани чайкатиб аралаштирсак газ пуфакчалари ажралиб чикади.

Тажриба химизми: Натрий нитритга сирка кислота таъсирида нитрит кислотаси хосил бўлади. У эса бирламчи аминлар билан спирт хосил килган каби, α — аминокислоталарига хам таъсир килади:



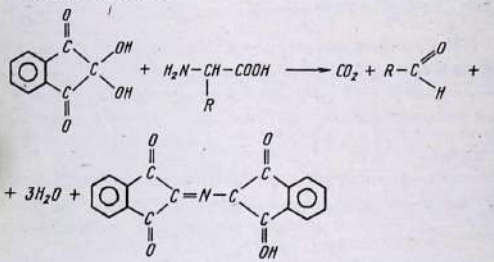
Бу реакция ёрдамида ажралаётган азот хажмини ўлчаш йўли билан аминокислоталар ва оксиллардаги амин группаларининг микдорларини аниклаш мумкин.

7- тажриба. α аминокислоталарнинг нингидрин билан реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Нингидрин, 0,1 % ли эритмаси.

Иш йўли: Пробиркага 2 мл 5 % ли аминосирка кислота эритмасидан қўшиб устига 2—3 томчи нингидриннинг 0,1 % ли эритмасидан томизамиз. Аралаштириб бир оз кутсак кўкимтир бинафша ранг ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Нингидрин α аминокислотани альдегид, карбонат ангидрид ва аммиакка парчалайди. Аммиак эса нингидрин билан конденсациялашиб рангли бирикма ҳосил қилади.



8- тажриба. Мочевинадан биурет ҳосил қилиш

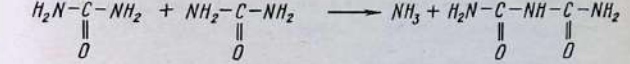
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Мочевина, кристалик. 2. Натрий ишқори, 10 % ли эритма. 3. Мис (II) — сульфат, 5 % ли эритма. 4. Лакмус қоғози.

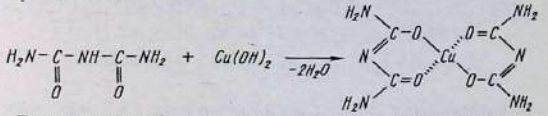
Иш йўли: Қуруқ пробиркага мочевина кристалларидан 0,1 г солиб аста алангада қиздирамиз. Мочевина дастлаб суюқланади, кейин парчаланиб газ ажралиб чика бошлайди. Пробирка оғзига хўлланган лакмус қоғозини тутсак кўкаради. Бу аммиак ажралаётганини кўрсатади. Қиздиришни давом эттирамиз. Аввал эриган мочевина қуйилиб яна қотади. Пробирканинг юқори қисмида сублиматланган оқ модда қўнади. Аралашмани совутиб 1 мл атрофида сув қуйиб чайқатсак эриб лойқа эритма ҳосил қилади. Бошқа пробиркага 5—6 томчи қуйиб устига натрий ишқорининг эритмасидан 5—6 томчи қўшиб

аралаштирсак тиниқ бинафша ранг ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Мочевина қиздирилганда икки молекуласи конденсатланиб биурет ҳосил қилади ва аммиак ажралиб чиқади. Аммиак ҳўлланган кўк лакмусни кўкартиради:



Бирует эса мис (II) — иони билан рангли комплекс ҳосил қилади:



Биуретда ҳам пептидлардаги каби боғ бўлганлиги учун Биурет реакцияси оқсилларни аниқлашда қўлланилади.

9- тажриба. Оқсиллардаги пептид боғларига биурет реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Тухум оқсили, эритма. 2. Натрий ишкори, 10 % ли эритма. 3. Мис (II) — сульфат, 5 % ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 5—6 томчи тухум оқсили эритмасидан солиб устига 5—6 томчи натрий ишкори эритмасидан томизамиз ва пробирка деворлари бўйлаб 1—2 томчи мис (II) —сульфат қўшамиз. Қизғиш бинафша ранг ҳосил бўлади.

10- тажриба. Оқсиллардаги олтингугурт тутувчи аминокислоталарга хос реакция

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Тухум оқсили, эритма. 2. Натрий ишкори, 5 %ли эритма. 3. Қўрғошин ацетат, 10 % ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 1 мл тухум оқсили эритмасидан солиб устига 2 мл натрий ишкори эритмасидан қўшиб аралаштирамиз ва 1—2 минут қайнагунча қиздирамиз. Устига 10 томчи қўрғошин (II) — ацетат

эритмасидан қўшиб яна қайнатамиз. Бунда кулранг-қора чўкма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Оқсиллар ишқорлар билан қайнатилганда водород сульфид ажралади. Қўрғошин ацетат ишқор билан қўғошин (II) — гидроксиди, кейин эса натрий плюмбит тузини ҳосил қилади. Унга сульфид таъсирида қора рангли қўрғошин сульфид чўкмаси ҳосил бўлади:

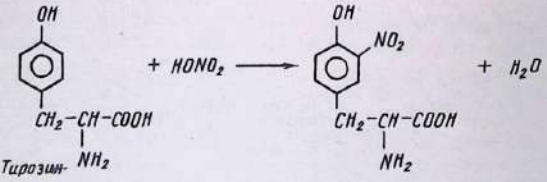
$$R—SH + NaOH \rightarrow \text{парчаланиш маҳсулоти} + H_2S$$
$$H_2S + NaOH \longrightarrow Na_2S + H_2O$$
$$Pb(CH_3COO)_2 + 2\,NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2\,CH_3COONa$$
$$Pb(OH)_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + 2\,H_2O$$
$$Na_2PbO_2 + Na_2S \rightarrow PbS + 4\,NaOH$$

11-тажриба. Оқсиллардаги ароматик кислоталарга хос реакция

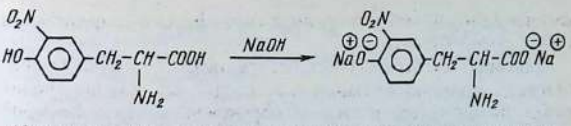
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
2. Нитрат кислота, концентрланган.
3. Натрий ишқори, 10 % ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 10 томчи тухум оқсили эртимасидан солиб устига 2 томчи концентраланган нитрат кислота қўшиб, чайқатиб аралаштириб туриб аста қиздирамиз. Эритма сариқ рангга бўялади. Совутиб туриб 2—3 томчи натрий ишқорининг 10 % ли эритмасидан томизсак ёркин-зарғалдоқ ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми: Оқсиллар таркибида ароматик аминокислоталар бўлиб улар нитрат кислота таъсирида бензол ҳалқаси бўйича нитроланади. Шу сабабли эритма сарғаяди:



Эритмага ишқор қўшилганда ҳосил бўлган бирикма ион шаклига ўтади, шу сабабли ранг интенсивлиги ортиб зарғалдоқ рангга ўтади:



12-тажриба. Оксилларни чўктириш реакциялари

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Тухум оқсили, эритма. 2. Мис (II) — сульфат, 5% ли эритма. 3. Қўрғошин (II) — ацетат, 10 % ли эритма.

1. Оқсилларнинг қайнатилганда ивиши

Иш йўли: Пробиркага тухум оқсили эритмасидан 2 мл қуйиб қайнагунча қиздирамиз. Ҳосил бўлган чўкмани совутиб яна сув қуйиб чайқатсак эримайди.

Тажриба химизми: Оқсиллар қиздирилганда ундаги водород, дисульфид боғлари узилиб учламчи ва иккиламчи структуралари бузилади (денатурацияланади). Шу сабабли у қайта эримайди.

2. Оқсилларни оғир металларнинг тузлари таъсирида чўктириш

Иш йўли: Иккита пробиркага 1 мл дан тухум оқсили эритмасидан солиб бирига мис (II) — сульфатнинг 0,5 % ли ва иккинчисига қўрғошин (II) — ацетатнинг 10 % ли эритмасидан бир неча томчидан қўшганимизда иккала пробиркада ҳам чўкма ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Оғир металларнинг тузлари таъсирида ҳам оқ оқсиллар денатураланиб чўкмага тушади. Чўкма қайта эримайди. Енгил металлар тузлари таъсирида ҳам улар чўкмага тушади. Бунда оқсил тузилиши бузилмайди, шу сабабли уларни эритганимизда оқсил яна эритмага ўтади. Бу қайтар чўктириш дейилади.

Бундан ташқари оқсиллар органик эритувчилар ва кислоталар таъсирида ҳам чўкмага тушади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Нитробирикмалар деб қандай бирикмаларга айтилади?
2. Қуйидаги нитробирикмаларни номланг ва нитробирикмаларнинг қайси группага мансублигини кўрсатинг:

Қандай аминокислоталарнинг асосан тривиал номлари ишлатилади?

24. Аминокислоталар табиатда кенг тарқалган. Оқсилларнинг таркибида 20 дан ортиқ α — аминокислота билан бир қаторда бир неча минор аминокислоталар ҳам учрайди. Оқсиллар таркибига кирувчи α — аминокислоталарнинг формулаларини ёзинг ва номларини келтиринг. Улар қайси қаторга мансуб? Нега зарурий аминокислоталар дейилади.

25. Аминокислоталарни олиш усулларини изоҳланг ва асосий реакциялари тенгламаларини ёзинг (цианғидрин усули; галогенли кислоталарни аммонолизи, аминланиш ва қайта аминланиш).

26. Аминокислоталарнинг хоссалари. Ички тузлар ҳосил қилиши. Аминокислоталар эритмаларини кислотали ёки ишқорий муҳитга эга бўлиши. Эритмаларнинг изоэлектрик нуқтаси ҳақида тушунча беринг.

27. Аминокислоталарнинг специфик реакциялари.

28. Аминокислоталарнинг карбоксил группаси ҳисобига борадиган реакциялари ва уларнинг аҳамиятини изоҳланг.

29. Амин группаси ҳисобига борадиган реакциялари ва уларнинг аҳамияти. Аминокислоталарни сифатий ва миқдорий аниқлаш. Аминокислоталарнинг аҳамиятини изоҳланг.

30. Пептидлар, ҳосил бўлиши, номланиши ва таснифи.

31. Оқсиллар деб қандай бирикмаларга айтилади? Оқсилларнинг тузилиши — бирламчи, иккиламчи, учламчи тузилишини тушунтиринг.

32. Оқсилларнинг таснифи. Протеинлар ва протеидлар ҳақида қисқача маълумот беринг.

33. Оқсилларнинг хоссалари. Оқсилларнинг қайтар ва қайтмас (денатурацияланиши) чўкишини изоҳланг.

34. Оқсилларнинг амфотерлик хоссалари, изоэлектрик нуқтасини тушунтиринг.

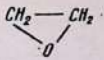
35. Оқсилларнинг сифатий ва миқдорий аниқлаш усуллари.

36. Оқсилларнинг вазифалари.

XII боб. ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

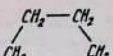
1. Гетероциклик бирикмалар таснифи

Гетероциклик бирикмалар деб молекуласида цикл ҳосил бўлишида углерод атомларидан ташқари бир ёки бир неча бошқа элемент атомлари (грекча *гетерос* — бошқа, ўзга) ҳам қатнашадиган бирикмаларга айтилади. Гетероатом сифатида асосан кислород — O, азот — N ва олтингугурт — S атомлари қатнашади. Цикл катталиги ҳар хил бўлиши мумкин. Гетероциклик бирикмаларнинг барқарорлиги углерод атомларидан ҳосил бўлган карбоциклик аналогларига жуда яқин. Бунга сабаб кислород, азот ва олтингугурт атомларида гибридланиш углерод атомидаги гибридланиш каби бўлиб, бу гетероатомларнинг ҳажми метилен — CH_2— группаси ҳажмига яқинлигидир. Шу сабабли, молекулада CH_2—ёки — CH-группаларини бундай гетероатомларга алмаштириш циклнинг кучланишига сезиларли таъсир кўрсатмайди:



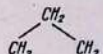
Этилен оксид

Этиленимин



Тетрагидрофуран

Этиленоксид ва этилениминнинг барқарорлиги уларнинг карбоциклик аналоги циклопропанники каби камдир. Умуман табиатда 3—4 аъзоли циклик бирикмаларга қараганда 5—6 аъзоли циклик бирикмалар кўп тарқалган:



Пиран

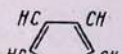
Пиперидин

Ароматик гетероциклик бирикмалар айниқса табиатда кўп учрайди. Улар жуда кўп табиий физиологик актив моддалар ва доривор воситаларнинг асосида ётади.

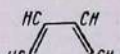
Ароматик 5—6 аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг хоссалари бензол хоссаларига ўхшайди ва улар ҳам электрофил ўрин олиш реакцияларига анча осон киришади.

2. Беш аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар

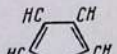
Буларнинг асосий вакиллари:



Фуран

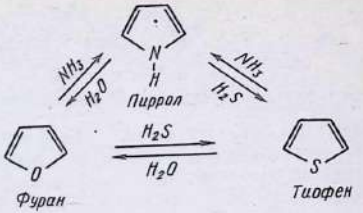


Пиррол

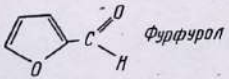


Тиофен

Бу бирикмалар ҳам бензол каби ароматиклик хоссаларини намоён қилади. Уларнинг ҳалқасида бензолдагига қараганда л — электрон булути зичлиги ортикча бўлганлиги учун бензолга қараганда электрофил алмашиниш реакцияларига анча осон киришади ва осон оксидланади. Бу учала гетероциклик бирикма бир-бирига якин бўлганлиги учун осонлик билан бир-бирига ўтади. Бу реакция алюминий оксиди катализаторлигида 400°С ҳароратда амалга ошади ва Ю. К. Юрев цикли деб аталади:

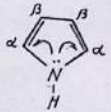


Фуран ёғочни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўлади. Унинг ҳосиласи фурфурол пентозанларни кислотали гидролизлаб ёки гексозаларни кислоталар билан қиздириб олинади:

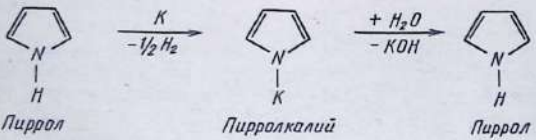


Тиофан тошкўмир смоласи таркибида учрайди. Саноатда эса бутан ва олтингугурт буғидан олинади.

Пиррол беш аъзоли гетероциклик бирикмалар ичида муҳим роль ўйнайди. У ҳалқадаги азот ҳисобига асослик хоссаларини намоён қилиши керак эди. Лекин азотнинг ташқи эркин электрон жуфти ароматик ҳалқа секстети ҳосил қилишда қатнашиб боғланиб қолганлиги учун пиррол амалда асосли хоссаларини намоён қилмайди:

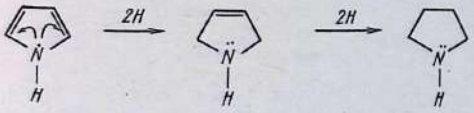


Пирролга калий, натрий ёки натрий амиди таъсир эттирилса у кислоталар каби NH — группаси водородини металлга алмаштириб пиррол — натрий ёки пиррол — калий ҳосил қилади. У эса сув таъсирида осон парчаланиб яна пиррол ва ишқор ҳосил қилади:



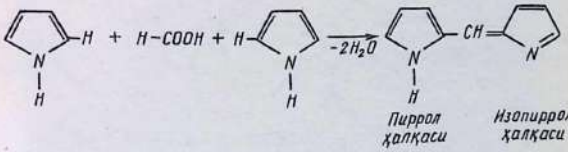
Азот атоми углерод атомига қараганда бироз электроакцепторроқ бўлганлиги учун α — ҳолатларда электрон зичлик кўпроқ бўлади ва электрофил ўрин олувчилар шу ҳолатларга йўналиб реакция анча осон, юмшоқ шароитларда боради.

Пиррол анча кучли қайтарувчилар таъсирида қайтарилади ва охирги маҳсулот пирролидин ҳосил бўлади:



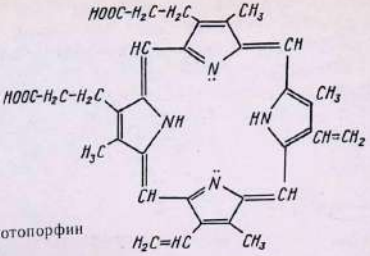
Пирролидин анча кучли асослик хоссаларини намоён қилади. Пирролидин ядроси табиий бирикмалар — баъзи доривор воситалар, алкалоидлар, пролин ва оксипролин α — аминокислоталарининг таркибига киради.

2.1. Тетрапирролли бирикмалар. Тўртта пиррол ҳалқаси тутган тетропирролли бирикмалар табиатда кенг тарқалган бўлиб, организмларда муҳим роль ўйнайди. У иккита дипиррилметен фрагментидан иборат бўлади:



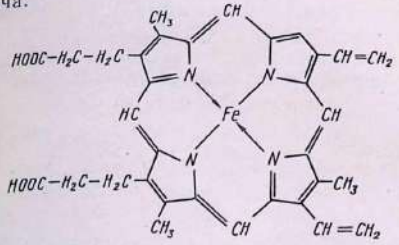
Кўп тетрапирролли бирикмаларда дипиррилметен фрагменти макроциклик ҳалқа — порфинни ҳосил қилади. Порфин барқарор ароматик бирикма бўлиб, уни Г. Фишер α — пирролальдегид ва чумоли кислотасидан синтезланган.

Пиррол ҳалқаларида қисман ёки тўла алмашган порфинлар порфиринлар дейилади. Масалан, пиррол ҳалқалари метил, винил ва β — карбоксиэтил группаларини тутувчи порфин — протопорфин гемоглобин ва бошқаларнинг таркибига киради:



Протопорфин

Порфириннинг магний билан комплекси хлорофил асосида ётади, темир билан комплекси эса кислород ташувчи мураккаб оқсилларнинг простетик группаси ҳисобланади. Масалан, гемоглобин, цитохромлар ва каталаза, пероксидаза каби ферментларнинг таркибига киради. Бундай таркибида икки валентли темир тутувчи порфирин ҳосилалари гемлар дейилади. Масалан гемоглобин таркибига кирувчи ва икки валентли темир тутувчи гем қуйидагича:



Пиррол ҳалқлари витамин B_{12} таркибида ҳам учрайди. Бунда алмашган тетрапиррол бирикма марказида икки валентли кобальт бўлади.

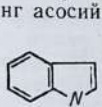
Гемоглобиннинг биологик оксидланишида ҳосил бўладиган билирубиноидлар ҳам чизиқли тузилишли тетрапиррол бирикмалар ҳисобланади. Билирубин ва билирубиноидлар ўт пигментлари бўлиб бир қисми сийдик билан ажралиб чиқади ва унга сарғиш тус беради.

3. Беш аъзоли конденсирланган гетероциклик бирикмалар

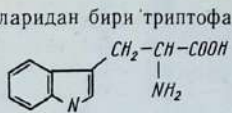
Беш аъзоли конденсирланган гетероциклик бирикмаларнинг табиатда кўп учрайдиган ва муҳим биологик

аҳамиятга эга бўлгани индол ва унинг ҳосилаларидир. У пиррол ва бензол ҳалқаларининг конденсирланиш маҳсулоти ҳисобланади ва хоссалари жиҳатидан пиррол ва бензолга ўхшайди.

Унинг асосий ҳосилаларидан бири триптофандир:



Индол



Триптофан

Триптофан гетероциклик α — аминокислоталарга киради ва пептид ҳамда оқсиллар ҳосил бўлишида қатнашади ва зарурий аминокислота ҳисобланади. Триптофан метаболизмида бир қанча физиологик актив моддалар ҳосил бўлади. Бундай моддаларга 5—окситриптофан, серотонин, 5—окси—β—индолил сирка кислота, триптамин, β — индолилпироузум кислота, β — индолил сирка кислота (гетероуксин) кабиларни кўрсатиш мумкин.

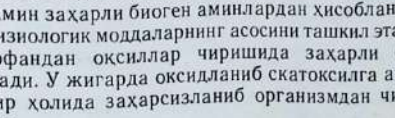
Серотонин қон босимини оширувчи гормондир. У бош миянинг нейромедиаторларидан бўлиб ҳисобланади. Унинг алмашинуви бузилиши шизофренияга олиб келади. (388- бетга қаранг).

Организмда серотонин оксидланиб 5—окси—β—индолил сирка кислотасига айланади ва сийдик билан чиқиб кетади.

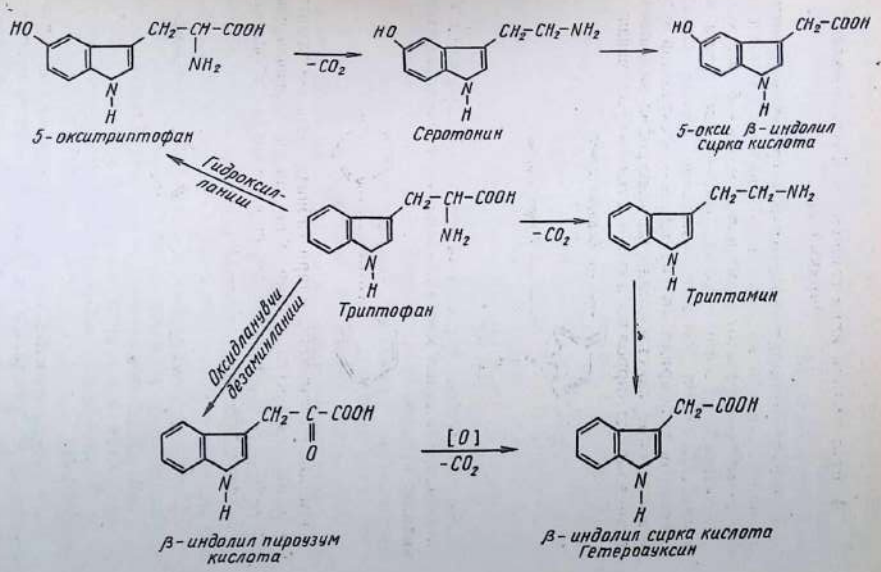
β — индолил сирка кислота — гетероауксин ўсимликларда ўсишга ёрдам беради ва ўстириш гормони ҳисобланади. Гетероауксин ҳозирги вақтда кишлоқ хўжалигида ўсимлик ўсишини стимулловчи модда сифатида ишлатилади.

Триптамин заҳарли биоген аминлардан ҳисобланади ва кўпгина физиологик моддаларнинг асосини ташкил этади.

Триптофандан оқсиллар чиришида заҳарли скатол ҳосил бўлади. У жигарда оксидланиб скатоксилга айланади ва эфир ҳолида заҳарсизланиб организмдан чиқариб юборилади:

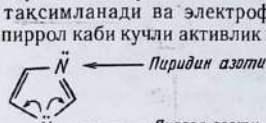


Скатол Скатоксил

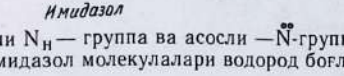

HO
CH₂–CH–COOH
NH₂
N
H
5-окситриптофан
–CO₂
HO
CH₂–CH₂–NH₂
N
H
Серотонин
HO
CH₂–COOH
N
H
5-окси β-индолил сирка кислота
Гидроксил-лаши
CH₂–CH–COOH
NH₂
N
H
Триптофан
–CO₂
CH₂–CH₂–NH₂
N
H
Триптамин
Оксидланиши дезаминланиши
CH₂–C–COOH
O
N
H
β-индолил пироузум кислота
[O]
–CO₂
CH₂–COOH
N
H
β-индолил сирка кислота Гетероауксин

4. Беш аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар

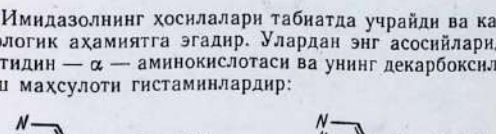
Беш аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмаларнинг муҳим вакилларидан бири имидазолдир. Имидазолда битта азот атоми пиридиндаги каби молекулага асослик хоссасини беради, иккинчи азот атоми эса пирролдаги каби кислота хоссасини беради. Иккала гетероатом таъсирида молекулада π — электронлар булути анча текис тақсимланади ва электрофил алмашиниш реакцияларида пиррол каби кучли активлик кўрсатмайди:



Кислотали N_H — группа ва асосли —$\ddot{N}$-группа бўлганлиги учун имидазол молекулалари водород боғлари ҳосил килади:



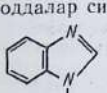
Имидазолнинг ҳосилалари табиатда учрайди ва катта биологик аҳамиятга эгадир. Улардан энг асосийларидан гистидин — α — аминокислотаси ва унинг декарбоксилланиш маҳсулоти гистаминлардир:



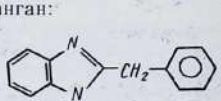
Гистидинда асослик ва кислоталик хоссасини берувчи группалар бўлганлиги учун у ферментатив реакцияларда кислотали ва асосли катализда қатнашади. У гемоглобинда глобин оқсилини водород боғлари ёрдамида гем ҳалқаси темири билан боғлайди.

Гистамин кам концентрацияда қон босимини пасайтиради ва силлиқ мускулларни активлаштириш хусусиятига эга.

Бензимидазол табиий биологик актив моддалар таркибига киради. Хозирги вактда уларнинг асосида бир канча доривор моддалар синтезланган:



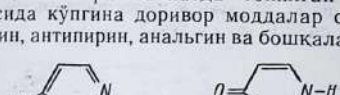
Бензимидазол



2-бензил бензимидазол дибазол

Пиразолнинг хосилалари табиатда топилган эмас. Лекин унинг асосида кўпгина доривор моддалар синтезланган (амидопирин, антипирин, анальгин ва бошкалар):

Пиразол



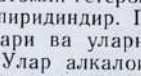
5-пиразолон

5. Олти аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар

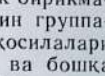
Олти аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмаларнинг энг ахамиятлиси пиридиндир. Пиридин группаси гетероциклик бирикмалари ва уларнинг хосилалари табиатда кенг тарқалган. Улар алкалоидлар ва бошка физиологик актив моддалари таркибига киради:

Пиридин

Хинолин



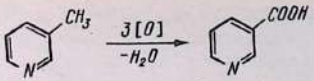
Акридин



Изохинолин

Бу бирикмалар хаммаси ароматик бирикмалар бўлиб, асослик хоссаларига эга. Азот атоми маълум даражада углерод атомига караганда электроманфий бўлганлиги учун пиридин халқасида бензолга караганда π — электрон зичлиги камрок. Шу сабабли электрофил ўрин олиш реакциялари кийинрок боради. Пиридиннинг гомологлари осон оксидланиб пиридин карбон кислоталарини хосил қилади.

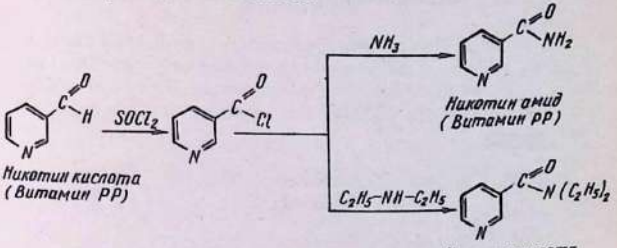
β — пиридин карбон кислотаси β — пиколиннинг оксидланишидан хосил бўлади ва никотин кислотаси дейилади:



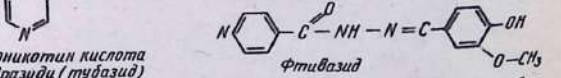
β-пикалин β-пиридин карбон кислота (никотин кислота)

Никотин кислота ва унинг амиди витамин РР нинг шаклий кўринишларидир. У баъзан витамин B_5 ҳам дейилади. Никотинамид оксидланиш-қайтарилиш ферментлари таркибига кирувчи кофермент НАД — никотинамид — аденинди нуклеотиднинг структурасига киради.

Никотинамиднинг N_1N — диэтил ҳосиласи кордиамин номи билан марказий нерв системасини тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади:



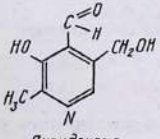
γ — пиколиннинг оксидланишидан ҳосил бўлган изоникотин кислотаси туберкулёз касаллигида ишлатиладиган тубазид ва фтивазид дориларини синтезлашда асосий маҳсулот ҳисобланади:



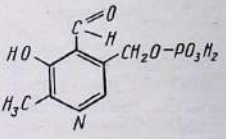
Пиридин ҳалқаси В — группаси витаминлари таркибига ҳам киради. Масалан, витамин B_6 — пиридоксал, пиридоксамин ва пиридоксинлардир.

Пиридоксалнинг фосфат кислота билан мураккаб эфири пиридоксалфосфат трансаминлаш реакцияларида

ферментлар структурасини кофермент қисми сифатида иштирок этади (аминокислоталарнинг дезаминланиш реакциясига қаранг):



Пиридоксал
(Витамин B_6)



Пиридоксалфосфат

6. Олти аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар

Олти аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалардан пиримидин группаси гетероциклик бирикмалари табиатда жуда муҳим роль ўйнайди. Улар уч изомер шаклда мавжуд бўлиб 1,3—диазин пиримидин деб юритилади:

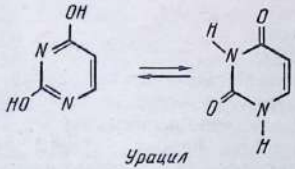
1,2-диазин
(пиридазин)

1,3-диазин
(пиримидин)

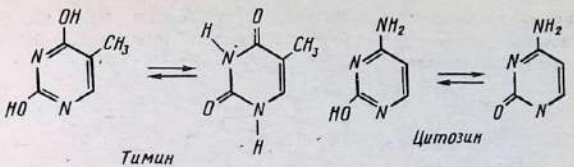
1,4-диазин
(пиразин)

Иккита азот атоми ҳалқанинг электрон зичлигини янада камайтиради ва пиридинга нисбатан электрофил ўрин олиш реакцияларини қийинлаштиради.

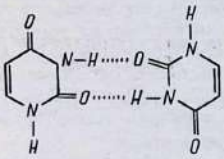
6.1. Пиримидин ва унинг ҳосилалари. Пиримидиннинг окси — ва аминоҳосилалари — урацил, тимин ва цитозинлар нуклеин кислоталарининг азот тутувчи компонентлари ҳисобланади. Улар учун лактимлактам таутомерияси характерлидир:



Урацил

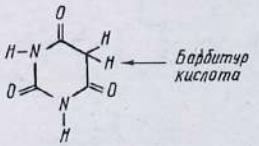


Бу бирикмалар молекулалараро водород боғлари ҳосил қилади:



Водород боғлари ҳосил қила олиши нуклеин кислоталарининг фазовий тузилишларининг шаклланишида муҳим роль ўйнайди.

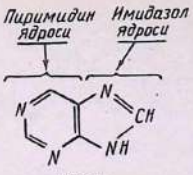
Ухлатадиган ва тутқанокқа қарши ишлатиладиган барбитуратлар ҳам пиримидин ҳосиласи ҳисобланади:



7. Бициклик гетероциклик бирикмалар

Иккита бир ёки ундан ортиқ гетероатом тутган гетероциклик бирикмаларнинг конденсирланишидан ҳосил бўлган моддалар бициклик гетероциклик бирикмалар дейилади. Уларнинг табиатда кўп тарқалган ва биологик аҳамиятга эга бўлганлари пурин ва птеридин асосларидир.

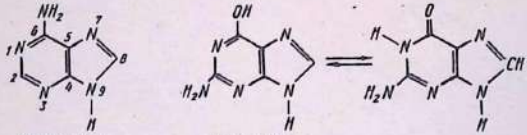
7.1. Пурин ва унинг ҳосилалари. Пурин бициклик гетероциклик бирикмаси пиримидин ва имидазол ядроларининг конденсирланишидан ҳосил бўлгандир:



Пурин

Пуринда пиридин азоти ҳисобига асослик ва пиррол азоти ҳисобига кислоталик хоссалари намоён бўлади. Шу сабабли у кучли кислоталар ва ишқорий металлар билан ҳам реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. Пурин ҳам ароматик бирикма бўлиб оксидловчилар таъсирига чидамли. Сувда яхши эрийди. Табиатда кенг тарқалган окси — ва аминопуринлар тирик организмларнинг ҳаёт фаолиятида иштирок этади.

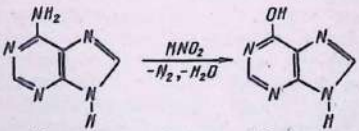
6 — аминопурин, яъни аденин ва 2—амино—6—оксипурин, яъни гуанин нуклеин кислоталарининг структур компонентлари бўлиб водород боғлари ҳосил қила олганлиги учун РНҚ ва ДНҚ ларнинг фазовий тузилишлари шаклланишида муҳим роль ўйнайди. Гуанин лактим-лактам таутомериясига учрайди:



Аденин ёки 6-аминопурин

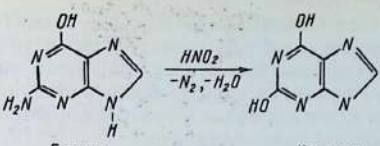
Гуанин ёки 2-амино-6-оксипурин

Аденин ва гуанинга нитрат кислотаси таъсирида дезаминланиб гипоксантин ва ксантинлар ҳосил бўлади:



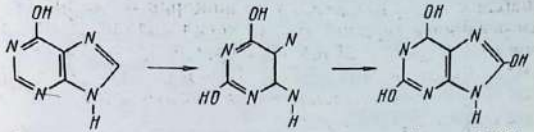
Аденин

Гипоксантин



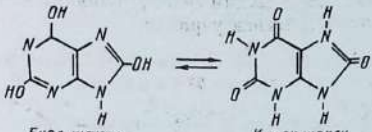
Гуанин *Ксантин*

Ксантин ва гипоксантинлар организмда адеин ва гуаниннинг дезаминланишидан ҳосил бўлади. Кейин эса гипоксантин оксидланиб ксантинга айланади. Ксантин эса оксидланиб уреа кислотасига айланади:



Гипоксантин *Ксантин* *Уреа кислотаси*

Уреа кислотаси одамларда, кўпчилик ҳайвонларда ва кушларда пурин асослари алмашинувининг охирги махсулоти бўлиб сийдик билан чиқариб юборилади:



Енол шакли *Кетон шакли*

Уреа кислотаси сийдик билан суткасига 0,5—0,7 г ажралиб чиқади. У сувда ёмон эрийди, лекин ишқорларда яхши эрийди, чунки улар туз ҳосил қилади. Тузлари уратлар дейилади. Организмда модда алмашинуви бузилганда уратлар бўғинларда йиғилиб касаллик келтириб чиқаради.

Лаборатория амалий машғулоти учун тажрибалар

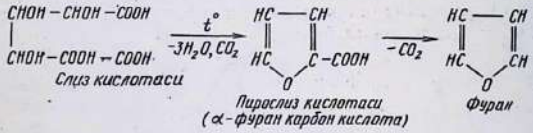
1-тажриба. Фураннинг олиниши ва уни сифатий аниқлаш

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

Реактивлар: 1. Слиз кислотаси, кристаллари. 2. Хлорид кислотаси, концентрланган. 3. Арча ёғочи.

Иш йўли: Пробиркага 0,2—0,3 г слиз кислотаси кристалларидан солиб парчаланиш бошлангунча қиздирамиз ва қиздиришни давом эттирган ҳолда ажралаётган буғга концентрланган хлорид кислота билан ҳўлланган арча ёғочи бўлаги тутамиз. Бунда ёғоч фуран буғлари таъсирида яшил рангга бўялади.

Тажриба химизми. Слиз кислотаси қиздирилганда аввал уч молекула сув йўқотиб ва декарбоксилланиб циклик бирикма пирослиз кислотасини ҳосил қилади. У эса яна қиздирилганда декарбоксилланиб фуранни ҳосил қилади. Фураннинг қайнаш ҳарорати 32°С бўлганлиги учун реакция вақтида буғланиб кетади:



Пробирка оғзига хлорид кислотада ҳўлланган арча ғочини тутганимизда ажралаётган фуран буғлари таъсирида яшил рангга бўялади.

2-тажриба. Пирролнинг олиниши ва уни сифатий аниқлаш

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

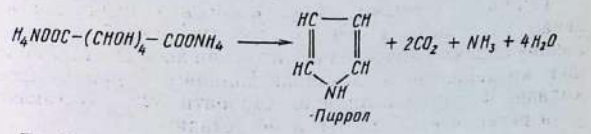
Реактивлар: 1. Слиз кислотаси, кристаллари. 2. Аммиак, концентрланган эритма. 3. Хлорид кислота, концентрланган. 4. Арча ёғочи.

Иш йўли: Пробиркага 0,1—0,2 г слиз кислотасидан солиб устига 0,5 мл концентрланган аммиак эритмасидан қўшамиз ва алангада чайқатиб туриб аралашма қуригунча аста-секин қиздирамиз. Қуригач аралашмани совутамиз ва устига яна 0,5 мл атрофида аммиак қўшамиз ва яна қуригунча қиздирамиз. Қиздиришни давом эттирганимизда пиррол буғлари ажрала бошлайди. Унга концентрланган хлорид кислота билан ҳўлланган арча ёғочини тутсак у қизил рангга бўялади.

Тажриба химизми: Слиз кислотасига аммиак қўшиб қиздирганимизда аммоний тузи ҳосил бўлади:

$$HOOC—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH + 2NH_4OH \longrightarrow H_4NOOC—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COONH_4 + 2H_2O$$

Бу туз яна қиздирилганда парчаланиб мураккаб аралашма ҳосил бўлади. Бу аралашмада маълум миқдорда пиррол ҳам ҳосил бўлади:



Пробирка оғзига хлорид кислота билан ҳўлланган арча ёғочи тутганимизда ажралаётган пиррол буғлари таъсирида қизил ранг ҳосил бўлади.

3-тажриба. Фурфуролнинг олиниши ва уни сифатий аниқлаш

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

Реактивлар: 1. Ёғоч қипиғи. 2. Анилин. 3. Сирка кислота. 4. Концентрланган хлорид кислота.

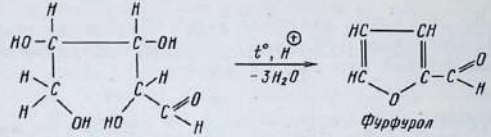
Иш йўли: Пробирканинг 1/5 қисмига қуруқ ёғоч қипиғи ёки кепак солиб устига 2—3 мл концентрланган хлорид кислота ва 2—3 мл сув қуямиз. Пробирка оғзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитиб штативга қия ҳолда ўрнатамиз. Бир оз қайнагач ажралаётган фурфурол буғига анилин ва сирка кислота аралашмасига (1:1) ҳўлланган фильтр қоғозини тутамиз. Бунда фильтр қоғози оч қизил рангга бўялади. Реакцион аралашмани қиздиришда давом этамиз ва газ чиқариш найининг иккинчи учини бошқа пробиркага тушириб ҳайдалаётган фурфуролдан бир неча томчи йиғамиз.

Тажриба химизми: Қипиқ, кепак, кунгабокар пўчоғи, ғўзапоя ва бошқалар таркибида полисахарид — пентозанлар бўлади. Улар минерал кислоталар билан қиздирилганда гидролизланиб пентозаларни ҳосил қилади:

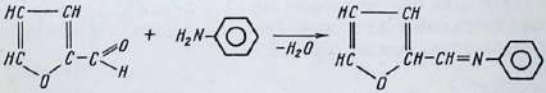
$$(C_5H_8O_4)_n + n\,H_2O \xrightarrow{HCl,\,t^\circ} nC_5H_{10}O_5$$

Пентоза

Пентозалар эса минерал кислоталар иштирокида қиздирилганда ички молекуляр сув чиқариб ташлаб фурфуролга айланади:



Фурфурол альдегид группа ҳисобига анилин билан реакцияга киришиб рангли бирикма ҳосил қилади:



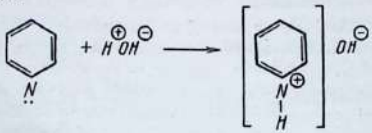
Фурфурол сув буғи билан ҳайдалади. У альдегидларга хос реакцияларга киришади.

4- тажриба. Пиридиннинг эрувчанлиги ва унинг асослик характери

еракли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
еактивлар: 1. Пиридин. 2. Қизил лакмус қоғози. 3. Темир (III) — хлорид, 1% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага 5—6 томчи пиридин солиб устига 5—6 томчи сув қўшамиз. Бунда тиниқ эритма ҳосил бўлади. Устига яна 5—10 томчи сув қўшсак ҳам лойқа ҳосил бўлмайди. Бу пиридиннинг яхши эришини кўрсатади. Қизил лакмус қоғозининг учини пиридин эритмасига ботирамиз. Бунда лакмус қоғози кучсиз кўкаради. Бу пиридиннинг кучсиз асослик хоссасини билдиради.

Тажриба химизми. Пиридин азотнинг ташқи эркин электрон жуфти ҳисобига протон бириктириб олади ва асос ҳосил қилади:



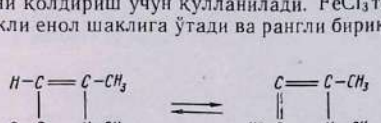
Пиридин ўзига хос қўланса ҳидли модда.

5- тажриба. Антипириннинг темир (III) — хлорид билан рангли реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Антипирин. 2. Темир (III) — хлорид, 1% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага антипириннинг бир неча кристалларидан солиб устига 2—3 томчи сув ва 1—2 томчи темир (III) — хлориднинг 1% ли эритмасидан қўшамиз. Баркарор интенсив қизил ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми. Антипирин иссикликни пасайтириш ва оғрикни қолдириш учун қўлланилади. $FeCl_3$ таъсирида кетон шакли енол шаклига ўтади ва рангли бирикма ҳосил қилади:



Антипирин

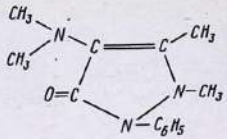
6- тажриба. Амидопириннинг темир (III) — хлорид билан рангли реакцияси

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Амидопирин. 2. Темир (III) — хлорид, 1% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага амидопириннинг кристалларидан бир неча дона солиб устига 2—3 томчи сув ва 1 томчи темир (III) — хлориднинг 1% ли эритмасидан қўшсак кўкимтир-бинафша ранг ҳосил бўлади. Бу ранг тезда ўчиб кетади. Темир (III) — хлориднинг эритмасидан бир неча томчи қўшганимизда яна ранг пайдо бўлади ва аста-секин рангсизлана боради.

Тажриба химизми. Амидопиринда пиразолон ҳалқасида водород атомлари бўлмаганлиги учун антипирин каби енол формасига ўта олмайди. Шу сабабли темир (III) — хлорид билан турок рангли бирикма ҳосил қилмайди. Тезда учиб кетадиган ранг аминогруппанинг темир (III) — хлорид билан оксидланиши ҳисобига ҳосил бўлади.

Амидопирин ҳам антипирин каби иссиқни пасайтирувчи ва оғриқни қолдирувчи восита сифатида ишлатилади:



Амидопирин

7- тажриба. Антипиринга нитрит кислотаси таъсири

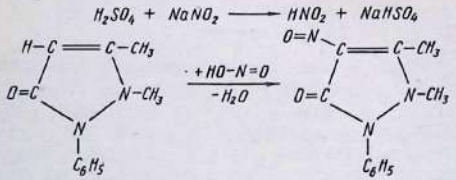
Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Антипирин. 2. Натрий нитрит, 5% ли эритма. 3. Сульфат кислота, 10% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага антипириннинг кристалларидан бир неча дона солиб устига 2—3 томчи сув, 1—2 томчи сульфат кислотанинг 10% ли эритмасидан ва 1—2 томчи натрий нитритнинг 5% ли эритмасидан қўшсак чиройли кўк ранг пайдо бўлади. Бу ранг аста-секин ўчиб кетади.

Тажриба химизми. Антипирин ароматик характерли бўлиб нитрит кислотаси таъсирида 4 — нитрозоантипирининг ҳосил қилади:

$$H_2SO_4 + NaNO_2 \rightarrow HNO_2 + NaHSO_4$$



4-нитрозоантипирин

Нитрозоантипирин қайтарилиб, кейин эса алкилланиб (метилланиб) амидопирин олинади.

8- тажриба. Амидопиринга нитрит кислотаси таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Амидопирин. 2. Натрий нитрит, 5% ли эритма. 3. Сульфат кислота, 10% ли эритма.

Иш йўли: Пробиркага бир неча амидопирин кристалларидан солиб устига 2—3 томчи сув, 1—2 томчи сульфат кислотанинг 10% ли эритмасидан, 1—2 томчи натрий нитритнинг 5% ли эритмасидан қўшсак, тезда учиб кетадиган бинафша ранг пайдо бўлади.

Тажриба химизми. Нитрит кислотаси таъсирида амидопирин оксидланади. Шу сабабли тезда учадиган рангли бирикма ҳосил бўлади. Юқорида келтирилган антипирин ва амидопиринлар билан ўтказилган реакциялар дорилар таркибидаги антипирин ва амидопиринларни аниқлашда қўлланилади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Гетероциклик бирикмалар деб қандай бирикмаларга айтилади? Уларнинг барқарорлиги ва хоссалари карбоциклик бирикмаларникига ўхшашлигининг сабаби нимада?

2. Беш аъзоли бир гетероатомли циклик бирикмаларнинг вакиллари — фуран, пиррол, тиофенларнинг умумий хоссаларини тушунтиринг ва бир-бирига ўтиши схемасини ҳамда формулаларини ёзинг. Фуран ва тиофенларнинг аҳамияти нимада?

3. Пиррол кўпгина биологик актив моддаларнинг таркибига киради. Унинг тузилиши, реакцион қобилияти ва кислотали хоссаларини тушунтиринг. Пирролнинг қайтарилиш махсулоти пирролидин, унинг хоссалари ва аҳамияти.

4. Дипиррилметеннинг ҳосил бўлиши реакциясини ёзинг. Дипиррилметендан ҳосил бўладиган порфин ва порфиринлар қандай бирикмалар? Фотосинтез жараёни асосида протопорфириннинг магний билан организмда кислород ташувчи гемоглобин, цитохромлар ва каталаза, пероксидаза ферментларининг таркибида эса темир (II) билан комплекси ётади ва улар гемлар деб аталади. Протопорфин ва темир тутувчи гемнинг тузилишини ёзинг.

5. Беш аъзоли конденсирланган гетероциклик бирикмаларнинг вакили — индолнинг тузилишини ёзинг. Унинг ҳосиласи оксиллар таркибига кирувчи аминокислота триптофаннинг организмдаги метаболизми ҳақида тушунча беринг.

6. 5 — окси — β — индолилсирка кислотага айланишини ёзинг ва аҳамиятини тушунтиринг.

7. β — индолил сирка кислота — гетероауксин ўсимликларда ўстириш гормони ҳисобланади. Унинг триптофандан дезаминланиш ва декарбоксилланиш оркали ҳосил бўлишини ёзинг ва аҳамиятини тушунтиринг.

8. Триптофандан триптамин ҳосил бўлишини ва скатолнинг оксидланиб скатоксилга айланиш реакцияларини ёзинг.

9. Имидазол ҳосилалари табиатда кўп учрайди ва муҳим аҳамиятга эга бўлиб улардан асосийлари гистидин ва гистамилардир. Имидазол,

гистидин ва гистаминларнинг формулаларини ёзинг ва аҳамиятини тушунтиринг. Гистамин қандай ҳосил бўлади?

10. Бензимидазол ва пиразоллар асосида дибазол ва бошқа доривор воситалар синтезланган. Бензимидазол, пиразол ва дибазолларнинг формулаларини ёзинг.

11. Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар пиридин, хинолин, изохинолин, акридинларнинг формулаларини ёзинг ва умумий хоссаларини тушунтиринг. β — пиколиннинг оксидланиш маҳсулоти ва унинг амиди — витамин РР ҳамда кордиаминларнинг ҳосил бўлишини ёзинг ва аҳамиятини тушунтиринг.

12. Тубазид, фтивазид, пиридоксал (витамин B_6) ва пиридоксалфосфатларнинг формулаларини ёзинг ва аҳамиятини тушунтиринг.

13. Олти аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар — пиразин, пиримидин ва пиридазинлар. Пиримидиннинг окси — ва амино ҳосилалари формулаларини ёзинг ва лактим-лактам таутомериясини кўрсатинг. Ухлатадиган ва тутқаноққа қарши ишлатиладиган батбитуратлар таркибидаги барбитур кислотасининг формуласини ёзинг.

14. Бициклик гетероциклик бирикмаларнинг асосий вакиллари пурин ва птеридин асослари. РНК ва ДНК ларнинг таркибига кирувчи ва уларнинг биологик функциялари шаклланишида муҳим роль ўйнайдиган аденин ва гуаниннинг формуласини ёзинг ва гуанинда лактим-лактам таутомериясини кўрсатинг. Пурин асослари хоссаларини тушунтиринг.

15. Аденин ва гуаниндан нитрит кислотаси таъсирида гипоксантин ва ксантин ва улардан уреа кислотаси ҳосил бўлишини ёзинг. Уреа кислотасининг енол ва кето шаклларини келтиринг.

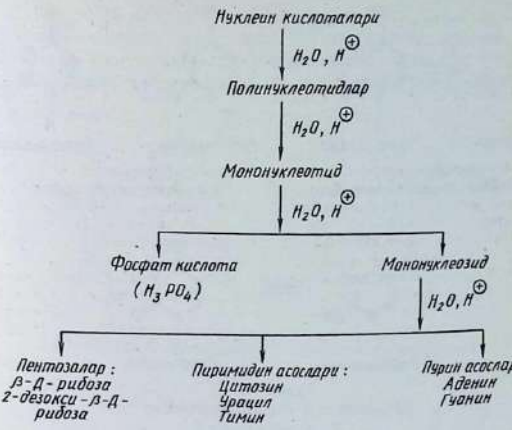
XIII боб. НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР

1. Нуклеопротеидлар, нуклеин кислоталари

Нуклеин кислоталари — НК — организмда генетик ахборотни ўзида сақлайдиган ва ирсий белгиларни наслдан-наслга ўтишида муҳим роль ўйнайдиган ҳамда оқсиллар биосинтезини бошқарадиган юқори молекуляр бирикмалар бўлиб ҳужайра ядролари ва цитоплазмаларида асосан оқсиллар билан бириккан ҳолда, яъни нуклеопротеидлар ҳолида бўлади.

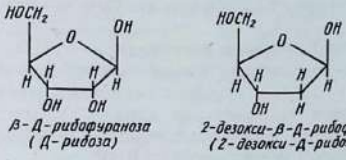
Нуклеин кислоталарининг полимер занжири тузилишини ўрганиш учун уларни кислотали ва ишқорий муҳитларда ёки специфик ферментлар таъсирида гидролиз қилинади. Гидролизда уларнинг фазовий тузилиши бузилади ва аввал молекуляр оғирлиги бир оз кичик бўлган полинуклеотидлар ҳосил бўлади. Улар эса гидролизланиб мононуклеотидларга (полинуклеотидларнинг мономерига) парчаланади. Мононуклеотидлар эса яна гидролизланиб мононуклеозид ва фосфат кислотасига айланади. Мононуклеозидлар эса пентозаларга — β — Д — рибоза, 2 — дезокси — β — Д — рибоза ва пурин асосларига — аденин, гуанин ҳамда пиримидин асосларига — цитозин,

урацил, тиминларга парчаланади. Буларни схематик холатда қуйидагича ифодалаш мумкин:

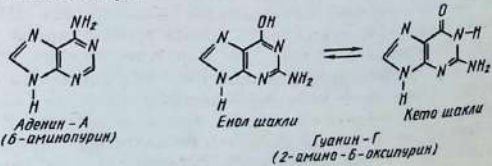


Нуклеин кислоталар таркибига кирувчи пентозалар билан бизлар углеводлар темасида, пурин ва пирамидин асослари билан гетероциклик бирикмалар темасида танишганмиз.

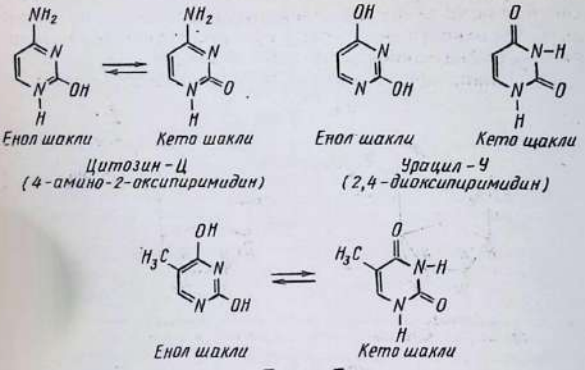
Пентозалар:



Пурин асослари:



Пиримидин асослари:



Гетероциклик асосларнинг таутомерланиши нуклеин кислоталарининг фазовий тузилишини ҳосил бўлишида муҳим роль ўйнайди, чунки улар кето шаклларида водород боғлари ҳосил қилади.

Нуклеин кислоталари таркибига кирувчи пентозалар ва пиримидин асослари билан фарқ қилувчи иккита группага бўлинади.

1. Дезоксирибонуклеин кислоталари — ДНК.

Буларнинг таркибига 2 — дезоксирибоза ва пурин асосларидан — аденин, гуанин ҳамда пиримидин асосларидан — цитозин ва тиминлар киради. Уларнинг номи таркибига кирувчи дезоксирибоза номи билан бошланади.

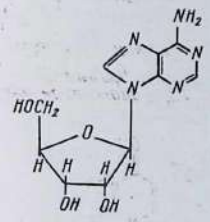
2. Рибонуклеин кислоталари — РНК.

Буларнинг таркибига рибоза киради. Номи ҳам рибоза номи билан боғлиқ. Гетероциклик асослар эса ДНК таркибидаги каби, фақат тимин ўрнига урацил киради.

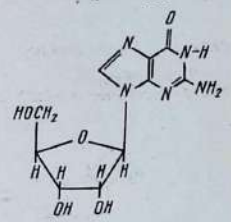
1.1. Мононуклеозидлар. Ҳар бир гетероциклик асос рибоза ёки дезоксирибоза билан гликозид кислороди ва асоснинг гетероазот атомидаги водород ҳисобига, яъни пиримидин асосининг N— 1 ва пурин асосининг N— 9 атомлардаги водороди ҳисобига боғланиб мононуклеозидлар — N— гликозидлар ҳосил қилади.

Уларнинг тривиал номи пиримидин асосларининг тривиал номи охирига — идин, пурин асосларининг тривиал номи охирига эса — озин қўшимчасини қўшиб ҳосил қилинади ёки гликозидлар каби номланади.

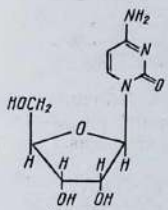
Масалан, аденозин ёки β — аденинрибофуранозид:



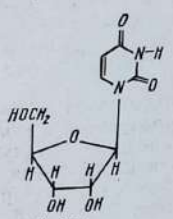
Аденозин
(β-аденинрибофуранозид)



Гуанозин
(β-гуанинрибофуранозид)

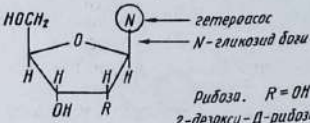


Цитидин
(β-цитозинрибофуранозид)



Уридин
(β-уридинрибофуранозид)

Нуклеозидларнинг формуласини умумий кўринишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

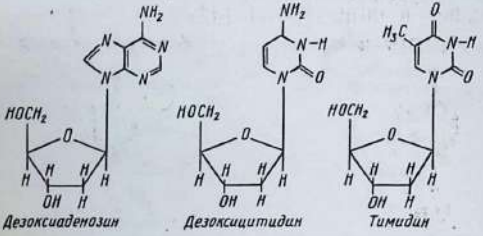


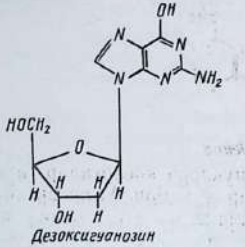
Рибоза. R = OH
2-дезокси-Д-рибоза. R = H

Юқоридаги келтирилган мононуклеозидлар таркибига Д — рибоза киради ва улар РНК нинг структур элементлари ҳисобланади.

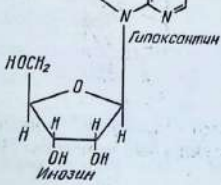
ДНК нинг таркибига кирувчи мононуклеозидлар ҳам худди шундай тузилишга эга, фақат улардаги Д — рибоза ўрнига 2 — дезокси — Д — рибоза киради ва номланганда

номи олдидан дезокси сўзи қўшилади. Фақат тимин тутувчи нуклеозид бундан мустасно, у РНК нинг таркибига кирмайди, шу сабабли Д — рибоза билан гликозиди нуклеин кислоталарида кўрилмайди. Унинг 2 — дезоксирибоза билан гликозиди тимидин деб номланади:



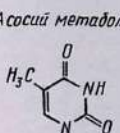


Нуклеин кислоталари таркибида булардан ташқари минор (кам учрайдиган) гетероасосларга кирувчи нуклеозидлар ҳам учрайди. Минор гетероасослар сифатида гипоксантин, дегидроурацил ва бошқалар қатнашади. Гипоксантиннинг рибонуклеозиди и н о з и н деб аталади:



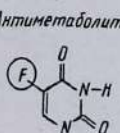
Баъзи бир ўсма касалликларни даволашда пурин ва пиримидин асосларининг табиий метаболитларига ўхшаган антиметаболитлар ишлатилади. Улар гетероасосларнинг антагонистлари сифатида организмда нуклеин кислоталари синтезланишини бузади. Масалан, 5 — фторурацил тимин ва урацилнинг антагонисти, 6 — меркаптопурин аденининг антагонисти сифатида роль ўйнайди:

Асосий метаболитлар

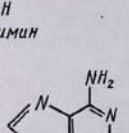


Тимин

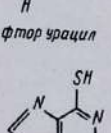
Антиметаболитлар



5-фтор урацил

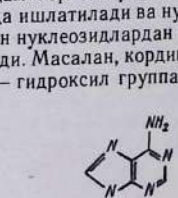


Аденин



6-меркаптопурин

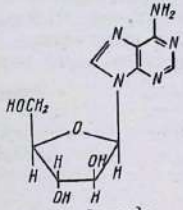
Ҳужайраларда нуклеин кислоталар таркибига кирмайдиган нуклеозидлар ҳам бор. Улар антибиотик активликка эга бўлиб даволашда ишлатилади ва нуклеин кислоталари таркибига кирадиган нуклеозидлардан баъзи бир деталлари билан фарқ қилади. Масалан, кордицепинда углеводдаги С —3[1] ҳолатда — гидроксил группаси йўқ:



Кордицепин

Нуклеин кислоталарининг нормал компонентлари бўлмиш аденин нуклеозидларидаги Д — рибоза ва 2 —

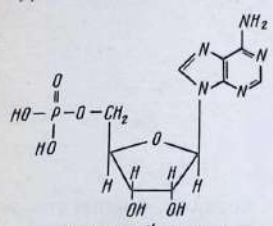
дезоксирибозаларни Д — рибозанинг эпимери Д — арабинозага алмаштириш йўли билан антивирус активликка эга бўлган доривор модда аденин арабинозиди олинган:



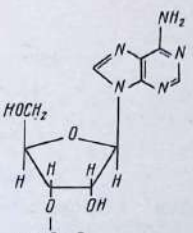
Аденинарабинозиди

Уларнинг тузилишидаги кичик фарқ, С — 2 атоми конфигурациясидаги ўзгариш ДНҚ синтезининг ингибирланишига олиб келди.

1.2. Мононуклеотидлар. Нуклеотидлар бу нуклеозидларнинг фосфат кислотаси билан мураккаб эфирларидир. Мураккаб эфир ҳосил бўлишида нуклеозиддаги пентозанинг С — 3^1 ёки С — 5^1 ҳолатидаги гидроксиллари қатнашади. Таркибидаги пентоза қолдиғига қараб рибонуклеотидлар ва дезоксирибонуклеотидларга бўлинади. Рибонуклеотидлар РНҚ ларнинг, дезоксирибонуклеотидлар эса ДНҚ ларнинг таркибига киради. Уларнинг таркибида фосфат кислотаси қолдиғи борлиги учун кислоталар ҳам деб қараш мумкин. Фосфат кислота қолдиғи икки асослик бўлгани учун нуклеотидлар икки асосли ҳисобланади. Уларнинг номи нуклеозид номига фосфат сўзини қўшиб ва унинг ўрнини рақам билан кўрсатиб ёки пиримидин ва пурин асосларининг қолдиғи номига кислота сўзи қўшиб ва кислота қолдиғи ўрни кўрсатилиб номланади:

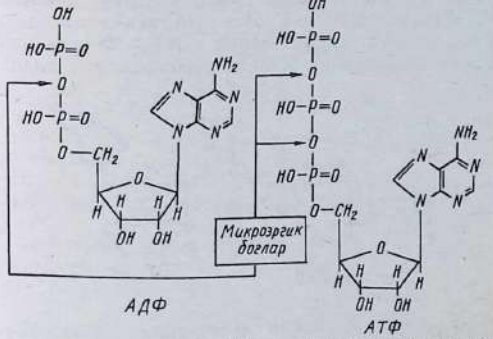


Аденозин-5'-фосфат
Аденозинмонофосфат
(5'-аденил кислота)

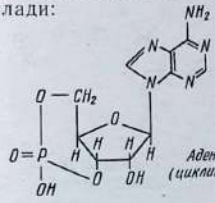


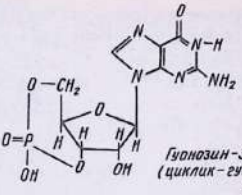
Аденозин-3'-фосфат
(3'-аденил кислота)

Нуклеотидлар (нуклеозидмонофосфатлар) бир ёки бир неча фосфат кислота қолдиғини бириктириб нуклеозидполифосфатлар ҳосил қилади. Ҳамма тўқималарда монофосфатлар билан бир қаторда нуклеозидларнинг ди — ва трифосфатлари ҳам бўлади. Улардан аденозинмонофосфат (АМФ), аденозиндифосфат (АДФ) ва аденозинтрифосфатлар (АТФ) кўпроқ учрайди. Улардаги Р~О боғлари макроэргик боғлар бўлиб парчаланганда энергия ажралиб чиқади ва синтезланганда эса энергия ютилади. Демак, бу боғларда энергия захирада сақланади. Масалан, углеводлар парчаланишидан ажралаётган энергия АДФ ва АТФ ларнинг макроэргик боғларида йиғилади ва химиявий энергия сифатида метаболитлар биосинтезида сарфланади. Ҳар бир Р~О макроэргик боғида 32 к дж/моль энергия йиғилади:



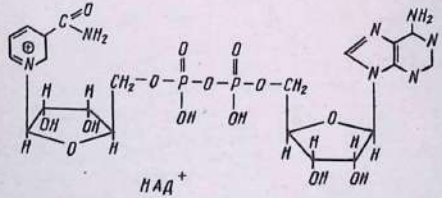
Нуклеотидларнинг С—3′ — атомидаги гидроксил билан фосфат кислота қолдиғи таъсирлашувидан циклик шакли ҳам ҳосил бўлади. Ҳамма ҳужайраларда циклик — 3′, 5′ — аденил кислота ва циклик — 3′, 5′ гуанил кислотаси бўлади:





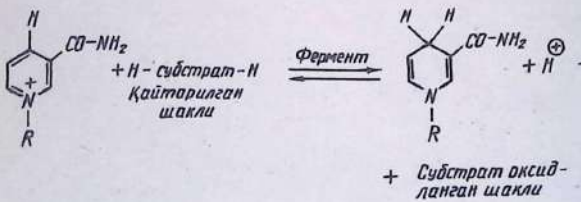
Гуанозин-3',5'-циклофосфат (циклик-гуаназинмонофосфат, ц-ГМФ)

ц — АМФ ҳужайра ичида амалга ошадиган жараёнларни бошқаради. У инерт оқсилларни ферментларга айлантиради. ц — АМФ — боғлиқ протеинкиназалар бир қатор биохимиявий жараёнларда нерв импульсларини ўтказишда иштирок этади. Кўпгина нуклеотидлар коферментлар ролини ўйнайди. Масалан, никотинамиддинуклеотид коферментларида (НАД, НАДФ), кофермент А таркибида ҳам бўлади. НАД — никотинамидадениндинуклеотид ва унинг фосфат эфири — НАД. Ф организмда оксидланиш-кайтарилиш реакцияларида иштирок этади:



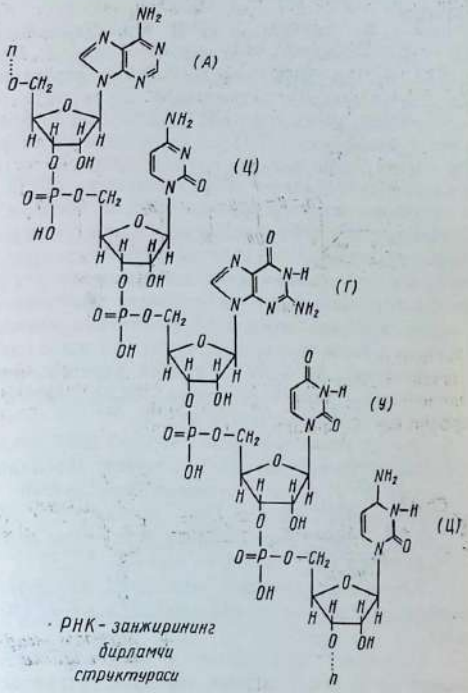
$НАД^+$

Ферментнинг бу қисми субстратнинг қайтарилган шаклидан водородни бириктириб олиб оксидланишда қатнашади ва НАД.Н га айланади. У эса аксинча водородни бериб қайтарилишда қатнашади:



2. Полинуклеотид занжирининг тузилиши

Мононуклеотидлардан иккитаси фосфат группаси воситасида бирикиб динуклеотид, учтаси бирикиб тринуклеотид ва кўп мононуклеотидлар бирикиб полинуклеотид ҳосил қилади. Бунда битта нуклеотид занжиридаги пентозанинг С — 3 ҳолатдаги углерод атоми иккинчи нуклеотид занжиридаги С — 5 ҳолатдаги углерод атоми билан фосфат қолдиғи орқали туташади, яъни фосфат қолдиғи иккита мураккаб эфир боғи ҳосил қилади. Бошқача айтганда полинуклеотид бу мононуклеотидларнинг поликонденсацияланиши натижасида ҳосил бўладиган юқори молекуляр бирикмадир.



РНК- занжирининг бирламчи структураси

Полинуклеотид занжирида пентоза ва фосфат қолдиклари такрорланиб келади. Пиримидан ва пурин асослари эса ён занжирни ташкил қилади.

Тўртта мононуклеотиддан ўрнини алмаштириш ҳисобига хилма-хил кетма-кетликда жойлашган бир-бирига мос келмайдиган занжирлар тузиш мумкин (412-бетдаги формулага қаранг).

ДНҚ занжирининг тузилиши принципи ҳам РНҚ нинг тузилиши каби фақат Д — рибоза ўрнида 2 — дезокси — Д — рибоза ва урацил гетероасоси ўрнида тимин бўлади.

Нуклеин кислоталарининг б и р л а м ч и с т р у к т у р а с и бу полинуклеотид занжирида мононуклеотид звеноларининг ковалент боғлари воситасида кетма-кет боғланиб келишидир.

1953 йилда Дж. Уотсон ва Ф. Крик замондошларининг (М. Уилкинс, Э. Чаргафф, А. Тодд, Л. Полинг) ишлари асосида ДНҚ нинг иккиламчи структурасини қўш спирал моделини аниқладилар. Бу моделга асосан полинуклеотид занжири фазода буралиб спирал формасини ўтади. Бунда иккита ДНҚ занжири ўзаро антипараллел қўш спирал ҳосил қилади. Иккала занжирнинг гетероасослари қўш спиралнинг ичида жойлашади ҳамда пурин ва пиримидин асослари орасида водород боғлари ҳосил бўлиб бирикишади. Бу асослар к о м п л е м е н т а р (бир-бирини тўлдирувчи) жуфтларни ташкил этади. Битта асосдаги аминогруппа ва иккинчи асосдаги кетон группаси орасида водород боғлари ҳосил бўлади. Масалан, битта занжирдаги аденин асосига доимо иккинчи занжирдаги тимин асоси, битта занжирдаги гуанин асосига эса иккинчи занжирдаги цитозин асоси мос келади, яъни а д е н и н в а т и м и н ҳамда г у а н и н в а ц и т о з и н л а р ўзаро к о м п л е м е н т а р а с о с л а р ҳисобланади.

Бу асослар комплементарлиги ҳар хил ДНҚ нуклеотид таркиблари бўйсунадиган маълум қонуният асосида ётади. Бу қонуният Чаргафф томонидан аниқланган бўлиб Чаргафф қоидаси дейилади. Бунга асосан:

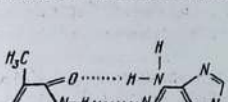
1. Пурин асосларининг миқдори пиримидин асосларининг миқдорига тенг, яъни А+Г=Ц+Т.

2. Аденинниинг миқдори тиминнинг миқдорига ва гуаниннинг миқдори цитозиннинг миқдорига тенг (А=Т ва Г=Ц).

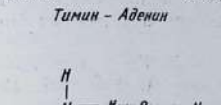
3. Пиримидин ҳалқасининг 4-ҳолатида ва пурин ҳалқасининг 6-ҳолатида амин группаси тутган асослар

миқдори шу ҳолатларда оксогруппа тутган асослар миқдорига тенг бўлади, яъни А+Ц=Г+Т.

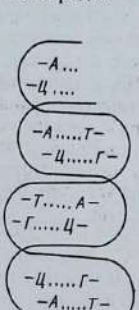
Мана шу пурин ва пиримидин асослари қолдиклари ёрдамида нуклеин кислоталарининг ички молекуляр ва ташқи молекуляр тенглашувлари шаклланади ва уларнинг организмдаги функцияларини юзага келтиради.



Тимин – Аденин



Цитозин – Гуанин



Ҳужайраларнинг бўлинишида ДНҚ молекуласининг кўш спираллари ажралиб ДНҚ миқдори кўпаяди. Бу жараён репликация дейилади. Ажралган ҳар бир полинуклеотид занжирида янги-янги полинуклеотид занжири вужудга келади. Бунда нуклеотид звеноларининг кетма-кетлиги матрица занжир (эски ДНҚ занжири) нуклеотидлари томонидан белгиланади ва эски занжирга комплементар бўлган янги занжир ҳосил бўлади. Шундай қилиб битта ДНҚ молекуласидан иккита ДНҚ молекуласи ҳосил бўлади.

Юқоридаги каби деспиралашган ДНҚ полинуклеотид занжирида РНҚ молекуласи ҳам синтезланади. Бу РНҚ молекуласи ДНҚ полинуклеотид занжиридаги каби бўлади, фақат ДНҚ даги тимин асосига урацил асоси — 2 — дезоксирибоза қолдиғи ўрнига Д — рибоза қолдиғи мос келади. РНҚ нинг ДНҚ занжирида синтезланиши ДНҚ дан генетик ахборотни кўчириб олиш, яъни транскрипция бўлиб ҳисобланади. Бу РНҚ — информацион ёки матрица РНҚ дейилади (м — РНҚ ёки И — РНҚ).

гидролизатдан соламиз ва устига индикатор қоғози бўйича ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча концентрланган аммиак эритмасидан қўшамиз. Иккинчи пробиркага 0,5 мл кумуш нитратнинг 1% ли эритмасидан олиб устига томчилатиб ораликда ҳосил бўладиган чўкма эриб кетгунча концентрланган аммиак қўшамиз. Кейин иккала пробиркадаги аралашмани қўшамиз. Бунда пурин асосларининг кумушли тузи аста-секин пахтасимон чўкма ҳосил қилади.

Тажриба химизми. Нуклеопротеидлар — нуклеин кислоталарнинг оқсиллар билан бирикмаси (мураккаб оқсиллар) ҳужайраларда бўлади ва ишқорий муҳитда ачиткилар эзилганда ҳужайралар ёрилиб эритмага ўтади. Нуклеопротеидлар гидролизланганда нуклеин кислоталари ва оддий оқсиллар ҳосил қилади. Нуклеин кислоталари эса тўла гидролизланганда пентозалар (рибоза ва дезоксирибоза) пурин (аденин ва гуанин) ва пиримидин (урацил, тимин, цитозин) асослари ҳамда фосфат кислота ҳосил қилади.

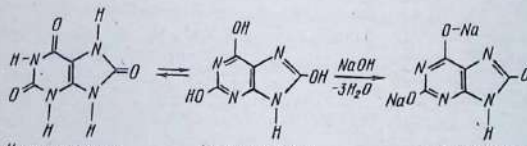
Пентозалар ва пурин асосларини аниқлаш химизми аввалги темаларда берилган.

2- тажриба. Уреа кислотаси ва унинг натрийли тузининг эрувчанлиги

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.
Реактивлар: 1. Уреа кислотаси, кристаллари. 2. Натрий ишқори, 10% ли эритма.

Ишлаш йўли: Пробиркага скалпелнинг учида озгина уреа кислотасидан солиб устига аралаштириб туриб томчилатиб сув қуямиз. 10—15 томчи сув қуйганимизда ҳам сезиларли эримайди. Қиздирилганда ҳам ёмон эрийди. Устига бир неча томчи 10% ли ишқор эритмасидан қўшсак лойқа эритма дарҳол тиниқ эритмага айланади.

Тажриба химизми. Ишқорлар таъсирида у енол формасига ўтиб туз ҳосил қилади ва сувда яхши эрийди:



Уреа кислотаси (кето шакли) *Уреа кислотаси (енол шакли)* *Натрий урат*

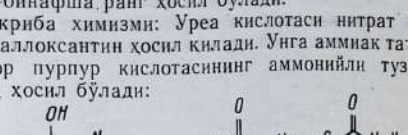
3- тажриба. Уреа кислотасини сифатий аниқлаш (Мурексид реакцияси)

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан. 2. Чинни косача. 3. Скалпел.

Реактивлар: 1. Уреа кислотаси. 2. Нитрат кислота, концентрланган. 3. Аммиак, 10% ли эритма. 4. Натрий ишқори, 10% ли эритма.

Иш йўли: Чинни косачага уреа кислотасидан озгина скалпел учида солиб устига 2—3 томчи сув ва 1—2 томчи натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан қўшиб аралаштирамиз. Ҳосил бўлган натрий уратга 1—2 томчи концентрланган нитрат кислотасидан қўшиб аста аланга устида қиздириб буғлатамиз. Эритма буғланиб кетгач ўрни қизара бошлайди. Қиздиришни тўхтатиб буғланишдан қолган қизғиш доғ ёнига пипетка ёрдамида 1 томчи аммиакнинг 10% ли эритмасидан томизамиз. Аммиак ва қизғиш қолдиқнинг бир-бирига теккан жойида пушти-бинафша ранг ҳосил бўлади.

Тажриба химизми: Уреа кислотаси нитрат кислота билан аллоксантин ҳосил қилади. Унга аммиак таъсирида беқарор пурпур кислотасининг аммонийли тузи — мурексид ҳосил бўлади:



Мурексид

Мурексид реакцияси пурин асослари ҳосилалари бўлмиш кофеин, теобромин ва бошқаларни аниқлашда ҳам ишлатилади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Нуклеин кислоталари қандай бирикмалар? Нуклеин кислоталарининг тузилишини ўрганишда гидролизнинг ролини изоҳланг.

2. Нуклеин кислоталарининг тўла гидролиз маҳсулотлари формулаларини ёзинг ва гетероасослардаги таутомерланиш ҳодисасини кўрсатинг.

3. Нуклеин кислоталари таркибига қараб қандай группаларга бўлинади? ДНК ва РНК ларнинг таркибини изоҳланг ва фаркини кўрсатинг.

4. Мононуклеозидлар қандай ҳосил бўлади? Уларнинг номланишини кўрсатинг ва РНК таркибига кирувчи ҳамма мононуклеозидларнинг формулаларини ёзинг ва номини келтиринг.

5. ДНК таркибига кирувчи ҳамма мононуклеотидларнинг формулаларини ёзинг ва уларни номини келтиринг.

6. Нуклеин кислоталарининг таркибига кирувчи минор (кам учрайдиган) мононуклеозидларнинг ва гетероасосларнинг антиметаболитлари ролини кўрсатинг ва мисоллар келтиринг (инозит, 5 — фтор урацил, 6 — меркаптопурин).

7. Нуклеин кислоталарининг таркибига кирмайдиган мононуклеозидларга мисоллар келтиринг (кордицепин, аденин арабинозиди) ва формулаларини ёзинг ҳамда аҳамиятини тушунтиринг.

8. Мононуклеотидлар қандай ҳосил бўлади? Уларнинг номланишини изоҳланг ва 5 — аденил кислотаси ҳамда аденозин — 3 — фосфатларни ёзинг.

9. Тўқималарда мононуклеотид (монофосфат) лардан ташқари нуклеозид полифосфатлар, асосан ди ва трифосфатлар ҳам бўлади ҳамда муҳим биологик функцияларни бажаради. АДФ ва АТФ ларнинг тузилишини кўрсатинг ва аҳамиятини тушунтиринг.

10. Ҳамма ҳужайраларда циклик нуклеотидлар ҳам учрайди. Улар қандай ҳосил бўлади? ц — АМФ ва ц — ГМФ ларнинг тузилишини кўрсатинг ва ҳужайралардаги биологик функциясини изоҳланг.

11. Нуклеотидларнинг коферментлик ролини изоҳланг ва НАД нинг тузилишини кўрсатинг.

12. Полинуклеотид занжирининг тузилиши. Нуклеин кислоталарининг бирламчи ва иккиламчи тузилишини тушунтиринг. Чаргаф қондаси ва унинг аҳамиятини изоҳланг.

13. ДНК нинг кўпайиши ва и — РНК ларнинг синтезланиши. Транскрипция ҳодисаси нима?

14. Генетик коднинг триплетлигини изоҳланг.

15. и — РНК лар рибосомаларда оқсил биосинтезини амалга оширади. Бунда т — РНК лар қандай роль ўйнайди? РНК ларнинг биологик функцияларини изоҳланг ва уларнинг бир-биридан фаркини ўрсатинг.

XIV боб. АЛКАЛОИДЛАР

Алкалоидлар деб ўсимликларда учрайдиган ва организмларга яққол физиологик таъсир кўрсатадиган азот тутувчи гетероциклик асосларга айтилади. Алкалоид сўзи арабча AlKali — ишқор ва oides — симон сўзларидан олинган бўлиб, ишқорсимон деган маънони билдиради.

Алкалоидлар, асосан, учламчи циклик аминлар бўлиб, ўсимликларда органик кислоталар — лимон, олма, оксалат, кахрабо ва бошқалар ҳамда сульфат, фосфат кислоталари билан тузлар ҳолида учрайди. Тузлар ҳолида уларнинг сувдаги эрувчанлиги ортади ва организмда ҳаракат қилади. Аслида эркин алкалоидлар сувда эримайди.

Алкалоидларни инсонлар қадимдан билишган ва уларнинг заҳарли ҳамда шифобахш хоссаларидан фойда-

ланишган. Алкалоидларнинг кўпчилиги катта дозада кучли заҳарли, кичик миқдорларда эса доривор моддалар ҳисобланади. Баъзи ўсимликларда алкалоидларнинг миқдори анча юқори бўлиб, 10—15 % гача етади. Масалан, хинна дарахтининг пўстлоғида, барбарис, коридалис ўсимликларида 10—15% гача алкалоид бор. Умуман алкалоидларга бой ҳисобланган ўсимликларда 1—2% дан ошмайди.

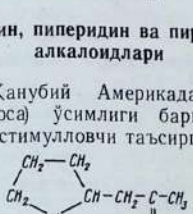
Ўзбекистон ҳудудида ҳам алкалоидларга бой ўсимликлар кўп ўсади. Жаҳон олимлари билан бир қаторда ўзбекистонлик С. Ю. Юнусов, О. С. Содиқовлар раҳбарлигида Фанлар академиясининг иккита институти — биоорганик химия ва ўсимлик моддалари химияси илмий-текшириш институтлари олимлари ўсимликларнинг таркибини ўрганиш, жумладан алкалоидларни ажратиб олиш, тузилишини ўрганиш соҳасида катта ишлар олиб боришмоқда. Ҳозирги кунгача Ўзбекистон олимлари томонидан 800 дан ортиқ алкалоидлар ажратиб олинган ва улардан 400 га яқини янги, илгари маълум бўлмаган алкалоидлардир.

Алкалоидлар таркибига кирувчи гетероасосга қараб таснифланади. Улардан баъзилари:

1. Пиридин ва пиперидин қатори алкалоидлари (гигрин, никотин, анабазин, лобелин ва бошқалар).
2. Тропан қатори алкалоидлари (атропин, кокаин ва бошқалар).
3. Хинолин ва изохинолин қатори алкалоидлари (хинин, морфин, героин ва бошқалар).
4. Пурин қатори алкалоидлари (кофеин, теофиллин, теобромин ва бошқалар).
5. Индол ва имидазол қатори алкалоидлари (резерпин стрихнин питокарпин ва бошқалар).

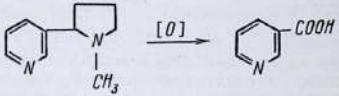
1. Пирролидин, пиперидин ва пиридин қатори алкалоидлари

Гигрин. Жанубий Америкада ўсадиган кока (Erythroxylon coca) ўсимлиги баргларидан ажратиб олинган, умумий стимулловчи таъсирга эга:



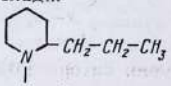
Гигрин

Никотин. Тамаки баргларида 8% гача бўлади. Кучли заҳарли модда бўлиб, унинг бир неча миллиграмми оғир заҳарланишга олиб келади. 40 мг и одамни ҳалокатга олиб келади. Қишлоқ хўжалигида инсектицид сифатида ишлатилади. У қаттиқ шароитда оксидланганда никотин кислотаси ҳосил бўлади.



Никотин *Никотин кислотаси*

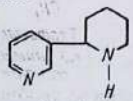
Коницин. Conium maculatum ўсимлигидан ажратиб олинган ўткир ҳидли, кучли заҳарли модда бўлиб ҳаракатлантирувчи нервларнинг учларига таъсир этиб шол бўлишга олиб келади.



Коницин

Анабазин. У кирқбўғин (Anabasis aphylla) ўсимлигидан ажратиб олинган. Қишлоқ хўжалигида контактли инсектицид сифатида ишлатилади. Унинг асосида доривор воситалар ҳам синтезланган. Масалан, анабазин гидрохлориди никотинизмга қарши (чекувчиларга) қарши ишлатилади.

Лобилен ва унга ўхшаш алкалоидлар нафас олишни тезлашда ишлатилади.

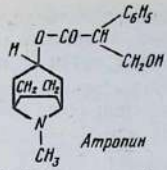


Анабазин

2. Тропан қатори алкалоидлари

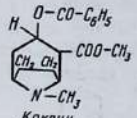
Тропан қатори алкалоидларининг энг муҳим вакилларидан атропин ва кокаинларни мисол қилиш мумкин.

Атропин доривор белладонна ва бангидевона ўсимликларидан ажратиб олинган. Белладонна экстракти кўз қорачиғини катталаштириш хоссасига эга. Шу экстракт таркибида кўзнинг қорачиғини катталаштирадиган модда атропин алкалоиди эканлиги аниқланган.



Атропин

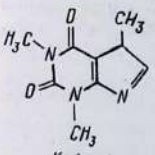
К о к а и н. Жанубий Америкада ўсадиган кока дарахтидан ажратиб олинган ва оғрикни қолдирувчи восита сифатида операцияларда ишлатилади ва наркотик хусусиятга эга. Шу сабабли унга киши тез ўрганиб қолади (кокаинизм).



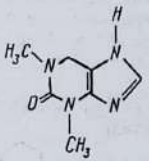
Кокаин

3. Пурин қатори алкалоидлари

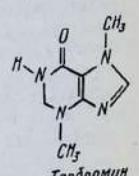
Пурин қатори алкалоидларига ксантиннинг метилланган ҳосилалари киради. Улар чой барглари, кофе ва какаодан олинади:



Кофеин
(1,3,7- триметил ксантин)



Теофиллин
(1,3- диметил ксантин)



Теобромин
(1,7- диметил ксантин)

Қофеин, теофиллин ва теобромин ксантиннинг метилланишидан ҳосил бўлади.

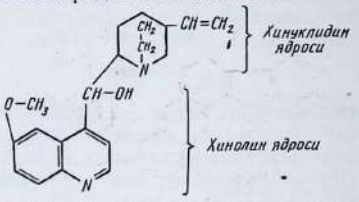
Қофеин марказий нерв системасини қўзғатувчи ва юрак ишини стимулловчи восита сифатида ишлатилади.

Теофиллин ва теобромин лар нинг бундай таъсири анча кучсиз намоён бўлади, лекин улар етарли даражада сийдик ҳайдаш хоссасига эга бўлиб диуретиклар хисобланади.

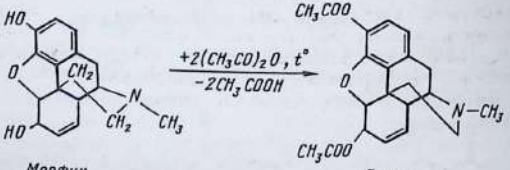
4. Хинолин ва изохинолин қатори алкалоидлари

Хинолин қатори алкалоидларга хинна дарахти пўстлоғидан ажратиб олинган ва ҳозиргача маляриг

қарши қўлланиладиган энг эффектив воситалардан бири бўлган хинин киради. У хинолин ва хинуклидин гетероциклик системаларидан ташкил топган.

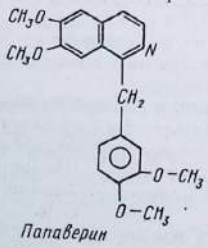


Хинолин ва изохинолин гетероасослари ядроси кўкнори алкалоидлари таркибига ҳам киради. Морфин кучли оғриқни қолдирувчи восита бўлиб, уни ичган одам тез ўрганиб қолади, унинг диацетил ҳосиласи героин морфинга қараганда ҳам кучлироқ таъсирга эга. Лекин одам унга янада тезроқ ўрганади:



Морфин Героин

Изохинолин қатори алкалоидларига папаверин мисол бўла олади. Папаверин ҳам кўкноридан олинган. Унинг хлорид кислота билан тузи санчиқлар, гипертония ва ...кардияда спазматик восита сифатида ишлатилади.

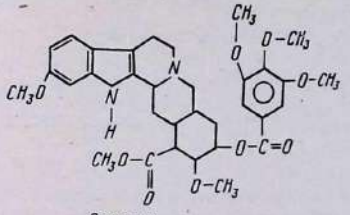


Папаверин

5. Индол ва имидазол қатори алкалоидлари

Индол ядроси кўпчилик алкалоидларнинг таркибига

киради. Мисол учун рауволфия ўсимликларининг ҳар хил турларида учрайдиган резерпин ва чилибухи ўсимлигидан (қустурувчи ёнғоқ) олинган стрихнинлар таркибига киради.

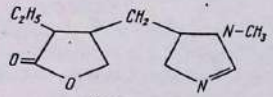


Резерпин

Резерпин яққол гипотензив (қон босимини тушурувчи) активликка эга бўлган доривор модда сифатида медицинада кенг қўлланилади.

Стрихнин эса кучли заҳар, лекин кам миқдорда қўзғотувчи хусусиятга эга, шу сабабли у организм фаолиятини нормаллаштиришда ишлатилади. Имидазол ҳалқасини тутган алкалоидлар кам учрайди. Уларга мисол қилиб пилокарпинни кўрсатиш мумкин.

Пилокарпин кўз касалликларини даволашда кенг қўлланилади:



Пилокарпин

Лаборатория машғулоти учун тажрибалар

1-тажриба. Алкалоидларга хос умумий реакциялар

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Алкалоидлар (хинин гидрохлорид, никотин, анабазин, кофеин, теофиллин, теобромин). 2. Йоднинг калий йоддаги эритмаси. 3. Таннин, 0,5 % ли эритма. 4. Пикрин кислота, тўйинган эритма. 5. Фенолфталеин, 1 % ли эритма. 6. Концентрланган хлорид кислота. 7. Драгендорф реактиви.

Иш йўли: Пробиркага алкалоидларнинг биридан скалпел учида озгина (суюқ бўлса пипеткада 2—3 томчи) солиб устига 2—3 мл сув қуйиб эритамиз (эримаганларининг устига 1—2 томчи хлорид кислота томизамиз). Кейин қуйидаги реакцияларни ўтказамиз:

а) Эритмадан бошқа пробиркага 1—2 томчи олиб устига йоднинг калий йоддаги эритмасидан бир томчи қўшамиз. Бунда қизил қўнғир рангли чўкма ҳосил бўлади.

б) Эритмадан бошқа пробиркага 1—2 томчи олиб устига таннининг 0,5% ли эритмасидан 1 томчи қўшамиз. Бунда оқ чўкма ҳосил бўлади.

в) Эритмадан бошқа пробиркага 1—2 томчи олиб устига пикрин кислотасининг тўйинган эритмасидан 1—2 томчи қўшсак сариқ чўкма ҳосил бўлади.

г) Эритмадан фильтр қоғозига капилляр ёрдамида бир томчи томизамиз ва томчи устига Драгендорф эритмасидан пуркаймиз. Бунда рангли (қизғиш) доғ ҳосил бўлади:

2- тажриба. Теофиллин ва теоброминларга кобальт (II) — хлориднинг таъсири

Керакли асбоблар: 1. Штатив пробиркалари билан.

Реактивлар: 1. Теофиллин. 2. Теобромин. 3. Натрий ишқори, 10% ли эритма. 4. Кобальт хлорид, 5% ли эритма.

Иш йўли: Биринчи пробиркага теофиллин, иккинчи пробиркага теоброминнинг бир неча кристалларидан солиб иккала пробиркага ҳам 2—3 томчи натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан томизамиз ва бир неча минут интенсив чайқатамиз. Кейин иккала пробиркага 2—3 томчидан кобальт хлориднинг 5% ли эритмасидан қўшсак биринчи пробиркада (теофиллин солинган) кулранг-кўк, иккинчи пробиркада (теобромин солинган) қирмизи рангли чўкма ҳосил бўлади.

3- тажриба. Никотинни тамакидан ажратиб олиш

Керакли асбоблар: 1. Стакан, 200 мл ли. 2. Воронка. 3. Ажраткич воронка. 4. Конуссимон колба, 200—250 мл ли.

ктивлар: 1. Тамаки. 2. Сульфат кислота, 10% ли эритма. 3. Натрий ишқори, 10% ли эритма.

Иш йўли: 200—250 мл сиғимли конуссимон колбага 10 г тамаки, сульфат кислотанинг 10% ли эритмасидан 100 мл солиб штативда тўр устида 10—15 минут қайнатамиз. Кейин совутиб бурма фильтр орқали фильтрлаймиз. Фильтратга ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча натрий ишқорининг 10% ли эритмасидан томчилатиб қўшамиз. Нейтралланган фильтратни ажратгич воронкага қуйиб устига 50 мл хлороформ қўшиб воронка оғзини ёпиб аралаштирамиз. 2—3 марта чайқатгач воронка жўмрагини юқори кўтариб туриб жўмракни очиб буғларини чиқариб юборамиз ва яна ёпиб 2—3 марта чайқатамиз. Аралашма икки қаватга ажрагач хлороформ қаватини жўмрак орқали ажратиб оламиз. Хлороформга никотин ўтганлигини билиш учун капилляр ёрдамида 1 томчи олиб фильтр қоғозига томизамиз. Кейин устига Драгендорф реактивидан томизамиз ёки пуркаймиз. Бунда қизил доғ пайдо бўлиши хлороформга никотин ўтганлигидан далолат беради.

Такрорлаш учун саволлар ва машклар

1. Алкалоидлар деб қандай бирикмаларга айтилади? Табиатда учраши ва аҳамиятини тушунтиринг.
2. Алкалоидларнинг таснифи. Асосий группаларини кўрсатинг.
3. Пирролидин қатори алкалоидлари. Гигрин, тузилиши, табиий манбаи ва ишлатилишини изоҳланг.
4. Пиридин — пиперидин қатори алкалоидлари. Никотин, тузилиши, табиатда учраши, ишлатилиши, оксидланишини таърифланг.
5. Анабазин алкалоиди, тузилиши, табиатда учраши, табиий манбаи, қишлоқ хўжалигида ва медицинада ишлатилишини тушунтиринг.
6. Пиперидин қатори алкалоидлари. Коннин, тузилиши, табиий манбаи, ишлатилишини изоҳланг.
7. Тропан қатори алкалоидлари. Атропин, тузилиши, табиатда учраши, ишлатилишини изоҳланг.
8. Тропан қатори алкалоидлари. Кокаин, тузилиши, табиатда учраши, ишлатилишини изоҳланг.
9. Пурин қатори алкалоидлари. Кофеин, тузилиши, табиатда учраши, ишлатилишини изоҳланг.
10. Пурин қатори алкалоидлари. Теофиллин, теобромин тузилишлари, табиатда учраши ва физиологик активлигини изоҳланг.
11. Хинолин ва изохинолин қатори алкалоидлари. Хинолин қаторига кирувчи хинин алкалоиди, тузилиши, табиатда учраши ва ишлатилиши.
12. Морфин ва героин, уларнинг тузилиши. Морфиннинг табиатда учраши ва героинга айланишини тушунтиринг. Уларнинг ишлатилиши.
13. Изохинолин қатори алкалоидлари. Папаверин, тузилиши, табиатда учраши ва ишлатилишини изоҳланг.
14. Индол ва имидазол қатори алкалоидлари. Вакиллари, тузилиши, табиатда тарқалиши ва ишлатилишини изоҳланг.

XV боб. ЛИПИДЛАР ВА ҚУЙИ МОЛЕКУЛЯР БИОРЕГУЛЯТОРЛАР

1. Липидлар. Липидлар группасига ўсимлик ва ҳайвонлар тўқималарида бўладиган, сувда эримайдиган ва кучсиз қутбланган ёки қутбланмаган эритувчиларда эрийдиган моддалар киради.

Липидлар тирик организмларда бир қатор муҳим вазифаларни бажаради. Улар ҳужайра мембраналарининг структур компонентлари ҳисобланиб, ҳимоя функциясини бажаради. Уларда энергия йиғилади ва транспортда қатнашади.

Липид фракцияларида кам миқдорда учраса ҳам, лекин юқори биологик активликни ҳам намоён қиладиган моддалар бўлиб, уларга стероид гормонлар, простогландинлар, баъзи бир коферментлар, витаминлар киради ва қуйи молекуляр биорегуляторлар деб аталади.

Липидлар гидролизга муносабатига қараб иккита группага бўлинади:

1. Гидролизга учрайдиган липидлар — булар ишқорий муҳитда гидролизланиб юқори карбон кислоталарининг тузларини (совунларни) ҳосил қилади. Буларга ацилглицеридлар, фосфолипидлар, сфинголипидлар, мумлар ва бошқалар киради.

2. Гидролизга учрамайдиган липидлар — булар асосан бир компонентли бўлиб кислотали ва ишқорий муҳитларда гидролизланмайди (совунланмайди). Буларга терпенлар, стероидлар ва бошқалар киради.

2. Гидролизланадиган липидлар. Гидролизга учрайдиган липидлар икки, уч ва ундан ортиқ компонентли бўлади. Уларнинг структур компонентлари сифатида юқори бир атомли спиртлар, уч атомли спиртлар — глицерин, кўп атомли циклик спирт — инозин, икки атомли аминоспирт — сфингозин, юқори молекуляр тўйинган ва тўйинмаган кислоталар, фосфат кислота, аминоспирт — этаноламин, холин, углеводлар қатнашади.

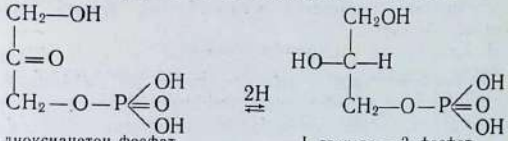
Юқори бир ва икки атомли спиртлар билан юқори бир асосли кислоталарнинг мураккаб эфирлари мумлар дейилади. Уч атомли спирт глицерин ва юқори тўйинган ҳамда тўйинмаган ёғ кислоталарининг мураккаб эфирлари *ёғлар* ва *мойлар* дейилади.

Мумлар, ёғлар ва мойлар гидролизланганда спирт ва кислоталар ҳосил бўлади. Бундай бирикмалар оддий липидлар дейилади.

Агарда спиртларнинг гидролизланишидан спирт ва кислоталар билан бир қаторда бошқа моддалар ҳам ҳосил бўлса, бундай липидлар мураккаб липидлар дейилади. Оддий липидлар ва уларнинг структур компонентлари аввалги мавзуларда (спиртлар, кислоталар ва уларнинг ҳосилалари мавзуларида) кўриб чиқилган.

Мураккаб липидлар. Булар учта катта группага бўлинади: фосфолипидлар, сфинголипидлар ва гликолипидлар.

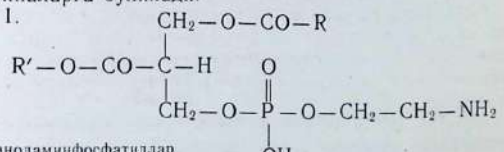
Фосфолипидлар гидролизланганда фосфат кислотаси, спирт ва тўйинган ҳамда тўйинмаган ёғ кислоталарини ҳосил қилади. Буларнинг ичида фосфоглицеридлар ҳужайра мембраналарининг асосий липид компоненти бўлиб инсон фаолияти учун зарур бўлган фосфат кислотаси манбаи ҳисобланади. L— глицеро — 3 — фосфат организмда диоксиацетонфосфатдан глицерофосфат дегидрогеназа ферменти таъсирида ҳосил бўлади:



диоксиацетон фосфат — L глицеро — 3- фосфат

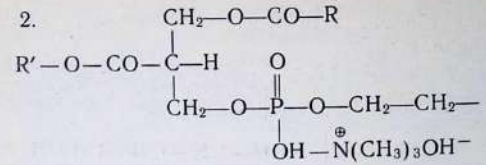
Глицерофосфолипидлар ичида кўп тарқалганлари фосфоглицеридларнинг мураккаб эфирлари ҳисобланади. Булар L— глицеро — 3 — фосфатнинг таркибидаги иккита спирт гидроксиллари тўйинган ва тўйинмаган кислоталар билан ацилланган бирикмалардир. Бунда асосан 2- ҳолатдаги гидроксил тўйинмаган кислота қолдиғи билан ацилланган бўлади. Фосфат кислота қолдиғи эса битта гидроксили ҳисобига кўп атомли спирт, аминоспирт ёки оксиаминокислоталар билан мураккаб эфир шаклида боғланган бўлади. Фосфат кислота қолдиғи туташган бирикма характерига қараб фосфоглицеридлар қуйидаги группаларга бўлинади:

I.



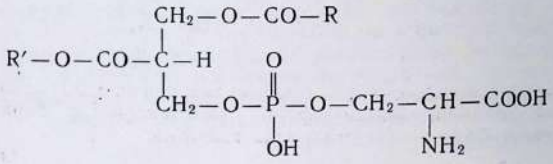
Этаноламинфосфатидлар (кефалинлар).

2.



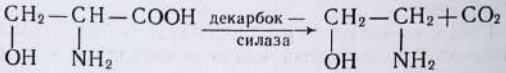
Холинфосфатидлар (лецитинлар).

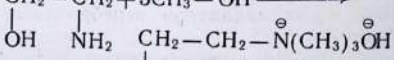
3.



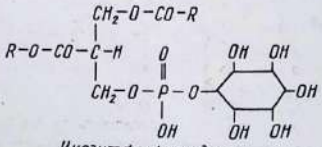
Серинфосфатидлар

Бу бирикмалардаги аминоспиртлар ва аминокислота ўзаро бир-бирига ўтиб туради. Масалан, организмда серин аминокислотасининг декарбоксилланишидан этаноламин хосил бўлади, у эса метилланиб холинга айланади:





Холин

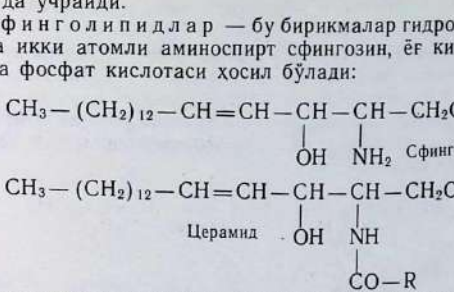


Инозитфосфатидлар

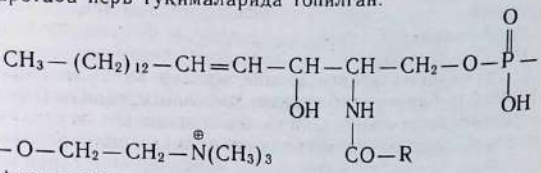
Бу моддалар хужайра мембраналарининг асосий компонентлари хисобланади. Улар сутда, тухум сариғида, мия ва

нерв тўқималарида, шунингдек соя, жўхори донида, чигитда учрайди.

Сфинголипидлар — бу бирикмалар гидролизланганда икки атомли аминоспирт сфингозин, ёғ кислотаси ҳамда фосфат кислотаси ҳосил бўлади:



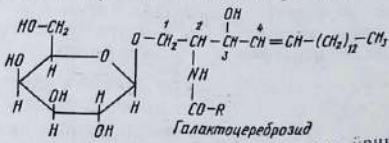
Сфинголипидлар вакили церамидларнинг фосфат кислота ва ҳолинлар билан эфири сфингомиелинлар биринчи маротаба нерв тўқималарида топилган:



Сфингомиелин

Гликолипидлар таркибига углевод қолдиғи — кўпинча Д — галактоза қолдиғи киради. Д — галактоза қолдиғи N — ацилланган сфингозин спиртининг С — 1 ҳолатидаги гидроксил билан гликозид ҳосил қилади. Уларнинг типик вакиллари цереброзидлар ва ганглиозидлардир.

Цереброзидларда церамид қолдиғи Д — галактоза ёки Д — глюкоза билан β — гликозид боғи орқали боғланган:

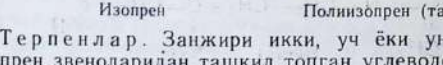


Галактоцереброзид

Ганглиозидларда моносахарид қолдиғи ўрнида мураккаб олигосахарид қолдиғи бўлади ва углеводларга бой ҳисобланади. Улар биринчи маротаба миянинг кулранг моддасидан ажратиб олинган.

3. Гидролизланмайдиган липидлар. Липидларнинг гидролизланмайдиган фракцияси моддалари икки группага бўлинади: терпенлар ва стероидлар.

Терпенлар ўсимлик липидларида, стероидлар эса ҳайвонлар липидларида кўп бўлади. Терпенлар ҳам, стероидлар ҳам изопрен қолдиқларидан ташкил топган бирикмалар бўлиб изопреноидлар деган умумий номга эга. Табиатда энг кўп тарқалган изопреноидлардан табиий каучукни кўрсатиш мумкин:



Изопрен Полиизопрен (табиий каучук)

Терпенлар. Занжири икки, уч ёки ундан ортиқ изопрен звеноларидан ташкил топган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари — спиртлар, альдегидлар ва кетонлар терпенлар синфига киритилади. Углеводородлари терпенлар дейилади, ҳосилалари эса терпеноидлар дейилади. Терпенлар ўсимликларнинг эфир мойларида (геран, атиргул, лаванда, лимон, ялпиз ва бошқалар), игна баргли дарахтларнинг смолаларида ва бошқаларда учрайди. Баъзи бир витаминлар ва ўсимлик пигментлари терпенларга кирса, баъзи биологик актив моддаларнинг таркибига эса терпен типи группалари киради, яъни улар изопреноид занжирига эга бўлади.

Кўпчилик терпенларда изопрен фрагментлари бир-бирлари билан «боши думига» — қоидаси асосида, яъни битта фрагментнинг С — 1 атоми иккинчи фрагментдаги С — 4 атоми билан бирикади. Бу изопрен қоидаси дейилади. Терпенларнинг умумий формуласи:

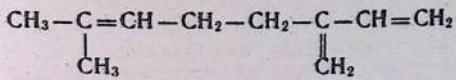
$$(C_5H_8)_n$$

Улар занжирнинг тузилишига қараб ациклик (очиқ занжирли) ва алициклик терпенларга бўлинади. Занжирдаги изопрен фрагментлари сонига қараб:

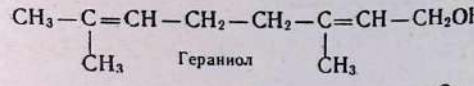
$(C_5H_8)_2$ — монотерпенларга, буларда иккита изопрен фрагменти бўлади. $(C_5H_8)_3$ — сесквитерпенларга, буларда учта изопрен фрагменти бўлади. $(C_5H_8)_4$ — дитерпенларга, буларда тўртта изопрен фрагменти бўлади ва ҳоказо.

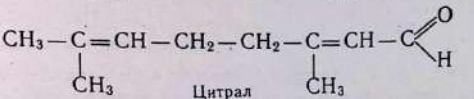
Ациклик терпенлар. Алифатик терпенларнинг молекуласида иккита ёки учта қўшбоғ бўлади.

Ациклик терпенларнинг вакилларидан мирцен хмел эфир мойидан ажратиб олинган:



Гераниол геран ва атиргул эфир мойлари таркибига киради ва у оксидланганда альдегид-цитрал ҳосил қилади:

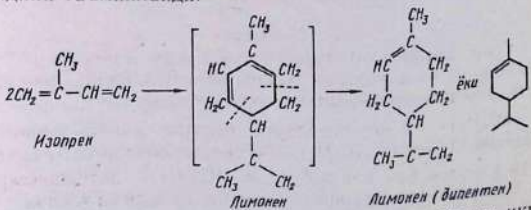




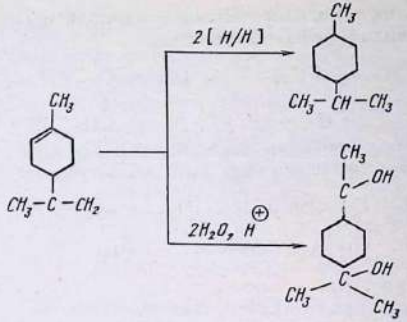
Гераниол ва цитраллар ишчи асаларилар томонидан озуқа топилганда ажратиб чиқарилади ва бошқа асаларилар бу ҳидни сезиб озуқа борлигини билиб келади. Бундай моддалар феромонлар дейилади. Феромонларни қишлоқ хўжалик экинлари зараркунандалари ҳам чикаради. Шу моддаларни ўрганиб, зараркунандаларни йиғиб йўқотиш учун фойдаланилади. Бу бирикмалар парфюмерия саноатида ҳам кенг ишлатилади.

Циклик терпенлар. Терпенлардан кўп таркалганлари бу моно— ва бициклик терпенлардир. Улар медицинада доривор моддалар сифатида ёки доривор моддалар синтезида ишлатилади.

Лимонен моноциклик терпенларнинг вакили бўлиб скипидарда ва лимон мойида учрайди, лимоннинг ёқимли ҳидини таъминлайди:

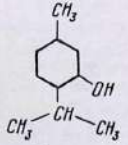


Лимонен кайтарилганда ментан ҳосил бўлади, икки молекула сув бирикканда эса икки атомли спирт терпин ҳосил бўлади:

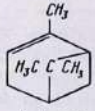


Терпин бир молекула сув билан гидратланиб терпингидрат ҳосил қилади. У бронхит касалида балғам кўчирувчи восита ва антисептик препарат сифатида ишлатилади.

Ментол ҳам метаннинг ҳосиласи ҳисобланади ва ялпизда кўп бўлади. У оғрикни қолдирувчи (терига суркалганда совитади, шу сабабли оғриганда тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади), тинчлантирувчи ва антисептик таъсирга эга.



Ментол



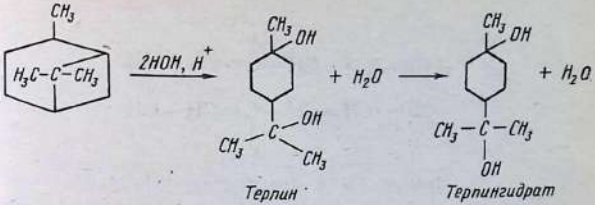
α-пинен

Аклик терпенлар.

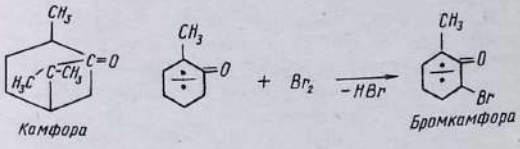
Бициклик терпенлардан каран, пинан ва камфан группаларига кирувчилари кўпроқ аҳамиятга эгадир.

Пинен. α ва β — пиненлар терпентин мойининг ёки скипидарнинг асосий қисмини ташкил этади. Скипидар ёки терпинтин мойи ўзига хос ҳидли бўлиб, қимматбаҳо эритувчи сифатида қўлланилади. Медицинада баъзи ҳолларда шамоллашда терига сурилади.

Пиненга суюлтирилганда сульфат кислотаси таъсирида қўшбоғ ва иккинчи ҳалқа боғлари узилиб сув бирикади ва терпин ҳосил бўлади. У эса терпингидрат шаклида кристалланади:

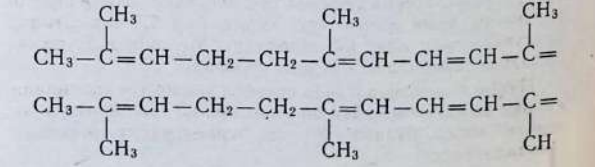


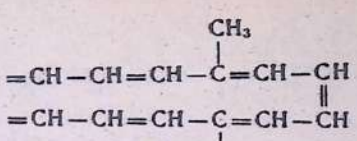
Камфора. Қамфан қатори бициклик терпеннинг ҳосиласи, бициклик кетон ҳисобланади. Камфора — камфорали дафна дарахтидан олинган. У юрак фаолиятининг стимулятори сифатида катта аҳамиятга эгадир. Камфорага бром таъсир эттирилганда кетон группасига нисбатан α — ҳолатдаги водород бромга алмашади ва бромкамфора ҳосил бўлади. У марказий нерв системасини тинчлантирувчи модда сифатида ишлатилади:



Каротиноидлар. Каротиноидлар терпенларнинг алоҳида группасини ташкил қилиб ўсимлик пигментлари ҳисобланади. Уларнинг кўпчилиги тетратерпенларга киради. Каротиноидлар витаминлар ролини ёки уларнинг провитаминлари ролини ўйнайди.

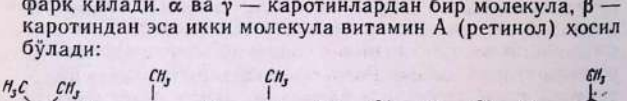
Уларнинг вакили ликопин оч қизил рангли бўлиб меваларга ранг беради ва помидор, наъматак, олча меваларида кўп учрайди. У саккизта изопрен қолдиғидан ташкил топган:





Ликопин Умумий формуласи — $C_{40}H_{56}$

Каротин ўсимликлар гулида, меваларида, кон зардобида, айниқса сабзида, шолғомда, салатда, сариёғда кўп учрайди. Унинг учта изомери мавжуд бўлиб, бир-биридан ҳалқалар сони ва қўшбоғининг ҳолати билан фарқ қилади. α ва γ — каротинлардан бир молекула, β — каротиндан эса икки молекула витамин А (ретинол) ҳосил бўлади:



β-каротин

Ўз вақтида ўрилган ва баргларини, яшил рангини ўзида сақлаган озуқа таркибида каротин миқдори яхши сақланади.

Витамин А (ретинол). Витамин сўзи «ҳаёт амини» маъносини беради. Ҳозирги вақтда амин группаси тутмаган витаминлар сони жуда кўп бўлиб, витамин номи шартли бўлиб қолган.

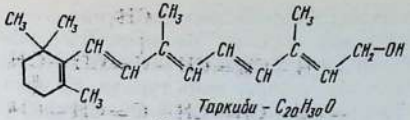
Витаминлар организмда кам миқдорда бўлса ҳам инсон ва ҳайвонлар нормал ҳаёт фаолияти учун жуда зарур бўлган органик моддалардир.

Витаминлар иккита группага бўлинади: Ёғда эрийдиган ва сувда эрийдиган.

Баъзи сувда эрийдиган витаминлар (аскорбин кислотаси, витамин РР, витамин B_6 ва бошқалар) билан бизлар аввалги темаларда танишиб чиққанмиз. Бундан ташқари витаминсимон моддалар — холин, инозит, п—аминобензой кислотаси, линол, линолен ва арахидин кислоталари билан ҳам танишганмиз.

Ёғда эрувчи витаминлар тетратерпеноидлар ёки изопрен фрагментларини тутувчи бирикмалар ҳисобланади.

Витамин А юқорида айтилганидек β — каротиннинг организмда каротиназа ферменти таъсирида парчаланишидан ҳосил бўлади:

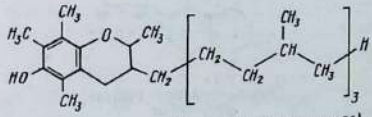


Таркиби – $C_{20}H_{30}O$

Витамин A_1 – ретинол

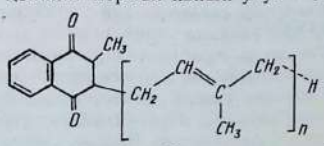
Витамин А етишмаганда организмнинг ўсиши тўхтайди, вазни камаяди, кўзнинг мугуз пардаси — энг устки тиниқ пардаси қурийди ва ёрилиб инфекцион касалликларга қаршилик кўрсатиш қобилияти сусаяди. Қсерофталмия ҳамда шапкўрлик касаллиги юзага келади. Витамин A_1 оксидланиб трансретинал (альдегид) га айланади. У эса ретинал изомераза ферменти таъсирида цис — ретиналга айланади. У кўриш тўр пардаси оксили опсин билан иминобирикма ҳосил қилиб бирикиб ёруғликни сезгир родопсин ҳосил қилади. Родопсинга ёруғлик тушганда цис — ретинал транс ретиналга айланади. Бунда унинг конформацияси сезиларли ўзгаради. Шу сабабли у опсиндан яна ажралади. Бу эса кўриш тўр пардасининг қўзғалишига олиб келади.

Е витаминлари группаси ёки токоферолларда ароматик фрагмент терпен фрагменти билан бириккан бўлади. Уларни кўпайиш витамини деб аташади. Улар организмда антиоксидантлар ролини ўйнайди:



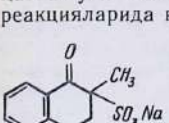
Витамин Е (α-токоферол)

К витаминлари группаси антигеморагик фактор дейилади ва қоннинг нормал ивиши учун зарурдир:

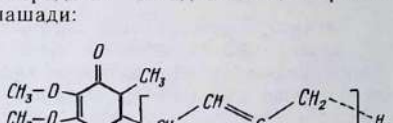


Филлохинонлар — K_1 группаси витаминлари ўсимликларда, менахинонлар — K_2 группаси витаминлари ҳайвонлар ва бактерияларда учрайди.

Даволашда К группаси витаминларининг сувда эрувчи аналоглари ишлатилади. Масалан, викасол қоннинг ивишини оширади. Витамин Е ва витамин К ларга тузилиш жиҳатидан убихинонлар яқин туради. Бу витаминлар ҳам липид фракциясида мавжуд бўлиб, организмда электрон қатнашуви билан борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қатнашади:

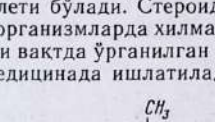


Викасол



$n = 6-10$ Убихинонлар

Стероидлар. Стероидлар циклик бирикмалар, уларнинг структурасида стеран (циклопентанопергидрофенантрен) скелети бўлади. Стероидлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, организмларда хилма-хил функцияларни бажаради. Ҳозирги вақтда ўрганилган 20 минг стероиддан 100 дан ортиғи медицинада ишлатилади.

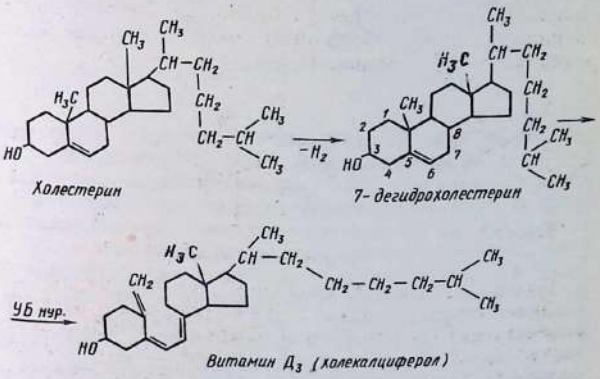


Стероидларнинг умумий формуласи

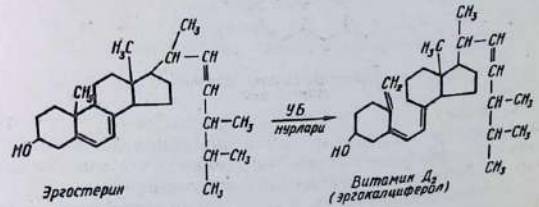
Стеринлар. С—3 ҳолатда гидроксил группаси сақлайдиган стероидлар, яъни полициклик тўйинмаган спиртлар группасига стеринлар дейилади. Улар ўсимликлар ва ҳайвонлар организмида кўп учрайди.

Ҳайвонлар организмида учрайдиган стеринлар, зоостеринлар, ўсимликларда учрайдиганлари фитостеринлар дейилади. Зоостеринларнинг энг аҳамиятлиси холостеридир. У организмнинг ҳамма тўқималарида, шу жумладан ўт тошида ҳам учрайди. Организмдаги холестериннинг 20% часи озуқа билан киради. Қолган қисми организмда сирка кислотасидан синтезланади. Холестерин алмашинувининг бузилиши унинг артерияларда йиғилишига ва қон томирларининг эластиклиги йўқолиб дағаллашувига (ате-

росклероз) олиб келади. У организмда дегидрогенланиб 7 — дегидрохолестеринга айланади. 7 — дегидрохолестерин эса УБ нурлар таъсирида витамин $Д_3$ ни ҳосил қилади:

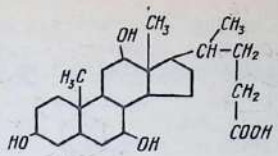


Фитостеринларнинг асосий вакили эргостерин айниқса, ачитқиларда кўп бўлади. У УБ-нурлари таъсирида витамин $Д_2$ (эргокалциферол) га айланади:



Д группаси витаминлари антирахитик витаминлар дейилади ва кальций ҳамда фосфор алмашинувида, иштирок этади. Суяк тўқималарини шаклланишини таъминлайди.

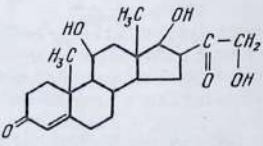
Ўт кислоталари. Стеринлар, жумладан холестерин жигарда ўт кислоталарига айланади. Ўт кислоталарининг кўпрок учрайдигани холат кислотасидир:



Холат кислотаси

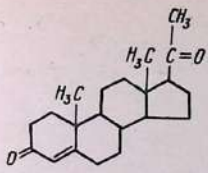
Бошқа холат кислоталари гидроксил группаларининг сони билан фарқланади. Улар ўт суюқлигида бошқа моддалар, масалан, аминокислоталар билан жуфтлашган ҳолда бўлади (гликохолат, таурохолат кислоталари ва бошқалар) ва организмда ёғларни эмулсия ҳолатига ўтказиб гидролизацияни осонлаштиради.

Стероид гормонлар. Организмда стероид гормонлар группаси бўлиб, ички секреция безларида ишлаб чиқилиб тўғридан-тўғри қонга қуйиладиган ва кам миқдорда бўлса ҳам кучли таъсир кўрсатадиган моддалардир (гормоа — қўзғатаман маъносини беради). Буйрак усти бези пўстлоқ қисми 40 дан ортиқ кортикостероид гормонлар ишлаб чиқади. Улар минерал моддалар (минералокортикостероидлар) ва углеводлар алмашинувини бошқаради. Масалан, гидрокортизон углевод алмашинувини яхшилайди. Эркак ва аёлларнинг жинсий безлари жинсий гормонларни ишлаб чиқаради. Булар ҳам стероид гормонлар бўлиб, тирик организмнинг ўсиш ва эркаклик белгиларини ривожлантиришга таъсир этади.

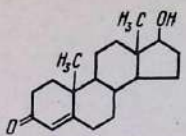


Гидрокортизон

Аёллар жинсий гормонларига (эстрогенлар) мисол қилиб прогестеронни, эркаклар жинсий гормонларига (андрогенлар) эса тестостеронни кўрсатиш мумкин:



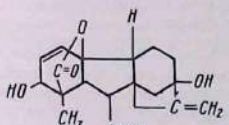
Прогестерон



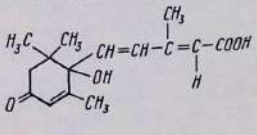
Тестостерон

Фитогормонлар. Ўсимликларни ривожланишини, ўсишини ва ҳосилдорлигини бошқаришда физиологик актив моддалардан фойдаланиш қишлоқ хўжалигида асосий масалалардан биридир. Ўсимликларнинг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига таъсир кўрсатадиган моддалар фитогормонлардир.

Шолининг касалланишини ўрганиш мобайнида япон олимлари гиберел замбуруғи касални чақиришини аниқлаб, ундан алициклик карбон кислоталарининг ҳосиласини — гиббберелин А ни ажратиб олишди ва унинг ўстирувчи хусусиятга эга эканлигини аниқлашди. Гиббберел кислота A_3 ҳозирги вақтда ўсимликлар ҳужайраларини катталашиши ва пояларнинг ўсишига яхши таъсир кўрсатадиган моддалардан бири ҳисобланади:



Гиббереллин A_3



Абсциз кислота

Ўсимликларнинг уруғларидан ўсиб чиқишини ва ривожланишини секинлаштирадиган моддалар ҳам бўлиб, улар ингибиторлар дейилади. Абсциз кислота ғўза уруғидан ажратиб олинадиган ингибитор ҳисобланади.

Такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Липидларга қандай моддалар киради? Қуйи молекуляр биорегуляторлар деб қандай моддаларга айтилади? Уларнинг биологик функцияларини ва таснифини изоҳланг.

2. Гидролизга учрайдиган липидларни таърифланг ва таснифини тушунтиринг.

3. Мураккаб липидлар, таснифи, уларнинг аҳамияти. Фосфолипидлар, вакили L — глицеро — 3 — фосфат, тузилиши, ҳосил бўлиши ва функцияси.

4. Фосфоглицеридларнинг мураккаб эфирлари — ацилфосфоглицеридлар. Кефалинлар, лецитинлар, серин фосфатидлар, уларнинг тузилиши ва таркибидаги азот асосларининг бир-бирига ўтиши. Инозит фосфатидлар, тузилиши. Ацилфосфоглицеридларнинг биологик функциясини тушунтиринг.

5. Сфинголипидлар, таркиби ва организмда учраши. Сфингозин, церамид ва сфингомиелинларнинг формулаларини ёзинг. Гликолипидлар, таркиби, тузилиши ва организмда учрашини тушунтиринг.

6. Гидролизланмайдиган липидлар кандай бирикмалар? Уларнинг табиатда тарқалиши ва таснифини таърифланг. Терпенлар, табиатда тарқалиши, таркиби. Изопрен қоидаси ва терпенларнинг таснифини тушунтиринг.

7. Ациклик терпенлар — мирцен, гераниол, цитрал, уларнинг тузилиши, табиатда учраши ва аҳамиятини таърифланг.

8. Циклик терпенлар. Лимонен, тузилиши, ҳосил бўлиши, қайтарилиши ва сув бирикиши. Терпингидратнинг ишлатилиши. Ментол, тузилиши, табиатда учраши ва аҳамиятини изоҳланг.

9. Бициклик терпенлар. Пинен, тузилиши, табиатда учраши. Скипидарнинг аҳамияти. Пинендан терпингидрат олиниши. Камфора ва бромкамфора, тузилиши, табиатда учраши ва аҳамиятини тушунтиринг.

10. Каротиноидлар — ликопин ва каротин, табиатда учраши, тузилиши ва аҳамияти. Каротиндан витамин А ҳосил бўлиши. Витаминлар ҳақида тушунча. Витамин А нинг тузилиши, аҳамияти.

11. Е ва К витаминларнинг группаси, тузилиши, аҳамияти. Убихинонлар, тузилиши, аҳамиятини тушунтиринг.

12. Стероидлар, табиатда тарқалиши. Стеринларнинг таснифи. Холестерин ва эргостерин, тузилиши, УБ нурлари таъсирида витамин $Д_3$ ва $Д_2$ ларга айланиши. Д витаминларнинг аҳамияти.

13. Ўт кислоталари ҳақида тушунча. Холат кислотасини тузилишини изоҳланг.

14. Стероид гормонлар. Гормонлар ҳақида тушунча. Кортикостероид гормонларининг ҳосил бўлиш манбаи, физиологик роли. Гидрокортизон, тузилиши. Жинсий гормонлар, прогестерон ва тестостерон, тузилиши, жинсий гормонларнинг роли.

15. Фитогормонлар, кишлоқ хўжалигидаги аҳамияти. Гиббереллинлар, абсциз кислотаси, тузилиши ва аҳамияти.

ИЛОВА

Органик химия лабораторияларида ишлашда хавфсизлик техникасига риоя қилиш қондалари

1. Лабораторияда халатсиз ишлаш мумкин эмас. Ишлашда озодаликка, тинчликка, саранжомликка ҳамда хавфсизлик техникаси қондаларига риоя қилиш керак.

2. Режада кўрсатилган ҳар бир тажрибани бошлашдан олдин ўқитувчининг рухсатини олиш шарт ва бажарилаётган ишнинг мазмунини эътибор билан ўқиб чиқиш ҳамда тажриба учун олинаётган моддаларнинг хоссаларини билиб олиш лозим.

3. Лабораторияда овқатланиш, сув ичиш, чекиш хамда қўйилган реактивларнинг таъмини тотиш мумкин эмас.

4. Фойдаланилган кислоталар, ишқорлар, ишлатилган хромли аралашмалар, ўтга ўч суюқлик кабиларни раковинага тўкиш мумкин эмас. Уларни махсус белгиланган идишларга йиғиб, қайта тозалаш корхоналарига юборилиши лозим.

5. Қоғоз, кум, шиша қириндиси ва бўлакчаларини махсус идишларга ташлаш керак.

6. Тажрибани бошлашдан олдин тегишли реактивларнинг борлигини ва тўғри олинганлигини ҳамда асбобларнинг тўғри йиғилганлигини текшириб кўриш лозим.

7. Ўткир хидли моддалар билан олиб бориладиган тажрибаларни фақатгина мўрили шкаф ичида ўтказиш лозим. Тўсатдан ўткир хидли ёки заҳарли моддалар билан заҳарланганда, аввало заҳарланган кишини очиқ ҳавога олиб чиқиш, сўнгра тегишли ёрдам кўрсатиш керак.

8. Реактивлар, газ ва электр энергиясини тежаш лозим. Тажрибада кўрсатилган реактивлар миқдорини ортиғи билан олиш мумкин эмас, бундай ҳолда тажриба яхши натижа бермаслиги мумкин.

9. Ениб турган газ горелкасини ва электр асбобларини назоратсиз қолдириш мумкин эмас.

10. Электр асбоблари, газ ва водопровод жўмраклари, лаборатория асбоблари, аналитик тарозилар ва шунга ўхшаш бошқа асбоблар бузилса, тузатишга уринмасдан ўқитувчига мурожаат қилиш керак.

11. Пробиркага бирор суюқлик солиб қиздираётганда уни қия ушлаб, юқорисидан бошлаб аста-секин қиздириш керак. Пробирканинг оғзи эса ишлаётганлардан бошқа томонга қаратилган бўлиши керак.

12. Кислота, ишқор ва заҳарли модда эритмаларини пипеткага оғиз билан сўриб тортиб олиш мумкин эмас. Бунинг учун махсус сўрғичлардан фойдаланиш лозим.

13. Тез ва осонлик билан ёнувчи моддалар билан ишлаганда бу моддаларни очиқ алангада қиздириш ва аланга яқинида сақлаш мумкин эмас. Бундай моддаларни сув ва қум хаммомларида қиздириш мумкин.

14. Тез ёнувчи суюқликлар тасодифан алангаланиб кетса, аввало қиздириш манбаини ўчириш керак. Алангани эса қум сепиб ёки махсус ўт ўчиргич воситалари билан ўчириш лозим. Аммо сув билан ўчириш мумкин эмас, чунки сув билан аралашмайдиган моддалар сув бетида ёйилиб кетиб алангани янада кенгайтириши мумкин.

15. Агар ишлаётган кишининг кийими ёниб кетса, уни дарҳол адёл ёки қалин материал билан беркитиб, ёнаётган кийимга ҳаво киришини тўхтатиш лозим.

16. Иситиш асбобларини махсус ўтга чидамли материаллардан ясалган тагликлар устига қўйиб фойдаланиш мумкин.

17. Танангизни бирор ери аланга таъсирида куйганда, аввало, калий перманганатнинг суюлтирилган эритмаси билан ювиш ва куйганга қарши ишлатиладиган махсус мой ёки стрептоцид эмульсияси суртиб боғлаш керак.

18. Кислота таъсирида куйган жойни аввал яхшилаб сув билан, кейин эса 1% ли сода эритмаси билан ювиш керак. Ишқор таъсирида куйганда эса аввал сув билан, кейин эса 1% ли сирка кислотасининг эритмаси билан ювилади ва вазелин суртиб боғланади.

19. Лаборатория иши тугагач, иш жойи тартибга келтирилиши керак. Газ горелкалари ва водопровод жўмракларининг беркитилганлигини ҳамда электр асбобларининг ўчирилганлигини яна бир текшириб кўриш лозим.

20. Умуман химия лабораторияларида ишлатиладиган моддаларнинг кўпчилиги оз миқдорда бўлса-да, соғлиққа зарарлидир. Шунинг учун ишлашда доимо ҳушёр ва хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилиш керак.

Лаборатория машғулотлари бўйича кундалик дафтар тутиш методикаси

Талабалар амалий машғулотлар бўйича кундалик дафтар тутишлари ва унга лаборатория-амалий машғулотларда ёки мустакил иш вактида тажриба ўтказилган-ку, дарс темаси, тажриба номи, тажрибадан максад, ишнинг бажарилиши, реакция тенгламалари ҳамда кузатилган ҳодисалар, ўзгаришлар асосида хулоса ёзиб боришлари керак. Хулосада бажарилаётган ишнинг амалий аҳамияти ёки хосил қилинган ва хоссалари ўрганилган моддаларнинг ишлатилиши хакида ҳам ахборот бериши керак.

Қуйида берилган кундалик дафтар тутиш схемаси максадга мувофикдир. Бу схема дафтарнинг икки бетига бир йўла ёзилади.

Тема ва ишнинг номи. Ишнинг бажарилиши. Реакция тенгламалари	Хулоса
№1. Лаборатория дарси Тема: Органик моддаларни тозалаш усулари 1- иш. Бензой кислотасини кристаллаш йўли билан тозалаш 1 г техник бензой кислотасини 100 мл ли конуссимон колба ёки стаканда 40 мл сувда қайнагунча қиздириб эритамиз. Эримай қолган аралашмаларни иссиқ ҳолатда фильтрлаш йўли билан ажратамиз. Бунинг учун иккинчи 100 мл ли конуссимон колбага 5 мл сув қуйиб, устига бурмали фильтр жойлаштирилган воронка ўрнатиб (воронка учи колба тубига тегмасин) қайнатамиз. Қўтарилаётган сув буғлари воронка деворларини ва ундаги фильтрни иситиб фильтрланаётган эритманинг фильтрга қуйилган қисми совушига йўл қўймайди. Эритманинг қолган қисмини доимо қиздириб туриб оз-оздан фильтрни воронкага қуйиб фильтрлаймиз ва охирида 5 мл тоза иссиқ сув билан фильтрни ювамиз. Фильтрлаш тугагач фильтратни иккига бўламиз. Бир қисмини уй ҳароратида аста-секин совутишга қўямиз, иккинчи қисмини эса жўмрак остида қаётган совуқ сувга тутиб тез совутамиз. Тез	Кристаллаш усули билан моддаларни тозалаш, уларнинг ҳар хил эрувчанлигига асосланган бўлиб, асосан ҳамма кристалл моддаларни шу усул билан тозалаш мумкин. Бу усулда модданинг маълум қисми йўқолади. Бу усулдан фойдаланилганда эритувчини яхшилаб танлаб олиш керак.

совутилганда майда кристаллар, секин (25—30 мин) совутилганда йирик кристаллар ҳосил бўлади. Бензой кислота кристалларини Бюнхер воронкаси ва Бунзен колбасидан фойдаланиб вакуум остида фильтрлаб (1- расм) оламиз ҳамда шу фильтр қоғози орасида қуритамиз. Тоза бензой кислота кристалларини суюқланиш ҳароратини аниқлаш учун сақлаб қўямиз.

№ 5. Лаборатория дарси
Органик моддаларнинг сифат элемент анализи

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

Ҳавончада яхшилаб 0,5 г глюкоза ёки бошқа аниқланаётган моддани 2—3 г мис(II)—оксид билан аралаштириб қуруқ пробиркага соламиз ва пробиркани штативга горизонтал ҳолда ўрнатамиз. Пробирканинг огзини газ чиқариш найи ўрнатилган тиқинч билан беркитамиз ва найнинг иккинчи учини оҳакли ёки барийли сув солинган пробиркага туширамиз. Аралашмани горелка алангасида қиздирамиз, бунда модда парчаланиши натижасида ажралиб чиқаётган карбонат ангидрид иккинчи пробиркадаги барийли ёки оҳакли сув билан реакцияга киришиб кальций ёки барий карбонат тузини ҳосил қилади. Туз сувда ёмон эригани учун эритма лойқаланади.

Пробирканинг бироз совуқ бўлган юқори қисми деворларида сув томчиларининг пайдо бўлиши аниқланаётган моддада водород борлигини кўрсатади. Водород борлигига янада аниқроқ ишониш учун модда солинган пробирканинг юқори қисмига тиқинч тегмайдиган қилиб юпқа пахта тампони қўйиб устига сувсизлантирилган рангсиз $CuSO_4$ — тузидан бир оз жойлаштирамиз. Модда мис(II) — оксидида ёнганда ҳосил бўлган сув буғи кўтарилиб пахтанинг устидаги рангсиз $CuSO_4$ га шимилади ва кўк рангли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ кристаллогидратини ҳосил қилади.

Рангсиз CuSO4 тузининг кўкариши аниқланаётган модда таркибида водород борлигини кўрсатади.

Органик моддалар бу асосан углерод ва водород бирикмалари — углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларидир. Шу сабабли углерод ва водород элементлари деярли ҳамма моддаларда учрайди ва уларни сифатий ва миқдорий аниқлаш модда тузилишини ўрганишда катта роль ўйнайди. Ҳозирги вақтда шундай усуллар борки, улар билан углерод ва водородни аниқлаш учун мг нинг миллиондан бир қисми етарлидир.

Қальцийли сувдан кўра барийли сув анча сезгирдир ва унинг ёрдамида ҳосил бўлган CO_2 ни ҳам аниқлаш мумкин.

1. $C_{12}H_{22}O_{11} + 24CuO \xrightarrow{t^\circ} 12CO_2 + 11H_2O + 24Cu.$
2. $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$
   $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O.$
3. $CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O.$

Адабиётлар

1. А. Абдусаматов. Органик химия — Тошкент, «Меҳнат», 1987 й.
2. И. М. Примухаммедов. Органик химия — Тошкент, «Медицина», 1990 й.
3. И. И. Грандберг. Органическая химия — М., Высшая школа, 1980 й.
4. З. Гауптман, Ю. Гфере, Х. Ремане. Органическая химия — Перевод с нем.— М., Химия, 1979.
5. Р. Моррисон, Р. Бойд. Органическая химия — Перев. с анг. Мир, 1974.
6. С. И. Искандаров, А. А. Абдусаматов, Р. А. Шоймардонов. Органик химия — Тошкент, «Ўқитувчи», 1979.
7. О. Я. Нейланд. Органическая химия,— М., Высшая школа, 1990.
8. Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. Биоорганическая химия.— М., Медицина, 1985.
9. И. Примухаммедов, К. Тиллаев, А. Татаренко. Органик химиядан практикум.— Тошкент, «Медицина», 1978.
10. Р. Шоймардонов, А. Абдусаматов, Б. Содиков, С. Искандаров. Органик химиядан практикум.— Тошкент, «Ўқитувчи», 1982.
11. А. Н. Смолин, В. А. Рождественский. Практические работы по органической и биологической химии. М., Прос. 1965.
12. В. В. Некрасов. Руководство к малому практикуму по органической химии,— М., Химия, 1975.
13. И. И. Грандберг. Практические работы и семинарские занятия по органической химии.— М., Высшая школа, 1987 г.
14. Э. Гроссе, Х. Вайсмантель. Химия для любознательных.— Л., Химия, Ленинградское отдел., 1985 г.

МУНДАРИЖА

Сўз боши 3
Кириш 6
1. Органик химия фани ва унинг ривожланиш тарихи 6
2. Назарий қарашларнинг ривожланиши 9
3. Органик моддаларнинг химиявий тузилиш назарияси 12
I боб. **Органик молекулаларнинг реакциявий қобилияти ва улардаги химиявий боғлар** 16
1. Химиявий боғларнинг турлари 16
2. Химиявий боғларнинг электрон назарияси. Углерод атомининг электрон тузилиши 20
3. Органик реакцияларнинг таснифи. Моддаларнинг реакцион қобилиятига таъсир кўрсатувчи омиллар 25
4. Органик моддаларнинг таснифи 30
Такрорлаш учун саволлар 36
II боб. **Органик моддаларни ажратиш, тозалаш ва сифат анализи** 36
1. Органик моддаларни ажратиш, ва тозалаш усуллари 36
2. Органик моддаларни экстракция усули билан тозалаш ва ажратиш 45
3. Органик моддаларни физик константаларини аниқлаш 48
4. Органик бирикмаларни элемент сифат анализи 51
5. Хроматографик анализ усуллари 59
Такрорлаш учун саволлар 70
III боб. **Тўйинган углеводородлар** 71
1. Алканлар — парафинлар 71
2. Табиий газ, нефть ва мотор ёқилғилари 81
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 85
IV боб. **Тўйинмаган углеводородлар** 86
1. Этилен углеводородлари ёки олефинлар (Алкенлар) 86
2. Диен углеводородлар (алкадиенлар) 93
3. Ацетилен углеводородлари (Алкинлар) 98
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 106
V боб. **Карбоциклик углеводородлар** 107
1. Алициклик углеводородлар (Циклопарафинлар, циклоалканлар) 1
2. Ароматик углеводородлар (Аренлар) . . . . .

3. Кўп ядроли ароматик бирикмалар 124
4. Бўёқлар ҳақида тушунча 127
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 137
VI боб. **Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари** . . . 139
1. Тўйинган моногалогенли ҳосилалар 140
2. Нуклеофил ўрин олиш реакциялари 142
3. Элиминлаш реакциялари 144
4. Металлорганик бирикмалар ҳосил бўлиши . . . 144
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 157
VII боб. **Оксибирикмалар** 158
1. Тўйинган бир атомли спиртлар 158
2. Икки атомли спиртлар (гликоллар) 164
3. Уч атомли спиртлар 165
4. Кўп атомли спиртлар 167
5. Циклик спиртлар 167
6. Ароматик оксибирикмалар 169
7. Икки ва уч атомли феноллар 172
8. Оддий эфирлар 172
9. Тиоспиртлар ва тиоэфирлар 174
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 186
VIII боб. **Оксибирикмалар** 189
1. Тўйинган альдегид ва кетонлар 189
2. Тўйинмаган альдегид ва кетонлар 197
3. Ароматик альдегид-кетонлар 198
4. Альдегид-кетонларнинг ахамияти 199
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 206
IX боб. **Карбон кислоталари.** 207
1. Тўйинган бир асосли карбон кислоталар 209
2. Тўйинмаган бир асосли кислоталар 218
3. Ароматик бир асосли кислоталар 219
4. Кўп асосли кислоталар 220
5. Карбон кислоталарининг ҳосилалари 225
6. Оксикислоталар 230
7. Фенолокислоталар 235
8. Оптик изомерия 238
9. Оксикислоталар (альдегидо- ва кетонокислоталар) 241
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 262
X боб. **Углеводлар** 264
1. Моносахаридлар 268
2. Полисахаридлар 296
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 328
XI боб. **Азот тутган органик бирикмалар** 329
1. Нитробирикмалар 329
2. Аминлар 332
3. Оксиаминлар 343
4. Аминокислоталар 346
5. Пептидлар ва оқсиллар 361
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 379
XII боб. **Гетероциклик бирикмалар** 382
1. Гетероциклик бирикмалар таснифи 382
2. Беш аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар 383

3. Беш аъзоли конденсирланган гетероциклик бирикмалар 386
4. Беш аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар 389
5. Олти аъзоли бир гетероатомли гетероциклик бирикмалар 390
6. Олти аъзоли икки гетероатомли гетероциклик бирикмалар 392
7. Бициклик гетероциклик бирикмалар 393
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 401
XIII боб. **Нуклеин кислоталар** 402
1. Нуклеопротидлар, нуклеин кислоталар 402
2. Полинуклеотид занжирининг тузилиши 411
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 417
XIV боб. **Алкалоидлар** 418
1. Пирролидин, пиперидин ва пиридин қатори алкалоидлари 419
2. Тропан қатори алкалоидлари 420
3. Пурин қатори алкалоидлари 421
4. Хинолин ва изохинолин қатори алкалоидлари . . 421
5. Индол ва имидазол қатори алкалоидлари 422
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 425
XV боб. **Липидлар ва қуйи молекуляр биорегуляторлар** . . . 426
1. Липидлар 426
2. Гидролизланадиган липидлар 426
3. Гидролизланмайдиган липидлар 430
Такрорлаш учун саволлар ва машқлар 439
Илова. Органик химия лабораторияларида ишлашда хавфсизлик технологиясига риоя қилиш қоидалари 441
Адабиётлар 444

Мирзакарим Мустафаевич Хасанов,
Ахмадхон Саттикулов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

На узбекском языке

Издательство «Ўзбекистон» — 1996, 700129, Ташкент, Навои, 30

Кичик муҳаррир Ш. Соибназарова
Бадиий муҳаррир Т. Қаноатов
Техник муҳаррир М. Хўжамқулова
Мусаҳҳиҳ *М. Мажитхўжаева*

Теришга берилди 6.02.96. Босишга рухсат этилди 25.09.96. Бичими 84×108/32. Адабий гарнитура юкори босма усулида босилди. Шартли бос.т. 24,42. Нашр т. 24,84. Буюртма № 722. Нусхаси 2000.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Нашр № 56—96.

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитаси ижарадаги Тошкент матбаа комбинатида босилди. 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.