Б. Н. Степаненко

ОРГАНИЧ

ХИМИЯ

КУРСЫ

Б. Н. Степаненко

ОРГАНИК ХИМИЯ КУРСИ

Соғлиқни сақлаш министрлигининг Ўқув юртлари Бош бошқармаси томонидан медицина институтларининг студентлари учун дарслик сифатида рухсат этилган

ЎзССР «МЕДИЦИНА» НАШРИЁТИ
ТОШКЕНТ — 1974

547
С 494
УДК 547

Степаненко Б. Н.

Органик химия курси. (Мед. ий-тларининг студентлари учун дарслик. Тарж. махсус муҳаррири А. Ғ. Махсумов.). Т., «Медицина», 1974.

451 б., расм.

Степаненко Б. Н. Курс органической химии.

Дарсликда қабул қилинган қоидага кўра аввал алифатик қаторга; сўнг карбоциклик ва гетероциклик қаторга мансуб бирикмалар бирин-кетин келтирилган.

Китобда стереохимия, химиявий боғларнинг электрон тузилиши ва функционал группалар ҳақидаги мураккаб бўлимларнинг ёзилишига алоҳида эътибор берилган. Муаллиф студентларга органик химиянинг ҳозирги аҳволи ҳақидаги тушунчаларни мумкин қадар аниқроқ очиб беришга, электрон тушунча ҳамда физик методларни кўпроқ қўллашга ҳаракат қилган. Китобда рентген-структура анализи, спектроскопия, масс — спектроскопия, ЯМР, ЭПР каби усуллар ҳақида ҳам қисқача маълумотлар келтирилган.

Мазкур курснинг спецификаси дарсликда етарлича ёритилган: органик химиянинг қонун-қоидалари аксарият биологик аҳамиятга эга бўлган модда ҳамда дори-дармонлар мисолида очиб берилган.

547

Таржиманинг махсус муҳаррири химия фанлари кандидати *А. Ғ. Махсумов*

ТАРЖИМОНЛАР

химия фанлари кандидатлари
Қ. Лутфуллин, С. Искандаров, С. Аминов

350949

С 0253—080
М 354 (00) 74 2—7

Ўзбекчага таржима.

СЎЗ БОШИ

Кейинги вақтда органик химия, химия фанининг бошқа соҳалари ва физика билан бир қаторда, биологияга шу қадар чуқур кириб бордики, натижада биологик билимларнинг турли тармоқлари мисли кўрилмаган даражада юксалди. Органик химия молекуляр биология, молекуляр патология ва молекуляр фармакологиянинг энг муҳим асосларидан биридир. Шундай экан, биология фанларини «молекуляр даража»га яқинлаштириш тенденцияси туфайли, ҳозир органик химия курсига алоҳида юқори талаб қўйилиши табиийдир. Бинобарин биологиядаги «молекуляр даража» нинг пойдеворини органик химия барпо этади.

Медик-студентлар учун органик химиядан замонавий дарслик ёзиш анча машаққатли ишдир. Бунга асосий сабаб медикларни тайёрлашда бу курснинг аҳамияти ҳамда роли доимо катта бўлиб келганлиги ва кейинги йилларда яна ҳам ошганлигига қарамай, ўқув планига кўра бу курсга соат жуда кам ажратилганлигидадир. Замонавий органик химиянинг характери бу масалани яна ҳам оғирлаштиради. Замонавий органик химия физик метод ҳамда электрон тушунчаларнинг жуда кенг қўлланилиши билан характерланади. Бундан яна бир қийинчилик: ҳали физика курсини ўтмаган медик-студентларга замонавий органик химия ва унинг методлари тўғрисида бирор тушунча бериш зарурлиги туғилади.

Сеченов номидаги Ленин орденли ва Меҳнат Қизил Байроқ орденли 1-Москва медицина институтининг органик химия кафедрасида шундай тажриба ўтказилди: бир гуруҳ студентларга электрон тушунчалар бирмунча кенгроқ ёритилган лекциялар ўқилди. Бу тажриба, ўрта мактаб курси материалларидан анча фарқ қиладиган қийинроқ материаллар студентларда кўпроқ қизиқиш туғдиришини кўрсатди. Биз, органик химия курсини такомиллаштиришда лекцион курснинг назарий даражасини аста-секин ошира боришни; мактаб кур-

сини қисман такрорлайдиган тасвирий материалларни мустақил ишлаш учун қолдиришни тавсия этамиз.

Биз, биологик фанларнинг «молекуляр даражаси» учун асос яратиш ниятида дарсликда органик молекулалар, уларнинг размерлари, шакли, стереохимиявий хусусиятлари, боғларнинг электрон тузилиши ҳақида мумкин қадар яққолроқ тушунча беришга интилдик. Шу мақсадда китобда молекуляр моделларнинг жуда кўп расмлари (шу жумладан, Стюарт, Бриглеб ва Куртолд моделлари) келтирилган. Стереоизомерларнинг ҳар хил фармакологик таъсирини тушунтириш учун уларнинг функционал группаларининг тўқима рецепторлари билан ўзаро таъсир кўрсатиш схемаси Беккет бўйича келтирилган. Боғларнинг электрон тузилиши схемаларидан ташқари, турли боғларнинг электрон тузилишини таққослайдиган жадвал келтирилган. Кислоталарнинг ионлашган карбоксили (карбоксилат-ион) да иккита кислород атомининг бир-бирига ўхшашлиги электрон зичликнинг тақсимланиш диаграммаси орқали намойиш қилинади.

Замонавий органик химияни физик усулларсиз ҳеч тасаввур қилиб бўлмаслиги туфайли, китобда рентген-структура анализи, спектроскопия, ЯМР, ЭПР методлари, масс-спектрометрия ва бошқа баъзи усуллар ҳақида қисқача маълумотлар берилади. Баъзи сабабларга кўра бу барча усулларнинг қисқача тавсифи дарсликнинг бошланғич қисмида берилган бўлишига қарамай, уларни асосий курснинг маълум бир боблари билан боғлаб ўрганиш мақсадга мувофиқдир (Масалан, диполлар тўғрисидаги тушунчани галоген ҳосилалари бўлимидаги лекцияга боғлаш мумкин ва ҳоказо). Бу маълумотларни деталлаштириш даражасини лекцияларда анча ўзгартириш мумкин.

Табиийки, китобда медицина соҳаси акс эттирилган: органик химиянинг қонуниятлари асосан биологик аҳамиятга эга бўлган моддаларда ва медицина препаратларида намойиш қилинади.

Дарсликда алифатик, карбоциклик ва гетероциклик қатор бирикмалари изчиллик билан ёритилган. Бу тартиб методик нуқтаи назардан анча мақсадга мувофиқдир, негаки, бирикмалар функционал группаларга кўра жойлаштирилганда лектор иккинчи лекциядаёқ кўп ядроли ароматик бирикмалар, терпенлар ва бошқалар ҳақида маълумот бериши лозим бўлади, бу органик химияни эндигина ўқий бошлаган студентларни анча қийнаб қўяди.

Автор

КИРИШ

«Органик химия» фанининг номи «организм» сўзидан келиб чиққан: XIX аср ўрталарига қадар, яъни органик химиянинг дастлабки ривожланиш даврида ўсимлик ва ҳайвонлар организмида ҳосил бўладиган моддаларни ўрганадиган фан «органик химия» деб аталар эди. Кейинчалик, химиянинг ривожланиши борасида «органик химия» термини бошқача маъно касб этди. Ҳозирги вақтда углерод бирикмалари химиясини органик химия деб юритилади.

ОРГАНИК ХИМИЯ РИВОЖЛАНИШИНИНГ ҚИСҚАЧА ТАРИХИЙ ОЧЕРКИ

Жуда қадим замонлардаёқ одамлар органик моддаларни олиш ва ишлатиш бўйича баъзи амалий тажрибаларга эга бўлганлар (спиртли ичимликлар, сирка, индиго, ализарин, «антик пурпур» каби бўёқлар ва бошқаларни олиш).

Бироқ ўша вақтларда, одамлар органик бирикмаларнинг аралашмаларини ишлатганлар. Тоза органик моддалар анчагина кейин олина бошланди. Ўрта асрларда алхимиклар моддаларни тозалашнинг айрим усулларини ишлаб чиқдилар, бу эндигина тараққий этиб келаётган химия учун маълум даражада асос бўла олди. Ҳайдаш усулининг ишлаб чиқилиши ва такомиллаштирилиши эрамизнинг IX—X асрларидаёқ араб алхимикларига деярли тоза вино спиртини олишга имкон берди.

XVIII асрга келиб, қатор органик моддалар тоза ҳолда олинди. Масалан, XVIII асрнинг 70-йилларида кристалл ҳолдаги мочевина (1773), вино, лимон, олма, галл кислоталари ва баъзи бир бошқа моддалар (Шееле, 1769—1785) ажратиб олинди.

Химиянинг дастлабки ривожланиш даврида органик ва анорганик моддалар тафовут қилинмас эди. Кейинчалик

«жонсиз» табиатдан олинадиган кўпгина моддалар ҳар хил металлар, туэлар ва бошқаларнинг кам ўзгаришига, ўсимлик ва ҳайвон организмларидан олинадиган кўпгина моддаларнинг эса, нисбатан озгина таъсир натижасида чуқур ўзгаришларга учрашига эътибор берилди. Бундан ташқари, кўп йиллар давомида химиклар, ўсимлик ва ҳайвонлар организмидан ажратиб олинадиган моддаларни сунъий равишда ажратиб олаолмадилар. Жонсиз ва жонли табиатдан олинадиган моддаларнинг ҳар хил хусусияти ва тахмин қилинганидек, турли йўллар билан ҳосил бўлиши химиянинг органик химия ва анорганик химияга бўлинишига асос солди.

Шундай қилиб, XIX аср бошларига келиб, органик химия ҳайвон ва ўсимликлар организмида ҳосил бўладиган моддаларни ўрганувчи химия сифатидаги органик химия тўғрисида дастлабки тушунча шаклланди (Берцелиус, 1806). Бу давр *витализм*, яъни тасаввурлар системасининг кенг тарқалган даври эди, буларга кўра жонли нарса жонсиз нарсадан махсус «ҳаётий куч» (латинча (vita—ҳаёт сўзидан) мавжудлиги билан фарқланади; ана шу нарса организмларда «органик» моддалар ҳосил бўлишини таъминлайди, деб ҳисобланарди.

Капитализмнинг ривожланиши билан эўрайиб борадиган синфий кураш янги ижтимоий-сиёсий оқимларда ўз аксини топарди, бу эса, ўз навбатида табиий фанлар, жумладан химиянинг ривожланишига таъсир кўрсатар эди.

1824 йилда немис врачи ва химиги Вёлер оксалат кислотаси, 1828 йилда эса мочевинани синтез қилди. Кейинги йилларда бирмунча мураккаб органик моддалар синтез қилинди. 1854 йилда француз химиги Бертло қатор органик моддаларни, шу жумладан ёғни; 1861 йилда А. М. Бутлеров эса қанд моддаларини синтез қилди. Организмларнинг ҳаётида ниҳоятда аҳамиятли бўлган ёғлар ва қандларнинг синтез қилиниши витализмга қақшатқич зарба берди.

Ўтган асрнинг биринчи ярмидаёқ органик моддаларни синтез қилиш ишлари билан бир қаторда органик бирикмаларни анализ қилиш техникаси анча мукаммаллаштирилди (Либих, 1830), бу кўпгина органик бирикмаларни анализ қилишга имкон берди. Бу бирикмаларнинг ҳаммасида углерод борлиги аниқланди.

Органик моддаларни организмларнинг иштирокисиз олиш мумкинлиги ва барча органик моддаларда углерод борлиги органик химияни углерод бирикмалари химияси (Гмелин, 1848) деб янгича аташга асос бўлди. Органик химиянинг бой экспериментал материали тўпланган фактик материалларни тушунтириб берувчи ва уларни кейинги ишлар ривожига пойдевор қилиб қўювчи ягона назарияга бирлаштирилган эмас эди.

Органик бирикмаларнинг химиявий тузилиши назарияси деб аталувчи бундай назарияни А. М. Бутлеров яратди (1861). Тузилиш назариясининг яратилиши замонавий органик химияга асос солди.

А. М. Бутлеров тузилиш назариясини яратгандан кейин органик химия тез ривожлана бошлаган янги давр бошланди. Бирин-кетин ажойиб кашфиётлар қилинди. Бир қатор жуда муҳим табиий моддаларнинг тузилиши аниқланди. Энди химиклар маълум бир молекуланинг тузилишини билган ҳолда кўр-кўрона эмас, балки онгли равишда амалий аҳамиятга эга бўлган кўпгина бирикмаларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқдилар; янги, табиатда маълум бўлмаган моддалар ҳам олиндики, уларнинг баъзилари сифатларига кўра табиий бирикмалардан устун бўлиб чиқди.

Органик бўёқлар ишлаб чиқариш саноат миқёсидаги синтезнинг биринчи тармоғи бўлди. Унинг асосчиси рус органик химиги Н. Н. Зинин (1812—1880) ҳисобланади. У нитробирикмаларни аминобирикмалар (анилин бўёқлари учун хом ашё) га айланиш реакциясини кашф этди*.

XIX аср охири ва XX асрда органик химиянинг ривожланиши ёнилғи саноати, дори-дармонлар, синтетик тола, пластмасса, синтетик каучук саноати каби бутунлай янги саноат тармоқларининг яратилишига олиб келди.

Ажойиб моддий база яратилиши — илмий-текшириш институтлари ва юксак ривожланган химия саноатининг ташкил этилиши туфайлигина эмас, балки совет фанининг ғоявий йўналишига Коммунистик партиянинг тинмай катта ғамхўрлик қилиб бориши туфайли Совет Иттифоқида органик химиянинг ривожланиши учун айниқса қулай шарт-шароитлар яратилди. Коммунистик партия совет олимларини текширишларни рационал йўналтириш, олинган маълумотларни тўғри шарҳлаш, шунингдек фандаги идеалистик оқимларга қарши курашиш учун зарур бўлган диалектик материализм билан қуроллантирди.

Химияни ривожлантириш режаларида қишлоқ хўжалигини минерал ўғитлар, шунингдек асосан органик синтез маҳсулотларига мансуб бўлган ўсимликларни ҳимоя қилиш воситалари билан таъминлаш кўзда тутилган. Халқ хўжалигимиз халқ истеъмол буюмларини ишлаб чиқаришни кенгайтириш учун зарур бўлган синтетик спирт, каучук, пластмасса ва син-

---

* Н. Н. Зининнинг органик химияни ривожлантиришдаги хизматлари бутун дунёда тан олинган. Унга бўёқлар химияси соҳасидаги улкан текширишларгина эмас, балки доривор препаратлар, портловчи, хушбуй моддалар ва бошқаларни олиш учун зарур бўладиган оралиқ маҳсулотлар химияси устидаги текширишлар ҳам мансубдир. Тузилиш назариясини яратган А. М. Бутлеров Н. Н. Зининнинг шогирдидир.

тетик смолалар, бўёқлар, химиявий толаларни кўп миқдорда олиши лозим.

Хўжаликни химиялаштиришда кўп тоннали: каучук, пластмасса ва бошқа шу каби маҳсулотларни ишлаб чиқаришга, яъни «катта химия» гагина эмас, балки дори-дармонлар, витамин ва ярим маҳсулотлар каби кам тоннали маҳсулотлар олишга «кичик химия»га ҳам алоҳида аҳамият берилади.

Замонавий органик химия учун физик-химиявий усуллар ва электрон тушунчалардан кенг фойдаланиш айниқса характерлидир.

ОРГАНИК ХИМИЯ МУСТАҚИЛ ФАН БЎЛИБ АЖРАЛИШИНИНГ САБАБЛАРИ

Юқорида айтилганидек, органик химия — бу углерод бирикмалари химиясидир. Хўш, нима сабабдан биргина элементнинг бирикмаларини ўрганишга бутун бошли бир фан бағишланган? Бунинг сабаблари қуйидагилардан иборат.

Органик бирикмаларнинг кўп сонлилиги. Ҳозирги вақтда углероднинг 1 750 000 дан ортиқ бирикмалари маълум. Шу билан бирга бу сон очилаётган табиий бирикмалар ҳисобига ҳам, синтез қилинаётган моддалар ҳисобига ҳам тез ортиб бормоқда. Шуни айтиб ўтиш керакки, қолган ҳамма элементлар бирикмаларининг сони анча кам — тахминан 50 000 га яқиндир.

Углерод бирикмаларининг катта амалий аҳамияти. Бу бирикмаларга ҳам ўсимлик, ҳам ҳайвонот дунёсига мансуб бўлган тирик организмлар массасининг кўпроқ қисми киради; органик бирикмалар ҳамма организмлар ҳаёт фаолиятининг асоси ҳисобланади.

Органик бирикмаларнинг бир қатор жуда ўзига хослиги.

Органик бирикмалар қатор характерли хусусиятларга эга бўлиб, бу хусусиятлар уларни кўпгина анорганик бирикмалардан ажратиб туради. Бу хусусиятларнинг бир нечтасини келтирамиз:

1. Анорганик бирикмаларнинг кўпчилиги ёниш хоссасига эга бўлмаган бир вақтда, органик бирикмаларнинг қарийиб ҳаммаси ёнади.

2. Арзимаган ташқи таъсирот натижасида, масалан, озгина қиздирилганда (баъзан 70—80°С температурагача) кўпгина органик бирикмалар ўзгаради, парчаланади, бинобарин улар билан ишлаганда қатор специфик усулларнинг қўлланиши талаб қилинади.

3. Органик бирикмалар молекулаларида углерод даврий системанинг деярли ҳар бир элементи билан (инерт газлар-

дан ташқари) бирикиши мумкин, ваҳоланки бирорта бошқа элемент бундай хоссага эга эмас.

4. Анорганик бирикмалар молекулаларида 2—3 дан ортиқ ҳар хил атом камдан-кам сақланса, органик бирикмалар молекуласида эса бир қанча (кўпинча талай миқдорда) бир хил, биринчи навбатда углерод атомлари сақланади. Кейинги иккита хосса органик бирикмаларнинг юқорида айтиб ўтилган ниҳоятда кўп сонлилигини қисман тушунтириб беради.

5. Кўпгина анорганик бирикмалар ионларга парчаланса, органик бирикмаларнинг кўпчилиги эса ионларга диссоциялланмайди.

6. Органик бирикмаларнинг реакцияси, баъзи бир истисноларни ҳисобга олмаганда, секин боради, бинобарин, одатда ион ҳолда реакцияга киришувчи анорганик бирикмалар бир-бири билан жуда тез, кўпинча бир зумда реакцияга киришади.

Органик бирикмалар реакцияси, анорганик бирикмалар реакциясига қарама-қарши ўлароқ, кўпинча охиригача бормайди ва асосий модданинг миқдори бирмунча кам чиқади.

7. Органик бирикмаларда доимо *изомерия* ҳодисасига дуч келинади. Бу ҳодиса XIX асрнинг биринчи чорагида Велер, Либих ва Берцелиус томонидан кашф этилган.

Изомерия ҳодисаси шундан иборатки, таркиби бир хил, хоссаси ҳар хил бўлган моддалар мавжуд. Масалан, Либих синтез қилган қалдироқ кислотанинг кумуш тузи урилиш натижасида портласа, Велер синтез қилган изоцианат кислотанинг кумуш тузи бундай хоссага эга эмас. Ваҳоланки, ҳар иккаласи ҳам бир хил таркибга эга — улар молекуласида биттадан кумуш, кислород, углерод ва азот атомлари мавжуд.

Изомериянинг сабаблари анчагина кейин (XIX асрнинг 60-йилларида) А. М. Бутлеров томонидан очиб берилди. А. М. Бутлеров моддаларнинг хоссаси фақат унинг таркибига эмас, балки моддаларнинг тузилиши — атомларнинг бирикиш тартибига ҳам боғлиқлигини кўрсатди.

Масалан, қалдироқ кислотанинг кумуш тузи молекуласида атомлар AgONC тартибида жойлашган бўлса, изоцианат кислотанинг кумуш тузида AgNCO тартибида жойлашган.

Бир хил таркиб ва молекуляр оғирликка эга бўлиб, ҳар хил тузилиши сабабли турли хоссага эга бўлган моддалар *изомерлар* деб аталади. Биз органик бирикмаларнинг ҳар бир синфида изомерия ҳодисаларига — органик бирикмалар ниҳоятда кўп сонлилигининг сабабларидан бирига дуч келамиз.

Органик моддаларнинг юқорида келтирилган хусусиятларидан кўриниб турибдики, уларнинг ҳеч бири органик бирик-

маниг абсолют белгиси бўла олмайди. Масалан, кўпгина ҳолларда органик бирикмалар ионларга диссоцияланмайди, бироқ улар орасида (масалан, органик кислоталар) диссоцияланадиганлари ҳам учрайди. Бироқ, юқорида санаб ўтилган сифатларнинг ҳар бири нисбий бўлсада, ҳаммаси биргаликда органик бирикмаларнинг спецификасини таърифлаб беради.

Органик бирикмаларнинг бундай спецификлиги сабабини углерод атомининг тузилишидан ва бу атомларни органик модда молекуласидаги бошқа атомлар билан боғловчи химиявий боғлар табиатидан қидириш лозим (29—43-бетлар).

ОРГАНИК ХИМИЯНИНГ ХАЛҚ ХЎЖАЛИГИ, БИОЛОГИЯ ВА МЕДИЦИНАДАГИ АҲАМИЯТИ

Органик химиянинг аҳамияти шу қадар каттаки, ҳозирги вақтда замонавий жамият ҳаётини бу фан ютуқларисиз тасаввур қилиб бўлмайди.

Органик химия муҳим аҳамиятга эга бўлган кўпгина саноат тармоқларининг асоси ҳисобланади. Буларга ёнилғи саноати, бўёқ моддаларини ишлаб чиқариш, портловчи моддалар, доривор моддалар, витаминлар, синтетик каучуклар, химиявий толалар, пластмассалар ишлаб чиқариш киради. Органик химия қишлоқ хўжалигига ўғитлар, ёввойи ўтларни йўқотиш воситалари (гербицидлар), ҳашаротлар ва замбуруғларга қарши моддалар (инсектофунгицидлар) ўсимликларнинг ўсишини ва меваларнинг пишишини тезлаштирувчи моддалар етказиб беради ва ҳоказо.

Органик химиянинг биология ва медицина учун аҳамияти бениҳоят катта. Ҳар бир тирик жон асосан органик моддалардан ташкил топган. Ҳаётий процесслар асосида ётадиган модда алмашинуви асосан органик бирикмалар ўзгаришидан иборатдир. Шунинг учун ҳам органик химия биологик химиянинг асосида ётса, биологик химия эса ўз навбатида медицина билимининг асосини ташкил этади.

Доривор моддаларнинг қарийиб 3/4 қисми органик моддалардир. Шунинг учун ҳам органик химия, физиология ва биохимия билан бир қаторда, фармакологиянинг асосини ташкил қилади.

М. В. Ломоносов табиатшуносликнинг эндигина тараққий эта бошлаган давридаёқ, химияда медицина асосини кўриб, «Химиядан тегишлича билими бўлмаган медик етук бўла олмайди», деб ёзган эди.

Табиатшуносликнинг ривожланиши билан химия биология ва медицинага тобора чуқурроқ кира бошлади; у кўпгина

процесслар, шу жумладан аввалари соф биологик деб ҳисобланган процессларнинг туб моҳиятини очиб берди.

Бунинг ёрқин далили сифатида ирсият жумбоғининг ечилишини кўрсатиш мумкин: ҳозир маълум бўлишича, организмларнинг ирсий белгилари дезоксирибонуклеин кислоталар (ДНК) молекулаларида, ДНК нинг структур компонентлари нуклеотидларнинг маълум тартибда жойланиши орқали «ёзиб қўйилган».

Медицинанинг жуда муҳим ва қийин проблемаларидан бири — хавфли ўсма жумбоғининг химия ёрдамида ҳал бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас. Ўсма ўсганда вирусли ДНК ишлаб чиқарадиган рибонуклеин кислота (РНК) да тўхтовсиз содир бўладиган оқсил биосинтезини тўхтатиш зарур. Бундай биосинтезга таъсир кўрсатиш учун бир қанча химиявий воситалар таклиф қилинмоқда. Жумладан, табиий нуклеотидлардан фарқланувчи синтетик нуклеотидларнинг нуклеин кислоталар таркибига киритилиши баъзи ҳолларда ўсмаларнинг ўсишини тўхтатади.

Кейинги йилларда органик ва биологик химиянинг зўр бериб ривожланиши медицинанинг янги тармоғи — «молекуляр патология» ни вужудга келтирди. Маълум бўлишича, баъзи касалликларнинг юзага келиши нормал биосинтезнинг бузилиши туфайли пайдо бўладиган «патологик» молекулаларга (нормал молекулалардан фарқ қиладиган) боғлиқ экан. Бундай молекуляр касалликка «ўроқсимон анемия» (камқонлик) киради. Бу касалликда қизил қон таначаларида гемоглобин эрувчанлиги йўқолиб чўкади ва микроскоп остида эритроцитдаги бундай чўкма ўроқ шаклида бўлади. Гемоглобин биосинтезининг бузилиши ва унинг бирмунча одатдан ташқари молекулаларининг вужудга келиши касалликка сабаб бўлади.

Ҳозирги вақтда борган сари кўп касалликлар ва уларнинг симптомлари тўқималарда маълум бир органик молекулаларнинг ҳосил бўлиши ёки улар концентрациясининг ўзгариши билан тушунтириб берилмоқда.

Химия жуда мураккаб сфера — инсон психик фаолиятига ҳам кириб борди. Аниқланишича, маълум органик моддалар ёрдамида соғ одамда ҳам худди руҳий касалларда бўладиган галлюцинацияларни келтириб чиқариш; бошқа моддалар ёрдамида эса бу галлюцинацияларни йўқотиш; шизофрения ва бошқа руҳий касалликларга мубтало бўлган беморларнинг бузилган руҳий фаолиятини узоқ вақтга нормал ҳолга келтириш мумкин экан.

Шундай қилиб, ҳозирги вақтда органик химиянинг медицинадаги роли бениҳоя катта ва унинг аҳамияти кейинчалик янада ортиб боради.

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ ЭНГ МУҲИМ МАНБАЛАРИ

Ҳайвон ва ўсимлик организмларида, шунингдек микроорганизмларда ҳар хил органик моддаларнинг вужудга келиш процесслари узлуксиз содир бўлиб туради.

Органик моддаларнинг синтези яшил ўсимликларда, айниқса, катта масштабда боради. Улар ёруғлик энергиясини ютиш ва карбонат ангидридни мураккаб органик моддаларга айлантириш хоссасига эга. Бу процесс *фотосинтез* (грекча phōtos — ёруғлик сўзидан) дейилади. Ҳайвонлар организмидаги органик моддалар синтези учун ўсимлик ёки ҳайвон организмларида ташкил топган анчагина мураккаб органик бирикмалар манба бўлиб хизмат қилади.

Одам овқатнинг асосини ташкил қилувчи муҳим органик моддалар (оқсил, ёғ ва углеводлар) ни ҳайвон ва ўсимликлардан олади. Ушбу манбалардан инсон алкалоидлар, «юрак» гликозидлари (юрак касалликларини даволашда ишлатилади)каби муҳим доривор моддаларни ҳам олади ва ҳоказо. Кейинги йилларда кўпгина касалликларни, шу жумладан силни даволашда ишлатиладиган антибиотик моддаларни микроорганизмлардан ажратиб олишга муваффақ бўлинди.

Деярли ҳамма органик моддаларни (жумладан, ёғ ва қандларни) синтез қилиб олиш мумкинлигига қарамай, ҳозирги вақтда уларнинг кўпчилигини табиий манбалардан олиш фойдалидир. Бироқ, миқдори кундан-кунга ортиб бораётган кўпгина бирикмалар борки (кўпчилик буёқлар, доривор моддалар), уларни ҳозирги вақтда табиий манбалардан ажратиб олгандан кўра, синтез қилиш анча маъқулроқ.

Органик синтез саноатида кўпинча углерод эмас, балки тошкўмир, торф, ёнувчи сланецлар ва ёғочни қуруқ ҳайдаб олинадиган органик бирикмалар химиклар учун асосий манба бўлиб хизмат қилади. Булар органик синтез саноати учун *асосий манба ҳисобланади.*

Органик моддалар олишнинг жуда муҳим манбаи — нефть ҳисобланади. Уни қайта ишлаш натижасида фақат ёнилгининг хилма-хил турлари (бензин ва бошқалар) гина эмас, балки пластмасса, спирт, каучук ва бошқалар синтези учун ишлатиладиган газлар ҳам олинади.

Органик моддалар олишнинг яна бир муҳим усули — айрим микроорганизмлар таъсирида борадиган бижғиш процессидир. Масалан, спирт — қандсимон моддаларнинг спиртли бижғиши; ацетон — ацетонли бижғиш; мой кислота эса мой-кислотали бижғиш процессида ҳосил бўлади ва ҳоказо.

Кейинги йилларда «микробиологик синтез» ёрдамида турли хил органик моддалар: аминокислоталар, баъзи витаминлар ва бошқалар саноат миқёсида олинмоқда.

I боб

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ ДАСТЛАБКИ ЎРГАНИШНИНГ УМУМИЙ ЙЎЛИ

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИ ТОЗАЛАШ ВА ТОЗАЛИГИНИ АНИҚЛАШҒА ДОИР ҚИСҚАЧА МАЪЛУМОТЛАР

Ҳар бир органик моддани ўрганиш учун аввало уни ажратиш, тоза ҳолга келтириш ва унинг тозалигига ишонч ҳосил қилиш керак.

Моддаларни тозалаш. Ҳозирги вақтда органик химияда моддаларни тозалашнинг эски классик усулларидан ҳам, янги усулларидан ҳам фойдаланилади.

Қаттиқ моддаларни тозалашнинг қадимдан ишлатиб келинаётган усулларига тегишли эритувчилардан *қайта кристаллаш, сублимация* (возгонка) киради. Суюқ моддаларни тозалашда ҳайдашнинг турли усулларидан фойдаланилади: *оддий ҳайдаш, фракциялаб ҳайдаш* (бунда маълум оралиқдаги температурада қайнайдиган фракция йиғилади, кейин қайтадан ҳайдалади); *сув буғи билан ҳайдаш, вакуумда ҳайдаш* (10—15 *мм* ва ундан ҳам паст симоб устуни босимида), *юқори вакуумда ҳайдаш* (10^{-2} — 10^{-4} *мм* симоб устуни босимида).

Сув буғи билан, вакуумда ёки юқори вакуумда ҳайдалганда моддаларнинг қайнаш температураси анча пасаяди, бу эса уларни парчаланишдан сақлайди.

Тозалашнинг янги усулларига 1906 йилда рус олими М. С. Цвет томонидан биринчи бор таклиф қилинган *хроматографиянинг* хилма-хил усуллари киради. Кўпдан бери қўлланилмай келган бу усул ҳозир кенг қўлланилмоқда.

Кейинги йилларда моддаларни хроматографик ажратишнинг бир қатор янги усуллари ишлаб чиқилди. Булардан қоғозли тақсимловчи хроматография усули ҳаётга кенг татбиқ этилди. Бу усул билан жуда кам миқдордаги (миллиграмм улушини ҳам) моддаларни ажратиш ва аниқлаш мумкин.

Бу усулнинг вариантларидан бири қуйидагидан иборат. Бир тилиш фильтр қоғозга горизонтал чизиқ бўйича ажратилиши лозим бўлган моддалар аралашмасининг эритмаси ва аралашмада бўлиши тахмин қилинган моддаларни сақловчи эритмалар бир томчидан томизилади (аралашма-

лар таркибини билиш учун ишлатиладиган бундай тоза моддаларни «гувоҳлар» дейилади). Томчилар томизилган фильтр қоғознинг юқори чети *фенол ва сув каби бир-бирида ёмон эрийдиган иккита суюқлик* аралашмаси солинган қайиқчага тушиб турадиган қилиб камерага қўйилади. Герметик ёпиладиган камера (1-расм) бу суюқликлар бугининг аралашмаси билан тўлиб турсин учун *камера тубига ана шу суюқликлар аралашмаси*

1-расм. Тақсимловчи қоғоз хроматография учун камера (кесмада):

1 — камера; *2* — қолқоқ; *3* — қоғоз юқори учи туширилган эритма солинган қайиқча; *4* — қоғозлар тилишларини маҳкамлаб қўювчи предмет ойнаси; *5* — қоғозлар (хроматограммалар); *6* — эритувчи солинган қайиқча учун таглик; *7* — эритма солинган кювета

2-расм. Очилтирилган (*проявка қилинган*) қоғозли хроматограмма. Хроматограммаларнинг юқори *қисмида шакар эритмаси* («гувоҳлар») ва текширилаётган аралашма *томчилари* туширилган жойлар кўрсатилган.

солинган кичкина идиш қўйилади. Юқоридаги қайиқчадан суюқлик моддалар аралашмаси томчисини ҳам, тоза моддалар томчисини ҳам ювиб, қоғоз бўйлаб аста-секин пастга оқиб тушади. Оқиб тушаётган эритувчиларнинг ҳар бирида турли моддаларнинг эриш хоссаси ҳар хил, ҳар бир моддаларнинг бу эритувчилардаги тақсимланиш коэффициенти турлича бўлади. Шунинг учун ҳам маълум вақтдан сўнг (одатда 24—48 соатдан кейин) тоза моддалар томчисидан ҳам, аралашма томчисидан ҳам турли моддалар пастга ҳар хил масофага ювиб туширилади ва вертикал бўйлаб баланд-паст бўлиб жойлашади. Бунда аралашма томчисидаги ва тоза модда томчисидаги бир хил моддалар бир хил баландликда жойлашади.

Ювиб туширилган томчилардаги моддаларни аниқлаш учун хроматограмма қуритилади ва бўялган доғ бера оладиган бирор реактив билан «очилтирилади» (2-расм); бошқа ҳолларда хроматограммани ультрабинафша нурлар билан ёритилади ва ёритилган доғлар қалам билан ўраб чиқилади. Тасвирланган усулнинг асосида турли моддаларнинг эритувчиларда тақсимланиш коэффициенти фарқидан фойдаланиш ётиши сабабли, уни **қоғозли тақсимловчи хроматография** деб юритилади.

Кам миқдордаги моддаларни идентификация қилиш (тенглаштириш) да жуда муҳим бўлган қоғозли хроматография, кўп миқдордаги бирикмаларни ажратиш учун кам қўлланилади. Бунинг учун, одатда, колонкали хроматографиядан фойдаланилади, бу хроматографияни яратиш тўғрисидаги фикр М. С. Цветга мансубдир. Колонка сорбентлар, ёки ион алмаштиргич смолалар билан тўлдирилади. Ҳозирги вақтда ажратиш процесси тезлаштирилмоқда ва автоматлаштирилмоқда, масалан автоматик коллекторлар (3-расм), дозаторлар ва бошқалар қўлланилмоқда.

3-расм. Колонкали хроматографияда фракцияларни йиғиш учун ишлатиладиган автоматик коллектор:

колонка 1 дан оқиб тушувчи эритма фракциясн пробирка 2 да йиғилади; пробирка автоматик тарзда ҳаракатланувчи барабан 3 га ўрнатилган. Барабаннинг ҳаракатланиши маълум бир вақт оралиғида («вақтни» белгилаш) ёки пробиркага маълум ҳажмдаги суюқлик тушганда («ҳажмга» тўғрилаш) содир бўлади.

Хроматографиянинг юқорида тасвирлаб ўтилган усуллардан афзаллиги шундаки, бу усулда ажратилаётган бирикмалар қиздирилмайди. Кўпгина органик моддалар қиздириш натижасида ўзгариб кетади.

Ҳозирги вақтда Крейг бўйича *такрор фракциялаб экстракция қилиш усули* кенг тарқалган. Бу усул қириш *оқим бўйича тақсимланиш деб ҳам* юритилади.

Осон парчаланиб кетадиган баъзи юқори молекулали моддаларни мураккаб аралашмалардан ажратиш учун, масалан, улар аралашмаларидан баъзи оқсил моддаларни ажратиш учун баъзан ҳар хил коллоид моддалар заррачаларининг электр майдонида ҳар хил ҳаракатчанликка эга бўлишига асосланган *электрофорезнинг* турли модификациялари қўлланилади.

Кейинги йилларда органик моддаларнинг мураккаб аралашмаларини бир-биридан ажратишда ва уларни анорганик моддалардан ажратишда *гельфильтрланиш* усулидан фойдаланилмоқда (Масалан, сефадексларда). Сефадекслар — занжирлар оралиғида кўндаланг боғлар тутган декстран полисахаридининг ҳосиласидир. Сефадекслар сувда ва сувли эритмаларда бўкиб, гель (ивиқ) ҳосил қилади. Бундай гель орқали фильтрланганда йирик молекулалар сефадекснинг майда ғоваклариига кира олмайди ва ювилганда ушланиб қолмайди. Майда молекулалар ғоваклар орасига киради ва йирик молекулаларга нисбатан кечроқ чиқади, майда анорганик молекулаларни сефадекс айниқса узоқ вақт ушлаб туради. Ғоваклари маълум бир размерларда бўлган сефадексларни танлаб олиб, молекулаларни размерига (молекуляр оғирлигига) қараб ажратишга эришиш мумкин. Шу муносабат билан сефадекс ва уларга ўхшаш моддаларни баъзан «молекуляр элаклар» деб юритилади. Аммо «молекуляр элаклар»нинг ишлаш принципи оддий элакларникига нисбатан тескари — улар йирик молекулаларни эмас, балки майда молекулаларни ушлаб қолади.

Моддаларнинг тозалигини аниқлаш. Органик моддаларнинг тозалигини аниқлаш учун, одатда, уларнинг физик константалари, кўпинча эриш ва қайнаш температураларини аниқлашдан фойдаланилади.

Суюқ моддалар таърифланар экан, қайнаш температурасини аниқлашдан ташқари, кўпинча уларнинг зичлиги ва синдириш коэффициенти (рефракцияси) аниқланилади.

Пикнометрда суюқлиқнинг маълум ҳажмини муайян температурада тортиб олиш, сўнгра ўша пикнометрда сув оғирлигини ўлчаш йўли билан, одатда, суюқлиқнинг зичлиги аниқланади.

Синдириш кўрсаткичи алоҳида асбоблар — рефрактометрлар ёрдамида, одатда, вергулдан сўнг бешинчи белгигача аниқлик билан ўлчанади.

Ҳозирги вақтда тозаликни аниқлаш учун кўпинча хроматография ва спектрал методлардан (49-бет) фойдаланилмоқда.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ СИФАТ АНАЛИЗИ

Органик моддаанинг тозалигига тўлиқ ишонч ҳосил қилинган ҳолда, сифат анализи ўтказилади, яъни унинг таркибида қандай элементлар борлиги текширилади.

Органик моддаларда доимий таркибий қисм — углероддан ташқари кўпинча водород, кислород, азот, олтингугурт, фосфор ва галогенлар (Cl, Br, I) сақланади. Органик бирикмалардаги бу элементларни аниқлашнинг умумий принципи

шундан иборатки, элементлар анорганик бирикмаларга ўтказилади ва анорганик ҳамда аналитик химия усуллари билан *аниқланади.*

Углеродни аниқлаш. Аввало, мазкур модда ҳақиқатда органик модда эканлигига, яъни унинг таркибида углерод борлигига тўлиқ ишонч ҳосил қилиш лозим. Углерод борйўқлигини аниқлашнинг энг оддий усули моддани кўмирга айлантириш тажрибаси ҳисобланади: текширилаётган модда чинни, платина тигель ёки платина пластинкага солиниб, газ горелкаси алангасида қиздирилади. Модда органик бўлса, у қораяди, кўмирга айланади, сўнгра ёнади.

Баъзи органик моддалар қиздирилганда ниҳоятда учувчан бўлади, шу муносабат билан бу тажрибани доим ҳам амалга ошириб бўлмайди. Учувчан бирикмаларда углеродни аниқлаш мақсадида модда мис (II)-оксид билан биргаликда ёндирилади. Одатда бунда углерод билан бирга водород ҳам аниқланди.

Углерод ва водородни аниқлаш. Текширилаётган модда таркибида углерод ва водород бўлса, уни мис (II)-оксид CuO билан ёндирилганда карбонат ангидрид ва сув буғлари ҳосил бўлади. Масалан, сут кислота ёқилганда реакция қуйидаги тенгламага кўра боради.

$$C_3H_6O_3 + 6CuO \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 6Cu$$

Ёниш маҳсулотларини барийли сувдан ўтказилганда $BaCO_3$ чўкмасининг вужудга келишига кўра ҳосил бўлаётган карбонат ангидридни аниқлаш мумкин:

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

Сув билан кўк кристаллогидрат берадиган қиздирилган (оқ) мис сульфатнинг кўкаришига кўра ҳосил бўлган сувни аниқлаш мумкин:

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

Азотни аниқлаш. Органик моддада азот борлигини кўрсатувчи энг оддий белги қуйидагидир: азот сақловчи кўпгина моддалар ёндирилганда ёқилган жун (ёки шох) ҳиди келади.

Моддани натрий метали билан эритиш азот борлигини аниқлашдаги бирмунча сезгир реакцияларга киради. Текширилаётган модда таркибида азот бўлса, у углерод ва натрий билан бирикиб, натрий цианид ҳосил қилади*.

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

Натрий цианид кўк рангли модда — «берлин лазури»га айлантирилади. Бунинг учун темир (II)-сульфат $FeSO_4$, темир

* Углерод ва азотнинг органик модда таркибида бошқа элементлар билан боғлиқлигини билдириш учун уларнинг химиявий белгиси қавс ичига олинган.

65059

(III)-хлорид $FeCl_3$ ва хлорид кислота эритмаси таъсир эттирилади.

Натрий цианид темир (II)-сульфат билан реакцияга киришиб, темир цианидни ҳосил қилади:

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

Темир цианид ортиқча натрий цианид билан реакцияга киришиб, комплекс туз — натрий ферроцианидга айланади:

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4^+[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Натрий ферроцианид кислотали муҳитда темир (III)-хлорид билан реакцияга киришиб, темир ферроцианид, яъни берлин лазурини беради:

$$3Na_4^+[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+}Cl_3^- \rightarrow Fe_4^{3+}[Fe(CN)_6]_3^{4-} + 12NaCl$$

Қуйиб қўйилганда берлин лазури пробирка тубига чўкади.

Олтингугуртни аниқлаш. Текширилаётган модда бир бўлак натрий метали билан эритилади. Модда таркибида олтингугурт бўлса, у натрий билан бирикиб, натрий сульфидни ҳосил қилади:

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

Натрий сульфидни $Pb(NO_3)_2$ ёки $Pb(CH_3COO)_2$ билан реакцияга киритиб аниқлаш мумкин. Бунда қора-қўнғир рангли қўрғошин сульфид чўкади:

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

Галогенларни аниқлаш. Галоген атомлари органик моддалар молекулаларида одатда мустаҳкам боғланган ҳолда бўлиб, ионлар кўринишида ажралиб чиқмайди, шу туфайли уларни бевосита кумуш нитрат эритмасини таъсир эттириб аниқлаш мумкин эмас.

Органик бирикмалардаги галогенларни аниқлаш учун аввало уларни ион ҳолига ўткизиш керак. Бунинг учун, одатда, текширилаётган моддага ажралиб чиқаётган водород таъсир эттирилади.

Текширилаётган модда, масалан, этилен хлорид $C_2H_4Cl_2$ спиртда эритилади ва унга натрий бўлакчаси солинади. Натрий спиртда эрийди ва унинг молекуласидан водородни сиқиб чиқариб, натрий алкоголятини ҳосил қилади:

$$C_2H_6O + Na \rightarrow H + C_2H_5ONa$$

Актив ҳолда ажралиб чиқаётган водород этилен хлоридга таъсир қилиб, унинг молекуласидаги галоген атоми билан ўрин алмашади; водороднинг бошқа атомлари эса галоген

билан бирикиб, галогеноводород ҳосил қилади, бу ҳолда водород хлорид вужудга келади:

$$\underset{\text{этилен хлорид}}{C_2H_4Cl_2} + 4H \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6} + HCl$$

Водород хлорид ҳосил бўлган сайин ортиқча натрий метали ва натрий алкоголяти билан реакцияга киришади:

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

Реакция аралашмасига бир оз азот кислота қўшилади, сўнгра эритмага кумуш нитрат эритмасидан томизилади. Агар текширилаётган модда таркибида галоген бўлса, чўкма ҳосил бўлади. Хлор бўлган ҳолда оқ рангли чўкма тушади:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Бром бўлса оч-сариқ чўкма AgBr, йод бўлса сариқ чўкма AgI чўкади.

Галогенларни аниқлашда кўпинча бошқа усулдан ҳам фойдаланилади. Чўғлангунча қиздирилган, усти мис оксид билан қопланган ва энди газ горелкаси алангаси рангини ўзгартирмайдиган мис қовузлоқни текширилаётган моддага туширилади, сўнгра яна алангада чўғлангунча қиздирилади. Текширилаётган модда таркибида галоген бўлса, чўғлантириш ва модданинг ёниш вақтида галоген мис оксид билан бирикиб, тегишли мис тузи (масалан, $CuCl_2$) ни ҳосил қилади. Бу туз буғланиб, горелка алангасини яшил рангга бўяйди.

Кислородни бирмунча қулай сифат реакциялари билан аниқлаб бўлмайди, унинг бор-йўқлиги тўғрисида, одатда, миқдор анализи маълумотларига қараб фикр юритилади: бошқа элементлар (масалан, C, H, N) миқдорининг йиғиндиси 100% ни ташкил қилса, у ҳолда текширилаётган модда кислород сақламайди. Бошқа элементлар процент миқдорининг йиғиндиси 100 дан кам бўлса, текширилаётган модда кислород тутади.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ МИҚДОР АНАЛИЗИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Углерод ва водородни аниқлаш (Либих бўйича). Углерод ва водородни миқдорий аниқлаш учун ҳам моддаларнинг сифатини аниқлашда қўлланиладиган реакциядан, яъни текширилаётган моддани мис (II) — оксид билан ёндириш усулидан фойдаланилади. Фарқи шундаки, бунда ёндириш махсус қурилмада кислород оқимида олиб борилади ва ёниш маҳсулотлари — CO_2 ва H_2O — аниқ тортиб олинган ютгич моддага юборилади.

Модда ёндирилгандан сўнг ҳар бир ютгич тортилади ва аниқланган оғирликдан ютгичнинг аввалги оғирлиги айирилиб, ҳосил бўлган карбонат ангидрид ва сув миқдори аниқланади. Ёндириш учун олинган модда миқдорини билган ҳол-

да текширилаётган модда таркибидаги углерод ва водороднинг процент миқдори ҳисоблаб чиқилади.

Углерод ва водородни аниқлашда текширилаётган модда нисбатан кўп — *100—500 мг* миқдорда талаб қилинадиган метод *макрометод* деб аталади. Жуда кам миқдорда олинадиган табиий бирикмаларни ўрганиш, ниҳоятда кам миқдордаги моддаларни ҳам анализ қилишга имкон берадиган усулларни ишлаб чиқишни талаб қилди. Бундай усул — *микроанализ* — химик ва врач Ф. Прегль томонидан ишлаб чиқилди. Микроанализ учун 0,001 *мг* гача аниқликда микроаналитик тарозиларда тортиб олинган 1—5 *мг* текширилувчи модда керак, холос. Углерод ва водородни микроаналитик аниқлаш принципи макроаниқлаш принципининг айнан ўзидир. Модда кислород оқимида ёндирилади, сўнгра карбонат ангидрид ва сувни ютиб олувчи ютгичлар оғирлигининг ортиши аниқланади. Бу методлар орасидаги асосий фарқ шундаки, найчани тўлдириш учун оксидловчи сифатида тоза мис (II) — оксид эмас, балки унинг қўрғошин (II)-хромат билан аралашмаси ишлатилади; бундан ташқари, микроанализ учун ишлатиладиган барча асбоблар анча кичик бўлади ва уларнинг кўпгина қисми кварцдан ясалади (4-расм).

4-расм. Углерод ва водородни микроаналитик аниқлаш учун ишлатиладиган қурилманинг схемаси:

1 — газометр; *2* — қуритгич шиша; *3* — кислородни тозаловчи прибор; кислородда сақланадиган органик аралашмалар тўлдиргич найча *4* даги мис (II)-оксид билан электрпечь *5* ёрдамида қиздирилганда оксидланади; кислород спирал найча *6* дан ўтказилганда совийди ва *U* шаклидаги *7* ва *8* найчаларда CO_2 ва H_2O дан озод бўлади; *9* — ёқиш учун найча; *10* — ёндириладиган модда учун стаканча; *11* — газ горелкаси; *12*, *13* — электр печлар; *14—15* сув ва углерод (IV)-оксид учун ишлатиладиган ютгич аппаратлар; *16* — охирги найча; *17* — аспиратор (ундан сув оқиб тушганда кислород газометрдан системага сўрилади).

Макроанализ ва микроанализдан ташқари, баъзан анализ учун 10—15 мг модда талаб қилинадиган *ярим микроанализдан* ҳам фойдаланилади.

Азотни аниқлаш. Азотни миқдорий аниқлаш учун (Дюма бўйича) аниқ тортиб олинган модда мис (II)-оксид билан ёндирилади, бироқ ёқиш, углерод ва водородни аниқлаш усулидан фарқли ўлароқ, кислород оқимида эмас, балки карбонат ангидрид оқимида олиб борилади. Бу шароитларда текширилаётган модда таркибидаги углерод ва водород CO_2 ва H_2O га, азот эса газ ҳолидаги азот — N_2 га айланади. Ёниш маҳсулотлари кучли (40%) ишқор эритмаси орқали махсус прибор — *азометрга* туширилади. Ишқор CO_2 ва сувни бутунлай ютади, унинг устида эса тоза азот йиғилади. Ҳосил бўлган азот ҳажмини азотометрдаги даражаланган чизиқлар бўйича аниқланади, сўнгра унинг оғирлиги ҳисоблаб чиқилади. Азотнинг миқдори олинган модда оғирлигига нисбатан процент ҳисобида ифодаланади.

Юқоридаги усулнинг макромодификацияси ҳам, микромодификацияси ҳам мавжуд. Микромодификация («микро-Дюма») углерод ва кислородни микроаниқлашдагига ўхшаш махсус аппаратларни, шунингдек микроазотомертрни талаб қилади.

Азотни микроаниқлаш учун биохимия лабораторияларида *Кьельдал усулидан* айниқса кенг фойдаланилади. Бу усулга кўра текширилаётган модда концентрланган сульфат кислота ва катализаторлар ($CuSO_4$, селен метали, симоб тузлари ва бошқалар) билан қиздирилади, бунда модда парчаланиб, таркибидаги азот аммоний сульфатга айланади. Модда батамом парчаланиб бўлганидан сўнг реакцион аралашмага ишқор қўшилади ва $(NH_4)_2SO_4$ дан сув буғи билан бирга ажралиб чиқаётган аммиак маълум ҳажмдаги (ортиқча) титрланган кислота эритмасига ҳайдалади. Сўнгра кислота эритмасини (ҳайдалган аммиак билан қисман нейтраллангan) ишқор билан титрлаб, қанча аммиак ҳосил бўлгани, бундан эса текширилаётган модда таркибида қанча процент азот бўлганлиги ҳисоблаб чиқилади.

Кислородни аниқлаш. Кислородни кўпинча 100% ва бошқа элементлар процент миқдори йиғиндиси ўртасидаги фарққа кўра аниқланади. Бироқ кислородни тўғридан-тўғри аниқлаш усуллари ҳам ишлаб чиқилган ((М. О. Коршун).

ОРГАНИК МОДДАЛАРНИНГ АТОМ ВА МОЛЕКУЛЯР ФОРМУЛАСИНИ КЕЛТИРИБ ЧИҚАРИШ

Атом ёки энг оддий формулалар ва уларни анализ маълумотларидан келтириб чиқариш. Моддани сифат ва миқдор жиҳатидан анализ қилиб, унинг *атом* ёки *оддий формуласи* келтириб чиқариш мумкин.

Атом формула модда молекуласидаги турли элементлар атоми сонининг ўзаро нисбатини кўрсатади. Масалан, CH_2

атом формуласи молекулада ҳар бир углерод атомига иккита водород атоми тўғри келишини кўрсатади, бироқ бу молекулада битта углерод атоми ва иккита водород атоми бор деган сўз эмас, молекулада 2 та углерод атоми ва 4 та водород атоми ёки 3 та углерод ва 6 та водород атоми сақланиши мумкин ва ҳоказо: C_2H_4, C_3H_6 ва бошқа моддалар таркибидаги углерод ва водороднинг процент миқдори бир хил бўлади, яъни улар бир хил атом формулага эга.

Этил спирти мисолида атом формулани келтириб чиқариш билан танишамиз. Анализ маълумотларига кўра, этил спирти таркибида 52,1% углерод ва 13,1% водород бор. Сифат анализи спиртда С ва Н дан ташқари бирор бир бошқа элемент борлигини кўрсатмади. С ва Н нинг йиғиндиси *фақат 52,1+13,1=65,2% га тенг, демак модда таркибида яна 100—65,2=34,8%* кислород сақланади. Шундай қилиб, спиртдаги С, Н ва О миқдорнинг ўзаро нисбати 52,1 : 13,1 : 34,8 га тенг.

Молекуладаги оғирлик миқдордаги нисбатидан атомлар сонининг ўзаро нисбатларига ўтиш учун, элементлар процент миқдорини тегишли атом оғирликлари (С-12, Н-1,008 ва О-16)* га бўлиш керак.

С, Н ва О атомлари сони орасидаги нисбат қуйидагича:

$$\frac{52,1}{12} : \frac{13,1}{1,008} : \frac{34,8}{16} = 4,33 : 13,0 : 2,17.$$

Биз касрли сонлар нисбатини олдик, молекулаларда эса, сўзсиз, бутун атомлар сақланади. Шунинг учун олинган 4,33 : 13,0 : 2,17 нисбатни бутун сонга айлантириш мақсадида яна ўзгартириш керак. Бунинг учун ҳар бир миқдорни улар орасидаги энг кичик миқдорга, яъни 2,17 га бўламиз. Бунда *қуйидагиларни оламиз:*

$$\frac{4,33}{2,17} : \frac{13,0}{2,17} : \frac{2,17}{2,17} = 2 : 6 : 1.$$

Демак, этил спирти молекуласида ҳар 2 та углерод атомига 6 та водород атоми ва 1 та кислород атоми тўғри келар экан. Унинг атом формуласи C_2H_6O бўлади.

Молекуляр формулалар ва уларни келтириб чиқариш. Молекуляр формула мазкур бирикма молекуласидаги ҳар бир элементнинг атомлар сонини кўрсатади.

Атом формула аниқлангандан сўнг, молекуляр формулага ўтиш учун атом формулани бирор сонга кўпайтириш, масалан, икки ёки учга кўпайтириш керакми ёки атом формуланинг ўзи айни вақтда молекуляр формула бўла оладими деган масалани ҳал қилиб олиш керак.

Атом формуладан молекуляр формулага ўтиш учун соф химиявий усуллардан ҳам, физик-химиявий усуллардан ҳам фойдаланса бўлади.

Химиявий усуллардан фойдаланиб, текширилаётган модда билан бирор реакцияни қилиб кўрилади, ҳосил

---

* Бу ўринда ва кейинчалик ҳисобларда атом оғирликларининг тақрибий миқдорлари берилади.

бўлган бирикмаларни анализ қилинади, улар учун оддий формулалар чиқарилади ва дастлабки модда билан солиштириб кўрилади. Бунда бир қатор ҳолларда текширилаётган дастлабки *модданинг атом формуласини ўзгаритириш керажлиги* равшан бўлиб қолади, бунинг учун ҳар бир элементнинг атомлари сонини 2,3 ёки каттароқ сонга кўпайтирилади.

Буни бензол мисолида кўриб чиқамиз. Унинг миқдорий анализ асосида аниқланган энг оддий формуласи — CH. Бензолни бром билан реакцияга киритиб, ҳосил бўлган бромбензолни ажратиб олинса, тозаланса, анализ қилинса, унинг оддий формуласи C_6H_5Br бўлади. Бир бром атоми битта водород атомига эквивалент бўлгани учун, равшанки, бензолнинг молекуляр формуласи C_6H_6 бўлади, яъни атом формуладаги атомлар сонини 6 марта кўпайтириш керак: $(CH)_6$ ёки C_6H_6.

Ҳозирги вақтда энг оддий формулалардан молекуляр формулаларга ўтиш учун кўпинча ф и з и к-х и м и я в и й у с у л л а р д а н фойдаланилади.

Физик-химиявий усуллардан фойдаланиб, модданинг молекуляр *оғирлиги аниқланади, сўнгра уни атом формула бўйича* ҳисоблаб чиқилади ва тажриба натижалари билан солиштирилади.

Масалан, этил спиртининг тажриба йўли билан топилган молекуляр оғирлиги 46 га тенг бўлсин. Энди унинг молекуляр оғирлигини чиқарилган атом формула C_2H_6O орқали ҳисоблаб чиқамиз:

$$12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 = 46.$$

Тажриба натижасида топилган молекуляр оғирлик атом формуладан ҳисоблаб чиқилган молекуляр оғирликка мос келди, демак топилган атом формула бир вақтнинг ўзида молекуляр формула ҳам бўла олади.

Кўпинча бошқача бўлиши ҳам мумкин. Масалан, миқдорий анализ натижаси этиленнинг атом формуласи CH_2 эканини, яъни унинг молекуляр оғирлиги $12 + 1 \cdot 2 = 14$ га тенглигини кўрсатади.

Тажриба йўли билан топилган молекуляр оғирлик 28 га тенг, яъни атом формула бўйича топилганга қараганда икки марта кўп бўлиб чиқди. Демак, этиленнинг молекуляр формуласидаги атомлар сони атом формуласидагидан 2 марта кўп, яъни $(CH_2)_2$ ёки C_2H_4 бўлиши керак.

Кўпинча молекуляр оғирликни берилган модда буғининг зичлигига кўра, шунингдек криоскопик усул билан аниқланилади.

Авогадро—Жерар қонунининг хулосаси — **модданинг молекуляр оғирлиги унинг водород бўйича аниқланган зичлигининг иккиланмасига тенг:**

$$M = 2D.$$

Мазкур модда буғининг водород бўйича зичлигини аниқлаб ва олинган сонни иккига кўпайтириб, молекуляр оғирлик топилади.

Органик моддаларнинг кўпчилиги иситилганда парчаланиб кетади ёки буғга айланиш учун жуда юқори температурани талаб қилади. Бундай моддаларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш учун криоскопик усул кўпинча жуда қулай бўлиб чиқади.

Криоскопик усул эритмалар хоссасига асосланган. Рауль қонунига биноан, **бир эритувчининг тенг ҳажмида эритилган турли моддаларнинг бир хил заррачалар сони эритманинг музлаш температурасини бир хилда пасайтиради.** Бу қонундан шу хулоса чиқадики, *молекуляр оғирлик*

М нн 1000 *г* эритувчида 1 *г* эриган модда тутган эритма музлаш температурасининг пасайиш сони d га кўпайтмаси доимий миқдордир:

$$Md = K.$$

Музлаш температурасининг моляр пасайиши ёки **криоскопик константа** деб *аталадиган Md=K ҳосила эриган моддаанинг табиатига боғлиқ бўлмай*, балки эритувчининг табиати билан аниқланади (масалан, сув учун K=1,85°C, бензол учун K=5,07°C ва ҳоказо).

Шундай қилиб, мазкур эритувчи учун криоскопик константани билган ҳолда ва шу эритувчининг 1000 *г* да 1 *г* текширилаётган модда сақлайдиган эритманинг музлаш температураси пасайишини аниқлаб, моддаанинг молекуляр оғирлигини топиш мумкин:

$$M = \frac{K}{d}.$$

Амалда, одатда, 1 : 1000 нисбатдаги эритма қўлланилмай, балки P г эритувчида p *г* модда сақлайдиган ихтиёрий концентрациядан С суюлтирилган эритма тайёрланади, бу эритма музлаш температурасининг пасайиш Δt аниқланади ва *қуйидаги формула бўйича молекуляр оғирлик* ҳисоблаб чиқиладн:

$$M = \frac{Kp\ 1000}{\Delta t P}$$

Эритма музлаш температурасининг пасайиши 0,005—0,001°C аниқлик билан ҳисоблашга имкон берадиган Бекман термометри ёрдамида аниқланади.

Модда диссоцияланса (бунда эритмадаги заррачалар сони кўп бўлади, Δt ортади ва молекуляр оғирлик кам чиқади, шунингдек молекулалари *ассоциацияланса — бир қанча молекулалар бирлашиб, йирик заррачалар* ҳосил қилса (бунда Δt камаяди ва молекуляр оғирлик кўп чиқади) криоскопик усулни қўллаб бўлмайди.

Лабораторияларда молекуляр оғирлик кўпинча Раст усули бўйича аниқланади. Криоскопик усулнинг бошқачароқ кўриниши бўлган бу усул бўйича иш олиб борилганда, текширилаётган моддалар суюлтирилган камфорада эритилади. Камфора «музлаш» (қотиш) температурасининг молекуляр пасайиши жуда юқори, 40° (сув учун K=1,85°) га тенг бўлганлиги сабабли, Раст бўйича молекуляр оғирликни аниқлашда текширилаётган моддадан жуда кам миқдорда (*бир неча миллиграмм) тортиб олиш* кифоя. Бунда температурани 0,25° аниқликкача ҳисоблаб борган ҳолда оддий термометрдан фойдаланиш мумкин.

Молекуляр оғирликни **эбулиоскопик усулда** аниқлашда эритма қайнаш *температурасининг ошиши ҳодисасидан фойдаланилади.*

Юқори молекулали моддалар арзимаган даражада музлаш температурасини пасайтиради ва қайнаш температурасини оширади. Бундан ташқари, *улар иситилганда буғланмай, парчаланиб кетиши сабабли, молекуляр* оғирликни аниқлашнинг юқорида айтиб ўтилган усуллари улар учун ярамайди. Улар учун бошқа усуллар (масалан, ультрацентрифугалаш усули ва бошқалар) қўлланилади.

Миқдорий анализ натижалари ёрдамида атом формулани аниқлаб ва бирор усул билан молекуляр оғирликни топиб, молекуляр формулани келтириб чиқариш мумкин. Бироқ, органик химияда доимо учраб турадиган изомерия ҳодисаси туфайли, молекуляр формулани келтириб чиқариш — моддани ўрганишнинг дастлабки босқичидир, холос. Моддани тўла характерлаш учун молекулада атомлар қай тартибда боғланганини, яъни молекуланинг структур ёки тузилиш формуласини билиш зарур.

II боб

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ВА УЛАРНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

А. М. БУТЛЕРОВНИНГ ОРГАНИК БИРИКМАЛАР ТУЗИЛИШИ НАЗАРИЯСИ

XIX асрнинг 60 йилларида А. М. Бутлеров томонидан органик бирикмалар тузилиши назариясининг яратилиши органик химиянинг ривожланиш тархида ғоят муҳим воқеа бўлди. Бу назария вужудга келгандан бошлаб, то шу вақтга қадар фан ривожида асосий қўлланма бўлиб хизмат қилмоқда.

Барча йирик назариялар сингари, тузилиш назарияси ҳам бирданига пайдо бўлгани йўқ. XIX асрнинг бошида вужудга келган *радикаллар назариясини органик* химиянинг биринчи назарияси деб ҳисоблаш мумкин (Гей-Люссак, Вёлер, Либих). Химиявий реакцияларда бир бирикмадан иккинчисига ўзгаришсиз ўтадиган атомлар группаси радикаллар деб аталди. Радикаллар ҳақидаги бу тушунча ҳозирга қадар сақланиб қолган бўлишига қарамай, радикаллар назариясининг бошқа кўпгина қоидалари (масалан, радикалларнинг ўзгармаслиги тўғрисидаги тушунча) нотўғри бўлиб чиқди.

Кейинчалик *типлар назарияси* (Жерар) вужудга келди. Бу назарияга кўра барча органик моддаларни маълум анорганик моддаларга, мос бўлган типларга бўлиш мумкин. Масалан, спиртлар R—O—H ва оддий эфирлар R—O—R ни битта ёки иккита водород атоми радикалларга алмашинган сув H—O—H типидаги намояндалар деб қаралган эди.

Типлар назарияси органик моддаларнинг анчагина мукаммал классификациясини вужудга келтирди; унинг айрим принциплари ҳозирги кунда ҳам қўлланилмоқда.

Бироқ, XIX аср ўрталарига келиб, органик моддалар хоссалари ҳақидаги янгидан-янги маълумотлар тўплана борган сайин, типлар назарияси бирор нарсани олдиндан айтиб бериш у ёқда турсин, ҳатто тўпланган далилларни тушунтиришга ҳам кўпинча ожизлик қиладиган бўлиб қолди.

Ўтган асрнинг ўрталарида **углерод, одатда, тўрт валентли бўлади** деб белгиланиши (1857) органик химиянинг муҳим ютуғи бўлди. Бунинг асосида тўрт валентли углерод атомини тўртта валентлигини бир хил бурчак остида чизиқча бўлиб чиқадиган C белгиси билан ифодалай бошладилар (Кекуле):

тўрт валентли углерод атоми

метан

Молекулаларда углерод атомлари бир-бири билан бирикиб, углерод занжири ҳосил қила олишининг тасдиқланиши ҳам органик химиянинг ривожланишида муҳим ютуқ бўлди (Купер, 1857).

Углероднинг тўрт валентлилиги ва унинг занжирлар ҳосил қила олиш қобилияти А. М. Бутлеров томонидан *химиявий тузилиш назариясининг* яратилиши учун муҳим асос бўлди.

Химиявий тузилишнинг асосий назариялари биринчи марта А. М. Бутлеровнинг *1861 йил 19 сентябрда* Шлейерда бўлиб ўтган конференцияда «Моддaнинг химиявий тузилиши ҳақида» қилган докладида айтиб ўтилган эди.

А. М. Бутлеровнинг химиявий тузилиш назариясининг асосий *фикрларини* қисқача қилиб қуйидагича ифодалаш мумкин.

1. Органик моддалар молекулаларини ташкил қилувчи ҳамма атомлар маълум изчилликда боғланган, шу билан бирга уларнинг бир-бири билан боғланиши учун химиявий ўхшашликнинг муайян улуши сарфланади.

Молекулада атомларнинг бирикиш тартибини ва улар боғларининг табиатини А. М. Бутлеров химиявий тузилиш деб атаган. Углерод атомларининг бирикишида биттадан, иккитадан ёки учтадан ўхшашлик бирлиги сарфланиши, шу билан бирга углерод атомларининг занжири очиқ ёки ёпиқ бўлиши мумкин. Бундай занжирларни тузилишнинг тегишли формулалари билан ифодалай бошлашди;

этан этилен ацетилен

углерод атомларининг очиқ занжирлари

углерод атомларининг ёпиқ ҳалқали занжири

2. Моддaнинг хоссалари молекулаларнинг тузилишига, яъни атомларнинг бирикиш тартиби ва улар орасидаги боғлар табиатига боғлиқ.

Бутлеров тузилиш назариясининг бу қоидаси, чунончи, изомерия ҳодисаларини тушунтириб берди.

3. Мазкур моддaнинг хоссасини ўрганиб, молекуласининг тузилишини аниқлаш ва уни мазкур моддaнинг тузилишини ҳам, маълум даражада унинг хоссасини ҳам акс эттирадиган маълум бир формула билан ифодалаш мумкин.
4. Ҳар бир атом ва атомлар группасининг химиявий хоссалари ўзгарувчан бўлади, лекин бу хоссаларни молекулада

бошқа атом ва атомлар группасининг мавжуд бўлиши ўзгартириши мумкин, шу билан бирга бир-бири билан бевосита боғланган атомларнинг таъсири айниқса кучли бўлади.

Атомларнинг ҳар бир группасига, улар бошқа қандай атомлар билан боғланганлигидан қатъи назар, муайян ва ўзгармас реакциялар доираси мос келади, деб ҳисобловчи қатор бошқа олимларнинг нотўғри, метафизик, қарашларига қарама-қарши ўлароқ, А. М. Бутлеров атомларнинг ўзаро таъсири тўғрисидаги бу таълимотни ривожлантирди. Атомларнинг ўзаро таъсири тўғрисидаги А. М. Бутлеров фикрини шогирди В. В. Марковников изчиллик билан давом эттирди. Бу ғоят қийин масаланинг кўпгина томонларини ҳал қилиш устида ҳозир ҳам барча мамлакатларнинг химиклари иш олиб бормоқдалар.

А. М. Бутлеровнинг буюк хизмати, албатта, бой фактик материални умумлаштириш ва илғор фикрларни ўртага ташлашдагина эмас, балки ўзи яратган тузилиш назариясини жуда ажойиб тажрибалар асосида исботлаб берганлигидадир. А. М. Бутлеров ўзининг тузилиш назариясига асосланиб, бутунлай номаълум бўлган бирикмалар ва хатто синфлар (масалан, учламчи спиртлар)нинг мавжудлигини олдиндан айтиб берди ва кейинчалик уларни синтез қилишга ҳам муваффақ бўлди. Д. И. Менделеев ўзининг даврий системаси асосида номаълум элементларни олдиндан айтиб бергани каби, А. М. Бутлеров ҳам тузилиш назарияси асосида янги моддаларнинг мавжуд бўла олишини олдиндан айтиб берди ва уларни ўзи синтез қилди.

А. М. Бутлеров томонидан тузилиш назариясининг яратилганига 100 йилдан ортиқ вақт ўтган бўлишига қарамай, ҳозир ҳам барча мамлакатларнинг химик-органиклари бу назариядан муваффақият билан фойдаланмоқдалар.

Тузилиш формуласини келтириб чиқаришга мисол. Сирка кислотанинг тузилиш формуласини келтириб чиқаришни кўриб ўтамиз. Сирка кислотанинг молекуляр формуласи $C_2H_4O_2$. У натрий, шунингдек ўювчи натрий билан реакцияга киришиб, анализга кўра $C_2H_3O_2Na$ формулага эга бўлган модда (сирка кислотанинг натрийли тузи) ни беради. Бу реакция сирка кислотада фақат битта водород атоми алоҳида ҳолатни эгаллаб, металл билан ўрин алмаша олиш қобилиятига эга бўлишини кўрсатади:

$$C_2H_4O_2 + NaOH \rightarrow C_2H_3O_2Na + H_2O$$

Сирка кислота фосфор (III)-хлорид билан реакцияга киришиб, C_2H_3OCl формулага эга бўлган моддани беради, яъни бу реакция натижасида гидроксил хлор атомига алмашади:

$$3C_2H_4O_2 + PCl_3 \rightarrow 3C_2H_3OCl + H_3PO_3$$

Келтирилган реакциялар сирка кислота молекуласида гидроксил групла борлигини исботлайди, бу эса унинг молекуляр формуласи $C_2H_4O_2$ ни рационал формула (C_2H_3O) OH кўринишида кенгайтириб ифодалашга имкон беради.

Сирка кислотанинг формуласини янада ойдинлаштириш учун, унинг молекуласини парчалаб, малум бўлган бирикмалар ҳосил қилиш қулайдир. Бунинг учун сирка кислотанинг ҳосиласи — натрий ацетатни ўювчи натрий билан эритилади. Бунда таркибида атиги биттадан углерод атоми сақловчи оддий тузилишга эга бўлган маълум моддалар — метан CH_4 ва натрий карбонат (сода) Na_2CO_3 ҳосил бўлади:

$$C_2H_3O_2Na + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Метан фақат битта тузилишга эга бўлиши мумкин:

Натрий карбонат, анорганик химия курсидан маълум бўлганидек, қуйидаги тузилишга эга:

Энди реакция маҳсулотларидан натрий ацетатга таъсир қилинган ўювчи натрий NaOH ни фикран олиб ташлаймиз:

Кўринib турибдики, натрий ацетатда иккита қолдиқ бир-

бири билан бириккан ва у қуйидаги тузилиш формуласига эга:

Натрий ацетат сирка кислотадаги битта водород атомнинг Натрий атоми билан ўрин алмашиниши натижасида ҳосил бўлади; демак, сирка кислота қуйидагича тузилишга эга:

Моддaнинг химиявий хоссалари ва реакцияларини ўрганиш натижасида келтириб чиқарилган тузилиш формуласини синтез билан тасдиқлаш лозим.

Моддaнинг тузилиш формуласи келтириб чиқарилган юқоридаги оддийгина мисолда бирикманинг химиявий хоссасини ўрганишдан фойдаланилди, холос. Бироқ кўпгина ҳолларда моддaнинг физик хоссаларини ўрганиб, унинг тузилиши ҳақида жуда муҳим маълумотларни олиш мумкин.

Бирор мураккаб органик бирикманинг тузилишини аниқлаш — одатда кўпгина химикларнинг бир неча йиллик меҳнатини талаб қиладиган ишдир. Морфин деб аталадиган алкалоид 1805 йилда топилди ва уни ўрганиш ишлари ўша вақтдаёқ бошланиб кетди. 120 йилдан кейин (1925) унинг хоссаларини етарли даражада тушунтириб бера оладиган структур формуласи таклиф қилинди ва 1952 йилдагина морфин синтези ҳақида хабар пайдо бўлди.

Кейинги йиллларда янги химиявий усуллар ва айниқса физик-химиявий усулларнинг тадбиқ қилиниши янги моддалар тузилишини аниқлашни анчагина тезлатди. Баъзи физик усулларнинг принципини ва химиявий реакциялар механизмини билиб олиш учун электрон тушунчалар зарур бўлади, биз аввал улар билан танишиб чиқишимиз керак.

ОРГАНИК ХИМИЯДАГИ ЭЛЕКТРОН ТУШУНЧАЛАР ВА ХИМИЯВИЙ БОҒЛАРНИНГ ТАБИАТИ

Органик химияда электрон тушунчаларнинг қўлланилиши тузилиш назарияси ривожланишининг муҳим босқичларидан бири бўлди.

Углерод атомининг тузилиши. Органик бирикмаларнинг нихоят даражада ўзига хослиги ва кўп сонли бўлишининг сабаби аввало углерод атомининг тузилишига боғлиқдир.

Менделеев даврий системаси IV группасининг биринчи қаторида жойлашган углерод атомининг тузилишини 5-расм, а да тасвирланган схема билан ифодалаш мумкин. Углерод атоми гелий инерт газининг атомига мос бўлган ички электрон қаватда 2 та электрон, кейинги ташқи электрон қаватда эса валент 4 та электрон сақлайди. Анорганик хи-

мия курсидан маълумки, ташқи электрон қаватда электронлар сони кам бўлса (I, II ва III группа элементларида), бу электронлар осонлик билан йўқолади ва атомлар катионларга (масалан, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}) айланиб қолади. Аксинча, ташқи қаватда электронлар сонининг кўп бўлиши (бу айниқса даврий система VII группасига хос), осонлик билан электронларни бириктириб олишга ва атомларнинг анионларга

5-расм. Углерод (*а*) ва кремний (*б*) атомнинг тузилиш схемаси.

(масалан, Cl^-) айланишига олиб келади. Ҳар икки ҳолда ҳам, инерт газлар учун характерли бўлган саккиз ёки икки электронли барқарор қобиқ ҳосил қилишга мойиллик намоён бўлади. Углероднинг марказий ҳолати — хусусан даврий системанинг IV группасида — шунга олиб келадики, унинг атоми электрон беришга ҳам, озод электронларни қабул қилиб, анионлар ҳосил қилишга ҳам мойил бўлмайди.

Углерод атоми валент электронларининг мустаҳкамлиги уларнинг мусбат зарядланган атом ядросига яқин туришига ҳам боғлиқдир: улар атом ядросидан фақат иккита электронли қават билан ажралган. Шунга кўра, углерод атомидаги валент электронлар атомда, тўрт валентли электронларга эга бўлган бошқа элементлар атомларидагига кўра мустаҳкамроқ ушланиб туради. Масалан, IV группада углероддан кейин турган элемент — кремнийда валент электронлари 2 ва 8 та электрон сақловчи икки электрон қавати билан ажралган, шунинг учун ҳам ядро ва валент электронлар орасидаги ўзаро таъсир кучсиз бўлади (5-расм, *б*).

Углерод атоми электрон қобиғи тузилишининг юқорида айтиб ўтилган хусусиятлари ионларга диссоциланувчи кўпгина анорганик бирикмалар учун хос бўлган боғлардан табиатига кўра тубдан фарқ қилувчи органик бирикмаларда химиявий боғлар вужудга келишига сабаб бўлади.

Химиявий боғларнинг турлари. Натрий хлориднинг ҳосил бўлишида натрий атомнинг ягона валент электрони 7 валент электрони бўлган хлор атомига ўтади:

Натрий атомидан хлор атомига битта электрон ўтганидан сўнг, натрий атомида, инерт газ неон қобиғига ўхшаш, барқарор электрон қобиқ очилиб қолади; электрон йўқотган натрий атоми мусбат зарядланган ионга айланади. Хлор атоми битта электрон қабул қилиб, саккиз электронли қават — октет (инерт газ аргонда мавжуд бўлганидек) га эга бўлади ва манфий зарядланган ионга айланади.

Электрон йўқотган ёки қабул қилиб олган атомлар ёки *атомлар группаси электростатик тортиш кучи билан ўзаро* боғланади.

Асосида ионларнинг электростатик тортилиши ётган химиявий боғлар (масалан, натрий хлоридда) **гетерополяр ёки электровалент** боғлар дейилади.

Ион ҳолида бўлиши мумкин бўлмаган кўпгина органик бирикмаларда, шунингдек баъзи анорганик бирикмаларда (масалан, водород молекуласида) атомлар қандай ушланиб турини узоқ вақтгача номаълум бўлиб келди.

Органик бирикмаларга электрон тушунчаларни биринчи бор тадбиқ этган олимлардан бири рус олими А. М. Беркенгейм бўлди. Беркенгейм органик бирикмалардаги боғлар электронлар ёрдамида амалга ошади деб ҳисобларди. Беркенгейм фикрича, органик молекулаларда, электрон бир атомдан бошқа атомга бутунлай ўтадиган кўпгина анорганик молекулалардан фарқли ўлароқ валент электрон бир атомдан бошқасига бутунлай ўтмай, ўзининг нормал ҳолатидан бошқа атомга томон силжийди, холос.

Электрон тушунчаларнинг кейинги ривожи Коссель, Льюис ва Лэнгмюр назарияси бўлди. Бу назарияда ҳам, Беркенгейм назарияси каби, органик бирикмалардаги боғлар электронлар билан рўёбга чиқиши ва электронларнинг бир атомдан бошқасига ўтмай, қўшни атомлар учун умумий бўлиб қолиши тан олинади. Бироқ, Беркенгейм назариясидан фарқли равиш-

да, Коссель ва Льюис назариялари

бўйича оддий ва шу каби боғлар битта электрон орқали эмас, балки умумий бўлиб қоладиган иккита электрондан вужудга келади. Шунга кўра, бу назария кўпинча *электрон жуфтлар назарияси* деб юритилади.

Бу назарияга биноан водорд молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

Юқорида айтиб ўтилганидек, углерод атомида ядро билан жуда мустаҳкам боғланган валент электронлари мавжуд. Шунинг учун, валент электронларини йўқотиш хусусиятига эга бўлмаган углерод атоми, одатда, электронларни осон берувчи атомлар (H) билан ҳам, электронларни осон қабул қилиб олувчи атомлар (Cl) билан ҳам октетлар ҳосил қила олади.

Метан CH_4 нинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур этиш мумкин:

Қўш боғларда углерод атомларининг бирикиши учун иккитадан ўхшашлик бирлиги сарфланади ва улар иккита умумий

электрон жуфти туфайли вужудга келади, масалан, этилен C_2H_4 да:

Учламчи боғ эса учта умумий электрон жуфтининг мавжудлигига боғлиқ, масалан, ацетилен C_2H_2 да:

Баъзан формулаларда электронлар ⊖ белгиси билан эмас, балки нуқталар билан белгиланади. Бундай ифодалашда ацетилен формуласи қуйидагича тасвирланади: H : C ⋮⋮ C : H

Ёнма-ён турган атомлар учун умумий бўлган битта, иккита ёки учта электронлар жуфти орқали вужудга келадиган химиявий боғлар *гомеополяр* ёки *ковалент* боғлар деб аталади.

Юқорида кўриб ўтилган ҳоллардаги ковалент боғларнинг ҳосил бўлишида электрон жуфтининг вужудга келиши учун ҳар бир бирикувчи атом биттадан электрон беради. Бироқ, ковалент боғ ҳосил бўлишининг бошқача механизми ҳам бўлиши мумкин. Масалан, аммиакка протон H^+ бирикканда, электронидан ажралган водород атомининг азот атомининг ёлғиз электрон жуфтига бирикиши содир бўлади:

Ҳосил бўлган аммоний ионидаги янги — тўртинчи ковалент боғ, қолган учта ковалент боғларга ўхшаш бўлиб, улардан фақатгина ҳосил бўлиш механизми билан фарқланади. Битта молекуланинг эркин электронлар жуфти (баъзи ҳолларда ноннинг эркин электронлар жуфти) ҳисобига ҳосил бўладиган ковалент боғнинг бундай кўриниши *координацион боғ* деб аталади.

Боғларнинг баъзи бошқа турлари (водород боғ каби) кейинчалик кўриб ўтилади.

Органик бирикмаларда ковалент боғлар энг кенг тарқалган бўлса ҳам, баъзи бир органик бирикмаларда, жумладан органик кислоталар ва уларнинг тузлари, шунингдек органик асосларда ковалент боғлар билан бир қаторда, электровалент боғлар ҳам учрайди.

Электрон ва одатдаги тузилиш формулаларини бир-бири билан таққосласак, оддий боғ, электрон тушунчалар нуқтаи назаридан олинганда, умумий электрон жуфтининг мавжудлигини кўрсатади.

Диполлар. Ковалент боғ ҳосил қилувчи умумий электронлар жуфти атомлар мутлақ бир хил бўлган тақдирда (масалан, водород молекуласида иккита водород атоми ёки этан молекуласида углерод атомлари: $H_3C—CH_3$) ҳар иккала атом учун тенг даражада мансубдир.

Бироқ, кўпинча молекуладаги ўзаро боғланган атомлар турли хил ёки бир хил бўлиб, ўз навбатида турли қўшни атомлар ёки атомлар группаси билан бириккан бўлади. Бундай ҳолларда умумий электрон жуфти ҳар иккала атом учун тенг даражада тегишли бўлмай, балки бирор атом томон силжиган бўлади. Масалан, C—Cl боғда умумий электрон жуфти, электронларни кучлироқ тортувчи хлор атоми томон силжиган бўлади:

Диссоциация, яъни ионларнинг ҳосил бўлиши бу ерда содир бўлмайди, чунки, аввал эслатиб ўтилгандек, углероднинг валент электронлари ядро билан мустаҳкам боғланган. Бироқ, молекуланинг хлор атоми турган қисми қўшни углерод атомига нисбатан бирмунча кўпроқ манфий зарядланган бўлади, бу юқоридаги схемада қавс ичига олинган (+) ва (—) белгилари билан ифодаланган (ионлар заряди билан аралаштирмаслик учун). Шунга ўхшаш ҳодиса углерод ва кислород атомлари орасидаги боғларда ҳамда электронлар силжиши туфайли мусбат ва манфий зарядларнинг оғирлик марказла-

ри бир нуқтага тўғри келмайдиган бошқа кўпгина ҳолларда ҳам кузатилади.

Электр мусбат ва электр манфий зарядлари оғирлик марказларининг бир нуқтага тўғри келмаслиги билан характерланадиган система ва шу туфайли иккита қутбнинг вужудга келиши **диполь** деб аталади.

Турли ҳолларда турлича бўладиган электронларнинг силжиш даражаси ёрдамида атомлар ҳаракатчанлигининг даражаси, яъни уларнинг турли хил реакцияларга кириша олиш қобилияти аниқланади. Боғнинг қутбланишини кўрсатадиган электронларнинг силжиш даражаси **диполь момент** билан характерланади. Диполь момент μ заряд миқдори e нинг зарядлар оғирлик марказлари ўртасидаги масофа l га кўпайтмасига тенг:

$$\mu = el.$$

Бир нечта атомлардан ташкил топган молекулани кўпинча натижаловчи дипольга бирлашувчи бир неча диполлар системаси деб қарашга тўғри келади. Чунки диполь момент — вектор миқдордир, яъни йўналиши билан ҳам характерланади; бутун молекулалар диполь моментини кучлар параллелограммаси қонунига биноан айрим боғлар диполь моментининг йиғиндиси натижаси деб тасаввур қилиш лозим.

Баъзи ҳолларда, параллелограмма қонуни бўйича айрим боғларнинг диполь моментини қўшиш шунга олиб келадики, гарчи айрим боғлар анчагина диполь моментга эга бўлса ҳам, молекулани бутун ҳолда олганда, унинг диполь моменти бўлмайди. Бу биринчи галда симметрик тузилган молекулаларда рўй беради, масалан, CO_2, CCl_4 ва ҳоказо. Чунончи, энг оддий ҳол — CO_2 молекуласида иккита $C=O$ боғларининг диполь моментлари бир хил қийматга эга, бироқ улар бир-бирига қарама-қарши йўналган:

шу туфайли бутун молекуланинг диполь моменти нолга тенг.

Айрим боғларнинг диполь моментини бевосита аниқлаш мумкин эмас. Амалда бутун молекулаларнинг диполь момент-

лари аниқланади, сўнгра айрим боғларнинг диполь моментларини аниқлаш лозим бўлса, молекуланинг диполь моменти параллелограмма қоидасига биноан бўлинади, бунинг учун, албатта, боғлар йўналиши орасидаги бурчакнинг миқдорини билиш зарур (6-расм).

Аксинча, мазкур молекуланинг диполь моменти миқдорини ва айрим боғлар диполь моменти миқдорини (юқорида айтилган усул бўйича бошқа маълум бирикмаларда топилган) билиб олиб, номаълум бирикмадаги валент бурчакларини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

6-расм. Параллелограмм қоидасига мувофиқ сув молекуласидаги O—H боғларнинг диполь моментини аниқлаш схемаси.

Шундай қилиб, қатор ҳолларда диполь моментларни аниқлаш валент бурчакларини топишга имкон бериши мумкин (рентгенографик ва электронографик усулларга ўхшаш).

Амалда диполь момент мазкур моддaнинг диэлектрик доимийлиги ва температура орасидаги боғлиқликдан фойдаланиб аниқланади. Диполь моментнинг миқдори (D) ҳарфи билан ифодаланадиган Дебай бирлиги билан ўлчанади. Бир дебай 10^{-18} электростатик бирликка тенг.

Электронлар силжиши ва уларнинг ифодаси бўлган боғларнинг диполь моменти электр майдони ва қатор бошқа факторлар: эритувчилар, турли моддалар иштироки ва бошқалар таъсирида қайта вужудга келиши ёки миқдорини ўзгартиши мумкин.

Турли шароитларда модда реакцион қобилиятининг бевосита ўзгариш сабаблари сифатидаги электрон силжишлар тўғрисидаги тушунча электрон тушунчаларнинг органик химияда қўлланилиши йўлида қўйилган муҳим қадам бўлди.

Ковалент химиявий боғлар табиати ҳақида. Органик химияда квант механиканинг қўлланилиши тузилиш назарияси ривожланишида ва химиявий боғлар моҳиятини билишда янги давр бўлди.

Квант механика — микродунё механикаси, атомлар, электронлар, молекулалар дунёсидир. Классик механиканинг атом ва молекулалар тузилишининг кўпгина хусусиятларини тушунтириб беришга ожизлиги туфайли, квант механиканинг вужудга келиши ўз-ўзидан зарур бўлиб қолди. Масалан, Резерфорд — Борнинг атом тузилиши назариясини қабул қилсак классик механик қонунларидан фойдаланиб, нега элек-

тронлар ядро устига тушмаслигини, углерод атомининг тетраэдрик тузилишини тушунтириб бўлмайди ва ҳоказо.

Бунинг сабаби шундаки, классик механика ҳар қандай массадаги материяга хос бўлган материянинг тўлқинсимон

7-расм. Водород атоми тузилишининг Бор бўйича схемаси (*а*), унинг замонавий тушунчага кўра тузилиш схемаси (*б*) ва электрон зичлигининг атом ядроси орасидаги масофага боғлиқлик графиги (*в*). Бу графикнинг абсциссалар ўқида атом маркази орасидаги масофа Å да, ординаталар ўқида эса электрон булути зичлигини характерловчи қийматлар ($\varphi^2 4\pi R^2$) қўйилган.

ҳаракатини назарга олмайди. Бироқ, материянинг тўлқинсимон хусусиятини осмон жисмлари механикасида, шунингдек атрофимиздаги кўринадиган предметлар механикасида эътиборга олмаслик мумкин; бу ҳолларда классик механиканинг

ўзи етарлидир. Микродунё механикасида эса материянинг тўлқинсимон хоссалари албатта ҳисобга олиниши керак.

Квант механика атом тузилиши ҳақидаги тушунчаларни тубдан ўзгартиб юборди. Бор назарияси бўйича, водород атоми мусбат зарядланган ядродан иборат бўлиб, унинг атрофида айланма орбита бўйлаб 0,529 Å радиусда нуқтали заряд кўринишида электронлар айланиб юради дейилса, квант механикаси нуқтаи назаридан водород атомининг тузилиши бошқача: электрон маълум орбита бўйлаб ҳаракатланмай, атом ядроси атрофидаги ҳар қандай жойда бўла олиши мумкин. Бироқ, атомнинг турли жойларида электроннинг жойланиш эҳтимоллиги бир хил эмас. Ядро атрофидаги фазода электронлар жойланиш эҳтимоллигининг тақсимланиш миқдори, одатда, *электрон булути* деб ифодаланади. Тез ҳаракат қилаётган электронни суратга олиш имкони бўлганда эди, унинг турли хил ҳолатлари суратда, худди 7-расмда кўрсатилгандек, булут тасвирини қайд қиларди ва ҳоказо.

Электрон булутининг зичлиги (яъни, электроннинг жойланиш эҳтимоллиги) кузатилса, у ядронинг ёнида нолга тенг бўлади, кейин тез ортиб боради ва ядрога нисбатан 0,529 Å масофада максимумга етади, сўнгра эса аста-секин камаяди. 7-расмда водород атомининг Бор назарияси бўйича тузилиш схемаси, унинг замонавий квант-механика манзараси ва электрон булути зичлигининг атом ядросига нисбатан қай масофада туришига кўра ўзгаришини кўрсатувчи график таққосланган.

Кўп электронли атомларнинг тузилиши ниҳоятда мураккаб, чунки турли электрон булутлар турли энергияга, шаклга, электрон зичликнинг турлича тақсимланишига эга ва ҳоказо.

Квант механикада бениҳоят муҳим ўрин тутадиган Паули принципига кўра, атомда, одатда, иккита мутлақо бир хил ҳолатдаги электронларнинг бўлиши мумкин эмас. Улар ё булутнинг шакли, ё электрон зичликнинг тақсимланиши, ниҳоят; ё ўзаро фазода жойлашишининг турлича бўлиши билан фарқланиши шарт.

Углерод атоми қўзғалган ҳолатда ташқи қаватида сферик шаклдаги битта электрон — s-электрон ва уч хил ўзаро перпендикуляр йўналишда жойлашган (8-расм, *а* ва *б*) саккиз қўланкасимон учта электронга эга бўлади. Бирикмаларнинг ҳосил бўлишида *электронлар гибридизацияси* рўй беради. Бунда шакли бўйича оралиқ кўринишда бўлган электрон булутлари вужудга келади.

Тўйинган бирикмаларда битта *s*-ва учта *p*-электронлардан шакли бўйича бир хил бўлган тўртта электрон — sp^3-электронлар ҳосил бўлади (*1-жадвал*).

Гибридизацияланган sp^3-электрон булутининг шакли 8-расм, *в* да тасвирланган. Шундай гибридизацияланган тўртта электрон булути фазода 109° 28′ бурчак остида жойлашган.

Оддий ковалент боғларнинг электрон тузилиши. Ковалент химиявий боғнинг ҳосил бўлиши, икки атом электрон булут-

8-расм. S-электрон (*а*), р-электронлар (*б*) ва гибридланган электрон (*в*) булутларининг схемаси, уларнинг узун ўқлари учта ўзаро перпендикуляр йўналишларда ётади.

1-жадвал

Турли углерод атомларидаги электрон булутлар

Углерод атоми	Электрон булутлар			
Қўзғатилган, дастлабки ҳолат	s	p	p	p
Қўзғатилган, тўйинган бирикмаларда	sp_3	sp^3	sp_3	sp^3
Қўзғатилган, этилен бирикмаларида	sp^2	sp^2	sp^2	p
Қўзғатилган, ацетилен бирикмаларида.	sp	sp	p	p

ларнинг ўзаро қопланиши натижасида содир бўлади, бунда электрон булутлар қайси йўналишда кўпроқ қопланса, ўша йўналишда химиявий боғ вужудга келади.

Квант-механик ҳисоблашларнинг кўрсатишича, икки атом орасида ковалент химиявий боғ вужудга келишининг сабаби — атомлар маълум масофагача яқинлашганда, электрон зичлиги маълум ҳолатда тарқалган иккита электрон майдонида жойлашган икки ядро системасининг энг қулай энергетик ҳолатда бўлишидир.

9-расм, *а* да водород молекуласи (H_2) даги икки водород атомини бириктирувчи оддий боғнинг электрон тузилиш схемаси; 9-расм, *б* да углерод ва водород атомини бириктирувчи боғнинг тузилиш схемаси; 9-расм, *в* да эса С—С боғнинг тузилиш схемаси тасвирланган.

Бу келтирилган боғлар *s*-электронлар (ёки гибридизацияланган s-ва *p*-электронлар) ҳисобига вужудга келади ва σ боғлар деб аталади. σ -боғларни характерловчи энг асосий хусусиятлардан бири шуки, уларни ҳосил қилувчи электронлар булутининг энг кўп қопланган қисми атомлар марказини бирлаштирувчи тўғри чизиқда ётади.

9-расм. σ-боғлар электрон тузилишининг схемаси:

а — водород молекуласи H_2 даги Н—Н боғ; б — метан молекуласидаги Н—С боғ; в — С—С боғ.

Квант-механика ковалент химиявий боғнинг моҳиятинигина эмас, балки боғларнинг фазовий йўналишини ҳам тушунтириб берди. Юқорида эслатиб ўтилганидек, *p*-электронлар булути саккиз рақамига ўхшайди. Атом иккита *p*-электронга эга бўлса, улар маълум тарзда ориентация қилинган бўлади: электронлар булутининг узун ўқи бир-бирига нисбатан тўғри бурчак остида йўналади. Кислород атоми иккита валент р-электронга эга бўлгани учун, сув молекуласи Н—О—Н даги валент бурчак 90° га яқин бўлиши керак. Тажриба шунга яқин миқдор — 105° ни кўрсатади (тажриба ва назарий маъ-

лумотлар орасидаги 15° фарқ водород атомларининг бирбиридан қочиши билан изоҳланади) (10-расм, *а*).

Тўрт валентли углерод атомининг тўртта гибридизацияланган электронлар булути 109° 28′ бурчак остида тетраэдр бурчаклари томон йўналган бўлгани сабабли, бундай атомнинг σ-боғлари ҳам шундай бурчак остида йўналган бўлади. Бу углерод атомининг «тетраэдрик» шаклини тушунтириб беради (10-расм, *б*).

10-расм. Сув (*а*) ва метан (*б*) молекулаларида электронларнинг жойлашуви. Схема *б* да чизмани мураккаблаштирмаслик учун иккитагина sp^3 электрон тасвирланган.

Такрорланган (қўш ва учламчи) боғларнинг электрон тузилиши. Ҳозирги тушунчаларга кўра, такрорланган ковалент (қўш ва учламчи) боғлар бир хил эмас, масалан, этилен $H_2C=CH_2$ да икки углерод атомини бириктирувчи икки боғнинг электрон тузилиши турлича. Ҳар бир углерод атомининг тўртта валентлик электронидан *s*-электрон ва иккита *p*-электрон гибридизацияланиб (sp^2-гибридизация), учта гибридизацияланган электрон ҳосил қилади (бу маълум даражада 8-расм, *в* даги тасвирга ўхшайди), битта *p*-электрон эса «соф» ҳолда қолади (1-жадвал).

Ҳар бир углерод атомининг учта гибридизацияланган электрони оддий σ-боғ ҳосил қилади (битта С—С ва иккита С—Н боғ). Этилен молекуласида бир текисликда жойлашган бундай σ-боғлардан бештаси мавжуд (11-расм) ва уларнинг ҳар бири қўшни боғ билан 120° ли бурчак ҳосил қилади (бу валент бурчаклари физик усуллар ёрдамида аниқлаш асосида белгиланади).

Тўйинмаган углерод атомларининг гибридизацияланмай қолган *p*-электронлари этилен углерод атомларини бирикти-

рувчи иккинчи боғни ҳосил қилади. Бу электрон булутлар саккиз рақамига ўхшаш шаклга эга бўлиб, қолган σ-боғлар жойлашган текисликка перпендикуляр ҳолдаги текисликда ётади (11-расм, *а*, ва *б*). Бундай боғ π-боғ деб аталиб, сифат жиҳатидан σ-боғдан фарқ қилади.

11-расм. Этилен боғларининг тузилиш схемаси:

а — бир-бирини ёпадиган ва π-боғ ҳосил қиладиган π-электронлар; *б* — боғ текислигига перпендикуляр бўлган π-боғлар текислиги (бунда π-электронлар ёпилиб қолади.

Ацетилен H—C≡C—H даги каби учламчи боғларда ҳам, ҳар бир углерод атоми тўрт валентли электронларининг *s*-электрони битта *p*-электрон билан гибридизацияланган бўлиб (*sp*-гибридизация), қолган иккита *p*-электрон эса «соф» ҳолда қолади (1-жадвалга қаралсин). Углерод атомларини бириктирувчи учта боғнинг бири σ-боғ, қолган иккитаси эса σ-боғдир; π-боғ гибридизацияланган *sp*-электронлардан, π-боғ эса гирбидизацияланмаган *p*-электронларнинг икки жуфтидан ҳосил бўлади.

12-расмда ацетилен тузилишининг схемаси келтирилган. Унинг молекуласида ҳаммаси бўлиб учта σ-боғ бор, H—C—C ва C—C—H валент бурчаклари 180°га тенгдир, яъни ацетилен молекуласи тўғри чизиқда ётади (*бу тажриба маълумотларидан келиб чиқади*). Иккита *p*-электронлар жуфтидан ҳосил бўлган иккита π-боғлар эса ўзаро перпендикуляр бўлган иккита текисликда ётади.

Иккиламчи ва учламчи боғлар фақат углерод атомларини бирлаштирган ҳоллардагина эмас, балки углерод атоми бошқа элементлар атомлари билан боғланган ҳолларда ҳам шунга ўхшаш электрон тузилишга эга бўлади. Масалан, C=O ва N=C группаларидаги боғларнинг биттаси σ-боғ, бошқаси эса π-боғдир; нитрил группа C≡N да битта σ-боғ ва иккита π-боғ бор.

π-бор иккита ҳар хил атомни бириктирса, у қутбланган бўлади, яъни уни ҳосил қилган электрон булутлар кўпроқ электр манфий элемент атоми томон силжийди.

Химиявий боғлар ҳақидаги янги тушунчалар тузилиш назариясига таркибий қисм бўлиб кирди ва молекула тузилиши деганда атомларнинг бирор миқдордаги химиявий ўхшаш-

12-расм. Ацетилен боғларининг тузилиши схемаси:

а — бир-бирини ёпадиган ва иккита π-бор ҳосил қиладиган икки жуфт р-электронлар; *б* — иккита ўзаро перпендикуляр йўналишда жойлашган π-боғларнинг икки текислиги.

лиги ёрдамида содир бўладиган маълум тартибдаги бирикишинигина эмас, балки фазода атомларнинг ўзаро жойлашуви, уларни бириктирувчи боғларнинг электрон тузилиши, шунингдек, электрон зичлигининг бирор тартибда тақсимланиши (бу ўз навбатида молекулалар химиявий хоссасига таъсир кўрсатади) ҳам тушунилади.

ОРГАНИК МОДДАЛАР ТУЗИЛИШИНИ АНИҚЛАШ УЧУН ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН АЙРИМ ФИЗИК УСУЛЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Органик моддаларни химиявий усулда текшириш органик химияда асосий роль ўйнаса ҳам, физик усулларни қўллаш айниқса кейинги вақтларда жуда муҳим аҳамият касб этди. Бу, физик усулларнинг тез бажарилиши, шунингдек текшириш учун оз миқдордаги моддаларнинг кифоя қилиши билан боғлиқдир.

Озгина таъсир натижасида ҳам бузилиб қоладиган жуда беқарор мураккаб моддаларни ўрганишда физик усуллар ниҳоятда зарур, чунки улар, химиявий усуллардан фарқли ўлароқ, кўпинча текширилаётган моддаларни ўзгартирмайди. Шу муносабат билан шундай ҳоллар ҳам бўладики, бир нечта тузилиш формулаларидан бирини танлаб олишда физик

усуллар билан текшириш натижалари ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлади. Масалан, ниҳоятда муҳим бўлган антибиотик моддалардан бири — пенициллиннинг тузилишини аниқлашда шундай бўлган.

Физик усуллар органик моддалар тузилишининг шундай нозик хусусиятлари ва деталларини ўрганишга имкон беради-ки, уларни химиявий усуллар ёрдамида текшириш мутлақо мумкин эмас. Шундай деталларга молекулалардаги атомлар маркази орасидаги масофа, молекула айрим қисмларининг фазода ўзаро жойлашуви, валент бурчаклари, яъни химиявий мойиллик кучларининг йўналиши орасидаги бурчаклар ва ҳоказолар киради. Ниҳоят, физик усуллар химиявий боғлар табиатини аниқлашга имкон беради.

Қуйида биз органик бирикмалар тузилишини ўрганишда қўлланиладиган баъзи энг муҳим физик усулларга қисқача таъриф бериб ўтамиз.

Ёниш иссиқлигини аниқлаш. Органик моддаларнинг ёниш иссиқлигини алоҳида калориметрик қурилмалар ёрдамида калориметрик бомбаларда аниқлаш мазкур бирикмаларнинг ҳосил бўлиш энергиясини (иссиқлигини) ҳисоблаб чиқишга имкон беради, бундан эса айрим химиявий боғларнинг энергияси ҳам топилади.

Бу ҳисобларда мазкур бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлиги (*Е ҳосил бўлиш*) унинг таркибига кирувчи элементлар (биринчи галда С ва Н нинг CO_2 ва H_2O гача ёниши) ($E_{эл}$) ва бирикмани ўзининг ёниш иссиқлиги (*Е бирикиш**) орасидаги фарқ деб қабул қилинади.

$$E_{бирик.} = E_{эл} - E_{ҳосил\ бўлиш}$$

Модда молекуласининг ҳосил бўлиш энергияси молекулада мавжуд бўлган барча химиявий боғларнинг ҳосил бўлиш энергияси йиғиндисига тенгдир, деган қоидага асосланиб, айрим химиявий боғларнинг ҳосил бўлиш энергияси топилади.

Масалан, метаннинг ҳосил бўлиш энергияси тўртта С—Н боғ ҳосил бўлиш энергиясининг йиғиндисига тенг.

Юқорида баён этилган усул бўйича ёниш иссиқлигидан ҳисоблаб чиқилган метаннинг ҳосил бўлиш энергияси 348,6 *ккал/моль* бўлгани учун битта С—Н боғнинг энергияси 348,6 : 4—87,1 ккал/моль бўлади. С—Н боғ энергиясининг аниқроқ ўртача қиймати 98,5 *ккал/моль;* С—С боғнинг ўртача энергияси 81 *ккал/мольга* тенг.

Модда тузилишини ўрганишда ёниш иссиқлигини аниқлашнинг аҳамияти ниҳоятда катта.

---

* Бу айирмага яна оддий моддалар молекуласининг атомларга диссоциацияси иссиқлигига, масалан $H_2 \rightarrow 2H$, шунингдек олмоснинг сублимацияси иссиқлигига тузатиш киритилади.

Ериш иссиқлигини аниқлашдан олинган тажриба маълумотлари асосида модданинг ҳосил бўлиш энергиясини ҳисоблаб чиқиб ва бу сонни мазкур модда учун таклиф қилинган формула бўйича боғларнинг энергиясини қўшиш йўли билан топилган миқдор билан солиштириб, формуланинг тўғрилигини текшириб кўриш мумкин. Тажриба маълумотларининг ҳисоблаб чиқилган маълумотларга мос келмаслиги таклиф қилинган формулада ҳисобга олинмаган модда тузилишининг хусусиятлари борлигидан дарак беради. Бирламчи ва қўш боғларнинг (қўш ва учламчи боғлар $>C=C<$; $-C\equiv C-$) ҳосил бўлиш энергиясини солиштириш (бошқа далиллар билан бир қаторда) қўш ва учламчи боғларнинг хусусиятлари ҳақида жуда муҳим хулосалар чиқаришга олиб келди. Бу ҳақда қуйида гап юритилади.

Молекуляр синиш ёки молекуляр рефракцияни аниқлаш. Молекуляр рефракция — бу молекуляр оғирлик M ни солиштирма рефракция R га кўпайтмасидир, яъни молекуляр рефракция MR га тенг. Синиш кўрсаткичи n ва зичлик d ни тажриба йўли билан аниқлаш асосида солиштирма рефракция R ҳисоблаб чиқилади.

Молекуляр рефракция аддитив (умумий) хоссага эга: у молекула таркибига кирувчи элементларнинг атом рефракцияларининг йиғиндисига тенг. Бунда айрим элементларнинг атом рефракциялари, масалан, кислородники, мазкур атом қандай боғланганлигига қараб турли қийматга эга бўлиши мумкин: гидроксил группа—O—H таркибига кирувчи кислород атоми ва эфир R—O—R таркибига кирувчи кислород атоми ҳар хил атом рефракциясига эга бўлади. Молекулада қўш ва учламчи боғларнинг мавжудлиги молекуляр рефракцияни маълум қийматга оширади.

Синиш кўрсаткичи — муҳим физик доимийлик сифатида, модданинг тозалигини белгилаш учун аниқланади. Молекуляр рефракцияни тажриба йўли билан аниқлаб, уни мазкур модда формуласи асосида ҳисобланган қиймат билан солиштириш бу формуланинг тўғрилигини текширишнинг қулай усулидир. Қатор ҳолларда молекуляр рефракцияни аниқлаш изомерларни ажратишга (бошқа усуллар натижалари билан солиштирилганда), бир неча формулалардан у ёки бунисини танлаб олишга ёрдам беради.

Диполь моментни аниқлаш тўғрисида юқорида органик химиядаги электрон тушунчалар ҳақидаги бўлимда гап юритилган эди.

Рентгенография. Органик бирикмаларни рентген нурлари ёрдамида текшириш, айниқса кристалл моддаларни ўрганиш учун кўп маълумотлар беради. Агар рентген нурлари кристалл моддаларга тушса, уларнинг тарқалиши кристалларда-

ги тарқатувчи заррачаларнинг жойланишига мос ҳолда тартибга солинади.

Рентген нурларининг интерференциялаш ҳодисаси рўй беради. Бунда кристалл атом панжарасининг электронлари дифракцион панжара вазифасини ўтайди. Дифракция натижасида айрим йўналишларда тарқалган нурларнинг катта интенсивлиги вужудга келса (бунда тўлқин «тароқлари» мос тушади), бошқа йўналишларда эса тарқалган тўлқинлар бир-бирини ўчиради (бунда тўлқин «тароқлари» «чуқурчалар»га мос келади).

13-расм. Кристалл ҳолидаги тухум альбумини оқсилидан тайёрланган фибриллаларнинг рентгенограммаси.

Агар модда орқали тарқалган нурлар тутами фотопластинкага йўналтирилса, у ҳолда фотопластинкада рентгенограммалар олиш мумкин. Одатда рентгенограммалар айланма шаклида жойлашган қорамтир ва оқимтир ҳалқалар, баъзан ёйлардан ва шу кабилардан иборат бўлади (13-расм) Қорамтир ва оқимтир ҳалқаларнинг ўзаро жойлашуви, шунингдек рентгенограммaнинг турли ерларида фотопластинканинг қорайиш интенсивлиги (тарқалган нурлар интенсивлигига мос ҳолда) кристаллдаги *атом ва молекулаларнинг фазовий жойлашувига* боғлиқдир.

Рентгенограмма расшифровка қилинар экан, ундаги ҳалқалар (доғлар) орасидаги масофани ўлчаш натижалари асосида модда ҳақида бир қанча маълумотлар олиш мумкин: кристалл элементар ячейкасининг ўлчами ва шаклини аниқлаш, аксари ундаги молекулалар сонини топиш ва молекуланинг умумий конфигурациясини билиш; шунингдек, қатор ҳолларда моддaнинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Кристаллнинг элементар ячейкаси — бир ёки бир нечта маълум тарзда ориентирланган модда молекулалари сақлаган (кўпинча қийшиқ бурчакли) параллелепипед шаклидаги фазодир, бунда бутун кристалл элементар ячейкаларнинг бирини бошқасига туташ ҳолда бирлаштириб қўйилгандек бўлади.

Фотопластинканинг қорайиш даражасига (бу ҳар хил йўналишда тарқалаётган рентген нурларининг интенсивлиги-

га боғлиқ) қараб рентгенограммаларни расшифровка қилишда бошқа анчагина машаққатли масала ҳал қилинади.

Бу борада олиб бориладиган жуда мураккаб ҳисоблашлар* молекуладаги электрон зичликнинг тақсимланишини аниқлашга имкон беради. Бу асосида атомлараро масофани (0,001Å аниқликкача) ва валент бурчакларини (0,5° аниқликкача) ҳисоблаб чиқиш мумкин (14-расм).

Органик бирикмалар молекуласидаги оддий (C—C) боғ билан боғланган углерод атомлари марказлари орасидаги масофа ўртача 1,54 Å га, қўш боғ (C=C) билан боғланганлари 1,34 Å га, учламчи боғ (C≡C) билан боғланганлари орасидаги масофа эса 1,20 Å га тенг.

Рентгенографик усул аморф моддалар тузилишини ўрганишга ҳам имкон беради. Бу усул ёрдамида олинадиган молекулалар геометрияси (уларнинг ўлчами, умумий шакли, атомлар группасининг ўзаро жойлашуви, атомлараро масофа ва шу кабилар) ҳақидаги маълумотлар назарий медицина учун катта аҳамиятга эга. Масалан, дори моддаларининг янги турларини рационал равишда излашни, улардаги молекулалар шакли, таъсир кўрсатувчи атомлар группаси орасидаги масофаларни ҳисобга олмай туриб олиб бориш қийин.

Дори моддалари молекуласининг тузилиши ва шаклини уларнинг таъсир кўрсатиши билан солиштириб, ҳужайра «рецепторлари»нинг шакли ва тузилиши ҳақида, яъни дори моддалари молекулаларининг бевосита қайси компонентга таъсир кўрсатиши ҳақида хулоса чиқариши мумкин. Шундай қилиб, молекулалар геометрияси ҳақидаги тасаввурлар фармакологиянинг янги йўналиши — *молекуляр фармакологиянинг* ривожланиши учун мутлақо зарурдир.

Инсон ҳаёти учун муҳим бўлган оқсиллар, ферментлар, шунингдек нуклеин кислоталар каби бирикмаларнинг жуда катта ва мураккаб молекулалари қисмларининг фазовий жойлашиши ҳақида рентгеноструктур анализ аниқ тушунчалар беради (15-расм). Бундай тушунчаларсиз ферментларнинг** таъсир механизмини, нуклеин кислоталарда оқсиллар синтези механизмини ва бошқа жуда муҳим биологик (биохимиявий) функцияларни билиш мумкин эмас.

Электронография электронлар дифракциясига асосланган бўлиб, молекулаларнинг нозик тузилишини — уларнинг геометрик шакли, атомлараро масофасини аниқлашга хизмат қилади ва ҳоказо. Агар рентген нурлари

---

* Рентгеноструктур текшириш маълумотларини математик нуқтаи назардан ишлаб чиқиш жуда кўп вақт талаб қилади; кейинги йилларда бу мақсад учун электрон-ҳисоблаш машиналаридан фойдаланилмоқда. Рентгенограммаларни расшифровка қилишда машина техникасини қўлланиш, ҳисоблаш ишларини бир неча ойда томамлашга имкон берса, машинасиз бир неча ўн йил керак бўларди. Шундай бўлса ҳам, ҳозир ҳам рентгеноструктур текширишлар энг мураккаб текширишлар қаторига киради.

* Ферментлар — оқсил табиатидаги органик катализаторлар.

14-расм. Рентгенограммалар анализи асосида топилган антрацен кристалидаги электрон зичлигининг тақсимланиш (*а*) ва атомлараро масофалар Å да кўрсатилган антраценнинг тузилиш схемаси (*б*).

электронларда тарқалса, электрон нурлари асосан атом ядроларида тарқалади. Бу — кристалл моддаларни текшириш, рентген ёрдамида аниқлаб бўлмайдиган водород атомлари ҳолатини аниқлаш учун имкон берали. Масалан, молекула O=C=O нинг тўғри чизиқли шакли, бензол молекуласининг шакли — бир текисликда ётадиган тўғри олтибурчак кўринишида эканлиги каби жуда кўп муҳим маълумотлар электронографик усулда олинган.

Ютилиш спектрларини ўрганиш. Органик модда эритмасидан — ультрабинафша, кўринувчи ёки инфрақизил нурлар ўтказилганда у ёки бу тор диапазондаги тўлқин узунлиги соҳасида нур интенсивлигининг кучсизланиши рўй беради. Бунинг натижасида, масалан, бўялган эритма орқали одатдаги «оқ» нур ўтказилаётган бўлса, спектроскоп ёрдамида бир ёки бир неча қора йўллари бўлган спектр олинади. Бу *ютилиш спектри* ёки *кўринувчи ёруғлик абсорбцияси* деийлади.

15-расм. Рентгеноструктур анализ маълумотларига биноан олинган миоглобин — мускуллар оқсилининг тузилиши

Ультрабинафша ва инфрақизил нурлар эритмалардан ўтказилганда ҳам худди шундай ҳодисалар кузатилади. Фақат фарқи шундаки, нур энергиясининг бу турлари спектр олиш учун бошқа аппаратларни талаб қилади. Чунки уларни кўз билан кўриб бўлмайди, ютилишнинг ультрабинафша ва инфрақизил спектрини ҳосил қилиш учун қўшимча мосламалар керак бўлади.

Масалан, ультрабинафша спектр олиш учун кварцли спектрограф керак, чунки шиша ультрабинафша нурларни ютади; ютилиш спектрини кўриш учун (одатда ультрабинафша нурларга сезгир бўлган) фотопленкага унинг сурати олинади.

Ҳодисанинг миқдорий томонини, яъни спектрнинг турли қисмларида ютилишнинг интенсивлигини ифодалаш учун кўпинча *абсорбцион эгри чизиқлардан* фойдаланилади. Булар турли тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш интенсивлигининг ўзгаришини ёки уларга тескари қиймат — тўлқин сонини кўрсатади. Тўлқин сони частоталарга пропорционал бўлиб, $\frac{1}{\lambda}$ [$см^{-1}$] га тенг.

Абсорбцион эгри чизиқларни тузиш учун, одатда, абсциосса ўқига тўлқин узунлиги (ёки тўлқин сони), ордината ўқига

эса, ютилишни характерловчи миқдор қўйилади. Бундай қиймат, масалан, $\frac{I}{I_0}$ процентли нисбат бўла олади; бу ерда I_0 ва I — берилган тўлқиндаги нурнинг интенсивлигини эритмадан ўтишгача ва ўтгандан сўнгги тўлқин узунлиги. Баъзан абсцисса ўқига экстинкция қиймати қўйилади:

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

Айрим спектрлар абсорбциясининг вужудга келишига, атом ва молекулаларнинг ўз хусусиятларига қараб, маълум тўлқин узунлигидаги ёки маълум частотадаги нурланишни юта олиш хусусиятига эга эканлиги сабаб бўлди.

Нурнинг танлаб абсорбцияланишини ўрганиш атом ва молекулаларнинг энергетик характеристикасини олишга имкон беради. Молекуланинг энергетик ҳолати қуйидагилар билан аниқланади:

а) электрон ҳолатни характерловчи энергия, $\varepsilon_э$
б) атомлар тебранишини аниқловчи энергия*, $\varepsilon_т$
в) молекуланинг айланма ҳаракати билан боғлиқ бўлган энергия, $\varepsilon_а$

Электрон, тебранма ва айланма ҳолатлар бир-бири билан таъсирланиб туради, шундай бўлса ҳам молекуланинг тўлиқ энергиясини, айрим яқинлаштиришлар билан, уларнинг йиғиндиси деб қараш мумкин;

$$\varepsilon = \varepsilon_э + \varepsilon_т + \varepsilon_а$$

электрон, тебранма ва айланма ҳолатларни эса айрим-айрим ўрганиш, текшириш мумкин (айрим яқинлаштиришлар билан).

Электрон ҳолатни ўзгаришини характерловчи частоталар 10 000 *см*$^{-1}$ атрофида бўлади ва спектрнинг ультрабинафша ҳамда кўринувчи қисмига киради. Атомларнинг тебраниш ҳолатини ўзгаришини характерловчи частоталар 1000 *см*$^{-1}$ атрофида бўлади (инфрақизилга яқин, яъни янада қисқа тўлқинли инфрақизил соҳа). Молекуланинг айланма ҳолатини ўзгариши 10—100 *см*$^{-1}$ частота билан характерланади (узоқ, инфрақизил, яъни янада узун тўлқинли инфрақизил соҳа).

Турли соҳадаги тўлқин узунлиги ютилишини амалда турли усуллар билан аниқлаш мумкин.

Спектрографик усул деб номланувчи бир гуруҳ усуллар асосида кўринувчи ёки ультрабинафша нурлар учун ютилиш спектрини фотопластинкага суратини олиш ва фотопластинкадаги спектрларнинг ҳар хил ерларидаги «қорайиш» даражасини аниқлаш ётади.

Спектрофотометрик усул деб аталувчи бошқа бир гуруҳ усуллар асосида, текширилувчи эритма орқали навбатма-навбат турли тўлқин узунликдаги ёруғлик фильтрлари ёки бошқа мосламалар ёрдамида олинган монохроматик ёруғлик нурларини ўтказиш ва фотометр ёрдамида спектрнинг турли қисмларида ютилишни аниқлаш ётади.

Фотоэлементлар ёки бошқа усуллар ёрдамида турли соҳадаги тўлқинлар ютилиши аниқланиб, ютилиш спектри ёки абсорбцияни характерловчи эгри чизиқ чизилади. Ҳозирги замон приборлари спектр «ёзишни» автоматик равишда бажаради.

---

* Атомларнинг тебраниши ўзаро қарама-қарши йўналган атомларни тортиб турувчи ва итарувчи кучлар таъсири туфайли содир бўлади; тебраниш баъзи бир ўртача мувозанат ҳолатда рўй беради.

16-расмда кўринувчи ва ультрабинафша нурлар учун СФ-4 спектрофотометри тасвирланган.

Инфрақизил нурларнинг турли соҳалардаги тўлқин узунлиги ютилишини аниқлаш учун шундай қурилмалар ишлатиладики, уларда монохроматик нурнинг турли соҳаларда ютилишини ўлчаш термоэлементлар ёки болометрлар (буларнинг тузилиши ўтказувчининг қаршилигини унинг температурасига боғлиқлигига асосланган) ёрдамида амалга оширилади.

Агар рентгенография ва электронография асосан молекуланинг геометрик — етатик (турғунликдаги) характеристикасини берса, спектроскопия эса молекуланинг динамик (ҳаракатдаги) характеристикасини беради (айрим ҳолларда спектроскопия ҳам рентгенография каби молекуланинг «геометрия»си ҳақида маълумот бериши мумкин).

16-расм. СФ-4 спектрофотометри

1 — спектрофотометр корпуси; 2 — ультрабинафша нурланиш (водород лампа) ёки кўринувчи ёруғлик (қиздириш лампаси манбаи бўлган ёритгич); 3 — ЭПС-86 стабилизатори; 4 — кучланиш гальванометри.

Ультрабинафша ва кўринувчи спектрларни ўрганиш, молекулалардаги атомларнинг электрон ҳолати ҳақида тасаввур ҳосил қилишга ёрдам беради; инфрақизил спектрларни ўрганиш молекула ҳолатини, биринчи навбатда молекула ва атомлар ядросининг тебранувчи ва айланма ҳаракатига алоқадор бўлган характеристикаси олишга имкон беради. Шунинг учун инфрақизил спектрларни кўпинча *молекуляр спектр* деб юритилади.

Инфрақизил ёки молекуляр спектрлар ультрабинафша ёки кўринувчи спектрларга нисбатан анчагина мураккаб тузилишга эга. Бу 17 ва 18-расмларда яққол кўрсатилган. Инфрақизил спектрларни ўрганиш молекуланинг нозик тузилишини расшифровка қилишда етарли даражада маълумотлар беради.

Спектрларни тўлиқ расшифровка қилиш — унинг ҳамма частоталарини молекула ҳамда атом ҳолати ва тузилишининг хусусиятларига боғлиқ бўлган маълум бир тебранишларга боғлаш жуда қийин масаладир. Бу масала фақатгина, нисбатан кам сонли, энг содда тузилган молекулалар учунгина амалга оширилган, холос.

17-расм. Ацетон $H_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$ (а) ва метилэтилкетон $H_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—CH_3$ (б) ИК-спектри. Иккала спектрда ўхшашликлар кўп, биринчи навбатда 1740 $см^{-1}$ соҳадаги карбонил группа $>C=O$ га хос полоса (Валент тебранишлар—валентлик йўналиши бўйича содир бўладиган тебранишлар)

Ютилиш спектрларини ўрганиш натижасида «эркин радикаллар» аниқланди. Эркин радикаллар CH, CN каби тўйинмаган валентли атомлар группаси бўлиб, улар кўпгина реакцияларда оралиқ маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди. Айрим юлдуз ва кометаларнинг нур сочиш спектрларига қараб, улар устида ҳам шундай эркин радикаллар борлигини аниқлашга муваффақ бўлинди.

18-расм. *Ацетоннинг ультрабинафша спектри* (циклогександа). Ультрабинафша спектрининг полосалари ИК-спектрга (17-расм, *а* га қаранг) нисбатан жуда кам бўлади.

Спектроскопик *усуллар* ёрдамида бу радикаллардаги атомлар аро масофа аниқланди. Буни рентгенографик ва электронографик усуллар ёрдамида амалга ошириб бўлмас эди. Чунки, кўпинча радикалларни «соф» ҳолда олиб бўлмайди.

Мураккаб тузилган молекулалар спектрини тушунтириш жуда қийин бўлгани учун, одатда спектрларни ўрганишда таққослаш усулидан фойдаланилади. Бу усул тузилиши жиҳатидан бир-бирига ўхшаган бирикмалар спектрини бир-бирига таққослашдан иборатдир; бунда бирикма тузилишининг бирор томонини ўзгариши спектрда *акс этади. Шу тарзда* — OH,—NH_2,—NO_2,>CO каби атомлар группасини, шунингдек, C—C, C=C, C≡C каби айрим боғларни аниқлашга муваффақ бўлинди. Булар маълум частоталар билан (турли бирикмаларда кам фарқланадиган) характерланади.

Спектрда бирор частотанинг *мавжудлигига қараб*, бирикмаларда тегишли атомлар группаси ёки боғлар борлиги ҳақида фикр юритиш, яъни бирикмани химиявий усуллар билан текшириш асосида таклиф қилинган формуланинг тўғри ёки нотўғри эканлигини ҳал қилиш мумкин.

Ҳозирги вақтда органик моддаларни идентификация қилишда ютилиш спектридан доимий равишда фойдаланилади. Айрим ҳолларда эса бу усул, бирикмаларнинг миқдорини аниқлаш учун ҳам қўлланади. Чунки ютилиш интенсивлиги модда концентрациясига пропорционалдир.

Баъзи бир витаминларни, гормонларни ва бошқа биологик актив моддаларни аниқлашда кўринувчи ва ультрабинафша нурлардаги сифат ва миқдорий спектроскопия усулларидан кенг фойдаланилади.

Магнит радиоспектроскопияси. Магнит радиоспектроскопиясининг икки турли — ядромагнит резонанси (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанси (ЭПР) мавжуд бўлиб, уларни ҳар иккиси бир принципга асосланган. Бу усулларнинг оддий спектроскопия (УФ, кўринувчи ва ИК-нурларида) билан умумий томони шундаки, буларнинг ҳаммасида ҳам модда тузилишининг хусусиятларига қараб маълум узунликдаги электромагнит тўлқинларининг ютилиши содир бўлади. Магнит спектроскопия оддий спектроскопиядан шу билан фарқланадики, унда маълум узунликдаги тўлқинларнинг ютилиши, фақатгина магнит майдонига қўйилганда — майдоннинг магнитга компенсация қилинмаган заррачалар — ядролар (ЯМР-спектроскопияси) ёки электронлар (ЭПР-спектроскопияси) билан ўзаро таъсир этиши натижасида содир бўлади. Иккинчи фарқ — магнит спектроскопияда узунроқ электромагнит тўлқинлари — радиотўлқинларни қўлланишидир.

Ядро (протон) магнит резонанс (ЯМР) усули кейинги йилларда органик химияда энг кенг қўлланиладиган усуллардан бири бўлиб қолди.

Жуфт сонлар билан ифодаланадиган ядро массаси C^{12}, O^{16}, S^{32} ва ҳоказолар магнит хоссага эга эмас ва ЯМР «сигналини» бермайди. Тоқ сон билан ифодаланадиган ядро массаси: H^1, радиоактив углерод C^{13}, P^{31} ва бошқалар доимо магнит хоссага эга. Органик химияда водород (H^1) нинг ЯМР-спектрлари кенг қўлланилади.

ЯМР-спектрометрларда, текширилувчи модданинг нусхаси турадиган магнит майдонининг кучланиши аста-секин кўпайтирилади. Магнит майдони кучланишининг маълум қийматида, айни вақтда модда орқали йўналтирилаётган радиотўлқин (одатда ўзгармайдиган частотада)нинг энергияси ютилади, яъни ЯМР сигнали вужудга келади.

Мазкур водород ядроси (протон) орқали энергиянинг ютилиш шароити «магнит билан қуршаб олинишига», яъни бошқа протонлар билан қўшничилигига боғлиқ. Шунинг учун ҳар хил группа водород атомларининг ЯМР сигнали, магнит майдони кучланишининг турли қийматларида кузатилади ва ҳар хил характерга эга бўлиши мумкин (пикларнинг турлича «нозик тузилиши»). Бу этил спиртининг ЯМР-спектри тасвир-

ланган 19-расмда яққол кўринади. $CH_3—CH_2—OH$ этил спиртида уч хил протонлар — гидроксил OH да, метилен CH_2 группада ва метил CH_3 группада мавжудлиги туфайли, биз уч хил группа пикларини кўрамиз. Бу уч гуруҳ пиклар майдони, келтирилган атомлар группасининг ҳар бирида битта, иккита ва учта протон бўлишига мос ҳолда — 1 : 2 : 3 нисбатда бўлади.

19-расм. Этил спиртининг ЯМР-спектри.

ЯМР-спектрларни синчиклаб ўрганиш фақат тузилиш тўғрисидагина маълумот беribгина қолмай, балки атомлар группасининг фазовий жойлашуви, шунингдек вақт давомида атомлар группасининг ўзаро фазовий жойлашувининг ўзгариши ҳақида, яъни конформерлар ўзгариши ҳақида (64-бет) ҳам тушунча бера олади.

*Электрон парамагнит резонанс** (ЭПР) *усули* эркин радикалларни ўрганишда қўлланилади.

Эркин радикаллар деб, молекула қисмларини бириктирувчи ковалент боғнинг узилиши ҳисобига вужудга келадиган атомлар группасига айтилади.

Ковалент боғ умумий электронлар жуфтидан ҳосил бўлгани (30-бет) учун радикаллар жуфтланмаган, магнитга компенсация қилинмаган электронларга эга (бундай электрон химиявий белги ёнига қўйиладиган нуқта билан ифодаланади)

$$R : R' \xrightarrow{\text{Энергия}} R\cdot + R\cdot$$

* ЭПР ҳодисаси 1944 йилда Е. К. Завойский томонидан кашф этилган.

Одатда эркин радикаллар пиҳоятда беқарор (секундниг жуда кам улушидагина мавжуд); улар бир-бири билан ёки молекулани парчалаб, молекуладан «ажралган» бирорта радикал билан бирикади; аммо ароматик қаторга мансуб бўлган анчагина барқарор радикаллар ҳам мавжуд. Эркин радикалларнинг энг асосий характеристикаси, уларда магнитга компенсация қилинмаган электроннинг мавжудлигидир.

ЭПР-спектрометрда эркин радикал сақлаган модда нусхаси магнит майдонига қўйилади ва майдоннинг интенсивлиги аста-секин ошириб борилади, магнит майдони маълум бир кучланишга етганда, айни вақтда моддага ҳам йўналтирилган радиотўлқинлар* энергиясининг ютилиши содир бўлади — ЭПР сигнали вужудга келади.

ЭПР-спектроскопия эркин радикалларни топиш ва уларнинг миқдорини аниқлаш (чунки ЭПР пикларининг интенсивлиги эркин радикаллар миқдорига пропорционал) учун қўлланади; бундан ташқари, пикларнинг «позик» тузилишини ўрганиш радикаллар тузилиши ҳақида тушунчи бериши мумкин.

20-расм. Масс-спектрометр схемаси:

1 — ионизацион камера; *2* — юқори вакуумли эгилган найча; *3* — электромагнит майдони *4* таъсирида бурилдиган ионлар оқими; *5* — магнит майдони ўзгарганда маълум массали заррачалар келиб уриладиган ионлар коллектори; *6* — ток кучига қараб турли массали ионлар миқдорини аниқлаш имконини берувчи сезгир гальванометр.

Органик ва биологик химиянинг кўпгина реакциялари, жумладан оксидланиш процесси, оралиқ эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан кечади. Шу туфайли ЭПР усули назарий медицина учун ғоят катта аҳамият касб этади.

Масс - спектрометрия турли массадаги заррачалар, масалан, изотоплар сақлаган аралашмаларни анализ қилишга имкон беради. Текшириш *масс-спектрометр* (20-расм) деб аталадиган асбобда амалга оширилади. Эркин радикаллар бутун молекулаларга нисбатан бошқа массага эга. Шунинг учун ҳам масс-спектрометр эркин радикалларни топишга ва миқдорини аниқлашга имкон беради.

Кейинги йилларда модда тузилишини аниқлашда масс-спектрометриядан кенг фойдалана бошланди (Биман).

---

* ЯМР-спектрометрларда оддий қисқа, ўртача ва узун диапазондаги радиотўлқинлардан фойдаланилса, ЭПР-спектрометрларда ўта юқори частотали диапазондаги, яъни сантиметр ва миллиметрли тўлқинлардан фойдаланилади.

Ўртача энергияга эга бўлган электронлар билан моддани бомбардимон қилинганда, фақат модда ионизациялашибгина қолмай, балки молекулаларнинг катта ёки кичик сонли фрагмент (бўлакча)ларга парчаланиши содир бўлади. Фрагментлар мусбат зарядланган ионлар, радикаллар ёки нейтрал молекулалар бўлиши мумкин. Молекулаларнинг фрагментларга парчаланиши у ёки бу боғнинг қай даражада мустаҳкамлигига, яъни модданинг тузилишига боғлиқ. Шунинг учун «масс-спектр» бўйича, ўрганилувчи модда молекуласидан қандай ва қай миқдорда фрагментлар ҳосил бўлганини аниқлаб, модда тузилиши ҳақида хулоса чиқариш мумкин. 21-расмда умумий C_3H_6O формулага эга бўлган иккита изомер модда пропион альдегид ва ацетоннинг масс-спектрлари келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, бу изомерлар турлича фрагментацияга учрайди ва жуда фарқланувчи масс-спектрлар беради.

21-расм. Изомерлар пропион альдегид ва ацетоннинг масс-спектрлари. Расмнинг пастки қисмидаги рақамлар молекулалар парчаланганда ҳосил бўлган фрагментлар массасини ифодалайди

Масс-спектрометрия, айниқса бошқа физик усуллар: ИК- ва УФ-спектрофотометрия, ЯМР-спектрометрия ва ҳоказолар билан биргаликда катта натижалар беради.

Бу усулнинг афзаллиги яна шундаки, у жуда кам, одатда миллиграммнинг ўндан бир улуши, баъзан эса 20—50 *мкг* миқдордаги моддани текширишга имкон яратади.

МОЛЕКУЛЯР МОДЕЛЛАР

Молекулалардаги атомларнинг кўпинча бир текисликда эмас, балки уч ўлчамли фазода жойлашуви физик усуллар, жумладан, электронография ва рентгенография ёрдамида бевосита исбот қилинди. XIX асрдаёқ тахмин қилинган, углерод

атомининг бошқа тўртта атом билан боғланган химиявий ўхшашлик кучларининг 109° 28′ ли бурчак остида йўналганлиги аниқланди.

Агар кўз олдимизга, марказида углерод атоми бўлган тетраэдр (тўртқирра) ни келтирсак, унинг 4 валентлик бирлиги тетраэдрнинг тўртта бурчаклари томон йўналган; валентликлар йўналиши орасидаги бурчаклар 109° 28′ га тенг. Углерод атомининг бундай тетраэдрик модели 22-расм, *а* да тасвирланган.

22-расм. Углерод атомининг тетраэдрик модели (*а*) ва метаннинг Кекуле (*б*) ва Стюарт (*в*) бўйича моделлари.

Молекуладаги атомларнинг фазода жойланишини яққолроқ тасаввур этиш учун, органик химияда кўпинча молекулалар моделидан фойдаланилади. Бу, Кекуле томонидан биринчи марта XIX асрдаёқ таклиф қилинган эди. Кўпинча атомлар шар кўринишида, масалан, углерод атомлари қора шар, водород атомлари оқ шар кўринишида тасвирланади. Шарларни ушлаб турувчи ўқлар атомларни бириктирувчи валент

кучларини ифодалайди. 22-расм, *б* да Кекуле бўйича метан молекуласи модели тасвирланган. 22-расм, *в* да эса метан молекуласининг Стюарт томонидан (1934) таклиф қилинган анчагина замонавий модели келтирилган; бунда валент бурчаклар ва атомлараро масофалар ҳам акс эттирилган.

Кейинчалик (1950) Бриглеб, янги аниқроқ электронографик ва рентгенографик маълумотларни назарга олиб, Стюарт моделини мукаммаллаштирди. Бриглеб моделида бирламчи, иккиламчи, учламчи ва ароматик боғлар билан бириккан углерод атомларининг шакллари (27-расмдаги этан, этилен ва ацетилен моделига қаранг) ва бензол моделига (50-расм) аниқлик киритилди.

23-расм. Куртолд бўйича атомларининг янги моделлари:

1 — тўйинган бирикмалардаги углерод >C< *2* — ацетилен — C≡ даги углерод; *3* — ароматик бирикмалардаги углерод; *4* — бензолнинг углеродли ядроси; *5* — нафталин ядроси; *6* — водород; *7* — карбонил кислороди O=; *8* — хлор; *9* — эфир боғининг кислороди —O—; *10* — моделларни йиғиш.

Кейинги йилларда янада такомиллаштирилган, 1952 йилда Хартли ва Робинзон томонидан эълон қилинган маълумотлар асосида ясалган Куртольд моделидан фойдалана бошланди (23-расм). Бу моделлар атомлар шакли ва аниқ ўлчамлари-

ни акс эттириш билан бирга жуда эгилувчан бўлиб, валент бурчакларининг озгина ўзгаришини ҳам кўрсатишга имкон беради. Бунга шундай эришилганки, Стюарт-Бриглеб моделидан фарқли равишда, атомлар моделининг бир-бирига қаратилган юзаси тегиб турмай, балки маълум масофада ажратилган, моделларни бирлаштирувчи металл ўқлар эса, уларнинг йўналишини озгина ўзгартишга имкон берувчи резина қистирмалар билан ўралган (23-расм, *10*). Мураккаб молекулалар моделини тузишни қулайлаштириш учун бир неча углерод атомидан ташкил топган баъзи бир ядролар (бензол, нафталин ядроси) битта модел ҳолида ясалади (23-расм, *4*, *5*).

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Жуда кўп сонли органик бирикмаларни маълум бир тартибдаги классификация системасига солиб ўрганиш мумкин.

Одатда, барча органик бирикмалар учта катта бўлимга ажратилади:

I. *Ациклик бирикмалар* (алифатик бирикмалар). Бу группага очиқ занжирли углерод атомига эга бўлган моддалар киради, масалан:

II. *Карбоциклик бирикмалар* — ҳалқа шаклидаги ёпиқ углерод занжирига эга бўлган бирикмалардир, масалан:

III. *Гетероциклик бирикмалар* — шундай бирикмаларки, улар таркибида фақат углерод атомларидан эмас, балки бошқа элементлар атомидан ҳам ташкил топган ҳалқалар сақланади, масалан:

Бу ҳар уч бўлимда яна бирикмалар группаси ҳам мавжуд. Масалан, ациклик бирикмаларга углеводородлар, галогенли ҳосилалар, спиртлар, альдегидлар ва ҳоказолар киради.

Органик бирикмалар молекуласида, кўпинча углерод скелети деб аталадиган углерод занжири, карбоциклик ва гетероциклик бирикмаларда эса цикл ва ядро ажратилади.

Углерод скелети билан гидроксил — OH, карбоксил — COOH, аминогруппа — NH_2 ва шу каби атом группалари боғланган бўлади. Бу группалар одатда модданинг «химиявий хатти-ҳаракатини», яъни химиявий хоссасини белгилайди ва *функционал группалар* деб аталади.

АЛИФАТИК БИРИКМАЛАР (ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ЁКИ АЛИФАТИК ҚАТОР)

УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводородлар деган номнинг ўзиёқ кўрсатиб турибдики, таркиби *углерод ва водороддан* ташкил топган моддалар углеводородлар деб аталади. Улар таркиби C_nH_m умумий формуласи билан ифодаланади.

Углеводородлар синфи, фақат икки элементдан ташкил топган жуда оддий таркибга эга бўлгани учунгина эмас, балки барча бошқа органик бирикмалар синфининг асосини ташкил этгани учун ҳам органик химия курсининг бошланишида ўрганилади.

Углеводородлар молекуласидаги водород атомларини ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан алмаштириб, галогенли ҳосилалар, спиртлар ва бошқа шу каби органик бирикмалар синфини ҳосил қилиш мумкин.

Турли углеводородларнинг хоссалари билан дастлабки марта танишилганда, уларнинг баъзилари химиявий реакцияларга кам актив, жумладан галогенлар (масалан, бром, хлор) атомини бириктира олмайдиган моддалар эканлиги кузатилган бўлса, айни вақтда баъзи углеводородларнинг химиявий *жиҳатдан анча активлиги*, чунончи галогенлар атомини осонлик билан бириктира олиши аниқланди.

Шунга кўра, жуда кўп сонли углеводородлар группаси икки кичик группага ажратилади:

тўйинган углеводородлар водород атомлари билан тўйинган бўлиб, водород ёки галоген атомларини бириктира олмайди;

Тўйинмаган углеводородлар группаси эса, юқорида эслатиб ўтилганидек, бириктира олиш хусусиятига эга.

III боб

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР (ПАРАФИНЛАР* ЁКИ АЛКАНЛАР)

Тўйинган углеводородларнинг энг оддий намояндаси *метан* CH_4дир. Метан — ўсимлик қолдиқларининг чириши натижасида ботқоқлик тубидан ажралиб чиққани ҳамда конларда кўп учрагани учун кўпинча, *ботқоқлик гази* ёки *кон гази* деб ҳам юритилади.

Бошқа барча тўйинган углеводородларни метандан олиш мумкин, шунинг учун ҳам уларни *метан қаторидаги углеводородлар деб аталади.*

Метандан бошқа углеводородларни олиш учун дастлаб метанга хлор таъсир эттирилади. Бунда метандаги водород атоми хлор атоми билан ўрин алмашинади ва метил хлоридни ҳосил қилади:

Агар ҳосил бўлган метил хлоридга натрий метали таъсир эттирилса, натрий хлорни тортиб олади ва метил радикали деб аталадиган CH_3 группа вужудга келади. Метил радикаллари эса, озод бўлган валентликлар ҳисобига ўзаро жуфт-жуфт бўлиб бирикиб, иккита углерод атоми бўлган — *этан* C_2H_6 — тўйинган углеводородни ҳосил қилади.

Агар этанга хлор таъсир эттирилса, этил хлорид C_2H_5Cl вужудга келади. Кейин этил хлоридни метил хлорид билан аралаштириб, хлорни натрий ёрдамида тортиб олинса, учта углерод атомини сақлаган тўйинган углеводородлар намояндаси — пропан C_3H_8 ҳосил бўлади.

Келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, ҳар иккала реакция ҳам пировардида дастлабки углеводороддаги водород атомининг метил группасига алмашинишига олиб келади.

---

* Тўйинган углеводородларнинг «парафинлар» деб аталиши, уларнинг бир қатор кучли реагентларга, масалан кучли кислота ва ишқорларга турғунлиги (лотинча parum affinis — кам мойиллик билан тушунтирилади.

Шу тариқа, икки босқичли реакция ёрдамида тўйинган углеводородларнинг кейинги — бутан C_4H_{10}, пентан C_5H_{12} каби турларини ҳам олиш мумкин (2-жадвал).

Жадвалда келтирилган углеводородлар — *гомологик қатор* деб аталади. Бу қатордаги ҳар бир кейинги бирикмани олдингисидан бир хил реакция орқали ҳосил қилиш мумкин. Бундан ташқари, гомологик қатордаги ҳамма бирикмалар ўзларининг хоссалари билан ҳам бир-бирларига яқин. Шунингдек, бу қатордаги ҳар бир бирикма ўз формуласи бўйича олдинги бирикмадан *гомологик тафовут* деб аталувчи — CH_2 группа билан фарқланади. *Гомологик* қаторга кирган бирикмалар *гомологлар* деб аталади.

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Барча тўйинган углеводородларни метанга ўхшашлигини кўрсатиш учун уларга-*ан* қўшимчаси бўлган ном берилган. Бу номларнинг ўзаклари эса турли маънони англатувчи сўзлардан олинган. Метаннинг дастлабки учта гомологи: этан C_2H_6, пропан C_3H_8 ва *бутан* C_4H_{10} *номлари* тасодифан* вужудга келган. C_5H_{12} дан бошлаб углеводородлар номи, ушбу бирикмадаги углерод атоми сонига мос келувчи грекча (баъзан лотинча) рақамлар номи билан аталади. Масалан, 5 та углерод атомига эга бўлган углеводород — *пентан* (грекча «пента» — беш); 6 та углерод атомига эга углеводород — *гексан* (грекча «гекса» — олти); 7 та углерод атомига эга углеводород эса «гептан» (грекча «*гепта*» — етти) деб аталади.

Углеводородлардан битта водород атоми ажратиб олинса, *бир валентли радикал* ёки *соддагина* қилиб *радикаллар* деб аталадиган тўйинган углеводородлар қолдиғи ҳосил бўлади (55-бетга қаралсин). Радикаллар қайси углеводороддан олинса, ўша углеводородлардаги-*ан* қўшимчаси ўрнига-*ил* қўшимчаси қўшиб номланади (2-жадвал).

Радикаллар кўпинча R ҳарфи билан ифодаланади. Тўйинган углеводородлар (алканлар) қолдиғи бўлган радикалларни одатда алкиллар деб юритилади ва Alk белгиси билан ифодаланади.

Изомерияси. Метан ва этаннинг тузилиш формуласидан кўринадики, улар атомларини бошқача тартибда бириктириш мумкин эмас. Демак, метан ва этан изомерларга эга эмас экан.

* Масалан «этан» сўзининг ўзаги лотинча aether — эфир сўзидан олинган, чунки этан *қолдиғи* C_2H_5 *эфир* таркибига киради.

2-жадвал

Углеводородлар ва уларга мос келувчи радикаллар номи

Углеводород	Формуласи	Радикал	Формуласи
Метан	CH_4	Метил	CH_3
Этан	C_2H_6	Этил	C_2H_5
Пропан	C_3H_8	Пропил	C_3H_7
Бутан	C_4H_{10}	Бутил	C_4H_9
Пентан	C_5H_{12}	Пентил (Амил)*	C_5H_{11}
Гексан	C_6H_{14}	Гексил	C_6H_{13}
Гептан	C_7H_{16}	Гептил	C_7H_{15}

* Бир неча йил давомида C_5H_{11} радикал «амил» деб юритилган, бироқ *кейинги йилларда бундай истисно қилинмай, углеводород номига мослаб* пентил деб аташга қарор қилинди.

Пропанда ҳам худди шундай. Юқорида айтиб ўтилганидек, пропан олиш учун этандаги бирорта водород атомини метил группа билан алмаштириш керак. Этан молекуласидаги ҳамма водород атомлари мутлақо бир хил. Шундай экан, этан молекуласидаги қайси бир водород атомини метил группа билан алмаштирмайлик, бир турдаги пропан ҳосил қиламиз:

Бутанга келганда эса бошқачароқ. Бутан ҳосил қилиш учун пропаннинг бирор водород атомини метил группага алмаштириш зарур. Бироқ пропан молекуласида ҳамма водород атомлари бир хилда жойлашган эмас. Четдаги углерод атомлари билан бириккан 6 та водород (формулада тўғри тўртбурчак ичига олинган)нинг ҳаммаси бир хил ҳолатни, ўртадаги углерод билан боғланган 2 водород атоми эса (формулада доира ичига олинган) бутунлай бошқача ҳолатни эгаллайди. Шунинг учун метил группага алмашинган водород атомининг юқорида айтилган икки группанинг қайси бирига мансуб эканлигига қараб, ҳар хил бирикмалар — изомерлар олинади.

Қуйида келтирилган схемадан кўриниб турибдики, C_4H_{10} умумий формулага эга бўлган углеводороднинг фақат иккита изомери бўлиши мумкин. Уларнинг бири тўғри занжирга, иккинчиси тармоқланган занжирга эга.

пропан

нормал бутан

изобутан

Тўғри занжирли (тармоқланмаган) бирикмалар — *нормал* бирикмалар (баъзан қисқартириб *н* ҳарфи билан ифодаланади), тармоқланган занжирли бирикмалар эса *изо-бирикмалар* деб аталади.

Шундай қилиб, бутаннинг иккита изомери — нормал бутун (*н*-бутан) ва изобутан мавжуд.

Энди шу тариқа нормал бутан ва изобутандан пентан изомерларини келтириб чиқарамиз.

н-бутан

изобутан

Н—пентан

2—метилбутан

2,2—диметилпропан

Нормал бутан тузилиш формуласидаги четки углерод атомлари билан боғланган водородлар бир хил ҳолатда бўлганлиги учун улар бир хил квадратлар ичига олинган. Агар ана шу олтита водород атомининг бирортаси метил группага алмаштирилса, биттагина изомер — нормал пентан (I) ҳосил бўлади.

Нормал бутан формуласида ўртадаги икки углерод билан боғланган водородлар доира ичига олинган. Бу тўрт водород атоми ўз ҳолатига кўра бир хил, бироқ аввалги олтита водород атомидан фарқ қилади. Агар шу тўрт водороднинг бирортасини метил группага алмаштирилса, иккинчи изомер ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, *н*-бутан асосида фақат иккита пентан изомерини ҳосил қилиш мумкин экан.

Энди изобутан асосида қандай пентан изомерларини олиш мумкинлигини кўриб чиқамиз.

Изобутан формуласидаги квадратлар ичига олинган марказий углерод атоми билан боғланган учта метил группанинг тўққизта водород атоми бир хил ҳолатни эгаллайди. Бу тўққиз водород атомининг қай бирини бўлмасин метил группа билан алмаштирсак, ҳаммаҳолларда ҳам биргина *н*-бутан асосида олинган иккинчи изомернинг вужудга келишига ишонч ҳосил қилиш мумкин.

Изобутан формуласида марказий углерод атоми билан боғланган водород (ромба ичига олинган), бошқа водородлардан фарқли равишда, алоҳида ҳолатни эгаллайди. Уни метил группа билан алмаштирсак, аввалги икки изомердан фарқланадиган учинчи пентан изомерини оламиз.

Ниҳоят, бутан (нормал ва изобутан) асосида пентаннинг уч изомерини ҳосил қиламиз. Углеводород молекуласида углерод атомлари сонининг кўпайиши билан изомерлар миқдори кескин ортади. Кўрдикки, бутун икки изомерга, пентан — уч изомерга эга; гексан эса бешта изомер ҳосил қилади. Агар гептан C_7H_{16}нинг тўққизта изомери бўлса, эйкозан $C_{20}H_{42}$нинг 366 319 изомери мавжуддир.

Маълумки, бундай кўп сонли изомерларнинг мавжудлиги уларни номлашни жуда қийинлаштиради.

Юқорида айтилганидек, тармоқланмаган занжирга эга бирикмалар нормал бирикмалар дейилади. Кўп сонли изобирикмаларни, яъни тармоқланган занжирли бирикмаларни номлашда анчагина қийинчиликларга дуч келинди. Ўтган асрнинг ўрталаридаёқ айрим кимёгарлар моддаларнинг тузилишини ифодаловчи номенклатура яратишга ҳаракат қилдилар. Бундай номенклатура *рационал номенклатура* деб юритилди. Бунда, масалан, углеводородлар номи ўша углеводород группасининг биринчи намояндаси номидан келтириб чиқарилган. Масалан, метан қаторидаги углеводородларни

номлаш асосида метан номидан фойдаланилади. Мисол учун қуйидаги формула билан ифодаланадиган пентан изомерларидан бирини диметилэтилметан деб аташ мумкин.

Бу икки водород атоми метил CH_3 группа билан, бир водород атоми эса этил C_2H_5 группа билан алмашган метан ҳосиласи сифатида қаралиши керак.

Бироқ, айрим химиклар ўзларининг турлича «рационал» принципларини таклиф қилганлар, бу эса ўз навбатида жуда ноқулайликка — битта моддани турлича номланишига олиб келган.

Халқаро номенклатура. 1892 йилда турли мамлакат химия жамиятларининг машҳур вакиллари Швейцариянинг Женева шаҳрига тўпландилар. Уларнинг мақсадлари органик бирикмаларнинг аниқроқ, мақсадга мувофиқроқ, дунёнинг барча мамлакатларида қабул қилиниши мумкин бўлган номенклатурасини яратиш эди.

Бу кенгашда, ҳозир *Женева* ёки *халқаро номенклатура* деб юритиладиган систематик илмий номенклатура ишлаб чиқилди.

Бирор бирикмани Женева номенклатураси бўйича аташ учун қуйидаги кўрсатмага риоя қилинади.

1. Бирикманинг структура формуласи синчиклаб кузатилиб, углерод атомларининг энг узун занжири танлаб олинади ва занжирдаги углерод атомларига номер қўйиб чиқилади. Номер қўйишни ўрин босувчи модда (ён тармоқ) яқин турган томондан бошлаш керак.

Масалан, 66-бетда тасвирланган пентаннинг иккинчи изомерини Женева номенклатураси бўйича аташ учун тўрт углеродли занжир (энг узун бўлгани учун) ни танлаб оламиз ва чап томондан бошлаб (чунки ўрин босувчи — метил группа формуланинг чап томон охирига яқин турибди) номерлаймиз:

2. Женева номенклатураси принципларига асосан, ҳамма бирикмалар юқорида кўрсатилгандек, номерланган занжирга эга нормал углеводород ҳосиласи сифатида қаралиши керак, яъни биз олган мисолдаги пентан изомери — бутан ҳосиласи деб қаралади.

3. Ўрин босувчи модда ўрни (занжир тармоқлари) у турган углерод атоми номерига мос келадиган рақам билан белгиланади (бизнинг мисолимизда — 2), сўнгра ўрин босувчи номи (бизнинг мисолимизда — метил) ва ниҳоят номерланган энг узун занжир, яъни бутун бирикмани ҳосил қилган углеводород номи (бизнинг мисолда — бутан) айтилади. Шундай қилиб, пентан изомерини биз Женева номенклатураси бўйича 2-метилбутан деб айтамиз.

Углерод занжирида бир қанча тармоқланиш бўлгани ҳолда, ҳар бирининг ўрни ўзига мувофиқ тарзда рақам билан кўрсатилади ва ҳар бир ўрин босувчи номи айрим-айрим аталади. Агар бирикма бир қанча бир хил ўрин босувчиларга эга бўлса, масалан, иккита метил группа бўлса, уларни ўрнини белгиловчи рақамдан сўнг «диметил» (грекча «ди» — икки) деб, агар учта метил группа бўлса, «три метил» деб юритилади ва ҳоказо.

66-бетда келтирилган пентаннинг учинчи изомери 2,2-диметилпропан дейилади.

Женева номенклатураси яратилгандан сўнг уни бир неча бор мукаммаллаштиришга, тўлдиришга, хатоларни тўғрилашга уриниб кўрилди. Масалан, Льеж шаҳрида (Бельгия) «Льеж қонунлари» кўриб чиқилди. Бироқ бу қонунлар кўп химиклар томонидан қабул қилинмади.

1957 йилда, кейинчалик 1965 йилда назарий ва амалий химия Халқаро уюшмаси — International Union of Pure and Applied Chemisty — қисқача IUPAC ёки ЮПАК съезди томонидан органик бирикмалар номенклатурасининг қоидаси тасдиқланди. Бу қоидалар асосан Женева номенклатурасига мос тушсада, унга баъзи бир ўзгартишлар киритилди. Кейинчалик халқаро номенклатура билан ҳар хил синф бирикмаларини баён қилишда ЮПАК кўрсатмалари ҳам назарга олинди.

Конформациялар ҳақида тушунча. Углеводородлардаги (шунингдек бошқа бирикмалардаги) метил ва метилен группалари, уларни боғловчи бирламчи боғлар атрофида, шунингдек ўқлар атрофида ҳам эркин айлана олиши туфайли, улардаги водород атомлари ҳар хил фазовий ҳолатда бўлиши мумкин. Бундай ҳолатларда вужудга келадиган ҳар хил фазовий шаклларни **конформация** ёки **конформер** деб юритилади. Масалан, этан метил группаларининг бемалол айлана олиши туфайли сон-саноқсиз конформацияларга эга. Иккита метил группанинг водород атомлари бир-бирининг устида жойлашган бўлса, *тўсиқли конформация* деб аталадиган энг

беқарор фазовий ҳолат намоён бўлади (24-расм, *а*). Бу конформациянинг беқарорлигига асосий сабаб, ундаги бир-биридан қочишга интилаётган водород атомларининг ниҳоятда яқин масофада жойлашганлигидир. Бу атомларнинг бир-биридан қочиши туфайли этаннинг тўсиқли конформацияси бошқа конформацияларга, пировардида эса энг барқарор конформацияга ўтади. Бу ҳолатда, битта метил группанинг водород атоми бошқа метил группанинг иккита водород атомлари ўртасида турибди деб фараз қилиш мумкин (24-расм, *б*). Барқарор конформацияда битта метил группанинг водород атомлари бошқа метил группа водород атомларидан энг узоқ масофада жойлашган бўлади.

Метил группа эркин айланаётганда этан молекуласи кўп вақт барқарор конформацияда турганлиги учун, бу конформация *тормозланган конформация* дейилади.

24-расм. Этаннинг тўсиқли (*а*) ва тормозланган (*б*) ҳамда бутаннинг (*в* ва *г*) баъзи бир конформациялари:

1 — моделларнинг ён томондан кўриниши; *2* — юқоридан кўриниши.

Тўрт ва ундан ортиқ углерод атомига эга бўлган углеводородлар ва бошқа органик бирикмалар, фақат водород атомининг хилма-хил фазовий ҳолатига эмас, балки углерод занжирининг ҳар хил шаклига боғлиқ бўлган турли конформацияларда бўлиши мумкин. Масалан, *н*-бутан занжири эгри-бўгри ёки ярим ҳалқа шаклида бўлиши мумкин (24-расм, *в*, *г*).

Конформерларнинг изомерлардан фарқи аввало шундаки, улар атомларни боғловчи химиявий боғларни узмаган ҳолда ўз-ўзидан вужудга келади.

Атом группаларининг эркин айланиши анча тез содир бўлгани ва бир конформациянинг иккинчисига тез-тез ўтиб тургани учун, *у ёки бу конформацияни ажратиб олиш амалда мумкин эмас.* Конформация ҳақида анчагина аниқ тушунча олишга, фақат ЯМР усули каби физик усулларгина имконият туғдиради.

Тўйинган углеводородларнинг умумий формуласи. Органик химияда бирикмалар ҳар бир группасининг таркибини умумий молекуляр формула билан ифодалаш мумкин.

Тўйинган углеводородларнинг умумий формуласини келтириб чиқарамиз. Бирорта тармоқланмаган занжирли углеводород формуласини кузатайлик. Масалан:

Формуладан кўриниб турибдики, четки углерод атомлари билан боғланган икки водород атомини ҳисобламаганда, ҳар бир углерод атомига иккитадан водород атоми тўғри келар экан. Агар углеводород молекуласидаги углерод атомлари сонини *n* ҳарфи билан ифодаласак, бу ҳолда водород атомларининг сони 2 *n* га, яна 2 қўшилган (четки углерод атомларидаги учинчи водород атоми) қийматга тенг бўлади. Шундай қилиб, *тўйинган углеводородларнинг умумий формуласи*

$$C_nH_{2n+2}$$

Келтирилган C_nH_{2n+2} умумий формула тармоқланган занжирли ҳамма тўйинган углеводородлар таркибини ҳам ифодалайди, чунки изобирикмалар, уларга мос нормал бирикмалардан фақат атомларнинг боғланиш тартиби билангина фарқланади.

Тўйинган углеводородларнинг бир валентли радикаллари — алкилларнинг умумий формуласи — C_nH_{2n+1}

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ

Табиатда газсимон, суюқ ва қаттиқ углеводородлар кенг тарқалган. Улар одатда соф бирикмалар ҳолида эмас, балки *турли-туман, баъзан жуда мураккаб аралашмалар ҳолида* учрайди. Буларга табиий газлар, нефть ва тоғ муми киради.

Углеводородларнинг табиий газсимон аралашмалари. Ер шарининг жуда кўп жойларида ер ёриқларидан *ёнувчи* ёки

нефть гази деб аталувчи, асосан метандан иборат бўлган газ ажралиб чиқади.

СССР да бундай газ конлари Бокуда, Грознийда, Доғистонда, Саратовда ва бошқа жойларда бор.

Бевосита ер остидан ажралиб чиқадиган нефть ғази, ўз таркибида метандан ташқари ажратилиши мумкин бўлган бензин буғини ҳам сақлайди.

Табиий газ чиқариш бўйича СССР жаҳонда иккинчи ўринда туради. Табиий газ, нефть билан бир қаторда саноатда синтетик материаллар олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Асосан метандан иборат бўлган «ботқоқ» ва «кон» газлари ҳам тўйинган углеводородларнинг табиий манбаи ҳисобланади. Улар ҳаво кислороди етишмаган шароитда (масалан, ботқоқлик тагида) секинлик билан парчаланадиган ўсимликнинг турли органик қолдиқларидан вужудга келади.

Нефть. Нефть сариқ, оч қўнғир ёки қора рангли, ўзига хос ҳидга эга суюқликдир. Ўз таркибига кўра нефть асосан углеводородлар аралашмасидан, қисман эса кислород, олтингугурт ва азот сақловчи моддалардан ташкил топган.

Нефть сувдан енгил: турли хил нефтларнинг зичлиги 0,73 дан 0,97 гачадир.

Нефтнинг таркиби қазиб олиниш жойига кўра ҳам сифат, ҳам миқдор жиҳатидан турлича бўлади. Пенсильвания штатида (АҚШ) қазиб чиқарилаётган нефть таркибида тўйинган углеводородлар кўп бўлса, Боку нефти таркибида эса тўйинган углеводородлар нисбатан кам, аммо у нафтен углеводородлари деб аталувчи углеводородларга ниҳоятда бой (90% атрофида). Нафтен углеводородлари циклик тузилишга эга бўлиб, улар ҳақида кейинроқ батафсил тўхталиб ўтамиз. Грозний, Сурахан ва Фарғона (Ўрта Осиё) нефтлари тўйинган углеводородларга анчагина бой.

Совет Иттифоқи нефть бойлиги жиҳатидан дунёда биринчи ўринни эгаллайди.

Нефтнинг пайдо бўлиши. Нефтнинг пайдо бўлишига оид бирор умумлашган фикр ҳанузга қадар йўқ. Бир гуруҳ олимлар, чунончи, Д. И. Менделеев ҳам, нефть анорганик моддалардан келиб чиққан деб ҳисоблайдилар: уларнинг фикрича, металл карбидига сув таъсир қилишидан нефть пайдо бўлган.

Бошқа олимлар, жумладан, Энглер нефть органик моддалардан келиб чиққан, яъни турли қирилиб кетган ҳайвон ва ўсимликлар қолдиғининг ҳаво етарли даражада кирмай, аста-секин чириши натижасида пайдо бўлган, деган фикрни эътироф этдилар.

Кейинги йилларда нефтнинг жуда кўп турларида ўсимликнинг яшил моддаси — хлорофилни ва қонни бўёвчи модда — гемоглобиннинг парчаланишидан вужудга келадиган порфиринлар мавжудлиги кузатилди. Бу эса нефтнинг пайдо бўлишида ҳайвон ва ўсимлик қолдиқлари иштирок қилганлигини исботлайди.

Кейинги йилларда нефтнинг пайдо бўлишига оид анчагина мураккаброқ назариялар ҳам ўртага ташланмоқда. Бу назарияларга кўра, нефтнинг пайдо бўлишида ҳайвон ва ўсимликларнинг қолдиқлари асосий манбадир. Улардан ҳосил бўлган «бирламчи нефть» кейинги иккиламчи ўзгаришга дуч келади — водороднн бириктириб олади — гидрогенланади. Бу жараёнлар анорганик катализаторлар иштирокида боради.

Нефтнинг келиб чиқиш проблемаси жуда мураккаб ва ҳанузга қадар тўла ҳал қилинмаган масаладир.

Нефтни қайта ишлаш. Агар нефтни ҳайдовчи аппаратга солиб, уни аста-секин қиздирилса, аввал у буғ ҳолатига ўтади ва углерод атомлари кам бўлган углеводородлар ҳайдалади. Температуранинг ортиб бориши билан қайнаш температураси юқори бўлган углеводородлар ҳайдала бошланади. Шундай қилиб, нефтнинг айрим қисмларини ёки бошқача қилиб айтганда, нефть фракцияларини йиғиш мумкин. Одатда уч асосий фракция олинади: 1) 150°С гача йиғиладиган ва газолин ёки бензин фракцияси деб юритиладиган фракция. Бу фракция таркибида 5 тадан 9 тагача углерод атомлари бўлган углеводородларни сақлайди; 2) 150°—300°С атрофида йиғиб олинадиган ва тозалангандан сўнг керосин берадиган фракция. Бу фракция таркибида C_9H_{20} дан $C_{16}H_{34}$ гача углеводородлар сақлайди; 3) мазут (қорамой) деб аталадиган нефть қолдиғи таркибида кўп миқдорда (бир неча ўнлаб) углерод атомини сақловчи углеводородлар бор.

Таркиби унчалик мураккаб бўлмаган фракциялар олиш учун бу учала фракциянинг ҳар бири диққат билан қайтадан ҳайдалади. Масалан, газолин фракциясини ҳайдаб қуйидагиларга ажратилади: 1) 38°С да қайнайдиган н-**пентан** (асосан пенсильвания нефтида бўлади); 2) **газолин** ёки **петролей эфир** (40 дан 70° гача бўлган фракция), 3) ҳақиқий **бензин** (70 дан 120° гача бўлган фракция). Бензиннинг бир неча турлари мавжуд: авиация бензини, автомобиль бензини ва ҳоказо; 4) *лигроин* (120° дан 140° гача бўлган фракция).

Мазут ҳам фракцияларга ажралади. 300°С дан юқори температурада парчаланмай мазутдан ҳайдаладиган баъзи фракцияларни **соляр мойи** деб юритилади. Улар мотор ёқилғиси сифатида ишлатилади. Шунингдек, соляр мойидан яхшилаб тозалаш натижасида медицинада ишлатиладиган **вазелин мойини** ҳам олиш мумкин.

Мазутни 300°С дан юқори температурада фракцияларга ажратишда моддаларни парчаланиб кетишдан сақлаш учун сув буғи билан ҳайдаш, шунингдек вакуум остида ҳайдашдан фойдаланилади. Шу усулда фракцияларга ажратиш ва тозалаш билан мазутдан соляр мойидан ташқари ҳар хил сурков мойлари, вазелин ва парафин олинади.

Вазелин, мазутдан ўта ситилган сув буғи ёрдамида ажратиб олинади. У суюқ ва қаттиқ углеводородлар аралашмасидан иборат бўлиб, медицинада турли мазлар тайёрлашда кенг ишлатилади.

Парафин — қаттиқ углеводородлар аралашмаси бўлиб, парафин массаси деб аталувчи қаттиқ ва суюқ углеводородлар аралашмасидан қайта кристаллаш усули билан ажратиб олинади. Бу масса эса ўз навбатида тегишли қаттиқ углеводородларга бой бўлган баъзи нефть турларининг мазутини сув буғи билан ҳайдаш орқали олинади. Ҳозирги вақтда парафин фақат саноатда эмас, балки медицинада ҳам (парафин терапияси) кенг ишлатилмоқда. Юқорида айтилган фракцияларни мазутдан ҳайдаб олиб бўлингандан кейинги қолдиқ — **гудрондан**, айрим ишловлардан сўнг йўл қурилишида (нефть ёки сунъий асфальт) кенг фойдаланилади.

Турли хил ичдан ёнар двигателларнинг кенг миқёсда қўлланилиши туфайли нефть фракциялари ичида бензин фракцияси жуда муҳим аҳамият касб этади. Бироқ нефть ҳайдалганда, унинг турига қараб, биринчи (енгил ҳайдалувчи) фракция нефтнинг умумий миқдорига нисбатан бор-йўғи 5—14 процентгина (кўпи билан 20%) олинади. Бу нефть технологиясини тубдан ўзгартишга олиб келди.

Нефть технологиясига киритилган ўзгартишда *крекинг-процесс* (инглизча «крекинг» — парчаланиш) деб аталувчи жараён муҳим аҳамиятга эга. Крекинг-процесс ёки нефтни крекинглашнинг моҳияти шундаки, бунда нефтга юқори температура ва босим таъсир эттирилади. Бундай шароитда кўп сонли углерод атомига эга бўлган углеводородларнинг йирик молекуласига, бензиндаги углеводородларга ўхшаш ёки уларга яқин тўйинган ва тўйинмаган углеводородларнинг бирмунча кичик молекуласига, асосан газ ҳолидаги кам сонли углерод атоми сақлаган — крекинг газларига парчаланади. Крекинг газларига ишлов берилганда, уларнинг молекуласи бирмунча йирикроқ молекулага бирикади (полимерланиш содир бўлади); оқибатда яна бензин вужудга келади.

Нефтни крекинглаш ва ундан ажралаётган крекинг газларини полимерлаш натижасида нефтдан бензин олиниши тахминан уч марта, яъни 65—70% ошади.

Ажралаётган крекинг газлар фақат бензин учун (масалан, изооктан) ишлатиладиган углеводородлар синтези учунгина эмас, балки бошқа бирикмалар (жумладан, каучук ва бошқа моддалар олишда ишлатиладиган) синтезида ҳам қўлланилади. Крекинг газлари синтетик полимер материаллари (каучук, пластмасса ва бошқалар) саноатининг энг муҳим негизларидан бири ҳисобланади.

Бензиннинг бошқа манбаларини излаш — газ ёки ер бензини деб аталувчи бензиндан фойдаланишга, «синтетик» нефть ва бензинлар олишнинг турли усулларини ишлаб чиқишга олиб келди. Газ ёки ер бензини табиий газлардан олинади. 1 $м^3$ ер гази 100 *г* гача юқори сифатли бензин бўғини сақлайди.

Тоғ мумн. Тоғ муми ёки *озокерит* — углеводородларнинг қаттиқ табиий аралашмасидир. Озокеритни қайта эритиб ва тозалаб, ундан мум ўрнида ишлатилиши мумкин бўлган *церезин* тайёрланади.

Тўйинган углеводородларнинг табиий манбаларига табиий газ, нефть ва озокеритдан ташқари қуруқ ҳайдаш жараёни орқали, ёғоч, торф, қўнғир ва тошкўмир ҳамда ёнувчи сланец каби баъзи бир маҳсулотлар киради.

ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР ОЛИШНИНГ СИНТЕТИК УСУЛЛАРИ

1. Тўйинмаган углеводородларга платина ва палладий катализаторлари иштирокида водород бириктириш (гидрогенлаш) йўли билан тўйинган углеводородларни олиш мумкин:

$$\underset{\text{этилен}}{C_2H_4} + H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}$$

$$\underset{\text{ацетилен}}{C_2H_2} + 2H_2 \rightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6}$$

2. **Моногалогенли ҳосилалардан натрий метали иштирокида галогенни тортиб олиш ва радикалларни ўзаро бириктириш** (Вюрц реакцияси). Бу реакция ҳақида метан гомологларини олиш жараёнларини ёзаётганимизда тўхталиб ўтган эдик.

$$CH_3I + Na + Na + ICH_3 \rightarrow CH_3—CH_3 + 2NaI$$

3. **Муайян кислота тузларини парчалаш** (NaOH билан қиздириш):

$$C_nH_{2n+1}COONa + NaOH \rightarrow C_nH_{2n+2} + Na_2CO_3$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Углерод атомлари сони 1 дан 4 гача бўлган тўйинган углеводородлар одатдаги шароитда газлардан; углерод атомлари сони 5 дан 15 гача бўлган углеводородлар — суюқликдан; углерод атомлари сони 16 ва ундан юқори бўлган углеводородлар эса қаттиқ жисмлардан иборат бўлади. Углеводородлар молекуласининг йириклашиши билан уларнинг эриш ва қайнаш даражаси ортиб боради. Бу диалектикадаги миқдор ўзгаришининг сифат ўзгаришига ўтиши ҳақидаги қонуннинг ёрқин далилидир.

Немис органик кимёгари Карл Шорлеммер (1834—1892) нинг классик ишлари туфайли углеводородлар қатори вужудга келди ва уларнинг хоссалари аён бўлди. Шорлеммер — коммунист ҳамда К. Маркс ва Ф. Энгельснинг дўсти эди. Шорлеммер ишларига асосланиб Ф. Энгельс: «Ҳар гал CH_2 группани қўшиб, биз сифат жиҳатидан олдингисидан фарқланадиган жисмни оламиз*», деб ёзган эди.

Тўйинган углеводородлар сувда жуда ёмон эриса, кўпгина органик эритувчиларда яхши эрийди. Тўйинган углеводородлар қаторининг биринчи намояндалари — метан ва этан ҳидсиз. Осон учувчан қуйи молекулали углеводородлар бензин ҳидига эга. Бу қатордаги нефть мойлари ва парафинлар таркибига кирувчи углеводородларнинг юқори молекулали намояндалари жуда кам учувчан бўлиб ҳидсиздир.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Ушбу бобнинг бошланғич қисмида тўйинган углеводородларнинг оддий шароитда химиявий инерт эканлиги айтиб

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

ўтилган эди. Масалан, концентрланган сульфат кислота жўпгина органик бирикмаларни кўмирга айлантиради, бироқ уй температурасида тўйинган углеводородларга таъсир этмайди. Кучли оксидловчилар, масалан, хромат кислота, калий перманганат ҳам уй температурасида парафинларга таъсир этмайди.

1. **Галогенлар билан ўзаро таъсири.** Галогенлар тўйинган углеводородларга бирикмайди. Бироқ галогенлар тўйинган углеводородлар билан ўрин алмашиш реакциясига, айниқса қуёш нури таъсирида осонгина киришади. Бунда галоген билан биргина водород атоми эмас, балки бир нечта водород атоми бирин-кетин ўрин алмашиши мумкин. Масалан, метан хлор билан реакцияга киришиб, турли хил алмашиниши маҳсулотларини бериши мумкин.

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{метил хлорид}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{метилен хлорид}}{CH_2Cl_2} + HCl \text{ ва ҳоказо}$$

Бир ёки бир нечта водород атомлари галоген билан алмашган углеводородлар *галогенли ҳосилалар* (V боб) деб аталади.

Тўйинган углеводородлар юқори температурада, айниқса турли катализатор иштирок этган шароитда барқарор эмас.

2. **Тўйинган углеводородларни юқори температурада оксидлаш.** Метан қаторининг биринчи намояндалари анчагина қийин оксидланади. Парафин таркибига кирувчи юқори тўйинган углеводородларни кислород билан 100—160° температурада ёғ кислоталари ҳосил қилгунга қадар оксидлаш мумкин. Оксидлаш жараёнини тезлатиш учун кўпинча катализаторлардан фойдаланилади. Бу ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки нефть таркибидаги арзон маҳсулотлардан юқори ёғ кислоталарини олишга имкон беради.

Ҳозирги вақтда тўйинган углеводородларни турли усуллар билан оксидлаш орқали ёғ кислоталаридан ташқари, таркибида кислород сақлаган яна бир қанча моддалар олинмоқда.

3. **Тўйинган углеводородлар углерод занжирини юқори температура ва босимда парчалаш.** Крекинг-процесс реакцияси 450—550° температурада боради. Бу жараённинг энг муҳим томони, тўйинган углеводородларнинг йирик молекулаларини, ниобатан кичик — тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар молекуласига парчаланишидир.

$$C_mH_{2m+2} \rightarrow C_nH_{2n+2} + \underset{\text{тўйинмаган углеводород}}{C_pH_{2p}}$$

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Метан CH_4 ер ости гази, ботқоқлик гази ва кон газининг қарийиб 86—90 процентини ташкил қилади; ёритувчи газ таркибининг анчагина қисми (тахминан 35 проценти) метандан иборат, у эриган ҳолда нефть таркибида ҳам сақланади.

Метан микроорганизмлар таъсирида клетчаткадан ҳосил бўлади («метанли бижғиш»), у ковуш қайтарувчи ҳайвонлар ва одам ичагидаги газлар *таркибида ҳам учрайди.*

Синтетик метанни турли усуллар билан, масалан, юқори температурада углерод ва водородни тўғридан-тўғри таъсир эттириб олиш мумкин:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

Метан рангсиз, ҳидсиз модда. У ёнганда рангсиз, кучсиз кўкиш аланга беради.

Метанни ҳаво билан аралаштирилганда жуда хавфли портловчи аралашма ҳосил бўлади.

Метан сувда ёмон эрийди.

Изооктан C_8H_{18} (2, 2, 4-триметилпентан) авиация бензининнинг жуда муҳим таркибий қисми бўлиб, стандарт суюқ ёнилғи ҳисобланади.

Вазелин мойи (Oleum vaselini ёки Paraffinum Liquidum) — медицина препаратидир. Таркибида 15 тагача углерод атомлари бўлган тўйинган углеводородлардан иборат. Унинг қандай олиниши 73-бетда баён этилган.

Вазелин (Vaselinum) таркибида 12 дан 25 тагача углерод сақлаган суюқ ва қаттиқ тўйинган углеводородларнинг яримсуюқ аралашмасидир. У медицинада маз дорилар тайёрлашда кенг ишлатилади. Вазелиннинг олиниши ҳақида 73-бетда баён этилган.

Парафин *(Paraffinum solidum) — қаттиқ углеводородлар аралашмаси.* Юмшоқ парафин деб аталувчи парафин 45—60° да, қаттиқ парафин эса 60° дан юқори температурада эрийди. У нефть асосида (73-бетга қаранг) ҳамда қўнғир кўмир ва торфни қуруқ ҳайдаш жараёнида олинади. Парафин медицинада қўлланилади («парафинотерапия»). Ҳар хил турдаги парафинлардан ($C_{19}H_{40}$ дан $C_{36}H_{74}$ гача бўлган) углеводородлар ажратиб олинган.

IV боб

ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР

Тўйинмаган углеводородлар деб шундай углеводородларга айтиладики, улардаги углерод атомларининг сони тўйинган углеводородлардаги углерод атомлари сонига тенг бўлиб, водород атомларининг сони эса тўйинган углеводородларникига нисбатан кам бўлади. Тўйинмаган углеводородлар турли *бирикиш реакцияларига осон киришиши билан* (масалан, улар галогенларни осон бириктиради) тўйинган углеводородлардан кескин фарқ қилади.

Таркибидаги водород атомлари сонига қараб тўйинмаган углеводородлар кичик группаларга ёки қаторларга бўлинади. Турли кичик группаларга кирадиган бирикмалар таркибини умумий формула билан ифодалаш қулай.

Агар тўйинган углеводородлар таркиби C_nH_{2n+2} умумий формула билан ифодаланса, тўйинмаган углеводородларнинг турли хил қаторлари эса C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} ва шунга ўхшаш умумий формулалар билан ифодаланади.

Мазкур дарсликда тўйинмаган углеводородлардан C_nH_{2n} формула билан ифодаланадиган *олефинлар* ёки *этилен қатори углеводородлари*, C_nH_{2n} формула билан ифодаланадиган *диолефинлар* ёки *диен углеводородлари* ҳамда *ацетилен қатори углеводородлари* кўриб чиқилади.

ЭТИЛЕН ҚАТОРИДАГИ УГЛЕВОДОРОДЛАР ЁКИ ОЛЕФИНЛАР

C_nH_{2n} умумий формула билан ифодаланадиган этилен қаторидаги углеводородлар номи уларнинг энг содда — биринчи намояндаси *этилен* C_2H_4 номидан келиб чиққан. Бу группадаги моддаларнинг бошқача номи, яъни олефинлар — тарихан вужудга келган; этилен дастлаб кашф этилганда ва уни текширишда маълум бўлдики, у хлор билан ўзаро бирикиб, суюқ ёғсимон модда (этилен хлорид $C_2H_4Cl_2$) ҳосил қилган. Бу эса этиленни gaz olefiant — ёғсимон газ» деб номланишига сабаб бўлди. «Олефинлар» деган ном бизнинг мамлакатимизда ҳам кенг қўлланилмоқда. Кейинги вақтларда тўйинмаган углеводородларни *алкенлар* деб ҳам аталадиган бўлди.

ТУЗИЛИШИ, НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Этил хлорид C_2H_5Clдан HCl молекуласини ажратиб, этилен C_2H_4 ҳосил қилиш мумкин:

Олефинларда қўш боғ мавжуд деб қаралиши, тузилиш назариясидаги углерод атоми тўрт валентли деган тушунчага мос келади, шунингдек галоген ёки бошқа моддаларнинг қўш боғ узилганда озод бўладиган валентликлар ҳисобига иккита қўшни углерод атомларга бирикишини тушунтириб бера олади.

Аввал айтиб ўтилгандек, ҳозирги тушунчалар бўйича, иккита тўйинмаган углерод атомини бириктирувчи икки боғ бир хил эмас: уларнинг бири σ-боғ, иккинчиси эса π-боғдир. π-боғ унчалик мустаҳкам эмас, у бирикиш реакцияларида осон «узилади».

Оддий ва қўш боғлардаги энергия ҳосил бўлишини таққослаш тўйинмаган бирикмалардаги иккита боғнинг бир хил эмаслигини яққол кўрсатади. Оддий боғнинг энергия ҳосил қилиши 81 *ккал/моль*, қўш боғники эса 146,5 *ккал/моль*. Бу қўш боғни ҳосил бўлишида бирламчи σ-боғга нисбатан икки марта кўп энергия сарф бўлмай, балки фақат 65,5 *ккал/моль* энергиянгна сарф бўлишини кўрсатди. Табиийки, π-боғни бузиш учун σ-боғни бузишга нисбатан камроқ энергия сарф қилинади.

Шундай қилиб, қўш боғнинг мустаҳкам эмаслиги, уларнинг бирини оддий σ-боғга нисбатан бошқача электрон тузилишга эга эканлиги ва кам энергия ҳосил қилиши, яъни етарли даражада мустаҳкам эмаслиги билан тушунтирилади.

Олефинлар номи уларга мос тўйинган углеводородлар номидан олинади, бироқ-*ан* қўшимчаси-*илен* қўшимчаси билан алмаштирилади. Женева номенклатурасига кўра олефинлардаги-*илен* қўшимчаси ўрнига қисқача-*ен* қўшимчаси қўшилади (3-жадвал).

3-жадвал

Тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар номини таққослаш

Тўйинган углеводородлар		Тўйинмаган углеводородлар		
формуласи	номи	формуласи	рационал номи	халқаро номенклатура бўйича номи
CH_4	Метан	*		
C_2H_6	Этан	C_2H_4	Этилен	Этен
C_3H_8	Пропан	C_3H_6	Пропилен	Пропен
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_8	Бутилен	Бутен
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{10}	Амилен	Пентен
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{12}	Гексилен	Гексен

* Тўйинган углеводород метанга тўйинмаган углеводород метилен ёки метен CH_2 мос келиши керак эди. Бироқ бундай углеводород оддий шароитда бўлмайди. А. М. Бутлеров кўрсатганидек, метилен олишга бўлган уриниш натижасида иккита метилен қолдиғи бир-бири блан бирикиб, битта этилен молекуласини ҳосил қилган:

$$2CH_2 \rightarrow C_2H_4$$

Олефинлар **изомерияси** углерод атомлари занжирининг изомериясига, яъни углерод занжирининг тармоқланган ёки тармоқланмаганлигига, шунингдек, занжирдаги қўш боғнинг ҳолатига боғлиқ.

Олефинлар изомериясининг учинчи сабаби ҳам бор. Бу фазода атом ва атомлар группасининг ҳар хил жойланиши, яъни *стереоизомериядир*. Изомериянинг бу тури билан кейинроқ, қўшбоғли бошқа бирикмаларни ўтаётганимизда батафсил танишиб чиқамиз.

Қўшбоғ ўрнини (ҳамда тармоқланиш жойини) белгилаш учун, халқаро номенклатурага мувофиқ энг узун занжирга эга углерод атомлари қўшбоғга яқин томондан бошлаб номерланади. Шундай қилиб, *тармоқланмаган занжирга эга бўлган* бутиленнинг иккита изомери бутен-1 ва бутен-2 деб аталади.

бутен-1

бутен-2

Тармоқланган занжирга эга бўлган *амилен* — C_5H_{10} изомерларидан бири метил-3-бутен-1 деб аталади.

Этилендан келиб чиқадиган радикал $H_2C=CH$, одатда *винил;* пропилендан келиб чиқадиган радикал $H_2C=CH-CH_2$ эса *аллил* деб юритилади.

ОЛЕФИНЛАРНИНГ ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА УЛАРНИ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Этилен ва унинг гомологлари табиий газларда, шунингдек нефтда жуда оз миқдорда (эриган ҳолда) учрайди. Юқорида айтиб ўтганимиздек, олефинлар асосан нефтни крекинглашда, шунингдек оз миқдорда ёғоч ва тошкўмирни қуруқ ҳайдалганда ҳосил бўлади.

1. Тўйинган спиртлардан сувнинг ажратилиши — дегидратация олефинлар олишнинг энг қулай ва оддий усули ҳисобланади:

Саноат мосламаларида спирт буғлари 350—500° да катализатор устидан ўтказилади. Катализатор сифатида алюмин оксиди, графит ёки бошқа моддалардан фойдаланилади.

Лаборатория шароитида эса олефинларни ҳосил қилиш учун спиртларни сувни тортиб олувчи моддалар, масалан, концентрланган сульфат кислота ёки рух хлорид билан қиздирилади ва ҳоказо.

Сульфат кислота қўлланилганда сувни ажратиш реакцияси икки босқичда боради:

а) спирт ва сульфат кислота ўзаро реакцияга киришиб, мураккаб эфир ҳосил қилади, масалан, этил спиртидан этилсульфат кислота ҳосил бўлади:

б) этилсульфат кислота қиздирилганда парчаланади, натижада олефин ва сульфат кислота ҳосил бўлади:

2. **Галогенли ҳосиладан галогенводородни ажратиб олиш.** Галогенводородни ажратиб олиш учун одатда ишқорнинг спиртли эритмаси қўлланилади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Олефинлар қаторининг дастлабки уч намояндаси оддий шароитда газ, амилен (C_5H_{10}) дан бошлаб суюқлиқ, юқори олефинлар ($C_{19}H_{38}$) дан бошлаб эса қаттиқ ҳолда учрайди.

Олефинларнинг зичлиги, шунингдек қайнаш температураси тўйинган углеводородларга нисбатан юқори.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Барча олефинлар учун хилма-хил бирикиш реакциялари хосдир. Бирикиш реакциясида қўш боғ узилиб, оддий боғга айланади. Улардан айримларини кўриб чиқамиз.

1. **Водороднинг бирикиши — гидрогенлаш,** платина ва палладий каби катализаторлар иштирокида уй температура-

сида; майдаланган никель иштирокида эса юқори температурада осон кечади:

Платинанинг гидрогенлашдаги катализаторлик таъсирини С. А. Фокин аниқлаган.

2. **Галогенлар — Cl_2, Br_2, I_2 нинг бирикиши** ушбу тенглама бўйича боради:

Хлор ҳаммасидан осон, йод эса анча қийин бирикади.

Бром (бромли сув) реакциясидан бириқманинг тўйинмаганлигини аниқлашда, яъни молекулада иккиламчи ёки учламчи боғнинг бор-йўқлигини билишда доимо фойдаланилади.

3. **Галогенводородларнинг бирикиши:**

HI жуда осон, HCl эса бирмунча қийин бирикади.

Бу реакция галогенли ҳосилалардан тўйинмаган углеводородлар олиш реакциясининг аксидир.

В. В. Марковников олефинларга бирикиш реакцияларини ўрганиш билан шуғулланди ва қуйидаги қонуниятларни таъкидлаб ўтди: *тўйинмаган бирикмаларга таркибида водород сақловчи моддалар бириктирилганда, водород бевосита энг кўп гидрогенланган* (яъни, энг кўп водород атомлари билан боғланган) *углерод атомига бирикади.* Кейинчалик бу *Марковников қонуни* деб атала бошланди.

Масалан, HI пропиленга бириккanда, водород энг четки тўйинмаган углерод атомига (яъни, энг кўп гидрогенланган углеродга), йод эса ўртадаги углерод атомига бирикади:

Ҳозирги замон тушунчаси бўйича атомларнинг ўзаро таъсири, одатда, химиявий боғни ҳосил қилувчи электрон булутлари зичлиги тақсимланишининг ўзгаришига боғлиқ.

Этилендаги водород атомининг метил группага алмашиниши электрон зичлиги тақсимланишининг ўзгаришига олиб келади. Шунинг учун пропилен молекуласи диполь ҳолда бўлади, яъни биринчи углерод атоми иккинчиси (метил группа билан боғланган углерод)га нисбатан электроманфийроқ бўлади:

Углерод атоми электроманфийлигининг катталиги, яъни электрон булутининг унга томон силжиши, эгилган стрелка билан белгиланади:

Галогенводородни, масалан HI ни пропиленга таъсир эттирилганда, электромусбат водороднинг пропиленнинг манфий зарядланган четки — тўйинмаган углерод атомига, электроманфий галоген атомининг эса пропиленнинг иккинчи углерод атомига бирикиши энди тушунарлидир.

Бирикиш тартиби амалда электрон зичлигининг тақсимланиши билан белгиланган учун Марковников қонуни абсолют қийматга эга эмас, балки бу қонундан ташқари қоидалар ҳам мавжуд.

4. **Олефинларга сувнинг бирикиши билан** спирт ҳосил бўлиш реакцияси сульфат кислота, рух хлорид ва бошқа баъзи бир катализаторлар иштирокида рўй беради:

этил спирти

Бу реакция, спиртлардан олефинлар олиш реакциясининг аксидир. Марковников қонуни сувнинг бирикиш реакциясига ҳам тааллуқлидир.

5. **Олефинларнинг оксидланиши.** Юмшоқ оксидланиш шароитида, масалан, совуқ ишқорий ёки нейтрал *муҳитда олефинларга $KMnO_4$ нинг сувли эритмаси таъсир эт*тирилганда, олефинларнинг қўш боғи узилади ва озод бўл-

ган иккита валентликка иккита гидроксил группа бирикади, натижада икки атомли спиртлар ҳосил бўлади:

икки атомли спирт (гликоль)

Бунда ўз кислородини берувчи $KMnO_4$ эритмаси рангсизланади ёки ($KMnO_4$ ортиқча бўлган ҳолда) қўнғир тусга киради (MnO_2 ҳосил бўлади).

Бу реакция текширилаётган моддaнинг тўйинмаганлигини аниқлашда жуда кўп қўлланилади. Олефинларни $KMnO_4$ нинг кучсиз эритмаси билан оксидланиш усули рус олими Е. Е. Вагнер томонидан ишлаб чиқилган, шунинг учун ҳам адабиётларда *Вагнер усули* деб юритилади.

Олефинларни шиддатли оксидлаш шароитида (масалан, хромат кислота ёки перманганат кислота таъсирида) уларнинг углерод занжири қўш боғ турган жойдан батамом узилади ва таркибида икки молекула кислород сақловчи модда (органик кислота, кетонлар ва ҳоказо) ҳосил бўлади.

Олефинларнинг оксидланишини, яъни олефин молекуласининг қўш боғли жойидан парчаланиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларни ўрганиш (масалан, ҳосил бўлган кислоталар молекуласидаги углерод атомлари сонини аниқлаш) — қўш боғнинг ҳолатини, дастлабки олефиннинг тузилишини билишга ёрдам беради.

6. **Олефинларнинг полимерланиши** — олефиннинг бир молекуласига, қўш боғнинг (бир ёки бир неча молекуладаги) узилиши туфайли бошқа молекулаларнинг бирикишидир. Мономер икки молекуласининг бир-бири билан бирикишидан *димерлар*, учта молекуласининг ўзаро бирикишидан эса *тримерлар* ҳосил бўлади ва ҳоказо. Масалан, этилен полимерланишида қуйидаги реакциялар содир бўлади:

Этиленнинг полимерланишини умумий тарзда ушбу схема бўйича тасвирлаш мумкин:

полиэтилен

Иккинчи жаҳон урушидан кейин *полиэтилен (политен)* кенг миқёсда ишлаб чиқарила бошланди.

Молекуляр оғирлиги юқори бўлган — *юқори полимерларнинг* ҳамма тури каби полиэтилен ҳам, бир хилда тузилган турли ўлчамдаги молекулалар — *полимергомологлар* аралашмасидан иборат. Шунинг учун ҳам юқори полимерларнинг молекуляр оғирлиги ҳақида гап юритилганда, фақат *ўртача молекуляр оғирлик* тушунилади.

Одатда ўртача молекуляр оғирлиги 6000—12000 бўлган этиленнинг қаттиқ полимери ишлатилади. Полиэтилендан пленкалар, идишлар, водопровод трубалари, ўровчи материаллар ва бошқа шунга ўхшаш материалларни ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Умуман олганда олефинларнинг полимерланиш реакцияси техникада жуда катта аҳамият касб этади. Бунга крекинг-процессдан ажралиб чиқадиган газлардан бензин олиш яққол мисол бўла олади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Олефин намояндаларидан фақат **этилен** устида тўхталиб ўтамиз. Этилен рангсиз газ бўлиб, ширинроқ ҳидга эга. Метандан фарқли равишда, у сал тутайдиган аланга билан ёнади. Бу, этилен таркибида углерод атомининг кўплиги билан тушунтирилади. Этилен умумий наркоз (умумий ҳушсизлантириш) хусусиятига эга, шунга кўра у, баъзи вақтлар операцияларда қўлланилган. Шуни қайд этиш керакки, молекулада қўш боғнинг пайдо бўлиши, моддaнинг организмга нисбатан наркотик таъсирини кескин оширади.

Этилен вино спирти олишда хом ашё сифатида хизмат қилади (112-бет), ундан ўта кучли заҳарловчи модда — *иприт* (311-бет) синтез қилинади. Этилендан меваларнинг пишишини тезлатувчи модда сифатида фойдаланиш қизиқ бир ҳолдир.

ДИЕН УГЛЕВОДОРОДЛАР ЁКИ ДИОЛЕФИНЛАР

Диолефинлар, диен углеводородлари ёки *диенлар** деб, иккита қўш боғ тутган, C_nH_{2n-2} умумий формула билан ифодаланадиган тўйинмаган углеводородларга айтилади.

* Қўш боғ тутган бирикмалар номи охирига-ен; агар углеводород молекуласида иккита қўш боғ бўлса, унинг номи охирига-диен («ди»-грекча икки) қўшимчаси қўшилади.

Углеводород молекуласидаги иккита қўш боғ турлича жойлашиши мумкин. Агар иккита қўш боғ битта углерод атомида тўпланган бўлса, уларни *кумуляцияланган* дейилади:

$$>C=C=C<$$

Агар иккита қўш боғ битта оддий боғ билан бўлинган бўлса, уларни *туташган* ёки *конъюгирланган* дейилади.

$$>C=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=C<$$

Агар қўш боғлар икки ва ундан ортиқ оддий боғлар билан бўлинган бўлса, уларни *ажратилган* (изоляцияланган) деб аталади.

$$>C=\underset{|}{C}-(CH_2)n-\underset{|}{C}=C<$$

Халқаро номенклатурага мувофиқ қўш боғлар жойи, шу қўш боғлар бошланадиган углерод атомларининг номерлари билан белгиланади. Масалан, ушбу углеводород бутадиен-1,3 деб аталади.

$$\overset{1}{H}\underset{|}{C}=\overset{2}{\underset{|}{C}}-\overset{3}{\underset{|}{C}}=\overset{4}{\underset{|}{C}}H$$
$$\quad\;\; H \quad H \quad H \quad H$$

Кумуляцияланган ва ажратилган қўш боғли диенларнинг хоссаси олефинларнинг хоссасига яқин. Олефинлар сингари бу диенлар ҳам турли хил бирикиш реакцияларига осон киришади.

Туташган қўш боғга эга бўлган диенлар устида биз батафсилроқ тўхталиб ўтамиз. Чунки, биринчидан, улар баъзи бир хоссаларига кўра олефинлардан бирмунча фарқланади, иккинчидан уларнинг айрим намояндалари синтетик каучук олишда дастлабки маҳсулот сифатида катта аҳамиятга эга.

Туташган боғга эга бўлган бирикмаларнинг энг муҳим хусусияти — уларнинг ажратилган боғли бирикмаларга нисбатан реакцияга киришиш қобилияти анча юқорилигидадир. Бундан ташқари, уларда бирикиш реакцияси ғоят ўзига хос хусусият билан боради. Масалан, агар бутадиен-1, 3 га хлор таъсир эттирилса, хлор қўш боғ орқали боғланган иккита қўшни углерод атомига эмас, балки мутлақо бошқача тарзда — занжирнинг энг четки углерод атомларига бирикади,

натижада иккита қўш боғ ўрнига битта қўш боғ пайдо бўлади:

Бутадиеннинг маълум қисмигина олефинларга ўхшаш реакцияга киришади, чунончи:

Туташ қўш боғ сақлаган системага бирикишнинг бундай ўзига хослигига, ҳозирги замон электрон тушунчасигина жавоб бера олади, холос.

Бутадиен-1,3 ни электронографик текшириш, биринчи ва иккинчи ҳамда учинчи ва тўртинчи углерод атомлари орасидаги масофа 1,34 Å га тенглигини, яъни уларнинг оддий қўш боғ билан боғланган атомлар орасидаги масофа (1, 32 Å) дан бирмунча кўплигини кўрсатди. Иккинчи ва учинчи атомлар орасидаги масофа эса 1,46 Å га тенг, яъни оддий бирламчи боғ билан боғланган атомлар орасидаги масофа (1, 54 Å) дан кам. Шундай қилиб, бутадиендаги қўш боғ ва бирламчи боғ орқали боғланган углерод атомлари орасидаги масофа маълум даражада тенглашиб қолгандек бўлади. Бу эса, бутадиендаги бирламчи ва қўш боғларни оддий боғлардан бирмунча фарқли эканини кўрсатади. Бундай фарқнинг сабаби иккита яқин турган П-боғларнинг электрон булутлари бир-бирини, 25-расмда кўрсатилганидек, қисман қоплаб олишидир. Бутадиендаги атомлар орасидаги масофани оддий атомлар орасидаги масофадан фарқлашнинг асосий сабаби ҳам ана шундадир.

а

б

25-расм. Дивинил (1,3-бутадиен) углерод занжиридаги боғларнинг тузилиши схемаси:

а — электронларнинг қайтадан қопланиши; *б* — «а» схеманинг проекцияси; схемадан кўриниб турибдики, C^1—C^2 ва C^3—C^4 электронлар C^2 ва C^3 электронларга қарагандa кўпроқ қопланган (қопланган соҳаси штрихлаб қўйилган).

Шундай қилиб, туташ қўш боғларни маълум даражада битта қўш боғга ўхшаш умумий система деб қараш мумкин.

Туташ қўш боғли диенларда, ажратилган қўш боғли диенларга нисбатан реакцияга киришиш хусусияти кучли эканлиги, туташ қўш боғли системаларни энергия ҳосил қилишининг камлигига боғлиқ, шундай экан, кам энергия ҳосил қилганда туташ қўш боғларни осонроқ узилиши тушунарлидир.

Туташ қўш боғли диенларнинг иккинчи жуда муҳим хусусияти — уларнинг ниҳоятда осон полимерланишидир.

Полимерланишда ҳам циклик, ҳам ациклик маҳсулотлар ҳосил бўлади. Айрим диенларни полимерланиши натижасида каучук хоссасига эга бўлган бирикмаларнинг жуда узун занжири вужудга келади. Бунда, юқорида айтиб ўтилган механизмга биноан, ҳар бир молекуладаги ҳар иккала қўш боғ узилади, молекулалар ўзларининг четки томонлари билан бирикади, аввал мавжуд бўлган туташ система ўртасида эса қўш боғ барпо бўлади:

Бу типдаги полимерланиш, синтетик каучук ишлаб чиқаришнинг асосини ташкил этгани учун муҳим аҳамият касб этади.

Туташ қўш боғга эга бўлган диен углеводларнинг турли намояндалари ичида бутадиен-1,3 ва унинг гомологи: *2-метил-бутадиен-1,3 ёки изопрен* ва бошқалар катта аҳамиятга эга.

Эритрен (дивинил) ёки бутадиен-1,3, C_4H_6, оддий шароитда газ ҳолида бўлади. СССР да каучук синтези учун жуда кўп миқдорда бутадиен сарф қилинади. Бизда, бутадиен саноат миқёсида, С. В. Лебедев усули бўйича спиртдан синтез қилиб олинади. Бу усул бўйича спирт буғлари алюминий ва рух оксидларидан ташкил топган қиздирилган катализатор устидан ўтказилади. Бунда бир қатор реакциялар рўй беради. Булардан бутадиен, водород ва сув ҳосил бўлишига олиб келадиган энг муҳим реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:

Дивинил олишнинг иккинчи муҳим усули — нефтни крекинг қилишда ажралиб чиқадиган бутанни дегидрогенизация қилишдир.

Бу усул секин-аста спиртдан дивинил (ҳамда каучук) олиш усулининг ўрнини олиши керак. Чунки спиртни халқ хўжалигининг бошқа соҳалари учун тежаш муҳим аҳамиятга эга.

Изопрен ёки 2-метил-бутадиен-1,3 (C_5H_8) оддий шароитда +37° да қайнайдиган суюқлик.

изопрен

Изопрен табиий каучукни қуруқ ҳайдаш натижасида ҳосил бўлади. Бу эса вақтида каучукнинг тузилишини аниқлашга, кейинчалик эса синтетик каучук олишнинг турли усулларини ишлаб чиқишга асос бўлди.

Бутадиен полимерланишига ўхшаш, изопреннинг полимерланишида ҳам табиий каучук тузилишига жуда ўхшаш юқори молекулали углеводород олиш мумкин.

Каучук. Каучук муҳим аҳамиятга эга. Чунки у автомобиль, самолёт, велосипед камералари ва покришкалари, резинали пойафзаллар ҳамда медицинага оид турли-туман асбоблар (грелка ва муз соладиган халта, резина зондлар ва катетерлар)ни тайёрлашда, шунингдек, электр симларини изоляция қилишда кенг кўламда қўлланилади.

Каучук баъзи бир тропик дарахтларнинг сутсимон ширасидан олинади. Сутсимон ширадан ажратиб олинган каучук вулканизация қилинади, яъни олтингугурт ёки олтингугурт хлорид билан ишланади. Бунда олтингугуртнинг маълум миқдори каучукка ютилади ва унинг сифатини анча яхшилайди, каучукнинг эластиклиги ортади — унинг эластиклиги температура маълум даражада ўзгарганда ҳам сақланиб қолади, шунингдек химиявий таъсирларга чидамли бўлади. Агар вулканизация жараёнида кўп миқдорда (25—40 процент) олтингугурт қўлланилса, *эбонит* деб аталувчи қаттиқ жисм олинади. Эбонит жуда қимматли изоляция материали ҳисобланади.

Табиий каучук изопрен полимеридир; $(C_5H_8)_n$ *n* сони бирор доимий миқдор эмас. У каучукни ишлаш вақтида кескин ўзгаради. Ундан ташқари ҳамма юқори полимерлардаги сингари, каучукдаги *n* ҳам фақат ўртача миқдорни билдиради.

Техник мақсадлар учун ишлатиладиган оддий каучукларда полимерланиш даражаси, яъни полимер молекуласини ҳосил қилувчи мономер қолдиғининг сони тахминан 400 га тенг.

Каучук молекуласи асосида изопрен қолдиғидан ташкил топган узун занжирнинг ётиши ва бу занжирдаги изопрен қолдиқларининг ўзаро боғланишида бирининг биринчи атомини бошқасининг тўртинчи атоми билан бириккaнлиги исбот қилинган ва ҳоказо.

Шунинг асосида каучук молекуласининг асосий занжири, изопрендан ҳосил бўлишини, бутадиен полимер занжирининг вужудга келишига (88-бет) ўхшаш тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин,

Органик химиянинг ривожланиши ҳамда каучукнинг химиявий тузилишини аниқланиши билан синтетик каучук ишлаб чиқариш масаласи ўртага қўйилди.

Каучук синтези иккита асосий босқичдан иборат: 1) бутадиенни, унинг гомологлари ёки бирор бир ҳосилаларини синтез қилиш; 2) диенларни узун занжирларга полимерлаш.

Синтезнинг биринчи босқичи ҳамда синтетик каучук олиш учун бутадиен ва изопренни қўлланиши ҳақида юқорида айтиб ўтдик. Бу ерда шуни қўшимча қилиш керакки, каучук синтези учун айтиб ўтилган диен углеводородлари билан бир қаторда бутадиеннинг галогенли ҳосиласи — *хлоропрен* ёки *2-хлор-бутадиен-1,3* ҳам қулай дастлабки маҳсулот бўла олади.

хлоропрен

Ацетилендан олинадиган хлоропрен худди бутадиен ёки изопрен сингари узун занжирли $(C_4H_5Cl)n$ формулага эга бўлган каучуксимон моддага полимерланади. Бу модда *найрит* деб аталади.

Каучук синтезининг иккинчи босқичи — диенларни полимерланиши — катализатор, масалан, оз миқдордаги натрий металл иштирокида амалга оширилади.

Сўнгги йилларда диенларни (масалан, дивинилни) тўйинмаган: стирол $C_6H_5CH=CH_2$, акрилонитрил $H_2C=CH—CN$ ва бошқа бирикмалар билан полимерлаб олинадиган турли-туман синтетик каучуклар кенг ишлатилмоқда. Бундай процесс *сополимерланиш* деб аталади.

Бу типдаги каучуклар табиий каучуклардан фарқли равишда кўпгина ўзига хос хусусиятга эга.

Кўп вақтгача изопрен каучугининг қимматлиги, унинг саноатга жорий қилинишига ҳалақит бериб келди. Бироқ ҳозирги кунда уни ишлаб чиқариш саноат миқёсида амалга оширилмоқда.

Дунёда биринчи бўлиб саноатда синтетик каучук ишлаб чиқариш Совет Иттифоқида яратилди. (И. Л. Кондаков, И. И. Остромисленский, А. Е. Фаворский, С. В. Лебедев ишлари айниқса ҳурматга сазовордир).

АЦЕТИЛЕН ҚАТОРИДАГИ УГЛЕВОДОРОДЛАР ЁКИ АЛКИНЛАР

Ацетилен қаторидаги углеводородлар C_nH_{2n-2} умумий формулага эга. Улар таркибидаги водород атомларининг сони тегишли метан қаторидаги углеводородлар водород атомлари сонига нисбатан тўртта, олефин водород атомлари сонига нисбатан иккита кам бўлиб, диен углеводлари таркибида қанча водород сақланса, ацетилен қаторидаги углеводородлар таркибида ҳам шунча водород сақланади, яъни уларни диенларнинг изомери деса бўлади.

ТУЗИЛИШИ, НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Бу қатордаги биринчи энг оддий углеводород — *ацетилен* C_2H_2 дир.

Ацетилен қаторидаги углеводородлар молекуласида учламчи боғ мавжуд. Ҳақиқатан ҳам, ацетиленга тўртта галоген (ёки водород) атоми бирикади. Бунда бирикиш ҳар икки углерод атомига кетади. Демак, ацетилен тузилишини H—C≡C—H формула билан ифодалаш мумкин. Бирикиш реакциясида учламчи боғ узилади, ҳар бир углерод атомида иккитадан валентлик озод бўлади ҳамда уларга водород, галоген ва бошқа атомлар бирикади.

Учламчи боғнинг мустаҳкам эмаслигини электронлар тушунчаси орқали осон тушунтириш мумкин.

Учламчи боғнинг электрон тузилиши ҳақида юқорида (42-бет) гап юритилган эди. Ацетилендаги углерод атомларини боғловчи учта боғнинг биттаси σ-боғ, иккитаси эса π-боғ. Учламчи боғнинг энергия ҳосил қилиши 200 *ккал/мольга* тенг, ваҳоланки бирламчи боғнинг энергия ҳосил қилиши 81 *ккал/моль* эди. Агар ацетилен молекуласидаги ҳамма боғлар бир хил бўлса эди, учламчи боғнинг ҳосил бўлиш энергияси 81·3=243 *ккал/моль* бўлар эди. Шундай экан, учламчи боғдаги иккита боғнинг табиати, бирламчи боғга нисбатан бошқачароқ.

Женева номенклатурасига мувофиқ ацетилен қаторидаги углеводородлар номи уларга мос келадиган тўйинган угле-

водородларнинг номидан олинади. Бироқ-*ан* қўшимчаси-*ин* билан алмаштирилади. Женева номенклатурасига биноан ацетиленнинг ўзи *этин* деб аталади.

Ацетилен углеводородлари формуласида атомларни номерлаш учламчи боғга яқин томондан бошланади.

Учламчи боғ ўрни, учламчи боғ бошланадиган углерод атоми номерини кўрсатувчи сон билан белгиланади.

4-жадвалда ацетилен қаторидаги айрим намояндаларнинг формуласи ва номлари келтирилган.

4-жадвал

Ацетилен қаторидаги углеводородларнинг формуласи ва номи

Молекуляр формуласи	Тузилиш формуласи	Эмпирик ёки рационал номи	Халқаро номенклатура бўйича номи
C_2H_2	$H-C\equiv C-H$	Ацетилен	Этин
C_3H_4	$H-C\equiv C-CH_3$	Аллилен ёки метилацетилен	Пропин
C_4H_6	$H-C\equiv C-CH_2-CH_3$	Этилацетилен	Бутин-1
	$H_3C-C\equiv C-CH_3$	Диметилацетилен	Бутин-2

Ацетилен қаторидаги углеводородларнинг **изомерияси** углерод атомлари занжири изомериясига ва учламчи боғнинг жойланишига боғлиқ (4-жадвалда бутин-1 ва бутин-2 бир-бирига изомер).

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Урганилаётган бирикмаларнинг биринчи намояндаси бўлмиш ацетилен (26—27-расмлар) органик моддаларни қуруқ ҳайдаш жараёнида оз миқдорда ҳосил бўлади ва ёритувчи газ таркибида (0,06—0,07%) сақланади.

Ацетилен олишнинг энг оддий ва кўп тарқалган усули, уни *кальций карбид* CaC_2 дан олишдир. Кальций карбид ўз навбатида саноат миқёсида кўмирни электр печларда сўндирилмаган оҳак билан 2500° да қиздириб, ушбу реакция бўйича олинади:

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

Кальций карбид — кулранг, қўнғир тусдаги қаттиқ масса бўлиб, агар унга сув таъсир эттирилса, шиддат билан парчаланади ва газ ҳолидаги ацетилен ажралади:

$$\underset{\underset{Ca}{\diagup\diagdown}}{C\equiv C} + 2HOH \rightarrow H-C\equiv C-H + Ca(OH)_2$$

26-расм. Углеводородлар тузилишининг тетраэдрик моделлари: а-этан, б-этилен; в-ацетилен.

27-расм. *Молекулаларнинг Кекуле (А) ва Бриглеб (Б) бўйича моделлари:*
а — этан; *б* — этилен; *в* — ацетилен

Дигалогенли ҳосилаларга ўювчи ишқорларнинг спиртли эритмасини таъсир эттириб, ацетилен қаторидаги углеводородлар олинади:

Дастлабки моддадаги, яъни галоген ҳосиласидаги галоген атомлари юқоридаги схемада келтирилгандек, биттагина углерод атомида ёки турли (қўшни) углерод атомларида жойлашган бўлиши мумкин.

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Молекуласида углерод атомлари C_2H_2 дан C_4H_6 гача бўлган углеводородлар оддий шароитда — газ, C_5 дан C_{15} гача суюқлик, $C_{16}H_{30}$ дан бошлаб эса қаттиқ моддалардир. Бу қатордаги углеводородларнинг қайнаш ва эриш температурасига оид бўлган қонуниятлар худди метан ва этилен қаторидаги углеводородларда бўлган қонуниятларга айнан ўхшашдир.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Ацетилен қаторидаги углеводородлар олефинларга нисбатан янада кўпроқ тўйинмаган ҳисобланади. Улар учун қуйидаги реакциялар характерлидир.

1. **Водороднинг бирикиши.** Ушбу реакцияда, шунингдек бошқа бир қатор реакциялардаги каби, бирикиш жараёни иккита босқич бўйича боради:

(олефинлардагидек, бу ерда ҳам реакция Pt, Ni катализаторлари иштирокида кечади).

2. **Галогенларнинг бирикиши:**

3. Сувнинг бириқиши:

винил спирти

Ҳосил бўлган винил спирти беқарор модда бўлиб, осонлик билан сирка альдегидга изомерланади:

сирка альдегид

Ацетиленга сувнинг бириқиш реакцияси одатда симоб тузларини каталитик таъсири билан боради. Бу реакция рус олими М. Г. Кучеров томонидан ўрганилгани учун ҳам унинг номи билан аталади. Кучеров реакцияси катта амалий аҳамиятга эга. Чунки сирка альдегид сирка кислота, этил спирти ва бошқа бир қатор моддаларни олишда кўп миқдорда ишлатилади.

4. Ацетилен углеводородларнинг полимерланиши шароитга қараб турлича боради. Масалан, ацетиленни 80° да CuCl ва NH_4Cl нинг хлорид кислота эритмасидан ўтказилса, винилацетилен ҳосил бўлади:

Бу реакция катта аҳамиятга эга. Чунки винилацетилен HCl ни осон бириктириб, хлоропренга айлана олади:

Келтирилган бириқиш реакциялари этилен ҳамда ацетилен қаторидаги ҳамма тўйинмаган углеводородлар учун характерлидир. Бироқ, фақат ацетилен углеводородлари учун хос бўлган ва уларни этилен углеводородларидан кескин фарқлайдиган реакциялар ҳам мавжуд.

5. Металлорганик бирикмалар ҳосил қилиш реакцияси. Учламчи боғ билан боғланган углерод атомлари ёнида турган водород атомлари металл билан алмашиш хусусиятига эга. Масалан, ацетиленни мис (I)-хлориднинг аммиак[illegible]итмаси

орқали ўтказилса қизғиш-қўнғир рангли мис ацетиленид ҳосил бўлади:

$$H-C\equiv C-H + 2CuCl + 2NH_3 \rightarrow Cu-C\equiv C-Cu + 2NH_4Cl$$

Қуруқ мис ацетиленид портлаш хусуснятига эга.

Юқоридагига ўхшаш, ацетиленни кумуш оксидининг аммиакли эритмаси орқали ўтказилса кумуш ацетиленид

$$Ag-C\equiv C-Ag$$

ҳосил бўлади. У мис ацетиленидга нисбатан анча осон портлайди.

Учламчи боғ билан боғланган углерод атомида биттагина водород атоми сақлаган ацетилен гомологларида, масалан пропин $CH_3-C\equiv CH$ да, фақат ўша битта водород атомигина алмашинади, холос.

Учламчи боғ билан боғланган, углерод атомида водород атоми бўлмаган, масалан, 2-бутин $H_3C-C\equiv C-CH_3$ каби ацетилен гомологлари, металлорганик бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятига эга эмас.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Биз фақат ацетиленни тўлиқроқ кўриб чиқамиз. Ацетилен одатдаги шароитда рангсиз газдир (ацетиленнинг қайнаш температураси —83,8°). Тоза ацетилен деярли ҳидсиз; кальций карбиддан олинадиган техникавий ацетилен учун ўткир ёқимсиз ҳид характерлидир. Бу ҳид ацетиленнинг водород фосфид PH_3 ва арсин AsH_3 каби аралашмалари учун хосдир. Бу аралашмалар жуда заҳарли ҳисобланади.

Ацетилен ёруғ ва тутовчи аланга бериб ёнади; таркибида углероди камроқ бўлган метан рангсиз, ёритмайдиган аланга бериб ёнса, таркибида углероди кўпроқ бўлган этилен суст тутовчи аланга бериб ва ниҳоят углеродга энг бой ацетилен эса ёруғ ва кучли тутовчи аланга бериб ёнади.

Ацетилен ҳаво билан бирикиб, жуда хавфли портловчи аралашма ҳосил қилади. Ацетилен этиленга нисбатан кўпроқ наркотик хоосага эга.

Ацетилендан ароматик углеводородларни синтез қилишда (322-бет), шунингдек винилацетилен, кейинчалик эса хлоропрен ва каучук олишда (95-бет) фойдаланилади. Ацетилен асосида Кучеров реакцияси бўйича сирка альдегид олинади, сирка альдегиддан эса сирка кислота ва этил спирти (95-бет) синтез қилинади. Ацетилен қимматбаҳо эритувчиларни, масалан трихлорэтилен ва бошқаларни синтез қилишда (107-бет) дастлабки маҳсулот ҳисобланади.

Шунингдек, ацетилен металларни эриш даражасигача қизитиб [illegible]ндлашда ва қирқишда кўплаб қўлланади.

V боб

АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Углеводород молекуласидаги бир ёки бир неча водород атомининг галоген атомлари билан ўрин алмашиниши натижасида ҳосил бўлган бирикмаларга углеводородларнинг галогенли ҳосилалари дейилади.

Галогенли ҳосилалар тўйинган ёки тўйинмаган углеводородлардан олинишига қараб иккита кичик группага бўлинади.

Ҳар бир кичик группа эса ўз навбатида таркибида битта, иккита, учта ва ҳоказо галоген атомининг мавжуд бўлишига қараб моногалогенли ҳосилалар, дигалогенли ҳосилалар, тригалогенли ҳосилалар ва ҳоказоларга бўлинади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Халқаро номенклатурага мувофиқ энг узун занжирдаги углерод атомлари галогенга яқин турган томондан рақамланади; узун занжирдаги тармоқланган занжир ҳамда галоген ўрни тегишли рақам билан ифодаланади; ўқишда тегишли рақамлардан сўнг мавжуд бўлган тармоқланиш ва галогенлар (Cl, Br, I, F) номи ва ниҳоят шу бирикманинг асосий (номерланган) углерод занжирининг номи айтилади. Масалан, галогенли ҳосила

2-хлорпропан деб аталади.

Бу янги номлар билан бир қаторда, галоген ҳамда радикаллар номи билан айтиладиган эски номлар ҳам ҳанузгача кенг ишлатилади. Масалан, CH_3Cl ни метил хлорид (халқаро номенклатура бўйича — хлорметан); $C_2H_4Br_2$ ни эса этилен бромид (ёки дибромэтан) деб юритилади ва ҳоказо.

Бу номлардан ташқари, айрим галогенли ҳосилаларнинг тарихан вужудга келган ва ҳанузгача сақланиб қолган номлари ҳам бор. Масалан, трихлорметан $CHCl_3$ ни хлороформ; CHI_3 ни эса йодоформ деб юритилади ва ҳоказо.

Галогенли ҳосилаларнинг **изомерияси** углерод занжирининг изомериясига ва галоген ҳолатига боғлиқдир.

Метан ва этаннинг моногалогенли ҳосилалари изомерларга эга эмас, лекин хлорпропаннинг иккита изомери мавжуд:

1-хлорпропан 2-хлорпропан

Келтирилган мисолда изомерия (тармоқланмаган) занжирдаги галоген ҳолатига боғлиқ.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. **Галогеннинг углеводородларга бевосита таъсири** биринкетин — битта, иккита, учта ва ҳоказо водород атомларини галогенлар билан ўрин алмашинишига олиб келади, масалан:

$$CH_4 + Cl \longrightarrow \underset{\text{метил хлорид}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{метилен хлорид}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{хлороформ}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{углерод (IV)-хлорид}}{CCl_4} + HCl$$

Хлор жуда шиддатли, бром сустроқ, йод эса жуда ҳам суст таъсир қилади. Реакция тезлиги қуёш нури таъсирида, шунингдек баъзи бир моддалар (Fe, $AlCl_3$) иштирокида ортади.

Алифатик углеводородларни галогенлаш реакциясининг механизми. Бу реакцияда катализаторлик ролини ўйновчи ёруғлик энергияси ёки бошқа реагентлар, галоген молекуласини жуфтланмаган электронли иккита атомга, яъни эркин радикалларга парчалайди:

$$Cl : Cl \xrightarrow{\text{нур}} Cl\cdot + Cl\cdot$$

Эркин радикал Cl · углеводороддан водородни тортиб олади:

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + \cdot CH_3$$

Сўнгра эса галогенли ҳосила вужудга келади:

$$\cdot CH_3 + Cl : Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\circ}$$

Кейинги икки реакция яна қайтарилади; яъни **занжирли реакция** содир бўлади.

Галогенли ҳосилалар олишдаги бу усулнинг камчилиги шундаки, бунда ҳамма вақт моно-, ди-, тригалогенли ва ҳоказо моддалар аралашмаси ҳосил бўлади.

Қуйида индивидуал (тоза ҳолдаги) моно-, ди-, тригалогенли ҳосилалар, шунингдек тўйинмаган галогенли ҳосилалар олиш усулларини кўриб чиқамиз.

2. **Моногалогенли ҳосилаларни спиртлардан олиш** лаборатория шароитида осон амалга ошириш мумкин бўлган энг қулай усулдан бири ҳисобланади.

Спиртнинг гидроксил группаси водород галогенид ёки фосфор галогенидлар таъсирида галогенга алмашади.

а) Водород галогенид таъсири:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$$

Спирт ва кислотадан сувни тортиб олиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикма мураккаб эфир деб юритилади (186-бет). Шунинг учун ҳам углеводородларнинг галогенли ҳосилалари (галогеналкиллар)ни спирт ва водород галогенид кислотадан ҳосил бўлган мураккаб эфир деб қараш мумкин.

Углеводородларнинг галогенли ҳосиласини олиш учун одатда спирт (масалан, C_2H_5OH)ни концентрланган сульфат кислота ва водород галогенид (масалан, HBr) кислота тузи иштирокида қиздирилади.

Спирт билан водород галогенид реакцияси амалда бир нечта босқичда кетади. Спирт кучли H_2SO_4 билан этилсульфат кислота ҳосил қилади:

$$C_2H_5OH + HOSO_3H \longrightarrow C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

Калий бромид H_2SO_4 билан HBr ҳосил қилади:

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

Этилсульфат кислота водород бромид билан реакцияга киришиб этил бромидни вужудга келтиради:

$$C_2H_5OSO_3H + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2SO_4$$

б) Спиртга фосфор галогенидлар таъсири:

$$3C_2H_5OH + PI_3 \longrightarrow 3C_2H_5I + H_3PO_3$$

3. Галоген атомлари иккита қўшни углерод атомида бўлган **дигалогенли ҳосилалар** олефинларга галогенларни бириктириб олинади:

$$\begin{matrix} H & H & & & H & H \\ HC = & CH & + Br_2 & \longrightarrow & HC - & CH \\ & & & & Br & Br \end{matrix}$$

4. Галоген атомлари **фақат биргина углерод атомида бўлган дигалогенли ҳосилаларни** альдегид ёки кетонларга* фосфор галогенидлар таъсир эттириб олинади:

5. **Метаннинг уч галогенли ҳосилалари** этил спиртига ишқорий муҳитда эркин галогенлар таъсир эттириш орқали олинади.

Мисол тариқасида йодоформни ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз. Йоднинг спиртли эритмасига (Tinctura Jodi) токи йод ранги йўқолгунга қадар NaOH нинг эритмаси қўшиб борилади ва бир оз қиздирилади. Бунда аввал лойқа, сўнгра сариқ ёки оқ-сариқ рангли ўзига хос ҳидга эга бўлган йодоформ чўкмаси ҳосил бўлади. Реакция бир неча босқичдан иборат.

Биринчи босқич — кучли оксидловчи ҳисобланган гипойодит кислотанинг ҳосил бўлиши:

Гипойодит кислота ишқор билан нейтралланади, аммо рўй берадиган гидролиз натижасида эритмада гипойодит кислота тузи ҳамда эркин кислота мавжуд бўлади:

Натрий гипойодит оксидланиш қобилиятига эга бўлган моддалар иштирокида ўз кислородини осонликча беради:

Иккинчи босқич — спиртнинг оксидланишидир. Бунда NaOI дан ажраладиган кислород спиртни альдегидга оксидлайди:

Учинчи босқич — альдегидни йодлаштириш (йодал олиш). Сирка альдегиднинг метил группасидаги водород атомлари

---

* —C—H
//
O
группа сақлаган моддалар альдегидлардир. Кетонлар учун иккита радикал билан боғланган —C— группанинг мавжудлиги характерлидир.
‖
O

спиртнинг метил группасидаги водород атомларига нисбатан анча ҳаракатчанлиги билан фарқланади. Шу туфайли ҳам улар галоген атомларига осон алмашади:

Тўртинчи босқич — йодалдан йодоформнинг ҳосил бўлиши:

Вино спирти борлигини аниқлашда (вино спиртидан бошқа баъзи бир моддалар учун ҳам йодоформнинг ҳосил қилиш реакцияси хос, бу ҳақда кейинроқ баён этилади) йодоформнинг ҳосил қилиш реакцияси қўлланилади.

Бромоформ $CHBr_3$ ва хлороформ $CHCl_3$ ни ҳосил қилиш реакцияси ҳам шу тариқа кечади.

6. **Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари** икки босқич билан олинади:

а) галогенларни тўйинмаган бирикмаларга бириктириш, масалан:

б) ҳосил бўлган ди- ёки полигалогенли ҳосилалардан ишқорнинг спиртли эритмаси ёрдамида водород галогенидни чиқариб юбориш:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ўзига хос ҳидга, кўпчилиги наркотик таъсир кўрсатиш қобилиятига эга. Улар сувда деярли эримайди, лекин спирт, эфир каби органик эритувчиларда осон эрийди.

Таркибида хлор, бром ва йод сақлаган бирикмаларнинг қайнаш температураси ва зичлиги галоген атом оғирлигининг ортиши билан ортиб боради. Яъни, хлорли бирикмаларнинг қайнаш температураси ва зичлиги жуда паст, йодли бирикмаларники эса юқоридир.

Моногалогенли (хлорли ва бромли) ҳосилалар ўзига хос яшил хошияли аланга билан ёнади; метаннинг $CHCl_3$ ва CCl_4 каби уч ва тўрт галогенли ҳосилалари эса ёнмайди.

ХИМИВИЙ ХОССАЛАРИ

Галогенли ҳосилалар органик бирикмаларнинг бошқа турли группаларини ҳосил бўлишига олиб келувчи хилма-хил ўзгаришларга учраш қобилиятига эга. Масалан, ўтган бобларда биз қуйидаги реакциялар билан танишган эдик.

1. **Галогенли ҳосилалардан** натрий метали таъсирида галогенларни чиқариб юборишш усули билан **тўйинган углеводородларни олиш** (Вюрц реакцияси, 75-бет).

2. **Галогенли ҳосилалардан** водород галогенидни ажратиш билан **олефинлар олиш** (81-бет). Бу ерда биз яна бир қанча реакцияларни кўриб ўтамиз.

3. **Кумуш нитрат таъсири.** Галогенли ҳосилаларда галоген атоми диссоциялланган ҳолатда бўлмайди, яъни ионлар ҳосил қилмайди. Шунинг учун ҳам бу моддалар аксарият оддий шароитларда кумуш галогенид чўкмасини бермайди. Шунга қарамай, галогенлар атоми бир оз химиявий ҳаракатчанликка эга бўлиб, бу ҳаракатчанлик турли галогенлар учун бир хил эмас: хлор галогенли ҳосилаларда жуда мустаҳкам боғланган, йод эса бирмунча ҳаракатчанлиги билан фарқланади.

Йоднинг бундай ҳаракатчанликка эга эканлиги унинг атом радиуси ҳамда дипол моментининг катталигига (негаки μ -el, 35-бет) боғлиқдир. Шунга кўра алкил йодидлар, масалан, CH_3J ва C_2H_5J, гарчи секин бўлса-да $AgNO_3$ билан реакцияга киришади.

Алкил галогенидларнинг реакциялари, масалан, CH_3J ва C_2H_5J нинг $AgNO_3$ билан реакцияси спиртли эритмаларда охиригача жуда яхши боради. Натижада нитрат кислотанинг эфирлари ҳосил бўлади:

$$C_2H_5I + AgONO_2 \rightarrow \underset{\text{нитрат кислотанинг этил эфири}}{C_2H_5ONO_2} + AgI$$

4. **Галогеннинг гидроксилга алмашиниши билан спирт ҳосил бўлиш реакцияси,** одатда, сув таъсирида секинлик билан

борады. Баъзан эса жараённинг қайтарилиши туфайли бу реакция содир бўлмайди.

$$C_2H_5Cl + HOH \rightarrow \underset{\text{этил спирти}}{C_2H_5OH} + HCl$$

Ишқорлар эса яхшироқ таъсир кўрсатиб, ҳосил бўлаётган кислотани боғлайди, бундан ташқари, улар галогенли ҳосилалар билан ҳам реакцияга киришади:

$$C_2H_5Cl + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

Кумуш гидроксиди янада шиддатли таъсир кўрсатади:

$$C_2H_5Cl + AgOH \rightarrow C_2H_5OH + AgCl\downarrow$$

5. ***Магний таъсири натижасида магний-органик бирикмалар*** ***ҳосил бўлиши.*** Агар сатҳи яхши тозаланган ва майдаланган магний қириндиларини галогенли ҳосилалар, масалан, этил йодидли идишга солинса ва унга абсолютланган, яъни спирт ва сув аралашмаси сақламаган эфир қўшилса, кўпинча қиздирмасданоқ *шиддатли реакция бошланади.* Бунда эфир, ажралиб чиқаётган иссиқликдан қайнайди ва магний-органик бирикма ҳосил бўлади:

$$C_2H_5I + Mg \rightarrow C_2H_5 - Mg - I$$

Шунга ўхшаш бирикмалар олиш усули француз кимёгари Гриньяр томонидан ўрганилган. Шунинг учун бу реакция *Гриньяр реакцияси,* магний-органик бирикманинг эфирдаги эритмаси эса *Гриньяр реактиви деб юритилади.*

Магний-органик бирикмалар асосида деярли барча органик бирикмаларга оид ҳар хил моддаларни синтез қилиш мумкин. Шунинг учун ҳам Гриньяр реакциясининг аҳамияти катта.

Мисол тариқасида органик кислоталарни қандай олиниш усулини кўриб чиқамиз. Гриньяр реактиви орқали CO_2 ўтказилганда, CO_2 ни магний-органик бирикма молекуласига кириш реакцияси содир бўлади:

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

Ҳосил бўлган органик кислота ва водород галогенид кислотанинг магнийли тузи сув таъсири натижасида осон парчаланади ва органик кислотани ҳосил қилади:

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O : MgI + H : OH \rightarrow R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH + Mg\begin{cases} I \\ OH \end{cases}$$

Магний-органик бирикмалар, юқорида кўриб ўтилган ацетиленнинг металлорганик бирикмалари билан бир қаторда, металл билан углерод орасида бевосита боғ борлигини характерлайди.

6. **Тўйинмаган галогенли ҳосилалар** химиявий хоссаларига кўра кескин фарқланади. Бу фарқ галоген боғланган углероднинг бошқа углерод атомлари, чунончи, оддий боғ ёки қўш (ёки учламчи) боғ билан боғланганига боғлиқдир.

Галогенли ҳосилаларнинг бу икки группасига пропеннинг галогенли ҳосиласи изомерларини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

I II

Галоген атоми тўйинган углерод атомида (I) жойлашган тўйинмаган бирикмалар галогени, ўз хоссалари бўйича тўйинган бирикма галогенларидан кам фарқ қилади. Уларга қарши ўлароқ, галогени тўйинмаган углерод атомида (II) жойлашган тўйинмаган бирикмаларнинг галогени ниҳоятда кам ҳаракатчандир.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Кўпгина галогенли ҳосилалар айрим моддаларни синтез қилишда (масалан, каучукни синтез қилишда хлоропрен) оралиқ маҳсулот сифатида қўлланилади. Шу билан бирга галогенли ҳосилалар медицинада наркотик (оғриқсизлантирувчи) ва дезинфекцияловчи (зарарсизлантирувчи) моддалар сифатида ишлатилади.

Метаннинг галогенли ҳосилаларидан хлороформ ва йодоформ катта аҳамиятга эга.

Хлороформ $CHCl_3$ (chloroformium) — медицина препарати. Уни биринчи марта 1831 йилда Либих ва Субейранлар бир вақтда синтез қилганлар. Аммо бир неча йилга қадар хлороформнинг наркотик таъсири номалъум бўлиб келди. Фақат 1848 йилдагина хлороформ биринчи марта инглиз Симпсон томонидан хирургик операцияларда умумий наркоз учун қўлланилди. Россияда эса, хлороформ дастлаб атоқли хирург Н. И. Пирогов томонидан қўлланди.

Хлороформни, йодоформ олинишига ўхшаш (106 бет), этил спиртига ишқорий муҳитда хлор таъсир эттириб олиш мумкин.

Хлороформ 62° температурада қайнайдиган рангсиз суюқлик бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. У сувдан оғир (зичлиги 15° да

1,498 г/см³); сувда деярли эримайди, органик эритувчиларда эса яхши эрийди. Хлороформ кўпгина органик моддаларни, масалан, ёғларни яхши эритади, шунинг учун ҳам химиявий корхоналарда эритувчи сифатида, шунингдек ўсимлик хом ашёсидан кўпгина моддаларни (ёғлар, смолалар, алкалоидлар ва ҳоказоларни) экстракция усули билан ажратиб олишда жуда кўп миқдорда ишлатилади.

Хлороформ очиқ ҳолда туриб қолганида, айниқса ёруғлик ва кислород таъсирида аста-секин парчаланиб, бир қатор заҳарли моддалар ҳосил қилади. Масалан, хлороформга ҳаво кислороди таъсир эттирилса, водород хлорид ва фосген ҳосил бўлади (фосген жанговар заҳарловчи модда сифатида қўлланилган).

Парчаланиш яна давом этади.

Бу жараёнлар медицина *хлороформини яроқсиз қилиб* қўйиши мумкин.

Хлороформ парчаланишидан ҳосил бўлган аралашмалар ичидан HCl ва Cl_2 (эркин хлор)ни осонлик билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун HCl ни хлороформдан сув билан эритиб олинадида, сўнгра сувли эритмада H^+ ioни борлиги лакмус қоғози ёрдамида, Cl^- ioни борлиги $AgNO_3$ ёрдамида, Cl_2 ни калий йодиди ёрдамида аниқланилади. Агарда хлороформда эркин хлор бўлса, калий йодидан йод ажралиб чиқади:

Хлороформнинг юқорида айтиб ўтилган хоссаларидан, уни сақлаш қоидаси келиб чиқади: медицина хлороформини унча катта бўлмаган қўнғир рангли (ёруғлик таъсиридан сақловчи) шиша идишларда, бўғзигача тўлдирилган (ҳаво кислороди таъсиридан сақлаш учун) ҳолда сақланади.

Йодоформ CHI_3 (Jodoformium) спиртга (ёки ацетонга, 152-бет) ишқорий муҳитда йод таъсир эттириш орқали олинади. Йодоформ оқ-сариқ ёки сариқ рангли, ўзига хос ўткир ҳидга эга қаттиқ кристалл модда бўлиб, 120° температурада эрийди. Йодоформ кристаллари микроскоп остида ўзига хос юлдузча ёки квадрат конвертчалар шаклида кўринади.

Қадимдан бошлаб, йодоформ зарарсизлантирувчи (антисептик) модда сифатида тиш даволаш практикасида, шунингдек айрим мазлар, яраларни боғлашда ишлатиладиган боғламлар тайёрлашда ишлатилади.

Углерод (IV)-хлорид CCl_4 — оғир, рангсиз, 76,5° температурада қайнайдиган, ўзига хос ҳидга эга бўлган суюқликдир. Унинг буғлари заҳарли. Углерод (IV)-хлорид техникада эритувчи сифатида ишлатилади. Чунки у каучук, ёғлар, лаклар ва ҳоказоларни яхши эритиши билан бир вақтда, бошқа эритувчилардан фарқли равишда ёнмаслик хоссасига ҳам эга. Турмушда ундан ҳар хил доғларни йўқотишда, шунингдек, ёнғинни ўчиришда ҳам фойдаланилади. Айниқса у ёнаётган бензин ва нефтни ўчиришда қулай; унинг оғир буғлари ёнаётган бензинни ҳаво кислородидан муҳофаза қилади ва ёнгин тўхтайди.

Дихлордифторметан CCl_2F_2 *фреон*-12 номи билан маълум. У оддий шароитда мазасиз ва ҳидсиз газ бўлиб, қайнаш температураси —30°, музлаш температураси эса —155°. Фреон-12 ғоят инерт ва зарарсиз бўлгани учун, ундан совутгичлар техникасида кенг фойдаланилади.

Этил хлорид одатда вино спиртига янги ажратиб олинган HCl таъсир эттириб олинади (99-бет). Этил хлорид оддий шароитда +12° да қайнайдиган газ. Бир оз совутилганда, этил хлорид оддий температурада жуда кўп миқдорда иссиқлик ютиб қайнайдиган суюқликка айланади. Унинг бу хоссасидан медицинада кичикроқ операцияларда маҳаллий оғриқсизлантириш (анестезия)да фойдаланилади.

Фторотан-1, 1,1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан $\begin{matrix} F & Cl \\ FC - & CH \\ F & Br \end{matrix}$ — оғир рангсиз, тез учувчан суюқлик бўлиб, ҳиди хлороформ ҳидини эслатади. У умумий наркозда энг таъсирли янги восита сифатида ишлатилади. Фторотаннинг хлороформга нисбатан бир қанча афзалликлари бор (кам заҳарли, қўзғалиш босқичини деярли бермайди, наркоз тезда тарқалади).

Тўйинмаган галогенли ҳосилалардан биз қуйидаги моддалар устида тўхталиб ўтамиз.

Хлорвинил, винилхлорид ёки **монохлорэтилен** ацетиленга HCl ни бириктириш йўли билан олинади:

$$HC \equiv CH + HCl \rightarrow \overset{H}{HC} = \overset{Cl}{CH}$$

У катализаторлар иштирокида полимерланади:

$$nH_2C = \overset{H}{\underset{Cl}{C}} \rightarrow \left(- \overset{H}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{Cl}{C}} - \right)_n$$

Ҳосил бўлган полимерлар — *поливинилхлоридлар* ёки *винилит смолалари* жуда арзонга тушади. Улар электр токи ўтказмайдиган материаллар, сунъий чарм ҳамда техника ва турмушда қўлланиладиган пленка маҳсулотлари тайёрлашда ишлатилади.

Трихлорэтиленни ацетилендан икки босқич билан олинади:

а) $HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow H-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-H$

тетрахлорэтан

б) $2Cl-\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} + Ca(OH)_2 \rightarrow ClC{=}\overset{Cl}{C}H + CaCl_2 + 2H_2O$

трихлорэтилен

Трихлорэтилен 88° да қайнайдиган оғир суюқлиқ. Техникада эритувчи сифатида кенг қўлланилади. Ёнмайди. Унинг буғлари жуда заҳарли.

КИСЛОРОД САҚЛАГАН БИРИКМАЛАР

VI боб

СПИРТЛАР ЁКИ АЛКОГОЛЛАР. ОДДИЙ ЭФИРЛАР

Углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомларини бир ёки бир неча гидроксил группалар билан алмаштириш натижасида олиш мумкин бўлган бирикмалар **спиртлар** ёки *алкоголлар* дейилади.

Гидроксил группа сонига кўра спиртлар қуйидаги группаларга бўлинади:

1. *Бир атомли спиртлар* ўзида битта гидроксил тутади. Уларнинг умумий формуласи —ROH (бу ерда R— тўйинган ёки тўйинмаган углеводород қолдиғи бўлиши мумкин). Бир атомли спиртларни, водород атоми радикалга алмашган сув ҳосиласи деб қараш мумкин:

$$H-OH \longrightarrow R-OH$$

2. *Икки атомли спиртлар* ўзида иккита гидроксил тутади. Умумий формуласи — $R(OH)_2$.

3. *Уч атомли спиртлар* таркибида учта гидроксил группа мавжуд. Умумий формуласи — $R(OH)_3$.

Таркибида тўрт ва ундан ҳам кўп гидроксил группа сақловчи спиртлар ҳам бўлади.

Икки ва ундан ортиқ гидроксил группа сақловчи спиртлар кўпинча умумий тарзда *кўп атомли спиртлар* деб юритилади.

БИР АТОМЛИ СПИРТЛАР

ТУЗИЛИШИ, ИЗОМЕРИЯ ВА НОМЕНКЛАТУРАСИ

Этил спирт C_2H_5OH да гидроксил группанинг мавжудлиги қуйидаги реакциялар орқали исботланади: фақат биргина водород атомини сиқиб чиқарувчи ишқорий металлар билан:

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

водород галогенидлари ёрдамида (бунда гидроксил галогенга алмашади);

$$C_2H_5OH + HCl \rightarrow C_2H_5Cl + H_2O$$

Спиртлар **изомерияси** углерод занжири изомериясига ва гидроксил ҳолатига боғлиқ. Спиртдаги гидроксил группа боғланган углерод атомининг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи бўлишига қараб, бир атомли спиртларни — бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртлар группасига ажратилади.

Агар углерод битта қўшни углерод атоми билан боғланган бўлса — бирламчи углерод деб аталади. Бунга, тўйинган углеводород занжири чеккасидаги углерод атомлари мисол бўла олади; иккита қўшни углерод атоми билан боғланган углерод — иккиламчи, учта қўшни углерод атоми билан боғланган углерод эса учламчи углерод атоми дейилади. Қуйида мисол сифатида келтирилган 2-метилпентан формуласида тўғри чизиқ билан бирламчи, ёй шаклидаги чизиқ билан иккиламчи углерод атомлари тагига чизилган; доира ичига эса учламчи углерод атомлари олинган:

Бирламчи спирт деб, гидроксил группаси бирламчи углерод атоми билан боғланган спиртга айтилади:

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH$$

Иккиламчи спирт деб, гидроксил группаси иккиламчи углерод атоми билан боғланган спиртга айтилади:

$$R-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-R'$$

Учламчи спирт деб, гидроксил группаси учламчи углерод атоми билан боғланган спиртга айтилади:

$$R-\overset{R}{\underset{OH}{C}}-R$$

Бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларнинг баъзи бир хоссалари (масалан, уларнинг оксидланиш реакциясига муносабати) кўп даражада гидроксил группанинг ҳолатига боғлиқдир.

Номенклатураси. Спиртларнинг номи, одатда гидроксил группа боғланган радикал номидан келтириб чиқарилади. Масалан, метандан олинадиган энг оддий спирт CH_3OH *метил спирти,* спирт C_2H_5OH эса *этил спирти* (28-расм) деб юритилади ва ҳоказо. Изомерлар бўлиши мумкин бўлган ҳолларда эса бу номларга гидроксил ҳолатининг ифодаси (бирламчи, иккиламчи, учламчи спирт) ҳам қўшилади.

Масалан пропандан иккита спирт олиш мумкин:

бирламчи пропил спирти

иккиламчи пропил спирти

Халқаро номенклатура бўйича спиртларнинг номи тегишли углеводородлар номига-*ол* қўшимчасини қўшиш билан келтириб чиқарилади. Масалан, метандан олинадиган метил спирти *метанол,* этил спирти эса *этанол* деб юритилади ва ҳоказо. Изомерларни номлашда углерод атомлари занжири номерланади ҳамда гидроксил группа ўрни ва занжир тармоқлари тегишли рақамлар билан белгиланади. Бирламчи пропил спирти пропанол-1, иккиламчиси эса пропанол-2 деб юритилади.

28-расм. Этил спирти молекуласининг модели.

Бу номлардан ташқари, айрим спиртлар, уларнинг бирорта ўсимлик маҳсулотида топилиш ёки бошқа бир олиниш усули тарихи билан боғлиқ бўлган эмпирик ном билан ҳам аталади. Масалан, метил спирти ёғочни қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлгани учун *ёғоч спирти,* этил спирти биринчи марта узум виносида топилгани учун вино спирти деб аталади ва ҳоказо.

ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Табиий шароитларда фақат айрим спиртларгина эркин холда жуда кам миқдорда учрайди. Масалан, спиртлар группасининг биринчи намояндаси — метанол баъзи ўсимликларнинг эфир мойлари* (изоҳи 111-бетда) таркибида, этил спирти эса ҳайвонлар ва ўсимликлар организмида жуда оз миқдорда топилади, холос. Бироқ, спиртлар кислоталар билан бириккан ҳолда, яъни мураккаб эфирлар шаклида табиатда

учрайди; бундан ташқари табиатда спиртларнинг оддий эфирларини ҳам учратиш мумкин.

Мураккаб эфирни гидроксил группасидаги водород атоми кислота қолдиғига алмашган спирт ҳосиласи деб қараш мумкин.

кислота қолдиғи

Оддий эфирни эса, гидроксил группасидаги водород атоми бирорта радикалга алмашган спирт деб қараш мумкин.

оддий эфир

1. **Мураккаб эфирлардан олиш.** Юқорида айтиб ўтилган мураккаб эфирлардан иборат табиий моддаларни гидролизга учратиб спирт ва кислоталар ҳосил қилиш мумкин:

мураккаб эфир спирт кислота

Мураккаб эфирларни гидролиз қилиш, одатда катализатор ролини ўйновчи кислота ёки ишқорлар иштирокида олиб борилади.

2. **Ачитқи ферментлар таъсирида** бижғитиб этил спиртини ҳамда углерод атомлари кўп — амил спирти ($C_5H_{11}OH$) изомерларига қадар бўлган спиртларни олиш мумкин. Бунда этил спирти одатда шакар моддалардан, юқори молекуляр спиртлар эса оқсил моддалардан ҳосил бўлади. Оқсил моддалар ҳамма вақт бижғитилаётган суюқликда бўлади, бижғиш жараёнида аввал улар аминокислоталарга парчаланади, аминокислота эса тегишли спиртларга айланади.

---

* Эфир мойлари химиявий таркибига кўра жуда хилма-хил бўлган бирикмалар группасидир. Фақат баъзи бир ўхшаш хоссаларгина бу моддаларни бир группага бирлаштиришга олиб келди. Чунончи, эфир мойлари, худди ёғларга ўхшаб, қоғозни ҳўллаганда қандайдир ёғли доғ қолдиради. Бироқ, ёғлардан фарқли равишда, эфир мойлари жуда учувчан — уларнинг қоғозда қолдирган доғлари тезда кетади. Эфир мойлари жуда ўткир ҳидга эга. Улар ўсимликда ҳосил бўлади; гуллар таркибида кўпроқ сақланиб, уларга ҳид беради, шунингдек ўсимликларнинг бошқа қисмларида ҳам учрайди. Эфир мойлари таркибида мураккаб эфирлар, терпенлар ва бошқа моддалар ҳам сақланади.

3. **Галогенли ҳосилалардан спиртлар олишда,** уларга сув ёки ўювчи ишқор, ёки яхшиси кумуш гидроксид таъсир эттириб, галогенни гидроксилга алмаштирилади:

$$RCl + AgOH \rightarrow ROH + AgCl$$

Бу реакция кейинги йилларда амил спиртини олишда саноат миқёсида ишлатила бошланди:

$$C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{11}Cl \xrightarrow{+Ca(OH)_2} C_5H_{11}OH$$

4. **Этилен қаторидаги тўйинмаган углеводородларга сув бириктириш усули** билан спирт олиш қуйидаги схема бўйича кетади:

$$HC{=}CH + HOH \xrightarrow{\text{катализатор}} HC - CH$$

5. **Альдегид ва кетонларни қайтариш** усули билан альдегидлардан бирламчи спиртлар:

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - H + 2H \longrightarrow R - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} - H$$

кетонлардан эса иккиламчи спиртлар олинади:

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R + 2H \longrightarrow R - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} - R$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

5-жадвалда тўғри занжирли баъзи бир бирламчи спиртларнинг физик константалари келтирилган.

5-жадвал

Тўғри занжирли баъзи бир бирламчи спиртларнинг константалари

Спиртлар номи	Формуласи	Эриш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C	Зичлиги, г/см³
Метил спирти	CH_3OH	— 97	+ 65	0,812
Этил спирти	C_2H_5OH	—114	+ 78	0,806
Пропил спирти	C_3H_7OH	—127	+ 97	0,817
Бутил спирти	C_4H_9OH	— 80	+117	0,823
Амил спирти	$C_5H_{11}OH$	— 78,5	+138	0,829
Цетил спирти	$C_{16}H_{33}OH$	+ 50	+190*	0,818
Мирицил спирти	$C_{31}H_{63}OH$	+ 88	—	0,808

* 15 *мм* симоб устуни босимида.

Агар спиртлар ROH нинг қайнаш температурасини, уларнинг ҳосиласи-оддий эфирлар ROR қайнаш температураси билан солиштирилса, спиртларнинг қайнаш температураси ғайри табиий юқори эканлиги сезилади. Одатда, молекуладаги углерод атомлари сонининг кўпайиши қайнаш температурасининг ортишига олиб келади, шундай экан, спиртларнинг қайнаш температураси эфирларникига нисбатан пастроқ бўлиши лозим эди. Аммо амалда бунинг тескариси рўй беради. Масалан, метил спирти CH_3OH 65° да қайнаса, унга тегишли эфир CH_3OCH_3 нинг қайнаш температураси — 24°, яъни оддий шароитларда у газ ҳолида бўлади; этил спирти C_2H_5OH 78° да қайнаса, унга мос эфир $C_2H_5OC_2H_5$ 35°да қайнайди.

Спиртларнинг эфирларга нисбатан бундай ғайри табиий қайнаш температурасининг юқори бўлишига ассоциация ҳодисаси, яъни бир неча молекуланинг бир-бири билан бирлашиши сабаб бўлади. Негаки спиртлар қиздирилганда фақат молекулаларни газ ҳолига ўтказибгина қолмай, балки дастлаб бу бирикмаларни бир-биридан ажратиш лозим бўлади. Демак, спиртларни қайнаш даражасига келтириш учун кўпроқ миқдордаги энергия, яъни юқори температура зарур бўлади.

Спирт молекулалари ассоциаланганда *водород боғлари* ёрдамида бирикади.

Водород боғлари, молекулаларнинг электроманфий атомлари (масалан, O,N орасида водород атомлари ҳисобига содир бўлади. Бу ерда молекулаларни боғловчи ролни водород атомлари ўйнайди. Водород боғларининг вужудга келишининг мажбурий шартларидан бири электроманфий атом ёнида ҳеч бўлмаса биттагина эркин электрон жуфтининг бўлишидир; бу эркин электрон жуфтига водород боғини ҳосил қилувчи водород атоми тортилади. Масалан, метил спиртида водород боғининг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

(водород боғлари одатда стрелкалар ёки пунктир чизиқлар билан ифодаланади).

Радикаллар таркибидаги водород атомлари водород боғини ҳосил қилиш қобилиятига эга эмас.

Водород боғини ҳосил қилувчи водород атоми, бу водород боғи билан боғланган молекулаларнинг электроманфий атомларидан бир хил узоқликда турмайди: у ковалент боғ билан боғланган атомга яқинроқ туради.

Водород боғининг энергияси оддий боғ энергиясидан анча кам. Водород боғининг энергияси 5—10 *ккал/моль* бўлгани ҳолда, оддий боғ O—H нинг энергияси 109 *ккал/моль*га тенгдир.

Спиртлар қайнаганда ҳамма водород боғлар узилади.

Спиртларнинг солиштирма оғирлиги (зичлиги) бирдан кам, яъни улар сувдан енгил.

Спиртларнинг дастлабки намояндалари — то бутил спиртигача сув билан ҳар қандай нисбатда ҳам аралашади; гомологик қаторнинг ўрта аъзолари сувда эрийди, бироқ уларнинг эрувчанлиги молекуляр оғирлик орта борган сари тезда камаяди; юқори спиртлар амалда сувда эримайди.

Қуйи молекуляр спиртлар ўзига хос кучли «спирт» ҳидига, гомологик қаторнинг ўрта аъзолари эса ёқимсиз ҳидга эга; юқори молекуляр спиртлар ҳидсиз бўлади.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Спиртларнинг турли хил реакцияларини кўриб чиқишни осонлаштириш учун аввало уларни спиртларнинг рационал формуласи R—O—H га мос ҳолда группаларга бўлиб оламиз.

I. Гидроксил группадаги водород атоми хоссаларига асосланган реакциялар.

II. Гидроксил группанинг хоссаларига асосланган реакциялар.

III. Радикалдаги ўзгаришларга хос реакциялар.

IV. Бир вақтнинг ўзида ҳам гидроксил, ҳам радикалдаги водород атомлари, баъзан эса углерод атомлари (учламчи спиртларда) қатнашадиган — оксидланиш реакцияси.

V. Комплекслар ҳосил қилиш реакциялари.

I. Гидроксилдаги водород атомининг хоссаси

Спиртлар гидроксил группасининг водород атоми ўта ҳаракатчан бўлиб, осон ўрин алмашиниш қобилиятига эга.

1. **Гидроксилдаги водороднинг металларга алмашиниб** алкоголятлар ҳосил қилиши. Спиртларга натрий метали таъсир эттирилса, газ ҳолидаги водород ажралиб чиқади ва натрий алкоголяти вужудга келади:

$$ROH + Na \rightarrow RONa + H$$

Натрий алкоголяти жуда беқарор бўлиб, бир оз намлик таъсирида қуйидаги реакция бўйича парчаланади:

$$RONa + HOH \rightarrow ROH + NaOH$$

2. **Гидроксилдаги водород атомининг радикаллар билан алмашиниб оддий эфирлар ҳосил қилиш реакцияси** ушбу схема ROH → ROR бўйича кечади.

Амалда бу реакцияни олиб бориш учун спиртни концентрланган сульфат кислота каби сув тортиб олувчи модда билан қиздирилади. Реакция икки молекула спиртдан бир моле-

нула сувни ажралиб чиқишига асосланган. Шунинг учун ҳам оддий эфирни спирт ангидриди деб тасаввур этиш мумкин:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & OH \\ C_2H_5O & H \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O$$

3. Гидроксилдаги водород атомининг кислоталар қолдиғига алмашиниши ҳисобига мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакцияси — спиртга минерал (а) ёки органик (б) кислоталар таъсир эттирилганда рўй беради:

Мураккаб эфир ҳосил қилиш реакцияси — **этерификация** (лотинча aether — эфир демакдир) реакцияси деб юритилади. Бу реакция қайтар реакциядир: сув, мураккаб эфирларни дастлабки моддалар — кислота ва спиртларга парчалайди.

II. Спирт гидроксилининг хоссалари

Спиртнинг гидроксил группаси диссоциаланмайди, ион ҳосил қилмайди, шунинг учун ҳам спиртлар ишқорий муҳитга эга эмас, улар лакмус қоғозига нейтралдирлар. Шундай бўлса ҳам баъзи реакцияларда гидроксил группа маълум даражада ҳаракатчан бўлади. У батамом ўрин алмашиниши ёки парчаланиши мумкин.

4. Гидроксилнинг галоген атоми билан алмашиниб, галогенли ҳосила ҳосил қилиши, водород галогенид ёки фосфор галогенид таъсирида рўй беради:

$$PCl_3 + 3ROH \longrightarrow 3RCl + H_3PO_3$$

III. Спирт радикалининг хоссалари

Спирт радикалидаги водород атомлари, углеводородлардаги водород атомларига ўхшаш, ҳар хил атомлар ёки атомлар группаси билан, масалан, галогенлар, аминогруппалар (бунда аминоспиртлар ҳосил бўлади, 281-бетга қаранг) билан алмашиниш хусусиятига эга ва ҳоказо.

б. **Радикалдаги водород атомининг галогенларга алмашиниши.** Бунда ҳар хил; спирт ва галогенидларга хос аралаш функцияли моддалар ҳосил бўлади. Бундай моддаларга *карколан* ёки *авертин* деб аталувчи этил спиртининг галогенли ҳосиласини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

IV. Спиртларнинг оксидланиш реакцияси

Спиртларнинг оксидланиш реакцияси, уларнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи бўлишига қараб турлича кечади.

6. **Спиртларни оксидлаш** одатда кислотали муҳитда (кўпинча H_2SO_4 иштирокида) калий бихромат $K_2Cr_2O_7$ ва калий перманганат $KMnO_4$ каби кучли оксидловчилар билан олиб борилади.

а) Бирламчи спиртлар оксидланганда альдегид группа сақлаган модда — *альдегидлар* ҳосил бўлади.

Бу реакцияда, афтидан, аввал гидроксил группа билан боғланган углероддаги водород атоми оксидланади; ҳар иккала гидроксил группаси битта углерод билан боғланган икки атомли спирт ҳосил бўлади, у жуда беқарор бўлгани учун парчаланиб, сув ажратади ва альдегид группали модда ҳосил қилади:

Оксидланишнинг бошқача механизми ҳам бўлиб, у реакцияни кислородсиз — водородни тортиб олиш қобилиятига эга моддалар (масалан, метилен кўки ёки майдаланган палладий) билан олиб бориш орқали исботланган. Бунда оксидланиш реакцияси ёки аниқроғи дегидрогенлаш бошқача йўналишда кечади:

Оксидланиш шароитига қараб, спиртнинг альдегидга айланишини ҳар иккала йўналишининг мавжудлиги эҳтимолдан ҳоли эмас.

Бирламчи спиртларни оксидлашда олинган альдегидлар, дастлаб спиртларда қанча углерод сақланган бўлса, улар шунча миқдордаги углерод атомига эга бўлади. Альдегидлар кейинчалик осонлик билан яна шунча углерод атоми сақлаган кислоталарга оксидланиши мумкин (137-бет).

б) **Иккиламчи спиртлар** оксидланганда кетонлар ҳосил бўлади. Улар учун иккита радикал билан боғланган карбонил —C—группанинг бўлиши характерлидир.
‖
O

Иккиламчи спиртларни оксидлашда ҳам, бирламчи спиртларни оксидлашдаги каби, реакция икки хил механизм билан кечиши мумкин.

Кетонлар ҳам, дастлабки иккиламчи спиртларда қанча углерод сақлаган бўлса, шунча углерод атомига эга бўлади.

Кетонлар, альдегидлардан фарқли равишда, қийинлик билан оксидланади; жуда шиддатли оксидловчилар таъсир эттирилгандагина кетонларнинг углерод занжири узилади ва таркибидаги углерод атомларининг сони дастлабки спирт ва кетонникидан кам бўлган кислоталар вужудга келади.

в) **Учламчи спиртлар** жуда қийин оксидланади. Масалан, хромат ангидрид CrO_3 бирламчи ва иккиламчи спиртларни алангаланиш билан оксидласа, учламчи спиртларни оксидламай, улар билан хромат кислотанинг мураккаб эфирини (қизил рангли) ҳосил қилади, холос. Мабодо учламчи спиртларни оксидлашга муваффақ бўлинса, бунда оксидланиш молекулани чуқур парчаланиши билан содир бўлади. Натижада таркибидаги углерод атомлари сони дастлабки спиртларникидан кам бўлган органик кислоталар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, оксидланиш реакциясидан фойдаланиб, оксидланиш маҳсулотларига қараб — бирламчи, иккиламчи ва учламчи спиртларни бир-биридан ажратиш мумкин.

V. Комплекслар ҳосил қилиш

Спиртлар бир қатор бирикмалар билан комплекслар ҳосил қилади. Бинобарин бунда ҳам спиртларнинг сув билан ўхшашлиги намоён бўлади. Маълумки, сув кўпгина моддалар билан *кристаллгидратлар* деб аталувчи комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, $CaCl_2.6H_2O$. Кристаллгидратларга кристалл алкоголятлар ўхшаш масалан, $CaCl_2 . 3C_2H_5OH$.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Метил спирти (метанол ёки ёғоч спирти). Бу спирт техникада жуда кўп миқдорда, асосан икки усул билан олинади:

1. *Ёғочни қуруқ ҳайдаш жараёнида* қаттиқ, суюқ ва газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлади. Суюқ маҳсулотларга ёғоч дёготи (қора мойга ўхшаш модда) ва сув қатлами киради. Сув қатлами таркибида бир қатор моддалар, шу жумладан сирка кислота (5—10%), метил спирт (1—2%) ва ацетон (0,2—0,5%) сақланади.

2 *CO ва H_2 дан синтез қилиш* катализаторлар (рух ва хром оксидлари) ёрдамида, 300—450° да, 300 атм босим остида олиб борилади:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Синтетик метанол, ёғочни қуруқ ҳайдашда олинадиган метанолга нисбатан тозароқ.

Метанол — 65° да қайнайдиган рангсиз суюқлик. Химиявий тоза метанол вино спирти ҳидини эслатувчи ёқимли ҳидга эга. Одатда ёғоч спирти деб юритиладиган техникавий метил спиртига турли моддалар, жумладан, ацетон аралашганлиги сабабли бадбўй ҳидли бўлади.

Метил спирти химиявий технологияда метил группаларни киритиш (бунинг учун уни, масалан, диметилсульфат $(CH_3)_2SO_4$ га айлантириладн) учун дастлабки маҳсулот сифатида, локлар эритувчиси сифатида ҳамда формалин олишда жуда кўп миқдорда қўлланади. Метил спирти вино спиртини денатуратлашда (ичиб бўлмайдиган ҳолга келтириш) ҳам ишлатилади. Метил спирти рангсиз аланга билан ёнади.

Метил спирти ичилса, киши маст бўлиши, заҳарланиши, кўриш қобилиятини йўқотиши, кўп миқдорда истеъмол қилинса ҳатто ўлимга ҳам олиб келиши мумкин.

Этил спирти, этанол ёки вино спирти (Spiritus vini). Саноатда турли усуллар билан олинадиган жуда муҳим маҳсулот. Унинг олиниш усулларини икки группага бўлиш мумкин: 1) биохимик-бижғитиш йўли билан олиш, 2) химиявий — синтетик усул,

1. Этил спиртини бижғитиш йўли билан олиш бир қатор ферментлар* иштирокида амалга оширилади. Бунда узум шакари — глюкоза — $C_6H_{12}O_6$ (ёки унга яқин шакарлар) бижғитилади ва вино спирти ҳосил бўлади. Аммо одатда дастлабки ҳом ашё сифатида картошка ва донли ўсимликлар (буғдой, жўхори, жавдар) дан олинадиган полисахаридлар деб аталувчи, масалан, крахмал каби арзонроқ моддалар ишлатилади.

Шундай қилиб, спирт ишлаб чиқариш бир қанча босқичларга бўлинади.

а) Крахмалли моддаларни шакарга айлантириш жараёни солод ферментлари (солод-ундириб ўстирилган буғдой ёки

---

* Ферментлар — оқсил табиатига мансуб органик катализаторлар.

арпа донларининг майсасини қуритиб, майдаланган уни) ёрдамида қуйидаги схема бўйича амалга ошади:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$$

крахмал — мальтоза ёки солод шакари

б) Шакарга айлантирилган эритмани бижғитиш суюқликка вино ачитқисини қўшиб олиб борилади. Вино ачитқиси бир қатор ферментлар сақлайди. Улар жумласига мальтозага таъсир қилувчи мальтоза ҳам киради. Мальтоза ўзига сувни бириктириб олади ва икки молекула глюкозага парчаланади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Глюкоза ёки унга яқин моддаларнинг спиртга айланиши бижғитиш усулининг энг муҳим жараёни ҳисобланади ва ушбу тенглама билан ифодаланади:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Бу келтирилган тенглама ўндан ортиқ оралиқ химиявий реакциялар натижасининг фақат умумлашган кўринишидир, холос.

в) Спиртни ҳайдаш. Ачитқи таъсирида бижғитилган суюқлиқ 15—18% га яқин спирт сақлайди. Ҳайдаш натижасида эса таркибида 90% га яқин спирт сақловчи хом спирт вужудга келади.

г) Спиртни тозалаш ёки *ректификацияла*ш синчиклаб фракцион (майдалаб) ҳайдаш йўли билан амалга оширилади. Даставвал, сирка альдегид сақлаган фракция, кейин 95% ли *спирт-ректификат* сақловчи асосий фракция ва ниҳоят сивуш мойи деб аталувчи C_3H_7OH дан $C_5H_{11}OH$ гача бўлган юқори спиртлар аралашмаси ҳайдалади.

Ҳозирги вақтда саноат миқёсида ёғочдан спирт олишнинг турли усуллари ишлаб чиқилган. Худди крахмал сингари полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$ лардан иборат бўлган клетчаткани сульфат кислота билан гидролизланса, глюкоза ҳосил бўлади ва бижғитиш усули билан вино спиртига айлантирилади. Клетчаткадан олинган спирт таркибида турли аралашмаларни, жумладан метил спиртини сақлайди. Шунинг учун ҳам ундан фақат техник мақсадлардагина фойдаланилади.

Юқорида айтиб ўтилган бижғитиш усулидан фақат юқори концентрацияли спирт олишда эмас, балки озроқ спиртли хилма-хил ичимликлар тайёрлашда фойдаланилади. Узум шарбатини бижғитиш натижасида олинадиган 8—16% спиртли вино ҳамда 3—6% спиртли пиво бунга мисол бўла олади. Бундан ташқари кефир ва қимизда ҳам оз миқдорда спирт сақланади.

2. **Химиявий (синтетик) усуллар ёрдамида этил спиртини олиш.** Булар орасида ацетиленданя спирт олиш, муҳим аҳамият касб этади. Ацетиленга сув бирикади (Кучеров реакцияси, 95-бет).

Ҳосил бўлган сирка альдегиди катализатор (Ni) иштирокида, масалан, водород таъсирда қайтарилади:

Этиленга сув бириктириб этил спиртини олиш (83-бет) янада тежамли усул ҳисобланади. Крекинг газлари этиленнинг арзон манбаи ҳисобланади.

Этил спирти хушбўй ҳидга ва ачиштирадиган тамга эга бўлган рангсиз суюқлик. Оддий спирт-ректификат 95,9% га яқин C_2H_5OH ва 4,5% га яқин H_2O сақлайди. Бундай аралашма биргаликда 78,15° да ҳайдалади. Шунинг учун ҳам абсолют спирт деб аталувчи тоза спиртни фракцион ҳайдаш усули билан олиш мумкин эмас.

«Абсолют», яъни сувсиз спирт (аниқроғи фақат процентнинг маълум улушидагина сув сақлаган) одатда 4,5% сувни химиявий (CaO ёки сувсиз $CuSO_4$ ёрдамида) боғлаб ва Ca ёки Mg метали устида ҳайдаш йўли билан олинади.

Абсолют спирт 78,3° да қайнайди.

Спиртни сув билан аралаштирилганда умумий ҳажмнинг камайиши содир бўлади, масалан, 52 ҳажм спирт ва 48 ҳажм сув аралаштирилса 100 ҳажм эмас, балки 96,3 ҳажм суюлтирилган спирт ҳосил бўлади.

Спирт концентрациясини (одатдагидек) оғирлик процентда эмас, балки ҳажмий процентларда ифодалаш қулай. Ҳажмий процентлар *градуслар* деб ҳам юритилади.

Спирт билан сувни аралаштириш натижасида умумий ҳажмни камайиши ҳамда спирт ва сув зичликларининг ҳар хиллиги туфайли, оғирлик процента ва градус (яъни ҳажмий процент) билан ўлчанган бир хил спирт концентрацияси ҳар хил сонлар билан ифодаланади.

Масалан, 95 оғирлик процент C_2H_5OH сақлаган спирт-ректификатнинг қуввати 96° (яъни 96 ҳажмий процент).

Одатда спирт-сув аралашмасидаги спирт концентрацияси градусларга бўлинган махсус ареометрлар — *спиртометрларда* аниқланади.

Медицинада спиртдан зарарсизлантирувчи модда сифатида, жумладан хирургияда операция қилинадиган жойни, хирург қўлини ва хирургик асбоб-ускуналарни зарарсизлантиришда ҳамда спиртли настойкалар тайёрлашда фойдаланилади.

Этил спирти ёнилғи сифатида ҳам ишлатилади.

Техникада ишлатиладиган спиртни ичиш учун яроқсиз қилиш мақсадида *денатурланади*, яъни унга метил спирти, сивуш мойи, пиридин асослари (*нихоятда қўланса ҳидга эга*), баъзан эса формалин қўшилади. Шунинг учун ҳам *денатурат* жуда заҳарли. Денатуратни тоза вино спиртидан осон фарқлаш учун денатуратга бир оз ранг берилади.

Этил спирти оз миқдорда маст қилса, кўпроқ миқдорда наркозга яқин аҳволга (умумий сезмаслик), баъзан эса ўлимга олиб келади. Этил спирти йодоформ ҳосил бўлиш реакцияси (105-бет) ҳамда сирка кислотанинг этил эфирини ҳосил *бўлиш реакцияси* (115-бет) *билан аниқланади.*

Трибромэтанол. Этил спиртининг метил группасига учта бром атомини киритиб, унинг наркотик таъсирини анчагина кучайтиришга эришилди. Бунда этил спирти трибромэтанол (*авертин* ёки *наркозан*)га айлантирилади.

$$\underset{\text{наркозан}}{CBr_3-CH_2-OH}$$

Пропил спирти (бирламчи) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ сивуш мойида сақланади.

Бутил спиртлари. Бутанолнинг тўртта изомери мавжуд бўлиб, *булардан энг муҳимлари:*

а) бирламчи нормал бутил спирти — саноатда биокимиёвий усулда крахмалга баъзи турдаги микроорганизмлар ферментларини таъсир эттириб олинади:

$$(C_6H_{10}O_5)n \longrightarrow nH_3C-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

б) бирламчи изобутил спирти ёки 2-метил-пропанол-1

$$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2OH$$

Бу ҳар икки спирт муҳим эритувчилар (лок, смола ва ҳоказолар учун) бўлиб хушбўй ҳидли мураккаб эфирларни синтез қилишда ишлатилади ва ҳоказо. Нормал бутил спиртидан оксидланиш йўли билан мой альдегид ва мой кислота олинади.

Амил спиртлар. Амил спиртларнинг саккизта изомери бўлиб, улардан иккитаси сивуш мойининг таркибида бўлади:

3-метил-1—бутанол 2-метил-1—бутанол.

Булар сивуш мойининг асосий қисмини, яъни 68% га яқинини ташкил қилади. Одатда бу икки спирт аралашмаси ажратилмай, кўпинча содда қилиб, амил спирти деб юритилади. Унинг кўп қисми сирка кислотанинг амил эфирини олишда ишлатилади. Бу эфир хушбўй бўлиб, «нок эссенцияси» номи билан мева сувлари, кондитер маҳсулотлари тайёрлашда ишлатилади.

Сивуш мойи ёғсимон суюқлик бўлиб, ҳаддан ташқари бадбўй ҳидга эга, унинг 99% ини юқорида айтиб ўтилганидек пропил, бирламчи изобутил спирти ва амил спиртининг икки изомери ташкил этади. Бундан ташқари, сивуш мойида (1% га яқин) юқори спиртлар (6—9 та углерод атоми), ёғ кислоталари ва азот сақлаган моддалар учрайди. Сивуш мойи жуда заҳарли, хом-спиртнинг заҳарловчи таъсири ҳам шу билан тушунтирилади.

Юқори (қаттиқ) спиртлардан спермацет таркибига мураккаб эфир ҳолида кирувчи **цетил спирти** $C_{16}H_{33}OH$ (унинг занжири тармоқланмаган) ва асалари ҳамда ўсимлик мўми таркибига мураккаб эфир ҳолида кирувчи **мирицил спирти** $C_{31}H_{63}OH$ энг муҳим аҳамиятга эга.

Тўйинмаган спиртлар. Энг оддий тўйинмаган спирт — винил спирти $CH_2=CH—OH$ ни соф ҳолда олиб бўлмайди. Винил спирти ҳосил бўладиган реакциялар ўтказилганда, у ўзига изомер бўлган сирка альдегидга айланиб қолади:

Винил спиртининг мураккаб эфирлари маълум. Винил спиртининг полимерлари — поливинил спиртлари ва уларнинг мураккаб эфирлари юқори полимер бирикмалар олишда кенг қўлланилади. Масалан, сирка кислотанинг поливинил эфири — поливинилацетат:

Поливинилацетатни гидролиз қилинса, поливинил спирти вужудга келади:

КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

Кўп атомли спиртлар икки ва ундан ортиқ спиртларга хос гидроксил группалар сақлайди.

Кўп атомли спиртларда гидроксил группалар турли углерод атомларида бўлади: битта углерод атомида икки ёки учта гидроксил сақлаган спиртлар олишга ва уларни ажратишга бўлган уринишлар беҳуда, чунки бундай ҳолларда сув ажралиб чиқади ва альдегид ёки кислота ҳосил бўлади:

Халқаро номенклатура бўйича икки атомли спиртларни *диоллар*, уч атомли спиртларни эса *триоллар* деб юритилади; гидроксил группаларнинг қайси углерод атоми билан бириккан-лиги рақамлар билан ифодаланади.

Кўп атомли спиртларни ҳам бир атомли спиртлар олиш усули билан ҳосил қилиш мумкин. Кўп атомли спиртлар олишнинг умумий усулларидан бири — турли углерод атомида галоген сақлаган полигалогенли углеводород ҳосилалари галоген атомини гидроксил группага алмаштиришдир. Бу одатда сув ёки ишқорий карбонатлар эритмаси таъсирида амалга оширилади:

Бир атомли спиртларга хос ҳамма реакциялар кўп атомли спиртларга ҳам хосдир. Масалан, улар алкоголятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади; галогенли ҳосилаларга (гидроксилни хлор атомига алмаштириб), тўйинмаган бирикмаларга айлана олади. Улар оксидланиб, оксидланувчи

спирт группасининг ҳолатига қараб, альдегид группаси ёки кетон группасига хос карбонил группа (ёки ҳар иккаласини) сақлаган молекулалар ҳосил қила олади.

Кўп атомли спиртларнинг оғир металлар гидроксидларини эрита олиш қобилияти, уларни бир атомли спиртлардан фарқлантиради. Масалан, мис (II)-гидроксиднинг эриб, кўк рангни ҳосил килиши улар учун характерлидир:

Кўп атомли спиртларнинг бир атомли спиртлардан бундай фарқи, улар молекуласида гидроксил группаларнинг тўпланиши туфайли кислотали хоссанинг ортиши билан тушунтирилди; шунинг учун кўп атомли спиртлар лакмус қоғознинг рангини ўзгартмасада, улардаги гидроксил группанинг водород атомлари бир атомли спиртларникига нисбатан анча ҳаракатчандир.

Янги тушунчаларга мувофиқ диолларнинг (ва бошқа кўп атомли спиртларнинг) мис (II)-гидроксид билан реакцияси мураккаброқ ҳолда — икки молекула диол иштирокида кечади;

Ҳосил бўлган бирикмада мис атоми икки молекула диол билан икки асосий ва қўшимча валентлик орқали боғланган. Бундай қўшимча валентлик ҳисобига молекулалар ичидаги айрим атомларни боғлаб, цикл ҳосил қилувчи бирикмалар хелатлар (289-бет) деб юритилади.

Кўп атомли спиртлар ширин таъмга эга.

Икки атомли спиртлар (гликоллар ёки диоллар). Бу группага мансуб бирикмалар, одатда радикал номига *гликоль* сўзини қўшиш орқали номланади. Масалан, $C_2H_4(OH)_2$ спирти одатда этиленгликоль деб юритилади; халқаро номенклатура бўйича углеводород номига *диол* қўшиб айтилади. Масалан, этиленгликоль 1,2-этандиол деб аталади.

Икки атомли спиртларнинг кўпинча *гликоль* деб аталувчи энг оддий намояндаси — *этиленгликолни* батафсилроқ кўриб ўтамиз.

Этиленгликоль саноат миқёсида икки галогенли ҳосилалардан олинади (123-бет).

Гликоль ширин таъмли, 197° да қайнайдиган рангсиз, анчагина қуюқ суюқлик.

Гликоль ҳозирги вақтда кенг қўлланилади. Унга азот ва сульфат кислота аралашмаси (сульфат кислота сув тортиб олувчи модда сифатида) таъсир эттирилса, портловчи модда-гликоль динитрат ҳосил бўлади.

Гликолларнинг оддий эфири, масалан, *диоксан* муҳим эритувчи сифатида ишлатилади.

Гликолнинг ўзи эса сувли эритма ҳолида автомобиль радиаторлари учун суюқлик сифатида (60 процентли сувли эритмаси 49° да муздлайди), *лавсан олишда хом ашёлардан* бири сифатида (363-бет) ҳамда косметикада глицерин ўрнини босувчи модда сифатида қўлланилади.

Гликоль одамга маст қилувчи таъсир кўрсатади; у заҳарли бўлгани учун оғир заҳарланишга олиб келиши ҳам мумкин.

Уч атомли спиртлар (глицеринлар ёки триоллар). Биз бу группа бирикмаларидан фақат энг оддий уч атомли спирт — пропан ҳосиласи — *пропантриолни* кўриб ўтамиз. У одатда *глицерин деб аталади.*

глицерин

Глицерин биринчи марта 1779 йилда кимёгар ва фармацевт Шееле томонидан малҳам тайёрлаш яъни, ёғни қўрғошин оксиди билан қиздириш жараёнида топилган. Глицериннинг ёғлардан ҳосил бўлиши (яъни ёғларнинг ишқор билан *гидролиз*ланиши), шунингдек унинг тузилиши кейинроқ Шеврел, Бертло ва бошқалар томонидан синчиклаб ўрганилган.

Табиий шароитда глицерин юқори органик кислоталар билан бирга мураккаб эфир ҳолида жуда кенг тарқалган. Чунки глицерин учта гидроксилга эга, одатда унинг қолдиғи мураккаб эфирларда учта кислота қолдиғи билан бириккан бўлади. Бундай эфирлар *ёғлар* (улар кейинроқ ўрганилади) деб аталади:

глицерин қолдиғи — ёғ кислота қолдиғи

Глицерин олишнинг энг муҳим усуллари қуйидагилар:

Ёғларнинг гидролизланиши:

$$C_3H_5(OC(=O)-R)_3 + 3HOH \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3R-C(=O)-OH$$

ва шакарли моддаларнинг махсус шароитларда бижғиши.

Глицерин ширин мазали, сувдан оғир (зичли 1,265 г/см³, 15°да), рангсиз, қуюқ шарбатсимон суюқлик. У сув ва спиртда осон эрийди ҳамда улар билан ҳар қандай нисбатда аралаша олади, эфир ва хлороформда эримайди.

Сувсиз глицерин кучли гигроскопик хоссага эга. Таркибида сув сақловчи глицерин терини юмшатса, сувсиз глицерин эса терини куйдириши мумкин, чунки у суртилган жойдаги тери юзасидан сув тортиб олади. Глицерин 290°С да парчаланиб қайнайди.

Глицерин лакмус қоғозга нейтрал, бироқ у кучсиз кислотали хоссага эга. Бу хосса гликоллардагига нисбатан кучлироқ:

Кейинги маълумотларга кўра, ҳосил бўлган мис глицерат мис гликолят сингари хелат тузилишга эга (124-бет).

Глицеринни аниқлашда қўлланадиган унинг характерли реакцияларидан бири, сув тортиб олувчи моддалар таъсирида акролеин ҳосил бўлиш реакциясидир:

оралиқ маҳсулот акролеин

Сувни тортиб олишда ҳосил бўладиган гидроксил ва иккита қўш боғ тутган оралиқ маҳсулот беқарордир, у тўйинмаган альдегид — акролеинга изомерланади. Акролеин қўланса ҳидга эга (acris — лотинча ўювчи демакдир).

Ошхона тутунининг аччиқ ҳиди ҳам асосан акролеин туфайлидир. Акролеин глицеринга сув тортиб олувчи моддалар таъсир эттирилганда (дегидратланиш) ҳосил бўлади.

Глицериннинг энг кўп миқдори глицерин тринитрат, яъни нитрат кислота эфирини тайёрлашга сарфланади. Глицерин тринитрат кўпинча нитроглицерин* деб нотўғри аталади.

Тринитрат олиш учун глицерингa HNO_3 ва H_2SO_4 аралашмаси таъсир эттирилади:

Глицерин тринитрат оғир (зичлиги 1,601 г/см³ 5°С да), ширин мазали ёғсимон суюқлик. У сувда эримайди, бироқ органик эритувчиларда осон эрийди.

Глицерин тринитрат озгина туртки, ишқаланиш ёки қиздириш таъсирида портлайди, яъни катта ҳажмдаги ўта қиздирилган газ ажратиб зудлик билан парчаланади.

Глицерин тринитрат жуда заҳарли, аммо кам миқдорда кўкрак қафасини қисилиши касали кучайган вақтда ишлатиладиган муҳим медицина воситасидир. Чунки у юрак қон томирларини кенгайтиради. Медицинада нитроглицериннинг 1 процентли спиртли эритмаси қўлланилади.

Глицерин, шунингдек озиқ-овқат саноатида вино, ликёр ва лимонадларни бир оз ширинлатишда ишлатилади.

Глицериннинг гигроскопик хоссасидан полиграфияда «қуримайдиган» бўёқлар тайёрлашда, шунингдек тўқимачилик корхоналарида фойдаланилади. Медицинада у мазь ва ласталар тайёрлашда асос модда сифатида, шунингдек терини юмшатиш учун ишлатилади.

Кўп (тўрт ва ундан ортиқ) атомли спиртлар. Молекуладаги тўртта углерод атомнинг ҳар бирида биттадан гидроксил сақлаган тўрт атомли спиртлар *тетритлар;* беш атомли (бешта углерод атомли) спиртлар — *пентитлар;* олти атомли (олтита углерод атомли) спиртлар эса *гекситлар* деб юритилади.

Тўрт, беш ва олти атомли спиртларнинг оддий шакарларга яқинлиги кўп. Улар оддий шакарлардан қайтарилиш йўли билан олинса, оксидланиш йўли билан эса шакарларга айланиши мумкин. Шакарлар сингари, кўп атомли спиртлар ҳам турли фазовий изомерлар ҳолида мавжуд бўлади (242-бет).

---

* Нитробирикмаларда азот атоми бевосита углерод атоми билан бириккан, ваҳолонки глицерин тринитратда, кислород сақловчи кислоталардан ҳосил бўлган барча мураккаб эфирлардаги каби, азот ва углерод кислород орқали бириккан.

Тўрт атомли спиртлар — *тетратлар* намояндаси сифатида баъзи бир сув ўтларида учровчи эритритларни, беш атомли спиртлар — *пентитлар* намояндаси сифатида арабит ва ксилитларни, олти атомли спиртлар — *гекситлар* намояндаси сифатида эса сорбит ва дульцитларни келтириш мумкин.

ОДДИЙ ЭФИРЛАР

Спирт молекуласидаги гидроксил группа водород атомининг радикалларга алмашиниши натижасида ҳосил бўлган *маҳсулотлар оддий эфирлар* деб аталади:

$$R\ O{-}H \longrightarrow R{-}O{-}R$$

Оддий эфирларни спиртлар ангидриди деб ҳам қараш мумкин. Чунки улар икки молекула спиртдан бир молекула сув ажралиб чиққанда ҳосил бўлади:

$$\begin{matrix} R{-}OH \\ R{-}OH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O$$

Оддий эфир молекуласидаги радикаллар бир хил (масалан, $CH_3{-}O{-}CH_3$) ёки ҳар хил (масалан, $CH_3{-}O{-}C_2H_5$) бўлиши мумкин. Ҳар хил радикалли эфирлар аралаш эфирлар деб аталади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Одатда эфирлар, улар таркибига кирган радикалларга қараб номланади. Масалан,

$CH_3{-}O{-}CH_3$	$CH_3{-}O{-}C_2H_5$
диметил эфир	метилэтил эфир

Халқаро номенклатура бўйича оддий эфирлар, водород атоми *алкоксигруппа* (*RO*—), масалан, *метоксигруппа* (CH_3O) ва *этоксигруппа* (C_2H_5O) билан алмашган углеводород ҳосилалари сифатида ифодаланади. Бу номенклатура бўйича CH_3OCH_3 эфири метоксиметан, $C_2H_5OC_2H_5$ эфири эса этоксиэтан деб аталади ва ҳоказо.

Эфирлар изомерияси радикаллар изомериясига боғлиқ. Радикаллар тўғри ёки тармоқланган занжирли бўлиши мумкин.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Оддий эфирларни олишнинг лаборатория ва саноатда қўлланиладиган энг муҳим усули **икки молекула спиртдан бир молекула сув тортиб олишдир.**

Одатда реакция концентрланган сульфат кислота (сув тортиб олувчи восита) иштирокида ортиқча спирт билан олиб борилади. Реакция икки босқичда кечади:

а) дастлаб спирт ва H_2SO_4 нинг мураккаб эфири ҳосил бўлади. Масалан, этил спиртининг эфири олинадиган бўлса, этилсульфат кислота ҳосил бўлади:

$$C_2H_5OH + HOSO_3H \rightarrow C_2H_5OSO_3H + H_2O$$

б) ҳосил бўлган мураккаб эфир ортиқча олинган спирт билан реакцияга киришиб, оддий эфир (диэтил эфир)ни ҳосил қилади ва сульфат кислота яна қайтадан ажралиб чиқади.

$$C_2H_5OSO_3H + HOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2SO_4$$

Агар бирор спиртни сульфат кислота билан иситилгандан сўнг, унга бошқа спирт қўшилса, аралаш эфир ҳосил бўлади. Бу эса реакция ҳақиқатан ҳам икки босқичда боришини исботлайди.

Ҳозирги вақтда техникада спиртдан сув тортиб олиш бошқа бир усул — катализаторлар ёрдамида амалга оширилади. Бунинг учун спирт буғлари 250° да алюминий оксиди устидан ўтказилади:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

Оддий эфирларни олишнинг бошқа бир усули **алкоголятларга галогенли ҳосилаларни таъсир эттиришдан иборат.** Масалан, *этил йодид натрий этилат* билан реакцияга киришади:

$$C_2H_5O\boxed{Na+I}-C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + NaI$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Эфирларнинг биринчи икки намояндаси — диметил эфир CH_3OCH_3 ва метилэтил эфир $CH_3-O-C_2H_5$ оддий шароитда газсимон моддалардир.

Диэтил эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$ дан бошлаб эса бу синфга мансуб моддалар осон ҳаракатланувчи рангсиз суюқликдир.

Оддий эфирлар сувдан енгил ва унда деярли эримайди. Органик эритувчиларда эса осон эрийди ва кўпгина органик моддаларни эритади. Оддий эфирлар тегишли спиртларга қараганда бирмунча паст температурада қайнайди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Оддий эфирлар ўзи олинадиган спиртлардан, шунингдек мураккаб эфирлардан фарқли равишда химиявий жиҳатдан жуда барқарор моддалардир. Мураккаб эфирлардан фарқли равишда улар жуда қийин гидролизланади; оддий эфирларга ишқорлар ҳам, кўпгина кислоталар ҳам амалий таъсир кўрсатмайди. Фақат концентрланган сульфат ҳамда йодид кислотагина бундан мустасно, улар оддий эфирларни парчалай олади.

1. **Концентрланган сульфат кислота** оддий эфирлар буғини ютиб, уларни тегишли мураккаб эфирлар ва спиртларга айлантиради, масалан:

$$C_2H_5O|C_2H_5+HOSO_3H \longrightarrow \underset{\text{этилсульфат кислота}}{C_2H_5OSO_3H}+\underset{\text{этилспирти}}{C_2H_5OH}$$

2. **Концентрланган йодид кислота** паст температурадаёқ эфирларни парчалайди ва галоген алкил ҳамда спирт ҳосил қилади, масалан:

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HI \longrightarrow C_2H_5I+C_2H_5OH$$

Қиздирилганда реакция икки молекула галоген алкил ҳосил *бўлиши билан кечади:*

$$R-O-R'+2HI \longrightarrow RI+R'I+H_2O$$

Реакциянинг HI билан осон кетиши туфайли, ундан алкоксигруппалар — OR (метоксил — OCH_3 ва этоксил — OC_2H_5 группалар) миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

3. **Оксидлаш.** Гидролитик парчаланишга жуда турғун бўлган оддий эфирлар оксидланиш хусусиятига эга.

Оддий эфирларни оксидлаш натижасида ҳосил бўладиган моддалардан бири органик пероксид бирикмалардир.

Органик пероксид бирикмалар ҳақида тушунча. Бу бирикмаларни бир ёки икки водород атоми радикалларга алмашган водород пероксид H—O—O—H ҳосилалари деб қараш мумкин. Битта водород алмашинишидан ҳосил бўлган R—O—O—H типидаги моддалар *органик гидропероксидлар,* иккита водород атомининг алмашиниши ҳисобига ҳосил бўладиган R—O—O—R типидаги моддалар эса *органик пероксидлар* деб аталади.

Кўпгина органик пероксид бирикмалар бадбўй ҳидли суюқликдир. Улар барқарор моддалар бўлиб портловчи хоссага эга. Гидропероксидлар кучсиз кислота хоссасига эга бўлиб, ўювчи ишқорлар билан R—O—O—Na типидаги тузсимон бирикмалар беради.

А. Н. Бах назариясига биноан, кислород молекуласи оксидланувчи моддага алоҳида атомларга парчаланмай бирикади. Шу сабабли, дастлаб икки кислород атомидан иборат занжирли оралиқ бирикма, яъни пероксидлар типидаги бирикмалар вужудга келади.

Органик пероксидлар, одатда органик моддаларни кислород билан оксидлашда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Диэтил эфир $C_2H_5—O—C_2H_5$, кўпинча, тўғридан-тўғри эфир деб юритилади. Бу модда XVI асрда Кордус томонидан олинган эди. Диэтил эфир этил спиртидан сульфат кислота таъсирида олингани сабабли таркибида олтингугурт бор деб тахмин қилинган. Шунинг учун ҳам XVIII асрда диэтил эфир **олтингугурт эфири** (Aether sulfuricus) деган номни олган.

Эфир жуда ҳаракатчан рангсиз суюқлик бўлиб, ўзига хос ўткир ҳидга эга. У 35,6°С да қайнаб, —117,6°С да музлайди. Эфир сувдан анча енгил (зичлиги 0,734 г/см³, 4°С да), шунинг учун ҳам сувли эритмалардан эфир билан экстракция қилинганда, эфирли эритма юқори қатламни ҳосил қилади. Сув 20°С да 6 процентга яқин эфирни, эфир эса 1,5 процентга яқин сувни эрита олади. Спирт билан эфир ўзаро ҳар қандай нисбатда аралаша олади.

Эфир жуда тез алангаланади. У енгил учувчан, бунинг устига унинг буғлари ҳаво билан портловчи аралашма ҳосил қилади. Шунинг учун эфир билан ишлаш ўта эҳтиёткорликни талаб қилади.

Техникада эфир кўпгина органик моддаларни (ёғлар, смолалар каби) ҳамда алкалоидлар каби ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган биологик актив моддаларни эритадиган муҳим эритувчи сифатида кенг қўлланади.

Медицинада эфир спирт билан аралаштирилган ҳолда **Гофман томчилари** (Spiritus aethereus ёки Liquor anodinus Hoffmani — Гофманнинг оғриқни қолдирувчи суюқлиги) номи билан ичиш учун берилади.

Умумий наркоз ҳолатини ҳосил қилишда эфирнинг аҳамияти ниҳоятда катта. Эфирни шу мақсадда қўллаш биринчи марта 1842 йилда Жексон томонидан таклиф қилинган; наркознинг бу усулини жорий қилишда атоқли рус хирурги Н. И. Пироговнинг ҳам хизматлари катта.

Медицинада қўлланадиган эфир мутлақо тоза бўлиши шарт. У, айниқса ёруғлик ва кислород таъсирида очиқ ҳолда туриб қолса, тезда оксидланиб, заҳарли моддаларга парчаланади.

Ҳозирга қадар диэтил эфирнинг оксидланиш жараёни узил-кесил аниқланган эмас. Оксидланиш маҳсулотлари ичида энг кўп миқдорда органик пероксидлар типига мансуб —

оксиэтил пероксид* борлиги аниқланган. Эфирнинг парчаланиши, тахминан шундай кечади:

оксиэтил пероксид

Бир оз намлик таъсирида оксиэтил пероксид парчаланиб, оксиэтил гидропероксид ва сирка альдегид ҳосил бўлади:

оксиэтил гидропероксид сирка альдегид

KI реакцияси билан эфирнинг пероксид бирикмалари осон аниқланади: пероксидлар йод ионини нейтрал йодга оксидлайди, натижада рангсиз калий йодид эритмаси сариқ ранг тусини олади.

$$(C_2H_5O)_2O_2+2KI+H_2O \longrightarrow (C_2H_5O)_2O+2KOH+I_2$$

Фуксинсульфат кислотанинг қизариши бўйича эса сирка альдегиди аниқланади (фуксин эритмаси олдиндан SO_2 ёрдамида рангсизлантирилган — альдегидлар реакцияси, 139-бет).

---

* *Пероксид бирикмаларининг ҳосил бўлиши узоқ туриб қолган эфирни* ҳайдашда юзага чиқиши мумкин: Ҳайдаш колбасида суюқликнинг бир оз қолдиғи қолганда портлаш рўй бериши мумкин. Бунга йўл қўймаслик мақсадида, яъни оксиэтил пероксиддан қутулиш учун ҳайдашдан олдин эфирни аввал ишқор, сўнгра сув билан ювилади ва дастлаб сувсиз $CaCl_2$, сўнгра натрий метали билан қуритилади.

Диоксан — гликоль эфири. Гликолни (4% қўшилган) сульфат кислота билан қиздириб олинади.

диоксан

Диоксан 101°С да қайнайдиган суюқлик. У сув билан аралашади, шу билан бирга органик моддалар учун жуда яхши эритувчи ҳамдир.

VII боб

АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

Углеводородлардаги водород атомининг альдегид группа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ *га алмашиниши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар альдегидлар деб аталади.*

Иккита углеводород қолдиғи билан боғланган карбонил группа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ *саклювчи моддалар кетонлар деб аталади.*

Шундай қилиб, ҳар иккала группа бирикмалари учун карбонил группа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$нинг мавжуд бўлиши характерлидир. Бироқ альдегидларда бу группа битта радикал ва битта водород билан, кетонларда эса иккита радикал билан боғланган бўлади.

Тўйинган углеводородлардан келтириб чиқариладиган альдегид ва кетонларнинг умумий формуласи — $C_nH_{2n}O$ бўлиб, бир хил углерод атоми сонига эга бўлган альдегид ва кетонлар бир-бирига изомердирлар.

Масалан, C_3H_6O умумий формула $H_3C-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ альдегидга ва $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ кетонга тўғри келади.

АЛЬДЕГИДЛАР

Альдегидлар тузилиши $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ умумий формула билан

ифодаланади. Оддий альдегидлар модели 29-расмда тасвирланган.

29-расм. Энг оддий альдегидлар молекулаларининг моделлари:

а — формальдегид $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=O$; б — ацетальдегид $H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$

Альдегидлар карбонил группа $>C=O$ даги қўш боғнинг электрон тузилиши битта σ боғ ва битта π боғ мавжудлиги билан характерланади. Шуни айтиб ўтиш керакки, ҳар вақтдагидек, π боғнинг электрон булути углерод атомининг σ боғи жойлашган текисликка перпендикуляр бўлган текисликда ётади.

Бироқ карбонил группанинг қўш боғи этилен углеводородлари қўш боғидан кескин фарқ қилади. Бу фарқнинг асоси шундан иборатки, карбонил группанинг қўш боғи углерод атомини, электронларни кучли тортиб турувчи электроманфий кислород атоми билан боғлайди. Шунинг учун бу боғ кучли қутбланган ҳисобланади: $-\underset{\underset{O^{(-)}}{\|}}{C^{(\pm)}}$

Альдегид ва кетонлар карбонил группасида кучли қутбланган қўш боғнинг мавжудлиги — бу бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилиятининг юқори бўлишига, жумладан кўпгина бирикиш реакцияларига сабабдир.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

«Альдегид» деган ном бу типдаги бирикмалар олишнинг умумий усулидан келиб чиққан: альдегидни дегидрогенланган спирт, яъни водороди тортиб олинган спирт маҳсулоти деб қараш мумкин. Иккита лотинча Alcohol dehydrogenatus (дегидрогенланган спирт) сўзларнинг қисқартмасидан *альдегид* сўзи келиб чиққан.

Кўпинча альдегидлар улар оксидланганда ҳосил бўладиган кислоталар номи билан аталади. Масалан, альдегидларнинг биринчи намояндаси $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ *чумоли альдегид* (ёки *формальдегид*) деб юритилади. Чунки у оксидланганда чумоли кислота (Acidum formicum) га айланади; кейинги гомолог $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ *сирка альдегид* (ёки *ацетальдегид*) деб аталади. Чунки унинг оксидланиши натижасида сирка кислота (Acidum aceticum) ҳосил бўлади ва ҳоказо.

Халқаро номенклатура бўйича альдегидлар номи уларга мос углеводородлар номига *-ал* қўшимчасини қўшиш билан аталди. Масалан, чумоли альдегид *метанал*, сирка альдегид *этанал* ва ҳоказо.

Альдегидлар радикали фақат оддий боғ ва улар билан бир қаторда қўш боғ ёки учламчи боғ сақлаши мумкин. Шунга кўра альдегидларни тўйинган ва тўйинмаган альдегидларга ажратилади.

Альдегидлар изомерияси радикал занжири изомериясига боғлиқ. Альдегидлар ва кетонлар изомерияси ҳақида юқорида эслатиб ўтилган эди.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. **Бирламчи спиртларни оксидлаш** альдегидлар олишнинг муҳим усулидир.

а) Спиртни калий бихромат билан оксидлаш кўпинча лаборатория шароитида олиб борилади. Масалан, сирка альдегидни олиш учун:

б) Спиртни ҳаво кислороди билан металл катализаторлари иштирокида оксидлаш. Платина катализатор сифатида айниқса актив. У уй температурасидаёқ таъсир кўрсатади. Активлиги пастроқ, бироқ анчагина арзон бўлган майдаланган мис эса катализатор сифатида юқори температурада таъсир кўрсатади.

Мис қиздирилганда ҳаво кислороди билан мис оксидга оксидланади:

$$2Cu + O_2 \longrightarrow 2CuO$$

Система орқали ҳаво билан аралашган метил спирти буғлари сўриб олинса, метил спирти мис оксиди билан оксидланади:

Ҳосил бўлган мис метали ҳаво кислороди билан қайтадан оксидланади. Шундай қилиб, бу реакциялар узлуксиз такрорланади.

Метил спиртининг мис оксиди билан оксидланиш реакцияси экзотермик ҳисобланади, яъни реакция иссиқлик чиқариш билан боради. Шунинг учун иситиш фақат реакция бошланишида талаб қилинади.

Бу усул баъзи бир альдегидларни, масалан, формальдегидни техник усулда олишнинг асосини ташкил этади.

2. Иккала галоген атоми битта бирламчи углерод атомида жойлашган **дигалогенли ҳосилалардан** сув билан алмашиниш реакцияси натижасида альдегидлар олинади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Альдегидлар группасининг энг оддий намояндаси формальдегид — оддий шароитда газ, кейинги намояндаси сирка альдегид эса 20° да қайнайдиган суюқликдир. Бу группанинг кейинги намояндалари ҳам суюқ моддалардир. Юқори альдегидлар, масалан, пальмитин альдегид қаттиқ моддадир.

Альдегидларнинг қайнаш температураси, тегишли спиртларнинг қайнаш температурасидан бирмунча паст.

Қуйи молекулали альдегидлар (формальдегид, ацетальдегид) сув билан исталган нисбатда аралашса, кейингилари сувда ёмон эрийди. Альдегидлар спирт ва эфирда яхши эрийди.

Қуйи молекулали альдегидлар бўғувчи ўткир ҳидга, кейинги намояндаларининг баъзилари (масалан, ўзида 9—10 та углевод атоми сақлаган альдегидлар) атир гул ҳидини эслатувчи хушбўй ҳидга эга.

Альдегид ҳамда кетонлар таркибида карбонил $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ группа бўлганлиги учун улар ультрабинафша нурларини танлаб ютиш хусусиятига эга. Уларнинг максимал абсорбцияси 2800A' атрофида содир бўлади (18-расм).

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Альдегидлар реакцияларга осон киришадиган бирикмалардир, улар кўпчилик реакцияларга киришаверади. Альдегидлар реакциясини ўрганишни осонлаштириш мақсадида уларни альдегид молекуласида мавжуд бўлган атомлар ва атомлар группасига мувофиқ ҳолда қуйидаги группаларга ажратиш мумкин:

I. Альдегид группанинг водород атоми карбонил билан бевосита қўшни туради ва шунинг учун альдегиднинг осон оксидланишига сабаб бўлади; II. Карбонил группа бир қатор бирикиш реакцияларининг содир бўлишига (карбонилга) ва карбонилдаги кислород атомининг алмашинишига сабаб бўлади; III. Радикал — углеводородлар қолдиғига хос бўлган турли реакцияларда қатнашиши мумкин.

I. Оксидланиш реакциялари

Альдегидлар жуда осон оксидланади. Альдегидлар учун айниқса шу нарса характерлики, баъзи бир оғир металл оксидлари ва гидрооксидлари каби кучсиз оксидловчилар альдегидларни осон оксидлайди. Натижада эркин ҳолдаги металлар ёки уларнинг энг кичик валентли ҳолдаги оксиди ажралиб чиқади («альдегидлар реакцияси»). Ваҳоланки кучсиз оксидловчилар бошқа бир қатор органик бирикмаларга таъсир этмайди.

1. **Кумуш оксид билан оксидлаш** («кумуш кўзгу» реакцияси).

Агар кумуш оксидининг* тиниқ рангсиз аммиакли эритмасига альдегид эритмаси қўшилса ва суюқлик иситилса, про-

$$Ag_2O+H_2O \longrightarrow 2AgOH \overset{+4NH_3}{\rightleftarrows} 2Ag\,[NH_3]_2OH$$

* Аммиак кумуш ioни билан яхши эрувчи комплекс бирикма ҳосил қилади:

бирка деворлари (етарли даражада тоза бўлганда) кўзгу кўринишидаги кумуш метали қатлами билан қопланади; пробирка деворлари етарли даражада тоза бўлмаган ҳолда эса кумуш метали оч кулранг чўкма ҳолда ажралади. Бунда альдегид кислотага оксидланади. Ҳосил бўлган кислотадаги углерод атомларининг сони, дастлабки альдегиддаги углерод атомлари сонига тенг бўлади:

2. **Мис гидроксид билан оксидлаш.** Агар оч кўк рангли мис (II)-гидроксид чўкмаси бўлган суюқликка альдегид сақлаган суюқлик қўшилса ва аралашма иситилса, кўк рангли чўкма, мис (I)-гидроксид CuOH сақлаган сариқ чўкмага айланади. Бунда альдегид кислотага ўтади:

Иситиш натижасида сариқ рангли мис (I)-гидроксид қизил рангли мис (I)-оксидга айланади:

$$2CuOH \longrightarrow Cu_2O + H_2O$$

II. Карбонил группа реакциялари

А. Альдегидлар карбонилига бириқиш реакциялари

1. **Водороднинг бириқиши (гидрогенланиш)** альдегидлардаги карбонил группа қўш боғининг узилиши ҳисобига содир бўлади. Бунда альдегидлар бирламчи спиртларга айланади:

2. ***Сувнинг бирикиши*** *альдегид гидратлари ҳосил бўлишига* олиб келади:

Аввал айтиб ўтилганидек, иккита гидроксил группаси битта углерод атомида жойлашган бирикмалар беқарор бўлади; улар бир молекула сув ажратиб, альдегидга айланадилар. Шунинг учун келтирилган реакция қайтардир. Кўп ҳолларда альдегид гидратлари фақат сувли эритмадагина мавжуд бўлиб, уларни соф ҳолда ажратиб бўлмайди. Уларнинг мавжудлиги физик усуллар билан, жумладан инфрақизил спектрларни *ўрганиб исбот қилинади.*

3. Альдегидларга **спиртларнинг бирикиши ярим ацеталь** ҳосил бўлишига олиб келади:

Ярим ацеталларни, альдегидлар гидрат шаклининг ҳосиласи — тўлиқ бўлмаган оддий эфири деб қараш мумкин:

Альдегидларни спиртлар билан озгина сувсиз HCl иштирокида қиздирилса, *ацеталлар* ҳосил бўлади:

Ацеталларни альдегидлар гидрат шаклининг ҳосиласи — тўлиқ оддий эфири деб қараш мумкин:

Ацеталлар хушбўй ҳидли, сувда ёмон эрувчан суюқликдир. Улар кислоталар иштирокида осон гидролизланади, бироқ ишқорлар билан гидролизланмайди.

4. **Цианид кислотанинг альдегидларга бирикиши** натижасида оксинитриллар ёки циангидринлар ҳосил бўлади:

Бу реакцияда катализатор ролини жуда кам миқдордаги ишқорлар ўйнайди.

5. **Натрий гидросульфит (бисульфит) нинг бирикиши** альдегид эритмасини натрий гидросульфитнинг концентрланган эритмаси билан чайқатиш натижасида содир бўлади:

Альдегидларнинг гидросульфитли бирикмалари натрий гидросульфитнинг концентрланган эритмасида ёмон эрийди ва чўкма ҳолида ажралиб чиқади.

Бу реакция катта амалий аҳамиятга эга, чунки у альдегидларни ажратиб олиш ва тозалаш имконини беради: альдегидларнинг гидросульфитли бирикмалари суюлтирилган ишқор ва кислоталар таъсирида осон парчаланади, бунда дастлабки альдегидлар ажралиб чиқади.

6. **Фуксинсульфит кислотанинг альдегидларга бирикиши,** альдегидларнинг сифат анализида фойдаланиладиган бўяш реакциясининг асосини ташкил этади.

Агар қизил рангли фуксин эритмасидан сульфит ангидрид газини ўтказилса, фуксинсульфит кислота ёки Ш и ф ф о а с о с и деб аталувчи рангсиз эритма ҳосил бўлади.

Фуксинсульфит кислотани альдегид эритмасига қўшилса, аралашма қизил ёки қизғиш-бинафша рангга бўялади. Кейин минерал кислоталар қўшилганда бу ранг йўқолади. Формальдегид бундан мустаснодир; формальдегид таъсиридан бўялган фуксинсульфит кислотага бошқа кислоталар қўшилганда ҳам у рангсизланмайди.

Альдегид ва фуксинсульфит кислота орасида кетадиган реакциялар анча мураккаб, шунинг учун бу ўринда улар ҳақида тўхталиб ўтирмаймиз.

7. **Альдегидларнинг полимерланиши.** Альдегидларнинг карбонил группасидаги бир қатор бирикмаларгина эмас, балки альдегид молекулаларининг ўзи ҳам бир-бири билан (карбонил группаларидаги қўш боғнинг узилиши ҳисобига) бирика олади. Бундай реакцияларга полимерланиш ва альдоль конденсация мисол бўла олади. Полимерланиш реакциясида по-

лимердаги молекулалар қолдиғи кўпинча кислород, азот ёки бошқа элемент атоми билан (углерод билан эмас) боғланади.

Альдегидлар полимерланиши минерал кислоталар (H_2SO_4, H_2SO_3, HCl) таъсирида каталитик тезлашади. Бу реакция натижасида баъзи вақтларда циклик полимернинг учта катта бўлмаган молекуласи ҳосил бўлади.

Бошқа ҳолларда эса, полимерланишда ҳар хил узунликдаги очиқ занжирлар ҳосил бўлади:

Полимерланиш реакцияси қайтар реакция ҳисобланади:

Одатда альдегидлар полимери қиздирилганда (оз миқдордаги минерал кислоталар иштирокида айниқса, осонлик билан) дастлабки молекулаларга парчаланади.

8. **Альдоль конденсация.** Альдегидларга оз миқдорда сулюлтирилган ишқор эритмаси таъсир эттирилса, альдегидлар полимерланиши содир бўлади. Бундай полимерланишни, дастлабки молекулаларнинг бирикиш характерига, яъни ўз углерод атомлари билан бевосита бирикишига қараб, кўпинча конденсация деб юритилади:

Бу реакция маҳсулоти ҳам альдегид, ҳам спирт группасига эга, яъни *альдегид-алкогольдан* иборат. Бу терминни қисқартиб, олинган моддаларни *альдоллар*, реакциянинг ўзини эса *альдоль конденсация* деб атай бошладилар.

Альдоль конденсация катта аҳамиятга эга; бунга қандсимон моддаларнинг ҳосил бўлишини мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Альдегидларни *концентрланган* ишқор билан қиздирилса, қўнғир рангли смоласимон моддага *айланади*. Бу моддаларнинг таркиби аниқланган эмас.

Б. Альдегидлар карбонил группасидаги кислороднинг алмашиниш реакцияси.

1. Альдегидлардаги кислород атомининг галогенлар атомига алмашиниши фосфор (V)-хлорид ёки фосфор (V)-бромид таъсирида содир бўлади:

2. Кислороднинг гидроксиламин (NH_2OH) қолдиғига алмашиниши. Альдегидга гидроксиламин таъсир эттирилса, ушбу реакция кечади:

$=N—OH$ группа *оксимид*, ҳосил бўлган реакция маҳсулотлари *оксимидлар* ёки қисқартирилган ҳолда *оксимлар* деб юритилади.

Мазкур ҳолда альдегидлар ҳосиласи *альдоксимлар* деб аталади.

Оксимларнинг кўпчилиги яхши кристалланади, шунинг учун оксимларнинг ҳосил бўлиш реакциясидан кўпинча альдегидларни аниқлаш ва ажратиб олишда фойдаланилади.

3. Кислороднинг фенилгидразин ($C_6H_5NHNH_2$) қолдиғига алмашиниши.

Фенилгидразонлар деб аталувчи бу реакция маҳсулотлари, оксимлар сингари яхши кристалланади ва шу туфайли альдегидларни аниқлаш ва ажратишда қўлланилади. Оксимлар ва фенилгидразонлар кислоталар билан парчаланганда, эркин ҳолдаги альдегидлар ажралади.

Гидроксиламин, фенилгидразин ва шунга ўхшаш моддалар қолдиғи билан ўрин алмашиниш реакцияси, афтидан, икки босқич билан боради; бунда аввал карбонил группа қўш боғининг узилган жойида бирикиш реакцияси рўй беради (а), кейинги босқичда (б) эса сув молекуласининг ажралиши содир бўлади.

III. Альдегидлар радикалидаги ўзгаришларга асосланган реакциялар

Альдегидлар радикалидаги водород атомлари галогенлар ҳамда турли атомлар группаси билан алмашиниши мумкин. Альдегид группа билан ёнма-ён турган углерод атоми билан боғланган радикалдаги водород атомлари айниқса ҳаракатчан бўлади. Бу — электронларнинг кислород атоми томон силжиши туфайлидир.

Альдегидлар радикалидаги водород атомларининг галогенларга алмашиниши қуйидаги реакция бўйича кечади:

Сўнгра иккинчи ва учинчи водород атомларининг ўрин алмашиниши рўй беради:

Радикалларида қўш боғ ёки учламчи боғ тутган тўйинмаган альдегидлар ҳамма тўйинмаган бирикмалар сингари во-

дород атомини ва бошқа элементларни бириктириш хусусиятига эга.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Формальдегид (чумоли альдегиди ёки метанал). Саноатда формальдегид метил спиртини мис, кумуш ёки платина катализаторлари иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади (135-бет).

Оддий шароитда формальдегид ўткир қўланса ҳидли, сувда яхши эрувчан газ; унинг **формалин** деб аталувчи 40% ли сувли эритмаси медицина амалиётида кенг қўлланади.

Формальдегид эритмаси туриб қолса, унда секин-аста оксидланиш — қайтарилиш (оксидоредукция) процесси боради. Бу процесс **дисмутация реакцияси** деб ҳам юритилади. Дисмутация реакцияси шундан иборатки, бунда сув иштирокида альдегиднинг ҳар икки молекуласидан бири кислотага оксидланади (мазкур ҳолда чумоли кислотага), бошқа молекуласи эса спиртга (мазкур ҳолда метил спиртга) қайтарилади:

Амалда бу реакция, кўринишдан, мураккаброқ кечади. Дастлаб мураккаб эфир* ҳосил бўлади:

Кейин мураккаб эфир сув билан гидролизланиб, метил спирти ва чумоли кислотани ҳосил қилади:

Дисмутация туфайли, одатда формалинда формальдегид билан бирга метил спирти ва чумоли кислота бўлади. Дисмутация реакцияси ишқорлар билан катализлашади. Умуман дисмутация ароматик қатордаги альдегидларга кўпроқ тааллуқлидир. Алифатик қатордаги альдегидлардан оддий шароитда фақат формальдегид осон дисмутацияланади.

---

* Икки молекула альдегиддан мураккаб эфирнинг ҳосил бўлиши альдегидларга хос умумий реакциядир. Бу реакция биринчи марта В. К. Тишченко томонидан очилган ва унинг номи билан аталган.

Формалин концентрланганда, шунингдек формальдегидни узоқ вақт паст температурада сақлаганда *параформальдегид* ёки *параформ* деб аталувчи оқ чўкма ҳолдаги формальдегид полимери ҳосил бўлади:

$$nH_2C{=}O \rightleftharpoons (H_2CO)_n$$

Формальдегиднинг полимерланишини қуйидагича тасаввур этиш мумкин. Формальдегиднинг гидратланган молекулалари сув ажратиб чиқаради ва ўзун ёки қисқа занжир ҳосил бўлади:

Параформ молекулалари учдан то саккизтагача (буни Бутлеров кўрсатган эди), муайян шароитда (жуда паст температурада) эса бундан ҳам кўпроқ формальдегид молекулаларини сақлайди.

Паст температура формальдегиднинг полимерланишига имкон беради, шунинг учун формалинни 10—12° дан паст температурада сақламаслик керак. Шуниси ҳам борки, юқори температура формальдегиднинг эритмадан тез учиб кетишига имкон туғдиради.

Формальдегиднинг полимерланиш реакцияси қайтар реакциядир. Параформни қиздирилганда, айниқса кислота иштирокида, у деполимерланишга учрайди, натижада формальдегид ажралиб чиқади:

$$(CH_2O)_n \longrightarrow nCH_2O$$

Аммо, параформни қиздирилганда ажралиб чиққан формальдегид, оддий шароитда совутилганда ўша заҳотиёқ яна параформга айланади. Параформни учириб тозалаш (сублимациялаш) ҳам параформнинг деполимерланиш ва қайтадан полимерланиш жараёнига асосланган.

Формальдегиднинг медицинада қўлланиши, унинг оқсилни ивитиш хусусиятига асосланган. Формальдегид таъсирида бактерияларнинг оқсил моддалари ивийди, бу ҳатто уларнинг ўлимига ҳам олиб келади. Формальдегид медицинада, асосан дезинфекциялаш мақсадида, яъни касаллик қўзғатувчи микроорганизмларни йўқотишда қўлланилади. Формалин бўғлари билан (формалинни қайнатиш билан) дезинфекция қиликувчи хоналар бўғланади, формальдегид эритмаси билан хирурглар қўли, хирургик асбоблар юқумсизлантирилади ва ҳоказо. Шунингдек, формальдегид эритмаси анатомик препаратларни бузилишдан сақлаш (консервлаш) мақсадида қўлланилади.

Формальдегиднинг кўп миқдори пластмассалар синтезида ишлатилади.

Формалинни сифат анализ қилиш учун, одатда альдегидларга хос умумий реакциялар, масалан, фуксинсульфит кислота реакциясидан ташқари, қуйидаги сезгир реакциядан фойдаланилади: бир томчи текширилувчи моддани беш томчи концентрланган сульфат кислота билан аралаштирилади ва аралашмага кодеин кристаллчаси қўшилади; формалин бўлганда бинафша ранг пайдо бўлади.

Формалиндан *гексаметилентетрамин* ёки *уротропин* деб аталувчи медицина препарати олинади. Бу препарат, формальдегидга (ёки параформга) аммиакни таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

$$6CH_2O + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

Молекула таркибида олтита метилен группа ва тўртта азот атоми бўлгани туфайли *гексаметилентетрамин* деган рационал ном А. М. Бутлеров томонидан берилган эди. Бутлеров биринчи бўлиб уротропинни олган ва уни ўрганган. Уротропиннинг тузилиш формуласи қуйидагича:

Уротропин эритмаларини кислоталар иштирокида қиздирилса, у гидролизланади, натижада дастлабки маҳсулотлар — формальдегид ва аммиак вужудга келади:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CH_2O + 4NH_3$$

Ронгалит ёки натрий формальдегидсульфоксилат ҳам формальдегид ҳосиласидир. У доривор препаратлар (масалан, новарсенол)ни синтез қилишда, шунингдек техникада қайтарувчи модда сифатида ишлатилади. Ронгалит олиш учун формальдегидга натрий гидросульфит таъсир эттирилади, натижада формальдегиднинг гидросульфит бирикмаси ҳосил бўлади:

$$H_2C{=}O + HSO_3Na \longrightarrow H_2C\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

Кейинчалик формальдегиднинг гидросульфит бирикмаси рух кукуни билан қайтарилади:

$$H_2C\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} \longrightarrow H\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}C\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

Сирка альдегид (ацетальдегид ёки этанал) саноат миқёсида одатда этил спирти бўғларини катализатор (мис) таъсирида дегидрогенлаш усули билан олинади: бунда спиртдан икки водород атом ажралиб чиқади (149-бет).

Ацетиленга сувнинг бирикиши — Кучеров реакцияси ҳам ацетальдегид олишнинг муҳим усули ҳисобланади.

Лаборатория шароитида ацетальдегид, одатда, спиртни кислотали муҳитда калий биохромат билан оксидлаб олинади (135-бет).

Ацетальдегид осон учувчан суюқликдир (қайнаш температураси 21°С). У юқори концентрацияда бўғувчи бадбўй ҳидга, кичик концентрацияда эса хушбўй олма ҳидига эга (ацетальдегид олма таркибида ҳам оз миқдорда бўлади).

Ацетальдегидга уй температурасида бир томчи кислота қўшилса, полимерланади, натижада 124°С да қайнайдиган суюқлик *паральдегид* ҳосил бўлади. Паст температурасида эса ацетальдегид полимерланиб, *метальдегид* деб аталувчи қаттиқ кристалл модда ҳосил қилади.

Паральдегид циклик тример $(CH_3CHO)_3$, метальдегид эса циклик тетрамер $(CH_3CHO)_4$ ҳисобланади. Метальдегид баъзан турмушда «қуруқ спирт» номи билан ёнилғи сифатида ҳам ишлатилади.

Паральдегид ва метальдегид кислоталар иштирокида қиздирилганда жуда осонлик билан деполимерланиб, ацетальдегид ҳосил қилади.

Паральдегид медицина препарати бўлиб, уйқу келтирадиган дори сифатида ишлатилади.

Трихлорацетальдегид ёки *хлорал*, ацетальдегиднинг муҳим ҳосилаларидир. Хлорал 98°С да қайнайдиган оғир (зичлиги 20°С да 1,512 г/см³) суюқлик. Хлорал ўзига сувни бириктириб, қаттиқ кристалл модда — *хлоралгидрат* ҳосил қилади:

Хлоралгидрат жуда кам учрайдиган альдегидлар гидратининг намояндасидир.

Хлоралгидрат ишқорлар ёрдамида жуда осон (ҳатто совуқда ҳам) парчаланиб, хлороформ ва чумоли кислота тузини ҳосил қилади:

Хлоралгидрат уйқу келтирадиган дори сифатида ишлатиладиган медицина препаратидир.

Хлоралгидратнинг кўп миқдори тоза хлороформ (рго пагсоз) ва ДДТ олиш учун ишлатилади (329-бет).

Глиоксаль $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ иккита альдегид группали диальдегидларнинг энг оддий намояндасидир.

КЕТОНЛАР

Кетонлар деб, иккита радикал билан боғланган карбонил группа —C— *сақловчи моддаларга айтилади.* Кетонларнинг
‖
O умумий формуласи:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$$

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Одатда кетонларни, уларнинг молекуласига кирувчи радикаллар номига *кетон* сўзини қўшиб номланади. Масалан, энг оддий кетон $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ *диметилкетон* деб, $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2H_5$ эса *метилэтилкетон* деб аталади ва ҳоказо.

30-расм. Ацетон молекулаларининг модели

Халқаро номенклатура бўйича кетонлар номи тегишли углеводородлар номига -он қўшимчасини қўшиш орқали номланади. Масалан, диметилкетон *пропанон,* метилэтилкетон эса *бутанон* деб юритилади ва ҳоказо.

Карбонил группа ҳолатини ифодалаш учун углерод атомлари карбонил группа яқин турган томондан бошлаб номерланади ва кетон номини атаб, сўнгра карбонил ўрни тегишли рақам билан ифодаланади, масалан:

пентанон-2 (метилпропилкетон)

пентанон-3 (диэтилкетон)

Бундан ташқари, баъзи бир кетонлар ўзларининг эмпирик номига ҳам эга. Масалан, диметилкетонни одатда ацетон дейилади (30-расм).

Кетонлар изомерияси занжирдаги карбонил группа ҳолатига, шунингдек радикаллар изомериясига боғлиқ.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Кетонларни ҳам, альдегидларни олишдаги ўхшаш усуллар ёрдамида олиш мумкин.

1. **Иккиламчи спиртларни оксидлаш:**

2. *Иккала галогени биргина иккиламчи углерод атоми* билан боғланган **дигалогенли ҳосилалардан олиш:**

3. **Карбон кислоталарнинг кальций тузларини қуруқ ҳайдаш** йўли билан олиш. Масалан, сирка кислотанинг **кальций** *тузидан ацетон ҳосил бўлади:*

Аралаш (ҳар хил радикалли) кетонлар олиш учун, керакли радикаллари бўлган тегишли кислоталарнинг тузи олинади.

4. **Ёғочни қуруқ ҳайдашда** ҳам баъзи кетонлар, масалан, ацетон ва метилэтилкетон ҳосил бўлади.

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Энг оддий кетон — ацетон 56,1°С да қайнайдиган суюқликдир. Кейинги намояндалари ҳам суюқлиқ бўлиб, юқори кетонлар — қаттиқ моддалардир. Энг оддий кетонлар сув билан аралашади. Барча кетонлар спирт ва эфирда яхши эрийди.

Энг оддий кетонлар ўзига хос ҳидга, унинг ўртача гомологлари эса ялпиз ҳидини эслатувчи ҳушбўй ҳидга эга.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Кетонлар карбонил группага хос бир қатор хоссаларга эгаки, бу уларни альдегидларга анча яқинлаштиради. Айни

вақтда кетонлар альдегидлар учун характерли бўлган карбонил группа билан боғланган водород атомига эга эмас. Шунинг учун кетонлар альдегидлар учун жуда характерли бўлган бир қатор оксидланиш реакцияларини бермайди.

Умуман олганда кетонлар, альдегидларга нисбатан камроқ реакцияга киришадиган модда ҳисобланади.

I. Оксидланишга муносабати

Кетонлар, альдегидларни осон оксидлай оладиган кучсиз оксидловчилар билан оксидланмайди. Масалан, кетонлар «кумуш кўзгу реакцияси»ни бермайди, мис гидроксиди ва фелинг эритмаси билан оксидланмайди.

Бироқ, $KMnO_4$ ёки хром аралашмаси каби кучли оксидловчилар билан кетонларни оксидлаш мумкин. Бунда кетоннинг углерод занжири карбонил группа билан боғланган жойидан узилади ва дастлабки кетонга нисбатан углерод атоми кам бўлган кислота ҳосил бўлади. Бу ҳам кетонларни альдегидлардан қандай фарқланишини кўрсатади.

Кетонларни оксидлаб парчаланиш реакцияси, улар тузилишини аниқлашда катта аҳамиятга эга. Чунки ҳосил бўлган кислоталарга қараб, кетонлар молекуласидаги карбонил группа ҳолати ҳақида фикр юритиш мумкин.

II. Карбонил группа реакциялари

Альдегидларнинг карбонил группасига хос бир қатор реакциялар кетонлар карбонил группасига ҳам тааллуқлидир. Бироқ, альдегид карбонил группаси билан яхши кечадиган баъзи реакциялар, кетон карбонил группаси билан яхши кечмайди. Бу реакцияга киришиш қобилияти кетонларда паст эканлигини кўрсатади.

А. Карбонил группага бириқиш реакциялари

1. **Кетонларга водород бириқиши (гидрогенлаш)** альдегидларни қайтариш реакцияси шароитида кечади. Кетонлар қайтарилганда иккиламчи спиртлар ҳосил бўлади:

2. **Цианид кислотанинг бириқиши** худди альдегидларга бириқиш каби кечади:

оксинитрил ёки
циангидрин

3. **Натрий гидросульфитнинг кетонларга бирикиши** ушбу реакция бўйича боради:

Дастлаб кўриб ўтилган альдегидларга бирикиш реакцияларининг баъзилари, *амалда мутлақо кетонлар билан бор*майди. Масалан, сувнинг бирикиши, фуксинсульфит кислотанинг *бирикиши (кетонлар, одатда, фуксинсульфит кислота* билан бўялиш реакциясини бермайди), полимерланиш, альдоль конденсация (кўпчилик кетонлар билан реакция бормайди).

Б. Кетонлар карбонил группасидаги кислороднинг алмашиниш реакциялари

Альдегидлар учун кўрсатиб ўтилган кислороднинг алмашиниш реакцияси кетонлар учун ҳам характерлидир.

1. **Кислороднинг галогенлар билан ўрин алмашиниши:**

2. **Гидроксиламин қолдиғи билан ўрин алмашиниши:**

оксим

Кетонлар хосиласи бўлмиш-оксимлар, альдегидлар ҳосиласи — *альдоксимлардан* фарқли равишда *кетоксимлар* деб юритилади.

3. **Фенилгидразин қолдиғи билан ўрин алмашиниши:**

Кетонлар кетоксимлари ва фенилгидразонлари, альдегидларнинг худди шу каби ҳосилалари сингари, кетонларни аниқлаш, ажратиш ва тозалашда муҳим аҳамият касб этади.

III. Кетонлар радикалидаги ўзгаришларга хос реакциялар

Кетонлар радикалидаги водород атомлари ўрин алмашиниш (масалан, галоген атомлари билан) хоссасига эга. Биринчи навбатда ўрин алмашиниш реакциясига кетон карбонил группасининг бевосита ёнида бўлган углерод билан боғланган атомлар киришади:

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{бромацетон}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br} + HBr$$

Бу электронларнинг кислород атоми томон силжиши билан тушунтирилади:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & & H \\ HC & \longrightarrow & \overset{(+)}{C} & \longleftarrow & CH \\ \uparrow & & \| & & \uparrow \\ H & & \underset{(-)}{O} & & H \end{array}$$

Ўрин алмашиниш реакцияси яна давом этади:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + Br_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHBr_2 + HBr$$

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Ацетон (диметилкетон, пропанон) $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ — кетонларнинг энг оддий намояндаси. Ацетон *олишнинг энг муҳим* усули ёғочни қуруқ ҳайдашдир. Ацетон кальций ацетатни қуруқ ҳайдаш усули билан ҳам олинади.

Эркин ҳолдаги сирка кислота ҳам кальций ацетат каби парчаланиши мумкин. Бунинг учун унинг буғлари қиздирилган *катализаторлар* (Al_2O_3, ThO_2 ва бошқалар) устидан ўтказилади:

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O + CO_2$$

Шунингдек бу реакция техникада ацетон олишда қўлланилади. Ҳозирги вақтда ацетон биохимик йўл билан баъзи бактерияларнинг таъсири остида рўй берадиган крахмалнинг ацетонли бижғиши натижасида олинмоқда.

Ацетон ўзига хос ҳидга эга, рангсиз, тиниқ суюқлиқ бўлиб, сувдан енгил, 56,5° да қайнайди. У сув билан ҳар қандай нисбатда аралаша олади. Ацетон турли органик моддаларни (масалан, нитроцеллюлоза, лак ва бошқаларни) яхши эритади, шунинг учун ундан ишлаб чиқаришда эрituвчи сифатида фойдаланилади (тутунсиз порох, сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва ҳоказо).

Ацетон кўпгина доривор моддаларни, масалан хлороформни олишда дастлабки маҳсулот бўлиб хизмат қилади.

Ацетонга ишқорий муҳитда хлор ёки йод таъсир эттирилса ацетоннинг галогенланиши содир бўлади:

а) $I_2 + NaOH \longrightarrow NaI + HOI$

б) $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3HOI \longrightarrow I_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$

Ҳосил бўлган трийодацетон ишқор таъсирида ҳаддан ташқари осон парчаланиб, йодоформ ва сирка кислота тузини ҳосил қилади (йодоформ олиш усули билан таққосланг, (100-бет).

в) $I_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + NaO-H \longrightarrow \underset{\text{йодоформ}}{I_3CH\downarrow} + NaO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Бу реакциядан кўпинча ацетонни аниқлашда фойдаланилади. Бироқ, шуни ҳисобга олиш керакки, худди шундай шароитда этил спирти, сирка альдегид ва баъзи бошқа моддалардан ҳам йодоформ ҳосил бўлади.

Ацетонга рангли сифат анализ қилиш учун натрий нитропруссид $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ дан фойдаланилади. Бунда аниқ вино қизилига ўхшаш ранг ҳосил бўлади.

Ацетон қанд касаллиги — диабетнинг оғир ҳолларида сийдикда пайдо бўлади. Бунда сийдикдан мева ҳидини эслатувчи ацетон ҳиди анқиб туради. Сийдикда ацетон бор-йўқлигини аниқлаш учун (йодоформ ҳосил қилиш (*Лебен тажрибаси*) ва натрий нитропруссид билан бўялиш (*Легал тажрибаси*) реакцияларидан фойдаланилади.

Ацетоннинг моногалогенли ҳосилалари — бромацетон ва хлорацетон $ClCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ кўздан ёш оқизувчи заҳарли модда (лакриматор) лардир.

Диацетил $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ дикетонларнинг энг оддий намояндасидир.

У сариқ рангли суюқлиқ, диацетилнинг ҳиди ўткир сариқ мой ҳидини эслатади ва сариқ мой таркибига кириб, унинг ҳидли бўлишига сабабчидир. Шунингдек, диацетилдан маргаринга хушбўй ҳид бериш мақсадида ҳам фойдаланилади.

VIII боб

БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Бир асосли карбон кислоталар деб, битта водород атоми карбонат кислота қолдиғига ёки карбоксил группа $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$

га алмашган углеводород ҳосилаларига айтилади.

$$RH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Бу группадаги бирикмаларни битта гидроксили радикалга алмашган карбонат кислота ҳосиласи деб ҳам қараш мумкин.

$$HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Карбон кислоталар номи карбонат кислотанинг *лотинча номи* Acidum carbonicum дан келиб чиққан.

Гидроксил группа ажратиб олингандан сўнг қоладиган карбон кислота қолдиғи умумий тарзда *ацил* номи билан юритилади:

$$\underset{\text{кислота}}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH} \qquad \underset{\text{ацил}}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-}$$

Турли кислоталарнинг бундай қолдиғи, тегишли кислоталар номига-*ил* қўшимчасини қўшиб айтилади. Масалан, сирка кислота (Acidum aceticum) қолдиғи *ацетил* $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$, пропион кислота қолдиғи эса пропионил $C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ деб юритилади ва ҳоказо.

Сирка кислотанинг тузилиш формуласини келтириб чиқариш юқорида (27-бет) кўриб ўтилган эди. Шунга ўхшаш барча органик кислоталар формуласини ҳам келтириб чиқариш мумкин.

Кислоталар тўйинган ёки тўйинмаган углеводороддан ҳосил бўлишига қараб, *тўйинган* ва *тўйинмаган* кислоталарга бўлинади.

Тўйинган кислоталарнинг умумий молекуляр формуласи $C_nH_{2n}O_2$, тўйинмаган кислоталарники эса улардаги қўш ёки учламчи боғнинг сонига қараб $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ ва ҳ. к. бўлиши мумкин.

Бу формулалардан кўриниб турибдики, кислоталар тегишли спиртларга нисбатан иккита водород атоми кам сақласа, тегишли альдегидларга нисбатан эса битта кўп кислород атоми сақлайди:

$$\underset{\text{спирт}}{C_nH_{2n+2}O} \longrightarrow \underset{\text{альдегид}}{C_nH_{2n}O} \longrightarrow \underset{\text{кислота}}{C_nH_{2n}O_2}$$

БИР АСОСЛИ ТЎЙИНГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Бир асосли тўйинган карбон кислоталар деб, битта водород атоми карбоксилга алмашган парафин углеводородлари ҳосиласига айтилади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Кўпинча кислоталар, уларни дастлаб ажратиб олинган манбалари туфайли вужудга келган ва сингиб кетган эмпирик ном билан номланади. Масалан, кислоталар синфининг биринчи—битта углерод атомини сақлаган намояндаси $H-C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$ дастлаб чумолилардан ажратиб олингани учун *чумоли кислота**; кейингиси — иккита углерод атоми сақлагани $CH_3-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ эса сиркадан ажратиб олингани учун *сирка кислота* деб юритилади ва ҳоказо.

Кислоталарни номлашда, улар радикалини ташкил қилган углеводород номига «карбон кислота» сўзини қўшиб айтиш бирмунча маъқул номенклатура ҳисобланади. Масалан, сирка кислота CH_3COOH *метанкарбон кислота*, пропион кислота C_2H_5COOH эса *этанкарбон кислота* деб аталади ва ҳоказо.

Халқаро номенклатурага мувофиқ кислоталар номи, *таркибидаги углерод атомларининг сони, кислотадаги умумий* углерод атомлари сонига тенг бўлган углеводородлар номидан олинади. Масалан, чумоли кислота $HCOOH$ *метан кислота*, сирка кислота CH_3COOH *этан кислота*, пропион кислота C_2H_5COOH эса *пропан кислота* деб юритилади ва ҳоказо. Углерод атомларининг тармоқланган занжири бўлган ҳолларда изомерларни ифодалаш учун углерод атомлари умумий принцип бўйича номерланади.

6-жадвалда кислоталар синфига мансуб бирикмалар айрим намояндаларининг турлича номлари таққосланган.

ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. **Табиий шароитларда айрим** кислоталар эркин ҳолда (масалан, чумоли кислота — чумолиларда) ёки аксарият кў-

---

* Чумоли кислотада карбоксил бошқа барча карбон кислоталардаги каби радикал билан эмас, балки водород билан боғланган. Бироқ кислота хоссалари биринчи навбатда уларнинг карбоксил группаларига қараб аниқланади. Шунинг учун ҳам чумоли кислота карбон кислоталар группасига мансубдир.

6-жадвал

Тўйинган бир асосли кислоталар номи

Кислоталарнинг молекуляр формуласи	Тузилиш формуласи	Кислоталарнинг номи
CH_2O_2	$H-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Чумоли кислота (карбон, метан)
$C_2H_4O_2$	$CH_3-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Сирка кислота (метанкарбон, этан)
$C_3H_6O_2$	$CH_3-CH_2-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Пропион кислота (этанкарбон, пропан)
$C_4H_8O_2$	$CH_3CH_2CH_2-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	н-Мой кислота (пропанкарбон, бутан)
$C_5H_{10}O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	н-Валериан кислота (бутанкарбон, пентан)
$C_5H_{10}O_2$	$\begin{matrix}CH_3^{4}\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Изовалериан кислота (изобутанкарбон, 3-метилбутан)
$C_6H_{12}O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	н-Капрон кислота (пентанкарбон, гексан)
$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{14}C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Пальмитин кислота
$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3-(CH_2)_{16}C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$	Стеарин кислота

пинча мураккаб эфир ҳолида учрайди. Мураккаб эфирлардан эркин кислоталар гидролизлаш йўли билан олинади:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'+HOH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH+R'OH$$

2. Альдегидлардан (ва бирламчи спиртлардан) кислоталар оксидлаш йўли билан олинади:

спирт альдегид кислота

3. Турли усуллар ёрдамида **углеводородларнинг моногалогенли ҳосилаларидан** кислоталар олиш мумкин. Масалан, калий цианид таъсир эттириб, *нитрил* ёки *цианид* олинади:

Ҳосил бўлган нитрил гидролизланади.

4. ***Углеводородларнинг уч галогенли ҳосилаларидан*** (галоген атомларининг ҳаммаси битта углерод билан боғланган) ўювчи ишқорлар эритмаси билан қиздириш орқали кислоталар олинади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Кислоталар синфининг қуйи намояндалари оддий шароитда осон ҳаракатланувчи суюқлик, кейинги намояндалари (валериан кислотадан бошлаб) *мойсимон суюқлик, юқори намояндалари эса қаттиқ моддалардир.*

Қуйи кислоталар (айниқса, сув буғи билан) осон ҳайдалади. Шунинг учун ҳам бу кислоталарни учувчан алифатик (ёғ) кислоталар деб аталади.

Кислоталарнинг энг оддий намояндалари сув билан ҳар қандай нисбатда ҳам аралаша олади, валериан кислотадан бошлаб кислоталар сувда маълум миқдорда эрийди, юқори кислоталар эса сувда эримайди. Барча кислоталар спирт ва эфирда яхши эрийди.

Кислоталар синфида ҳам, спиртлар синфидаги каби, молекулаларнинг ассоциаланиш ҳодисаси рўй беради. Кислоталарнинг молекуляр оғирлиги криоскопик усул билан бензол ва хлороформ каби эритувчиларда аниқланганда, молекуляр оғирлик икки баравар ортиқ бўлиб чиқади. Бу, молекулаларни жуфт-жуфт бўлиб бирикиб ассоциацияланганини кўрсатади.

Икки молекуланинг бундай бирикиши иккита водород боғининг вужудга келиши ҳисобига содир бўлади:

Кислоталар ассоциациясидаги ҳар бир водород боғининг энергияси тахминан 7 ккал/мольга теңг. *Кислоталар ассоциацияси спиртлар ассоциациясидан мустаҳкамроқ.* Кислоталарнинг қуйи намояндалари (чумоли кислота, сирка кислота ва бошқа кислоталар) кучли ўткир ҳидга эга. Юқори ёғ *кислоталар эса ҳидсиз.*

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Карбон кислоталарнинг *хоссаларини ва реакцияларини* ўрганишни қулайлаштириш мақсадида уларни молекуласидаги — атомлар ҳамда атомлар группасига қараб бир қанча группаларга бўлиш мумкин:

1. *Кислоталар карбоксилидаги водород хоссаси*

1. Кислоталарнинг диссоциаланиши. Барча карбон кислоталар, анорганик кислоталарга ўхшаш кислотали хоссага эга. Улар лакмус қоғозини қизартиради. Бу ҳодиса кислоталарнинг диссоциаланишига, яъни уларнинг ионларга парчаланишига асосланган:

Спирт гидроксилидаги водород атомининг лакмус қоғози ёки бошқа индикаторлар ёрдамида аниқланадиган кислотали хоссаси бўлмайди.

Ҳозирги кун нуқтаи назари бўйича, кислоталарнинг спиртларга нисбатан кислотали хоссага эга бўлиши кислоталар карбонил группаси $-\overset{(+)}{C}-$ дагы кислороднинг катта электро-
$\quad\quad\quad

булутини ўзи томон тортади. Пировардида эса кислород атоми қўшни атомидан электронни активлик билан тортиб олади, натижада водород катион ҳолда ажралади ва диссоциланиш содир бўлади. Агар электрон зичлиги силжиш йўналишини стрелка билан кўрсатсак, у ҳолда юқорида айтиб ўтилган ҳодисани ушбу схема бўйича ифодалаш мумкин:

Бу ҳодисаларнинг барчаси спиртларда рўй бермайди.

Одатда, карбон кислоталар минерал кислоталарга қараганда анча кучсиз, яъни уларнинг диссоциланиш даражаси анча паст. Карбон кислоталар орасида чумоли кислота энг кучли кислота ҳисобланади, бу жиҳатдан у ўртача қийматга эга бўлган минерал кислоталарга яқин туради.

2. Кислоталар карбоксил группасидаги водороднинг металлга алмашиниши анчагина кучли бўлган баъзи бир металлар (*ишқорий металлар билан реакция одатда шиддатли* кечади), шунингдек, айрим металл оксидлари ва ишқорлар (нейтраллаш) таъсир эттирилганда рўй беради ҳамда тузлар ҳосил бўлади. Масалан:

Органик кислоталар кучсиз кислоталар бўлгани учун уларнинг сувли эритмадаги тузи одатда кучли гидролизланган бўлади:

Шу туфайли органик кислоталар тузининг сувли эритмаси кўпинча ишқорий реакцияга эга бўлади.

Турли физик методлар (рентген-структура анализ ва бошқалар) ёрдамида карбон кислоталар тузини текшириш, тузлар анионининг COO группаси ниҳоятда ўзига хос эканлигини кўрсатади: *тузларда углерод атоми ва ҳар иккала кислород* атоми орасидаги масофа бир хил ва тахминан 1,27 Å га тенг. Атомлар орасидаги масофаларга қараганда яна шу нарса маълум бўлдики, металл катиони ҳар иккала кислород билан тенг даражада боғланган экан.

Бунга асосан тузлар анионидаги COO группада одатдагидек битта ёки иккита электрон жуфтидан ҳосил бўлган бирламчи ва қўш боғ мавжуд бўлмай, балки электрон булутлари (пастдаги формулада стрелка орқали кўрсатилгандек) силжиган, OCO атомлари орасидаги электрон зичлик маълум даражада теңглашган. Шунинг учун электроманфий заряд ҳам тенг миқдорда ҳар иккала кислород атоми учун тегишлидир. 31-расмда COONa группа (пенициллиндаги) электрон

31-расм. Рентгеноструктур анализ маълумотларига кўра COONa группа (пенициллин) даги электронлар зичлигининг тақсимланиш диаграммаси.

зичлигининг тақсимланиши рентгеноструктур анализ кўрсатмаларига асосланган ҳолда келтирилган. Формулада эса кўрсатилган электрон булутининг силжиши одатда қуйидагича ифодаланади:

Келгусида боғларнинг электрон тузилиши бизни ҳар доим қизиқтирмагани учун, аксарият тузларнинг одатдаги формуласи $R-C\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash ONa\end{smallmatrix}$ дан фойдаланамиз.

II. Карбоксил группа гидроксилининг хоссаси

1. Кислота карбоксилидаги гидроксилнинг галогенга алмашиниши кислотага фосфорнинг галогенли бирикмалари (PCl_5, PCl_3, $POCl_3$)ни таъсир эттирилганда рўй беради:

Реакция маҳсулоти бўлмиш — карбоксилдаги гидроксили галогенга алмашган кислота ҳосиласи — кислоталар *галогенангидриди* деб аталади. Кислоталар қолдиғи $R-C\begin{matrix}/\!/O\\ \diagdown\end{matrix}$ *ацил* деб аталгани учун кислоталар галогенангидриди баъзан *галогенацил* деб ҳам юритилади. Масалан, сирка кислота галогенангидриди $CH_3-C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O\end{matrix}$ кўпинча *ацетил хлорид* деб аталади.

Галогенангидридлар жуда беқарор моддалар ҳисобланиб, улар сув таъсирида (дастлабки намоядалар учун ҳаводаги сув буғлари етарли) водород хлорид ва тегишли кислотага парчаланади:

Галогенангидридлар турли моддалар молекуласига кислота қолдиғини киритиш учун, турли синтезларда кенг ишлатилади.

Карбон кислотанинг дихлорангидриди фосгендир:

фосген

Фосгенни қуёш нурининг каталитик таъсири ёрдамида CO ва Cl_2ни бевосита бириктириб олиш мумкин:

Фосген — бўғувчи ҳидга эга бўлган рангсиз газ (қайнаш температураси 8 C°); жуда заҳарли, биринчи жаҳон урушида ундан жанговар заҳарловчи модда сифатида фойдаланилган.

2. Карбоксилдаги гидроксилнинг кислота қолдиғи билан алмашиниши *ангидридлар* **ҳосил бўлишига олиб келади:**

кислота қолдиғи

Карбон кислоталар ангидридини икки молекула кислотадан бир молекула сув тортиб олиниши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин:

Амалда ангидридларни бошқачароқ усул ёрдамида, яъни кислоталар хлорангидридига шу кислоталарнинг натрийли тузини таъсир эттириб олинади:

Ангидридлар осон гидролизланиб, кислота ҳосил қилади:

Кислоталар ангидриди (галогенангидридларга ўхшаб) молекулага ацил группа киритишда, мураккаб эфирлар олишда ишлатилади. Шунинг учун баъзи ангидридлар (масалан, сирка ангидрид) химия саноатида кўплаб ишлаб чиқарилади.

Юқорида айтиб ўтилган иккита бир хил ацил группа қолдиғи сақлаган ангидридлардан ташқари, аралаш, яъни иккита ҳар хил кислота қолдиғини сақлаган ангидридлар ҳам мавжуд. Бундай ангидридларнинг энг оддий намунаси ацетилфосфатдир:

Кўпгина аралаш ангидридлар муҳим биологик аҳамиятга эга: ангидрид боғ кўп запас энергия сақлагани учун, бундай ангидридларнинг ҳосил бўлиши кўпинча молекулани активлаштиради. Масалан, аминокислоталар оқсилнинг биосинтезида қатнашишдан аввал, аминоациладенилатларга ўтиб активлашади. Аминоациладенилатларда аминокислота ва аденил кислота аралаш ангидридлар типи бўйича бириккан:

3. Карбоксилдаги гидроксилнинг спирт қолдиғи билан алмашиниши *мураккаб эфирлар* ҳосил бўлишига олиб келади:

спирт қолдиғи

Кислоталарни мураккаб эфирларга ўтказишнинг энг оддий усули кислоталарни спирт билан сув тортиб олувчи модда (H_2SO_4, HCl ва бошқа)лар иштирокида қиздиришдир:

4. Карбоксилдаги гидроксилнинг аммиак қолдиғи — амино-группага алмашиниши кислота амидларини ҳосил қилади:

Амалда эса амидларни кислота галогенангидридларига аммиак таъсир эттириб олиш осон:

III. Карбонил группа хоссаси

Кислоталар, альдегид ва кетонлар сингари ўзида карбонил группа —C— сақлайди. Аммо альдегидларнинг (камроқ
‖
O

даражада кетонларнинг) карбонил группаси бир қатор реакцияларга сабаб бўлгани ҳолда, озод кислоталарнинг карбонил группаси оддий шароитда бундай хоссага эга эмас. Маса-

лан, альдегид ва кетонлар билан осонгина борадиган ҳамда уларни спиртларга қайтарадиган водороднинг бирикиш реакцияси кислоталар билан бундай юмшоқ шароитда кетмайди. Фақатгина алоҳида каталитик усуллар ёрдами билангина айрим кислоталарни жуда қийинлик билан альдегид ва спиртларга айлантириш мумкин:

Агар кислоталарни дастлаб мураккаб эфирларга айлантирилса, кислоталар карбонил группасининг бирикиш хусусияти ортади.

Бу ҳолни қуйидагича тушунтириш мумкин. Мураккаб эфирларда спирт радикали карбонил группа билан кислород орқали (органик бирикмаларда кўпроқ учрайдиган ковалент боғлар орқали) боғланган. Бу эса эфирларни ўз хоссаси бўйича кетон ва альдегидларга бирмунча яқинлаштиради. Бундан фарқли ўлароқ озод кислоталарда карбоксил водороди (бу мусбат ион ҳолида диссоциланиш хусусиятига эга) кислота қолдиғи билан электростатик тортилиш кучи (электровалент боғлар) орқали боғланган. Ҳозирги қарашларга кўра диссоциланган кислоталар анионида альдегид, кетон ва мураккаб эфирларда бўлганидек, ҳақиқий карбонил группа мавжуд эмас (159-бет).

Сувнинг бириқиши. Сувнинг кислота карбонилига бириқиш маҳсулоти *кислоталарнинг ортогидрат шакли* ёки *ортогидратлар* деб аталади. Улар альдегид гидратларига қараганда анча беқарор бўлиб, фақат сувли эритмалардагина мавжуд бўла олади:

Кислоталарнинг ортогидрат шаклини беқарорлиги туфайли соф ҳолда ажратиб бўлмаса ҳам, уларнинг ҳосилалари — *ортоэфирлар* деб аталувчи эфирлари маълум:

Тўлиқ эфир деб қараладиган кислоталар ортоэфири — кислоталар ортогидрат шаклининг ҳосиласидир. Бу моддалар одатда кислоталардан эмас, балки бошқа йўл билан; масалан, кўпгина синтезларда қўлланиладиган орточумоли кислотанинг этил эфири хлороформга натрий алкоголяти таъсир эттириш йўли билан олинади:

IV. Карбон кислоталар радикалининг хоссаси

Кислоталар радикалидаги водород атоми алмашиниш хоссасига эга (масалан, галогенлар таъсирида). Бунда радикалдаги бир ёки бир неча водород атоми галогенга алмашган кислота ҳосиласи — галогенокислоталар вужудга келади. Масалан, сирка кислотага хлор таъсир эттирилса, хлорсирка кислота ҳосил бўлади:

Монохлорсирка кислота

Галогеннинг миқдори етарли бўлганида галогенлаш реакцияси яна давом этади — иккинчи ва учинчи водород атомининг алмашиниши рўй беради:

Дихлорсирка кислота

Трихлорсирка кислота

Кислоталарнинг галогенланиши қуёш нури ҳамда катализаторлар таъсирида, масалан, озгина йод иштирокида тезлашади.

Галогенокислоталардаги галоген галогенангидриддлардаги галогендан мустаҳкамроқ боғланганлиги билан фарқланади.

Галогенокислоталар дастлабки галоген сақламаган кислоталарга нисбатан анча кучли кислота ҳисобланади. Улар бир

қатор бирикмаларни синтез қилишда оралиқ маҳсулот сифатида муҳим роль ўйнайди. Чунки галогенлар атомини турли атомлар группасига, масалан, OH (оксикислоталар ҳосил бўлади), NH_2 (аминокислоталар ҳосил бўлади) ларга осон алмаштириш мумкин ва ҳоказо.

Карбоксил группа билан бевосита ёнма-ён турган, углерод атоми билан боғланган водород атомлари $H_3C-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$ (радикалнинг энг ҳаракатчан водород атомлари қорароқ шрифт билан ажратилган) осонлик билан ўрин алмашади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Чумоли кислота (Acidum formicum) ёки метан кислота $H-C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}$ бу синфнинг энг оддий намояндасидир.

Чумоли кислота соф ҳолда чумолилар организмида ва улар чиқиндисида, қичитқон ўт таркибида, шунингдек, оз миқдорда ҳайвонлар сийдигида ва тёрлаганда терида учрайди.

Лаборатория шароитида чумоли кислотани ишқор таъсир эттириб хлороформдан олиш мумкин:

$$H-C\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} \longrightarrow 3NaCl + H-C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} \longrightarrow H-C\begin{matrix}OH\\O\end{matrix} + H_2O$$

Тоза, сувсиз чумоли кислота ўткир ҳидли, 100,5° да қайнайдиган, сув билан ҳар қандай нисбатда аралаша оладиган рангсиз суюқликдир. Чумоли кислота — жуда ўювчи модда: унинг томчилари терида пўрсилдоқлар пайдо қилади; чумоли чаққанда ва қичитқон ўт таъсирида яллиғланишнинг вужудга келиши ҳам чумоли кислота таъсири туфайлидир.

Чумоли кислота ўзининг химиявий хоссалари бўйича бошқа карбон кислоталардан бирмунча фарқ қилади.

1. Чумоли кислота альдегидлар сингари қайтариш хоссасига эга.

Бу чумоли кислотада қуйидаги формулада кўрсатилганидек альдегид группанинг мавжудлиги билан тушунтирилади:

$$H-O-\boxed{C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}}$$

Чумоли кислота оксидланганда карбонат кислота ҳосил бўлиб, у карбонат ангидрид ва сувга парчаланади:

Амалда чумоли кислотанинг қайтариш хоссасидан уни аниқлаш (ва бошқа кислоталардан фарқлаш) мақсадида фойдаланилади, техникада эса у қайтарувчи модда сифатида ишлатилади.

2. Чумоли кислота ва унинг тузлари концентрланган сульфат кислота билан қиздирилганда парчаланиб, углерод (II)-оксид ажралиб чиқади:

Чумоли кислотанинг спиртли эритмаси (1,25% ли) медицинада бод касаллигини даволашда қўлланади.

Чумоли кислота саноатнинг турли соҳаларида қайтарувчи модда ҳамда энг кучли органик кислота (диссоциация константаси бўйича) сифатида кўплаб миқдорда ишлатилади.

Сирка кислота, метанкарбон ёки этан кислота $H_3C-C{<}^{OH}_{O}$ сирка номи билан жуда қадимдан маълум.

Сирка кислота турли усуллар ёрдамида кўплаб миқдорда олинади.

1. Спиртли суюқликларнинг сирка кислотали бижғиши. Бунда борадиган биохимик процесс жуда мураккаб. Унинг моҳияти спиртнинг ҳаво кислороди билан оксидланишига асосланган. Бу процессни қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:

Сирка кислотали бижғиш «сирка замбуруғлари» (Micoderma aceti) таъсирида содир бўлади.

Ўта ачиган суюқликда ҳосил бўлган сирка кислотани ҳайдаш йўли билан концентрлаш мумкин. Бунда ҳосил бўлган анчагина кучли (60—80 процентли) сирка кислота эритмаси *сирка эссенцияси* номи билан сотилади.

2. Ёғочни қуруқ ҳайдаш усули билан ҳам кўплаб миқдорда сирка кислота олиш мумкин.

3. Кучеров реакцияси ёрдамида ацетилендан сирка альдегид (ацетальдегид) олинади, кейин уни оксидлаб сирка кислотага айлантирилади:

Соф сирка кислота оддий температурада (18—20°С) ўткир ҳидли рангсиз суюқлик (118,5° С да қайнайди). Сувсиз сирка кислота қаттиқ ҳолатдаги музга ўхшаш тиниқ масса ёки кристалл кўринишида бўлади. Унинг эриш температураси 16,6°С. Шунинг учун сувсиз сирка кислота кўпинча *муз сирка кислота* (Acidum aceticum glaciale) деб юритилади.

Сирка кислота совиб кетиш ҳолатига мойил, шунинг учун қаттиқ кислота +16,6°С да эриса ҳам, суюқ сирка кислота 16,6°С гача совутилганда қотмайди, яъни суюқ ҳолда тура беради. Фақат бирмунча паст температурада совутилгандагина музлайди.

Сирка кислотани аниқлашда темир (III)-хлорид билан борадиган реакция кенг тарқалган. Суюлтирилган ишқор эритмаси қўшиш билан нейтрал реакцияга келтирилган текширилаётган эритмага бир неча томчи темир (III)-хлорид томизилса, эритма қизил рангга бўялади.

Реакциянинг биринчи босқичида темир ацетат ҳосил бўлади:

$$3CH_3—COONa + FeCl_3 \longrightarrow (CH_3—COO)_3Fe + 3NaCl$$

кейинчалик мураккаброқ тузилган комплекс туз вужудга келади.

Турмушда, озиқ-овқат (масалан, озиқ-овқат маҳсулотларини консервлашда) ва химия саноатида сирка кислотадан фойдаланилади. Медицинада сирка кислота айрим тузлар кўринишида, бир қатор доривор препаратларни синтез қилишда қўлланилади.

Саноатда кўп миқдордаги сирка кислота бир қатор тузларни тайёрлашда, сирка ангидридни ишлаб чиқаришда сарфланади.

Медицинада сирка кислота тузларидан кўпинча **қўрғошинли сирка** деб аталувчи қўрғошин ацетат ишлатилади.

Бу тузнинг суюлтирилган эритмаси қўрғошин примочкаси сифатида ишлатилади. Техникада эса бу туздан қўрғошинли оқ бўёқ (белила) тайёрлашда фойдаланилади.

Уч молекула сув билан кристалланадиган сирка кислотанинг қўрғошинли ўрта тузи $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ **қўрғошин шакари** номи билан маълум. Бу туз жуда заҳарли.

Сирка кислотанинг темир, алюминий ва хромли тузлари тўқимачилик саноатининг бўяш жараёнида хуруш сифатида, яъни бўяшдан олдин газ-

ламани оҳорлашда* ишлатилади. Сирка кислотанинг мис туzи кўпинча «мис(*II*)-ацетат» деб аталади ва яшил бўёқ сифатида ишлатилади. У жуда заҳарли. Сирка кислотанинг мис туzи (мис арсенат билан биргаликда) *парис ёки швейнфурт яшили деб аталадиган* заҳарли модда таркибига киради. Мис ацетат бўёқ сифатида ишлатилади ҳамда ундан қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда фойдаланилади.

Сирка ангидриди, сирка кислотанинг натрийли туzи ва сирка кислота хлорангидридининг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади:

Сирка ангидриди 139,6°С да қайнайдиган, ўткир бўғувчи ҳидга эга суюқликдир.

У химия саноати тармоқларининг муҳим реагентларидан бири ҳисобланади. Масалан, сирка ангидридидан сунъий ипакнинг баъзи турларини олишда фойдаланилади.

Мой кислота икки хил изомер кўринишида: тармоқланмаган занжирли — нормал мой кислота (I) ва тармоқланган занжирли — изомой кислота ҳолида учрайди (II):

Нормал мой кислота, бутирин кислота ёки *пропанкарбон кислота* деб аталиб, таҳир бўлиб қолган мой ва тер таркибида соф ҳолда учрайди. У 163°С да *қайнайдиган қўланса ҳидли суюқлик.*

Мой кислота ва уч атомли спирт-глицериндан ҳосил бўлган мураккаб эфир мол ёғи таркибига киради. Бошқа ёғлар ўз таркибида мой кислота эфирини сақламагани учун, баъзи бир шубҳали ҳолларда, ҳақиқатан ҳам мол ёғи эканлигини аниқлаш мақсадида ёғ таркибида мой кислота борйўқлиги анализ қилинади.

Техник мақсадларда ишлатиш учун нормал мой кислота, шакар ва *глицеринни баъзи бир микроорганизмлар (масалан, Bacillus butiricus)* ёрдамида бижғитиб, шунингдек бирламчи бутил спиртини оксидлаб олинади. Нормал мой кислотанинг мураккаб эфирлари хушбўй моддалар ҳамда эритувчилар сифатида ишлатилади.

Валериан кислота тўртта изомер кўринишида бўлади:

нормал валериан кислота — изовалериан кислота

метилэтил сирка кислота — триметилсирка кислота

---

* Оҳорлашда газламани сирка кислота тузлари билан бўктирилади. Кейинчалик қуритиш ва буғ билан ишлаш жараёнида бу тузлар гидролизланади. Ҳосил бўлган оғир металлар (Fe, Al, Cr) гидроксиди чўкиб, толаларга мустаҳкам сингади. Бўёқлар эса оғир металлар гидроксидлари, яъни толалар билан мустаҳкам бирикади.

Медицинада изовалериан кислота (қайнаш температураси 176,7°С) кўпроқ аҳамият касб этади. У соф ва эфир ҳолида валериан ўсимлиги илдизида сақланади. Мураккаб эфир ҳолида эса доривор модда — валидол таркибига киради (407-бет).

Юқори алифатик кислоталар мураккаб эфир ҳолида инсон ҳаёти учун муҳим бўлган ёғлар (191-бет), шунингдек, мумлар таркибида учрайди.

Тўйинган юқори алифатик кислоталардан *пальмитин кислота* $CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$ ёки $C_{15}H_{31}COOH$ ва *стеарин кислота* $CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$ ёки $C_{17}H_{35}COOH$ энг муҳим аҳамиятга эга.

Бу кислоталар ҳиди ва таъми йўқ, сувда эримайдиган қаттиқ моддалардир. Бу кислоталарнинг суюқ ҳолдаги тўйинмаган олеин кислота билан аралашмаси ёғлар гидролизланганда (совунлашда) олинади. Булар спирт-глицерин ва юқори алифатик кислоталар билан ҳосил қилинган мураккаб эфирлар аралашмасидир.

Кислоталар аралашмасини пресс ёрдамида сиқиш билан, суюқ олеин кислотани ажратиш ва қаттиқ ҳолдаги пальмитин ҳамда стеарин кислота аралашмасини олиш мумкин. Бу аралашма *стеарин* деб аталади ва шамлар ишлаб чиқариш ҳамда бошқа техник мақсадларда қўлланади. Пальмитин кислота (мураккаб эфир ҳолида) спермацет* ва асалари муми таркибига ҳам киради.

Стеарин кислотани олеин кислотадан гидрогенланиш йўли (унга водород бириктириш) билан олиш мумкин.

Церотин кислота $C_{25}H_{51}COOH$ соф ҳолда мой дорилар асоси сифатида ишлатилувчи асалари мумининг асосий қисмини ташкил қилади; бундан ташқари, бу кислота мураккаб эфир ҳолида баъзи бир мумсимон моддалар таркибига киради.

БИР АСОСЛИ ТЎЙИНМАГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Бир асосли тўйинмаган карбон кислоталар деб, водород атоми карбоксил группа билан алмашган тўйинмаган углеводородлар ҳосилаларига айтилади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Тўйинмаган кислоталар группасида ҳам, тўйинган кислоталар группасидаги каби кўпинча эмпирик ном қўлланади.

Тўйинмаган кислоталарнинг энг оддий намояндаси *акрил кислота* бўлиб, у тўйинмаган альдегид акролеинга мос келади: (халқаро номенклатура бўйича акрил кислота *пропен кислота* дейилади).

---

* Спермацет — денгиз ҳайвони бўлмиш кашалот бошидан олинадиган ёғсимон модда. Спермацет (Cetaceum) медицинада мой-дорилар асоси сифатида ишлатилади.

Тўйинмаган кислоталар группасидаги **изомерия** фақат углерод атомлари занжири изомериясига эмас, балки қўш боғ (ёки учламчи боғ) ҳолатига ҳам боғлиқ. Масалан, тўртта углерод атомига эга бўлган кислота учта изомер кўринишида мавжуд бўла олади:

винилсирка кислота (3-бутен кислота) — *метакрил кислота* (2-метилпропен кислота) — *кротон кислота* (2-бутен кислота)

Занжирнинг тармоқланганлиги ва қўш боғнинг ҳолатига боғлиқ бўлган изомериядан ташқари, тўйинмаган кислоталар группасида *цис-транс* изомерия деб аталувчи фазовий изомериянинг турларидан бирини учратамиз. Бундай изомерия — *геометрик изомерия* деб ҳам юритилади. Фумар ва малеин кислота мисолида бундай изомерия билан танишиб чиқамиз (182-бет).

ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Табиатда тўйинмаган кислоталар кўпинча глицерин билан мураккаб эфир ҳолида, яъни ёғ ва мойлар кўринишида учрайди. Муҳим аҳамиятга эга бўлган кротон C_3H_5COOH, линоль $C_{17}H_{31}COOH$ кислоталар шулар жумласига киради. Улар мураккаб эфирлардан гидролиз йўли билан олинади.

Бундан ташқари, тўйинмаган кислоталар бир қатор синтетик усуллар ёрдамида ҳам олинади. Масалан:

1. Тўйинмаган альдегидларни оксидлаш:

аллил спирти — акролеин — акрил кислота

2. Оксикислоталар (яъни, таркибидаги радикалда спирт группасини сақловчи кислоталар)дан сувни тортиб олиш йўли билан олиш. Масалан:

оксимой кислота — кротон кислота

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Тўйинган кислоталар тўғрисидаги бўлимда кўриб чиқилган, молекуладаги карбоксил группага хос ҳамма реакциялар тўйинмаган кислоталар учун ҳам характерлидир. Масалан, тўйинмаган кислоталар ионларга диссоциланади ва уларда кислотали хосса мавжуд; улар худди тўйинган кислоталар *сингари тузлар, карбоксилдаги гидроксилни галогенга* алмаштириб галогенангидридлар, шунингдек ангидридлар, мураккаб эфирлар ҳосил қила олади ва ҳоказо. Қўш боғ ёки учламчи боғ тутган тўйинмаган кислоталар радикали карбоксил хоссасига маълум даражада таъсир кўрсатади. Масалан тўйинмаган кислоталар, *одатда углерод атомларининг сони* тенг бўлган тўйинган кислоталарга нисбатан кучли кислота ҳисобланади. Мисол учун, акрил кислота $H_2C=CH—COOH$ пропион кислота $H_3C—CH_2—COOH$ дан анча кучли. Агар қўш боғ карбоксил группага яқин бўлса (масалан, акрил кислотадаги каби), у айниқса кучлироқ таъсир кўрсатади.

Ҳамма кислоталарга оид бўлган хоссалардан ташқари тўйинмаган кислоталар, ўз молекулаларида қўш (ёки учламчи) боғ тутганлиги туфайли, айрим бошқа хоссаларга ҳам эга. Бу хоссалар тўйинмаган кислоталарнинг тўйинмаганлигида, яъни бирикиш реакциясига кириша олишида намоён бўлади. Бундай реакцияларга қуйидагилар мисол бўла олади.

1. **Водороднинг бирикиши** катализаторлар (платина таёқчаси ёки майдаланган никель) иштирокида осонлик билан кечади:

Бунда тўйинмаган кислота тўйинган кислотага айланади.

2. **Галогенларнинг бирикиши** тўйинган *кислоталарнинг* галогенли ҳосилалари ҳосил бўлишига олиб келади, масалан:

3. **Оксидланишга муносабати.** Оксидланишга бўлган муносабати билан тўйинмаган кислоталар тўйинган кислоталардан кескин фарқ қилади. Оксидланишга тўйинган кислоталар жуда турғун бўлгани ҳолда, тўйинмаган кислоталар жуда осон оксидланади.

Тўйинмаган кислоталар $KMnO_4$ нинг сувли эритмасида ишқор иштирокида эҳтиётлик билан оксидланганда сув ва кислороднинг бирикиши рўй беради, натижада

диоксикислоталар (радикалда иккита спирт группаси сақлаган) ҳосил бўлади:

Шиддатли оксидланганда эса, қўш боғ турган жойда углерод занжири узилади ва оксидланиш натижасида кўпинча икки молекула кислота ҳосил бўлади. Буларнинг бири бир асосли, бошқаси, яъни иккита карбоксил группа сақлагани икки асосли бўлади. Масалан, кротон кислота оксидланганда бир асосли сирка кислота ва икки асосли оксалат кислота ҳосил бўлади.

Тўйинмаган кислоталарни оксидлашда ҳосил бўлган кислоталар бўйича тўйинмаган кислотадаги қўш боғнинг ҳолати ҳақида хулоса чиқариш мумкин. Шунинг учун ҳам бу реакция катта аҳамият касб этади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Акрил кислота $H_2C=CH—COOH$ (пропен кислота) синтетик усулда олинади. У 140°С да қайнайдиган, ўткир ҳидли суюқлик. Осон полимерланиб, полиакрил кислотани ҳосил қилади. Полиакрил кислота эфирлари пластмасса яшлаб чиқаришда қўлланади.

Полиакрилатлар жуда тиниқ бўлиб, улардан турли шаффоф, ўта кўринадиган пластмассалар ва органик шиша тайёрланади.

Полиметакрилатлар — полиметакрил кислота эфирлари полиакрилатларга нисбатан кўпроқ қаттиқликка эга. Полиметакрил кислотанинг метил эфири — плексиглас энг яхши органик шиша ҳисобланади:

метакрил кислотанинг метил эфири — полиметакрил кислотанинг метил эфири

Плексиглас медицина асбобсозлигида қўлланади.

Олеин кислота $C_{17}H_{33}COOH$ барча тўйинмаган кислоталар ичида энг муҳими ҳисобланади. Бу кислота глицериннинг мураккаб *эфири ҳолида* кўп ёки оз миқдорда қарийб барча табиий ёғлар таркибига киради. Олеин кислота, айниқса кўп миқдорда 78—80% зайтун мойи (Oleum olivarum), 77% бодом мойи *ҳамда маълум* миқдорда кунгабоқар мойи таркибида учрайди.

Тоза олеин кислота ҳидсиз ва мазасиз мойсимон суюқлик (*зичлиги 0,7 г/см³*).

Олеин кислота молекуласидаги қўш боғ углерод занжирининг ўртасида жойлашган. Шунга кўра олеин кислота тузилишини *ушбу формула* билан ифодалаш мумкин:

$$H_3C-(CH_2)_7-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-(CH_2)_7-COOH$$

Олеин кислота катализаторлар иштирокида қўш боғига водород бириктириб, қаттиқ ҳолатдаги стеарин кислотага айланади:

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-(CH_2)_7-COOH+2H\rightarrow CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$$

ёки

$$C_{17}H_{33}COOH+2H\longrightarrow C_{17}H_{35}COOH$$

Линоль кислота $C_{17}H_{31}COOH$ ва **линолен кислота** $C_{17}H_{29}COOH$лар олеин кислотада қанда углерод атоми бўлса, шунча углерод сақлайдилар, бироқ улар олеин кислотага нисбатан тўйинмаган: линоль кислота иккита, линолен кислота эса учта қўш боғ сақлайди. Бу ҳар *икки кислота* мураккаб эфир ҳолида айрим ўсимлик мойлари таркибида учрайди.

Масалан, пахта мойи, айниқса зиғир мойи (Oleum lini) таркибида 50% миқдорида бўлади; уларнинг номи ҳам шундан келиб чиққан. Таркибида линоль ва линолен каби тўйинмаган кислоталар сақловчи мойлар муҳим техник хоссага эга: уларни юпқа қилиб суркалса, ҳаво кислороди таъсирида қаттиқ пардага айланади. Бу мойлар таркибидаги линоль ва линолен кислотанинг осон полимерланиши билан тушунтирилади. Шунга кўра линоль ва линолен кислоталар *қурийдиган ёғларнинг тўйинмаган кислоталари* деб аталади.

Кейинги йилларда юқори тўйинмаган кислота ёғларининг липидлар ва оқсиллар алмашинувига, гипертония ва атеросклероз касалликларининг яхши ўтишига ижобий таъсир қилиши аниқланди. Шунинг-учун юқорида айтилган касалликларнинг олдини олиш ва даволаш учун ўсимлик мойини, шунингдек олеин, линоль ҳамда кўпроқ линолен кислоталарнинг этил эфири аралашмасидан иборат бўлган синтетик препарат — *линетолни* истеъмол қилиш тавсия этилади. Политўйинмаган ёғ кислоталар шартли равишда «витамин-F» группасига бирлаштирилган.

IX боб

ИККИ АСОСЛИ КАРБОН ЁКИ ДИКАРБОН КИСЛОТАЛАР

Икки асосли ёки дикарбон кислоталар деб, иккита водород атоми иккита карбоксил группа билан алмашган углеводородлар ҳосиласига айтилади.

Икки асосли кислоталарнинг умумий формуласи:

Энг оддий икки асосли кислота, яъни иккита карбоксил группадан ташкил топган бирикма — оксалат кислотадир.

ИККИ АСОСЛИ ТЎЙИНГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Тўйинган икки асосли кислоталар деб, радикали тўйинган углеводород қолдиғи бўлган, яъни фақат бирламчи боғ тутган икки асосли кислоталарга айтилади.

НОМЕНКЛАТУРАСИ

Бир асосли кислоталардаги каби икки асосли кислоталарни ифодалаш учун ҳам эмпирик номлардан фойдаланилади. Масалан, энг оддий икки асосли кислота биринчи марта оксалатда топилгани учун *оксалат кислота* деб аталади. Икки асосли кислоталарнинг учта углерод атомига эга бўлган кейинги намояндаси *малон кислота, тўртта* углерод атоми сақлаган эса биринчи марта каҳрабодан олингани учун каҳрабо кислота деб юритилади.

Радикаллари шу кислоталарда бўлган углеводородлар номига «дикарбон кислота» сўзини қўшиш орқали икки асосли кислоталар номи келтириб чиқарилади. Масалан, малон кислота *метандикарбон кислота*, каҳрабо кислота *этандикарбон кислота* деб юритилади ва ҳоказо.

Халқаро номенклатура бўйича икки асосли кислоталар номи, таркибидаги углерод атомларининг умумий сонига тенг

бўлган углеводород номидан келтириб чиқарилади. Масалан, оксалат кислота *этандикислота*, малон кислота *пропандикислота*, каҳрабо кислота эса *бутандикислота* деб аталади.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Баъзи дикарбон кислоталар ўсимликлар таркибида кўпинча туз ҳолида учрайди. Масалан, оксалат ва каҳрабо кислоталар кўпгина ўсимликларда, малон кислота эса лавлагида сақланади.

Дикарбон кислоталарни ҳам одатда бир асосли кислоталарни олиш усуллари билан синтез қилиш мумкин. Бундаги фарқ фақат шундан иборатки, бир асосли кислоталарни олишда бир функционал группали дастлабки модда олиниб, унинг бу группаси карбоксилга айлантирилса, икки асосли кислоталарни ҳосил қилишда иккита карбоксилга айлантириш учун иккита шундай функционал группали модда асос қилиб олинади. Масалан, бирламчи спирт гидроксили бўлган икки атомли спиртлар, яъни гликолларни оксидлаш орқали икки асосли кислоталар олинади:

гликоль — диальдегид (глиоксаль) — дикарбон (оксалат) кислота

Спиртлардан бир асосли кислоталарни олишда альдегидлар оралиқ маҳсулот бўлган бўлса, бу ерда диальдегидлар оралиқ маҳсулот бўлиб хизмат қилади.

Дикарбон кислоталарни углеводородларнинг дигалогенли ҳосилаларидан цианид ҳосилалари орқали олиш мумкин:

ФИЗИК ВА ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Барча дикарбон кислоталар сувда эрувчан қаттиқ кристалл моддалардир.

Икки асосли кислоталар, таркибида ўшанча углерод атоми сақлаган бир асосли карбон кислоталарга қараганда бирмунча кучли кислота ҳисобланади. Икки асосли кислоталарда карбоксил группаларни боғловчи углерод атомларининг занжири қанча қисқа бўлса, кислота шунча кучли бўлади. Шунга кўра оксалат кислота икки асосли кислоталар ичида энг кучлиси ҳисобланади.

Икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга хос реакцияларга кириша олади. Иккита карбоксил группаси бўлган икки асосли кислоталар реакцияда бир ёки икки гидроксилнинг иштирок этишига қараб, икки қатор ҳосилалар бериши мумкин. Масалан, икки асосли кислоталар қуйидагиларни ҳосил қилади:

нордон туздар

ўрта туздар

нордон эфирлар

ўрта (тўлиқ) эфирлар

тўлиқ бўлмаган амидлар

тўлиқ амидлар

тўлиқ бўлмаган галогенангидридлар

тўлиқ галогенангидридлар

Бундан ташқари, фақат икки асосли кислоталар учун хос бўлган реакциялар ҳам мавжуд.

1. Карбоксиллардан бирининг CO_2 ажратиб парчаланиши ва бир асосли кислоталар ҳосил бўлиши:

оксалат кислота — чумоли кислота

малон кислота — сирка кислота

Бундай парчаланиш учун қиздиришнинг ўзи кифоя.

Реакция оксалат кислота, малон кислота ва унинг $HOOC-\overset{R}{\underset{R}{C}}-COOH$ типидаги гомологлари, яъни карбоксил группалари ўзаро бевосита боғланган ёки фақат бир углерод атоми билан ажратилган кислоталарда осон боради.

2. **Дикарбон кислоталардан уларнинг циклик ҳосилалари олиниши.** Масалан, қаҳрабо кислота қиздирилганда бир молекула сув ажралиб чиқади ва беш аъзоли ҳалқа (цикл) тузилишдаги қаҳрабо кислота ангидриди ҳосил бўлади:

Қаҳрабо кислотанинг навбатдаги гомологи — глутар кислота қиздирилганда ҳам циклик тузилган ангидрид ҳосил бўлади; глутар кислота ангидридининг ҳалқаси 6 атомлидир:

Беш ёки олти аъзоли циклнинг осонлик билан ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Юқорида айтиб ўтилганидек, углерод атомларини бириктирадиган валент кучлари фазода маълум бир муайян бурчак остида йўналган бўлади. Валент кучлари йўналиши орасидаги бурчак 109°28′ га тенг.

32-расм. Тўрт ва беш аъзоли занжирларнинг тузилиши схемаси.

Шунинг учун тўрт ва беш углерод атомидан ташкил топган занжир тўғри чизиқда жойлашмай, жуда эгилиб ярим ҳалқа ва ҳалқа *шаклига* (32-расм) яқинлашади. Шунга кўра, каҳрабо ва глутар кислота карбоксилларининг гидроксил группалари бир-бирига жуда яқин жойлашган. Шунга биноан улар ўзаро бир-бирига таъсир этганда сув ажралиши ва циклик тузилишдаги ангидридларнинг ҳосил бўлиши жуда осон кечади.

Беш ёки олти аъзоли ҳалқалар, одатда жуда барқарор бўлади. Буни шундай тушунтириш мумкин. Ҳалқадаги валент кучларининг йўналишидан ҳосил бўлган бурчак 109°28′ ли бурчакка қанча яқин бўлса, мазкур ҳалқа шунчалик мустаҳкам бўлади. Беш ёки олти аъзоли ҳалқаларда валент кучларидан ҳосил бўлган бурчаклар «нормал» 109°28′ ли бурчакларга кўпроқ яқинлашади.

Циклик тузилган бирикмалар мустаҳкамлигининг турлича бўлишини, валентлик кучларининг одатдаги йўналишдан оғиши сабабли вужудга келадиган кучланишга боғлиқ ҳолда тушунтириш биринчи марта олим Байер томонидан таклиф қилинди. Шунинг учун бу назария *«Байернинг кучланиш назарияси»* деб ном олди.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Оксалат кислота ёки этандикислота (Acidum oxalicum) НООС—СООН ўсимлик дунёсида жуда кенг тарқалган. Оксалат кислота кальций тузининг кристаллари — кальций оксалат сувда ёмон эрийди ва ўзига хос шаклга эга. Шавель оксалат кислота нордон калий тузи НООС—СООК ҳолида кўп миқдорда учрайди. Айрим патологик ҳолатларда одам сийдигида кальций оксалат кристаллари пайдо бўлади.

Саноатда оксалат кислота олишнинг энг муҳим усули, уни чумоли кислотанинг натрийли ёки калийли тузидан олишдир. Бу тузлар тезлик билан 400°С (ва ундан юқори) гача қиздирилганда парчаланиб, водород ажралиб чиқади ва оксалат кислота тузи ҳосил бўлади:

Сувсиз оксалат кислота 189°С да парчаланиб эрийди. Оксалат кислота қиздирилганда парчаланиб H_2O, CO ва

$$H\boxed{OOC}-COOH \rightarrow CO_2 + H-COOH$$

CO_2 ҳосил қилади. Парчаланиш, афтидан, икки босқичда ўтади. Дастлаб CO_2 ажралиб чиқиб, оксалат кислота бир асосли чумоли кислотага айланади (176-бет).

Ҳосил бўлган чумоли кислота парчаланиб H_2O ва CO вужудга келади:

$$H - \boxed{CO} OH \rightarrow H_2O + CO$$

Оксалат кислота осон оксидланади, яъни қайтарувчи хоссага эга:

$$(COOH)_2 + O \rightarrow H_2O + 2CO_2$$

Оксалат кислота ва унинг тузлари одатда кальцийнинг эрувчан тузлари реакцияси билан, яъни Ca^{2+} ионн билан аниқланади:

Ҳосил бўлган кальций оксалат кристалл чўкмасининг ўзига хос томони шундаки, у сирка кислотада эримайди, бироқ минерал кислоталар (HCl, HNO_3) да осон эрийди.

Малон кислота, метандикарбон кислота ёки пропандикислота HOOC—CH_2—COOH кристалл модда бўлиб, қиздирилганда CO_2 ва бир асосли сирка кислотага осон парчаланади (176-бет).

Малон кислотанинг одатда малон эфир деб юритиладиган диэтил эфирининг

химиявий активлиги юқори бўлиб, у бир қатор қизиқарли химиявий ўзгаришларга қобилиятлидир.

Малон эфир 198°С да қайнайдиган, хушбўй мева ҳидли суюқлиқ. У бир қанча доривор моддаларни, жумладан веронални синтез қилишда қўлланади.

Қаҳрабо кислота, этандикарбон кислота ёки бутандикислота HOOC—CH_2—CH_2—COOH қаҳрабода, қўнғир кўмирда, кўпгина ўсимликларда, айниқса хом мевалар таркибида кўп миқдорда сақланади.

Қаҳрабо кислота қаттиқ кристалл модда бўлиб, қиздирилганда осонлик билан сув ажратиб, циклик қаҳрабо ангидридига айланади:

Қаҳрабо кислотанинг циклик ҳосилаларга осонлик билан айланиши, унинг *пирролга* айланишида ҳам кузатилади. Бу реакция каҳрабо кислотани аммиакнинг кучли эритмаси ва рух кукуни иштирокида қиздирилганда содир бўлади. Дастлаб каҳрабо кислотага аммиак таъсир эттирилганда, каҳрабо кислотанинг аммонийли тузи ҳосил бўлади:

Каҳрабо кислотанинг аммонийли тузи қиздирилганда икки молекула сув йўқотиб, каҳрабо кислотанинг тўлиқ амидига айланади:

Каҳрабо кислотанинг амиди яна қиздирилганда унинг икки аминогруппаси ($—NH_2$) дан бир молекула аммиак ажралиб, беш аъзоли циклик бирикма — каҳрабо кислотанинг имиди ($—NH$ имид группа) ҳосил бўлади:

Қиздириш яна давом эттирилганда рух кукуни каҳрабо кислота кукунидан кислородни тортиб олади. Бунда углерод атомлари икки валентлик бўлиб қола олмаслиги сабабли моддаларнинг изомерланиши содир бўлади; кислород атомларини йўқотган углерод атомларига биттадан водород атомлари ўта-

ди ва бирикмада иккита қўш боғ вужудга келади, натижада пиррол ҳосил бўлади:

Ҳосил бўлган пиррол бўғларини осонлик билан аниқлаш мумкин: концентрланган хлорид кислотада ҳўлланган қарағай чўпи пиррол бўғи таъсирида қизаради.

Қаҳрабо кислотадан пиррол олиш реакцияси фақат қаҳрабо кислотанинг циклик ҳосилага ўта олишга мойиллигини кўрсатувчи реакциягина бўлиб қолмай, бу реакция натижасида ҳосил бўладиган пиррол *гетероциклик бирикмалар,* яъни циклда углерод атомларидан ташқари бошқа элементлар атомини сақловчи бирикмаларнинг энг муҳим намояндасидир.

Глутар кислота $HOOC—(CH_2)_3—COOH$, 97,5°С да эрийдиган ва осонлик билан ангидрид ҳосил қиладиган кристалл модда.

Адипин кислота $HOOC—(CH_2)_4—COOH$, ёғларнинг (лотинча adeps — ёғ, мой) оксидланиши натижасида ҳосил бўлган *бирикмалар таркибида учрайди.*

Саноатда адипин кислота, нефтнинг циклик углеводороди — *циклогексанни* оксидлаб олинади.

У синтетик тола—*найлон* (297-бет) олишда қўлланади.

ИККИ АСОСЛИ ТЎЙИНМАГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Тўйинмаган икки асосли кислоталар деб, радикали тўйинмаган углеводородларнинг қолдиғи бўлган, яъни оддий боғлар билан бирга қўш боғ ёки учламчи боғ сақлаган икки асосли кислоталарга айтилади.

Тўйинмаган икки асосли кислоталарнинг энг оддий намояндаси тўрт углерод атоми бўлган — этилендикарбон кислотадир:

$$HOOC-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-COOH$$

Бу кислота ҳам, бошқа кўпгина тўйинмаган кислоталарга ўхшаш икки геометрик (*цис* ва *транс*) изомерлар кўринишида, яъни фумар кислота ва малеин кислота ҳолида учрайди.

Фумар кислота кўпгина ўсимликларда, айниқса қўзиқорин-да кўп учрайди. Бу 287—288°С да эрийдиган кристалл модда бўлиб, сувда ёмон эрийди (16°С да 150 қисм сувда бир қисми эрийди).

Малеин кислота синтетик усулда олинган бўлиб, табиий шароитда топилмаган. Малеин кислота кристаллари 150°С да суюқланади ва сувда жуда осон эрийди (бир қисм кислота 2 қисмдан камроқ сувда уй температурасида эрийди).

ГЕОМЕТРИК ЁКИ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ

Атомларнинг бир хил тартибда, бириккан бўлишига қарамай, фумар ва малеин кислоталарнинг турлича хоссага эга бўлиши, фақат атомлар группасининг фазода турлича жойланиши билан тушунтирилади. 33-расмда бу кислоталарнинг стюарт модели тасвирланган. Агар ҳар иккала бирикма қўш боғлари орқали текислик ўтказилса, бир ҳолда водород атомлари қўш боғдан ўтган текисликнинг ҳар хил томонида жойлашса (фумар кислота — *транс*-изомер), бошқа ҳолда эса водород атомлари текисликнинг фақат бир томонидагина жойлашади (малеин кислота — *цис*-изомер).

33-расм. Фумар (*а*) ва малеин (*б*) кислоталар молекулаларининг моделлари.

Атом ва атомлар группасининг фазода турлича жойланишига боғлиқ бўлган изомерия фазовий изомерия деб юритилади.

Геометрик ёки цис-транс-изомерия — бу атомларнинг қўш боғ текислигига нисбатан жойланишига боғлиқ бўлган фазовий изомериянинг бир кўринишидир. Бир хил атомлар (ёки атомлар группаси) қўш боғ текислигининг бир томонида жойлашган бўлса, бундай изомер *цис-изомер* деб аталади.

Транс-изомер деб бир хил атомлар (ёки атомлар группаси) қўш боғ текислигининг турли томонида жойлашган изомерига айтилади.

Цис-ва *транс*-изомерлар фарқи молекуляр моделларда яққол кўринади.

Фазовий изомерларни текисликда (қоғозда) тасвирлаш учун *проекцион* ёки *конфигурацион* формулалардан фойдаланилади.

Цис-ва транс-изомерларнинг кекуле моделини вертикал текислик ёнига бир-бирига ўхшаш тарзда жойлаштирсак (34-расм) ва ҳар бир «нуқта» дан, яъни атом моделидан (ёки атомлар группасидан) текислик деворига перпендикуляр туширсак, у ҳолда биз кислоталарнинг проекцион формуласини ҳосил қилган бўламиз.

34-расм. Фумар (е) ва малеин (б) кислоталар — транс- ва цис-изомерларининг проекцион формулаларини олиш.

Бу формулалардан кўриниб турибдики, водород атомлари фумар кислотада қўш боғнинг икки томонида (юқори ва пастда) жойлашса, малеин кислотада эса қўш боғнинг бир томонида (юқорисида) жойлашган. Шундай қилиб, проекцион формулалар атомлар ва атомлар группасини фазода жойлашишини ва фазовий изо-

мерлар фарқини шартли равишда кўрсатади.

Хўш, биз нега геометрик изомерия билан аввалроқ, бирламчи боғли бирикмаларни ўрганаётганимизда дуч келмадик ва нима сабабдан геометрик изомерия тўйинмаган бирикмалардагина юз бериши мумкин?

Аввал айтиб ўтганимиздек, бирламчи боғли бирикмаларда атомлар группаси эркин айлана олиши мумкин (26-расм, *а* га қ.).

Модели 26-расм, *б* да тасвирланган тўйинмаган бирикмаларда эса, иккита тетраэдрлар марказига жойлашган углерод атомлари бир-бири билан иккита боғ орқали бириккан, шунинг учун тетраэдрлар бир нуқтада эмас, улар бурчаклари билан эмас, балки ён қирралари билан бир-бирига тегиб туради. Уларнинг ҳолати қўзғалмас бўлгани учун ҳам, *цис*-изомер ва *транс*-изомер мавжуд бўлиши мумкин (агар ҳар бир тўйинмаган углерод атоми иккита турли группалар билан боғланган бўлса).

Шубҳасиз, фақат тўйинмаган кислоталаргина эмас, балки қўш боғ сақлаган бошқа бирикмалар ҳам *цис*-ва *транс*-изомерлар ҳолида бўлиши мумкин.

Тўйинмаган бирикмаларнинг геометрик изомер ҳолида мавжуд бўла олишининг қуйидаги бирдан-бир шарти бор: *қўш боғ билан боғланган икки углерод атомининг ҳар бири ўзининг қолган икки валентлиги билан иккита турли хил атомлар (ёки атомлар группаси) билан боғланган бўлиши керак.*

Цис-ва *транс*-изомерлар бирон-бир ташқи таъсир натижасида бир-бирига ўтиши мумкин. Одатда, бу икки изомерларнинг бири турғунроқ, (барқарорроқ), иккинчиси эса беқарорроқ бўлиши характерлидир. Масалан, фумар кислота барқарор изомер ҳисобланса, малеин кислота беқарор изомер ҳисобланади. Изомерларнинг беқарор шаклини барқарор шаклга ўтказиш анчагина осон. Бунинг учун қиздириш, қуёш нурини, баъзан эса концентрланган сульфат кислота, ишқор нитрит кислота каби химиявий реактивларни таъсир эттириш кифоя.

Икки кислотанинг (фумар ва малеин) қайси бири *цис*-изомер ва қайси бири *транс*-изомер экан деган жумбоқ қуйидагича ечилди. Малеин кислота осонлик билан бир молекула сув ажратиб, ангидридга ўтади. Фумар кислота эса бу хоссага эга эмас. Агар малеин кислотанинг икки карбоксилидан осонлик билан сув ажралса, демак карбоксиллар бир-бирига яқин, яъни малеин кислота *цис*-изомердир. Фумар кислота карбоксилларидан эса сув ажралмайди, демак, карбоксиллар бир-биридан узоқда жойлашган — қўш боғ текислигидан тур-

ли томонга қараган, яъни фумар кислота *транс*-изомердир:

фумар кислота (транс-изомер ангидрид ҳосил қилмайди)

малеин кислота (цис-изомер осонлик билан ангидрид ҳосил қилади)

малеин кислота ангидриди

Малеин кислотани ангидридга ўтиш реакцияси *цис*- ва *транс*-изомерларни бир-биридан ажратишга имкон берувчи *химиявий усулларга мисол* бўла олади. *Цис-транс*-изомерларни фарқлашда химиявий усуллар билан бир қаторда физик усуллар ҳам катта аҳамият касб этмоқда.

Геометрик изомерия (ёки *цис-транс*-изомерия) фақат назарий аҳамиятга эга бўлмай, балки амалий аҳамиятга ҳам эгадир (183-бет).

Даволаш қийин бўлган тери касаллиги — псориаз (темиратки касаллиги) малеин кислотанинг фумар кислотага изомерланишининг бузилишига боғлиқ бўлган модда алмашинувининг бузилиши туфайли содир бўлар экан. Фумар кислота (эфир ҳолида) бу касалликни даволашда жуда фойдалидир.

Тўйинмаган икки асосли кислоталар ўзларининг химиявий хоссаларига кўра тўйинган кислоталардан бириктириш реакциясига бўлган қобилияти билан фарқланади. Бу реакция уларда қўш (ва учламчи) боғнинг мавжудлиги туфайли содир бўлади. Масалан, тўйинмаган икки асосли кислоталар галоген, водород ва шу кабиларни бириктира олади. Бошқа, иккита карбоксили мавжудлигига боғлиқ бўлган хоссалари билан тўйинмаган икки асосли кислоталар тўйинган икки асосли кислоталарга ўхшаш. Тўйинган кислоталар каби улар ҳам икки хил (нордон ва ўрта) тузлар, эфирлар, амидлар ҳосил қилади ва ҳоказо.

X боб

МУРАККАБ ЭФИРЛАР. ЕҒЛАР

МУРАККАБ ЭФИРЛАР

Мураккаб эфирларни карбоксилдаги водород атоми радикалга алмашган кислоталар ҳосиласи деб қараш мумкин:

Шундай қилиб, мураккаб эфирлар, маълум даражада, карбоксилдаги водороди металлга алмашган кислоталар ҳосиласи — тузларга ўхшашдир:

Аммо бу ўхшашлик фақат ташқи кўринишдан холос. Одатда мураккаб эфирлар тузларга мутлақо ўхшамайди. Булар нинг энг муҳим фарқи шундаки, тузлар маълум бир даражада ионларга диссоциаланса, мураккаб эфирлар эса ионларга асло парчаланмайди.

Мураккаб эфир олишнинг муҳим усулларидан бири, кислота ва спиртдан сув тортиб олиш бўлгани учун, мураккаб эфирларни *кислота* ва *спирт ангидридлари* деб қараш мумкин:

Мураккаб эфирларни ҳам органик, ҳам анорганик кислоталардан ҳосил қилиш мумкин:

Углеводородларнинг галогенли ҳосилаларини ҳам, водород атоми радикалга алмашган галоген водород кислоталарининг ҳосиласи, яъни анорганик кислоталар эфири деб қараш мумкин, масалан:

Мураккаб эфирлар, кўпинча, уларни ҳосил бўлишида иштирок этган кислота ва спирт номи билан аталади. Масалан, чумоли кислота ва метил спиртидан ҳосил бўлган мураккаб эфир $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$ *чумоли кислотанинг метил эфири* ёки *метилформиат* (чумоли кислотанинг лотинча — Acidum formicum номидан олинган) деб аталади. Сирка кислота ва этил спиртидан ҳосил бўлган мураккаб эфир $CH_3-C\begin{matrix}/O-C_2H_5\\ \backslash O\end{matrix}$ *сирка кислотанинг этил эфири* ёки *этилацетат* деб аталади.

ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Мураккаб эфирлар табиатда кенг тарқалган. Гул ва меваларнинг хушбўй ёқимли ҳидлари улар таркибида мураккаб эфирлар мавжудлиги туфайлидир; инсон ҳаёти учун муҳим бўлган моддалар ёғлар ҳам мураккаб эфирлардир.

Мураккаб эфирлар олишнинг бир неча синтетик усулларини кўриб ўтамиз:

1. **Спирт ва кислотани ўзаро таъсир эттириш йўли билан мураккаб эфирлар олиш.** Бу мураккаб эфирлар олишнинг энг муҳим усулидир:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H-O-R' \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R' + H_2O$$

Жуда тез кетадиган — кислотанинг ишқор билан ўзаро таъсири реакциясидан, яъни нейтрализациядан фарқли равишда, мураккаб эфирларнинг ҳосил бўлиш реакцияси секин кечади. Бу реакция *этерификация* (лотинча aether — эфир) *реакцияси* деб ҳам юритилади. Этерификация реакцияси қайтар реакция бўлиб, одатда ҳеч қачон охиригача етмайди.

Мураккаб эфирларни органик кислота ва спиртлардан ҳосил бўлиш механизми анча вақтгача номаълум бўлиб келди. Назарий томондан реакциянинг иккита механизми бўлиши мумкин.

Уларнинг бири бўйича кислотадан водород атоми, спиртдан эса гидроксил ажралади:

Кўп вақтга қадар эфирлар фақат шу йўл билан ҳосил бўлади деб ҳисоблаб келинди. Чунки кислоталар карбоксилдан ўз водородини ион ҳолида осонлик билан ажратади.

Иккинчи механизм бўйича эса кислотадан гидроксил, спиртдан водород ажралади:

Изотоплар ёрдамида олиб борилган текширишлар, аксарият, реакция ушбу схема бўйича боришини кўрсатди. Буни исботлаш учун органик кислотани оғир кислород (молекуляр оғирлиги 18) сақлаган метил спирти — $CH_3{}^{18}OH$ билан этерификация қилинди.

Тажриба, ҳосил бўлган мураккаб эфирда оғир кислород мавжудлигини кўрсатди, демак реакция қуйидаги схема бўйича боради:

Шундай қилиб, спиртни органик кислота билан ўзаро таъсири натижасида, водород атоми спиртдан, гидроксил эса кислотадан ажралар экан.

Афтидан, анорганик кислоталар мураккаб эфири бошқача йўл билан ҳосил бўлса керак. Масалан, галоген водород кислоталарининг мураккаб эфири (ёки углеводородларнинг галогенли ҳосилалари) фақат кислотадан водород, спиртдан эса гидроксил ажралиши билангина ҳосил бўлади.

H_2SO_4 ва HNO_3 каби кучли анорганик кислоталар ҳам галоген водород кислоталарга ўхшаш таъсир кўрсатиб, этерификацияда водород ажратади деб фараз қилинади:

Этерификация реакцияси катализаторлар — водород ионлари иштирокида жуда тезлашади. Бунинг учун кўпинча реакция аралашмасидан газ ҳолидаги водород хлорид ўтказилади ёки кўпинча унга концентрланган сульфат кислота қўшиб қўйилади.

Сульфат кислота ва водород хлорид фақат катализатор бўлибгина хизмат қилмай, балки сув-реакция маҳсулотини боғлайдиган сув тортиб оладиган модда сифатида реакциянинг ўтишига ёрдам бериб, шу тариқа бу қайтар реакция мувозанатини мураккаб эфир ҳосил бўлиши томонига суради.

Органик кислотани сульфат кислота иштирокида этерификациялаш реакцияси одатда икки босқич билан боради. Масалан, этил ацетатни олишда сульфат кислота дастлаб этил спирти билан ўзаро таъсир қилади, бунда этилсульфат кислота деб аталувчи сульфат кислотанинг мураккаб эфири ҳосил бўлади:

Кейин этилсульфат кислота органик кислота билан реакцияга киради:

Этилсульфат кислота муҳим алкилловчи воситадир, у оддий эфирлар олишда (194-бетга қаралсин) этил группасини киритувчи восита сифатида қўлланади.

2. Кислоталар хлорангидриди ва спиртлардан мураккаб эфирлар олиш:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Кислота ва спиртлар энг оддий ва ўрта намояндаларининг мураккаб эфирлари сувдан енгил, учувчан суюқлик бўлиб, кўп ҳолларда хушбўй мева ҳидига эга. Мураккаб эфирларнинг қайнаш ва эриш температураси,

дастлабки органик кислоталарнинг қайнаш ва эриш температурасига қарагандa бирмунча паст. Сувда фақат таркибида энг кам углерод атоми сақлаган мураккаб эфирларгина эрийди. Кўпгина мураккаб эфирлар сувда эримайди, спирт ва эфирда эса яхши эрийди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. **Мураккаб эфирлар гидролизи** (совунланиш) — бу группага кирувчи моддаларнинг энг муҳим реакцияларидан бири. Гидролиз натижасида дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:

Мураккаб эфирлар осон гидролизланишга кўра гидролизга жуда турғун бўлган оддий эфирлардан фарқланади. Этерификация реакцияси учун катализатор бўлган водород ионлари, мураккаб эфирларни гидролизланишини ҳам тезлатади.

Гидроксил ионлари эса мураккаб эфирлар гидролизини водород ионларига нисбатан янада тезлатади. Шунинг учун мураккаб эфирларнинг ишқорлар иштирокида олиб борилган гидролизи, кислоталар билан олиб борилган гидролизга нисбатан баъзан 1000 ва ундан ҳам кўп марта тезроқ боради.

Табиий шароитларда мураккаб эфирлар (оддий температурада) *эстераз* деб аталувчи ферментлар билан осон гидролизланади.

2. **Аммиак таъсирида мураккаб эфирлар кислоталар амидига айланади:**

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

1. **Минерал кислоталарнинг мураккаб эфирлари.** Сульфат кислота эфирлари. Сульфат кислота эфирлари орасида таркибида метил ва этил спирти қолдиғини сақловчи *метил* ва *этилсульфатлар* муҳим аҳамият касб этади.

Сульфат кислота икки асосли кислота сифатида икки турдаги: нордон ёки тўлиқсиз эфирлар ва ўрта эфирлар беришги мумкин.

Нордон эфирлар — метил сульфат ва этил сульфат сульфат кислота билан метил ёки этил спиртининг бевосита ўзаро таъсири натижасида осон ҳосил бўлади:

Таркибида сульфат ангидрид сақловчи — тутовчи сульфат кислотага спирт таъсир эттириш йўли билан диметилсульфат ва диэтилсульфат олинади:

$$SO_3+2CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_2SO_2+H_2O$$

Сульфат кислотанинг метил ва этил эфирлари оддий ва мураккаб эфирлар олишда, шунингдек метил ва этил группаларини киритишда алкилловчи восита сифатида ишлатилади.

Диметилсульфат жуда заҳарли.

Нитрат кислота эфирларининг барчаси оз ёки кўп миқдорда портлаш хоссасига эга. Бу хосса бир атомли спиртлар эфирида кўп атомли спиртлар эфирига нисбатан камроқ ифодаланган. Булардан *глицерин тринитрат ва гликол динитрат* (115-бет) энг муҳим амалий аҳамиятга эга.

Нитрат кислота эфирларидан изоамил спирт эфири $C_5H_{11}—O—N=O$ *амилнитрит* (аниқроғи изоамилнитрит) катта аҳамиятга эга.

Амилнитрит сарғиш рангли, ўткир ҳушбўй ҳидли, 95° да қайнайдиган суюқлик. Бу модда медицинада қон томирларини кенгайтирувчи восита сифатида, масалан, юрак сиқилиш касаллигини даволашда ишлатилади.

2. **Органик кислоталарнинг мураккаб эфирлари.** Кўпгина мураккаб эфирлар хушбўй мева ҳидига эга.

Чумоли кислота эфирлари. *Чумоли кислота этил эфири* ёки *этилформиат* $H—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OC_2H_5$ ром ичимлиги ҳидини эслатади. *Чумоли кислотанинг амил эфири ёки амилформиат* $H—C\begin{cases}O—C_5H_{11}\\ O\end{cases}$ олча ҳидига эга.

Сирка кислота эфирлари. *Сирка кислотанинг этил эфири* ёки *этилацетат* $CH_3—C\begin{cases}OC_2H_5\\ O\end{cases}$ 78° да қайнайди, ёқимли хушбўй ҳидга эга.

Этилацетат кўп миқдорда ишлаб чиқарилади, ундан техникада эритувчи сифатида фойдаланилади; кўп миқдорда этилацетат ацетосирка эфир ва бир қатор доривор моддалар (масалан, антипирин) олишда ишлатилади.

Сирка кислотанинг изоамил эфири ёки *изоамилацетат*

$$CH_3—C\begin{cases}O—C_5H_{11}\\ O\end{cases}$$

ноқ ҳидини эслатувчи, 139° да қайнайдиган суюқликдир. Изоамилацетат озиқ-овқат саноатида ҳамда эритувчи сифатида кўплаб ишлатилади.

Юқорида келтирилган мураккаб эфирлар мева сувлари ишлаб чиқаришда қўлланиладиган сунъий эссенциялар тайёрлашда ҳамда парфюмерияда қўлланилади.

Пальмитин кислота эфирлари. *Пальмитин кислотанинг цетил эфири* $C_{15}H_{31}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—C_{16}H_{33}$ *спермацет* ҳисобланади.

Пальмитин кислотанинг мирицил эфири $C_{15}H_{31}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_{31}H_{63}$ мумда сақланади.

ЁҒЛАР

Ёғлар, уч атомли спирт — глицерин ва юқори алифатик кислоталардан ҳосил бўлган мураккаб эфирлар аралашмасидир.

1811 йилда француз химиги Шеврел томонидан ёғларнинг тузилиши аниқланган. 1854 йилда эса Бертло глицерин ва юқори алифатик ёғ кислоталарини қиздириб ёғлар ҳосил қилишга муваффақ бўлган ва шу билан ёғлар тузилишини яна бир карра исботлаган.

Глицерин ёғларнинг доимий таркибий қисмидир, яъни у барча табиий ёғлар таркибига киради. Ёғлар таркибига кирадиган кислоталар эса жуда хилма-хилдир. Ҳозирги вақтда ёғлардан 50 га яқин ҳар хил кислоталар ажратиб олинган. Бу кислоталар орасида тўйинганлари ҳам, турли даражада тўйинмаганлари ҳам (бир ёки бир неча қўш боғли, ҳатто учламчи боғли) учрайди. Шунисн характерлики, ёғлар таркибига кирувчи қарийб барча кислоталар жуфт сонли углерод атомига эга бўлиб, углерод атомлари занжири тармоқланмаган тузилишга эга*.

Ёғлар таркибига кирувчи турли кислоталар орасидан 4 дан 26 тагача углерод атоми сақловчи бирикмалар топилган бўлса-да, кўпинча 16 дан 18 тагача углерод атомига эга бўлган кислоталар ҳам учрайди. Булардан энг муҳимлари: тўйинган

* Табиий юқори алифатик кислоталарнинг жуфт углерод атомига эга бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Ёғ кислоталарининг биосинтези, икки углеродли фрагментлар — ўзгартирилган сирка кислота қолдиқларининг бирикиши туфайли содир бўлади. Иккинчи томондан, биологик оксидланиш ҳам икки углеродли фрагментнинг ажралишига боғлиқ («β-оксидланиш»). Юқори алифатик кислоталарнинг алмашинуви биологик химия курсида батафсил ўрганилади.

кислоталар — пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ тўйинмаган кислоталар — олеин $C_{17}H_{33}COOH$, линоль $C_{17}H_{31}COOH$ ва линолен $C_{17}H_{29}COOH$ кислоталар аввал кўриб ган эди.

Кўпинча ёғлар таркибида лаурин $C_{11}H_{23}COOH$ ва миристин $C_{13}H_{27}COOH$ кислоталар (тўйинган) ҳам учрайди.

Аксарият, ёғлар таркибига кирувчи барча мураккаб эфирлар тўлиқ эфирлар, яъни глицерин қолдиғи учта юқори алифатик кислота билан боғланган кўринишда бўлади, глицеринниг бундай тўлиқ эфирлари *триглицеридлар* деб аталади.

Одатда табиий ёғ молекуласига турли хил ёғ кислоталар киради. Масалан, икки ёки уч хил кислота қолдиғи сақлаган ёғлар кўплаб учраб туради. Жумладан, битта олеин ва иккита стеарин кислота қолдиғи сақлайдиган *олеодистеарин;* олеин, пальмитин ва стеарин кислоталар қолдиғини сақловчи *олеопальмитостеарин:*

олеодистеарин

олеопальмитостеарин

Қандайдир битта кислотанинг учта қолдиғини сақловчи триглицеридлар ёғларда кам учрайди, шунинг учун ҳам улар синтетик усулда олинади.

ЁҒЛАРНИ ОЛИШ

Ҳозирги вақтда ёғларни фақат табиий манбалар — ҳайвон ва ўсимликлардан олиш амалий аҳамиятга эга; ёғларни синтез қилиш ҳозирча иқтисодий жиҳатдан фойдасиздир.

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Айрим ёғлар оддий температурада қаттиқ моддалар (масалан, қўй ва мол ёғи), бошқалари эса юмшоқ, ҳатто суюқ ҳолда бўлади. Суюқ ёғлар одатда мойлар* деб юритилади.

Ёғларнинг эриш температураси, улар таркибида қандай ёғ кислоталар борлигига боғлиқ. Молекуласида тўйинган кислоталар (масалан, пальмитин ва стеарин) қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар — қаттиқ; молекуласида тўйинма-

* Бу қоидада айрим истисноларр бор. Масалан, треска балиғи жигарининг ёғи суюқ бўлсада, «балиқ ёғи» дейилади.

ган кислоталар (масалан, олеин, линоль ва линолен) қолдиғи кўпроқ бўлган ёғлар эса суюқ бўлади. Шунинг учун ҳам ёғларнинг эриш температурасини аниқлаш ёғлар таркиби ҳақида айрим тушунчалар бериши мумкин.

Ёғлар сувда жуда ёмон, диэтил ва петролей эфирларида эса яхши эрийди.

Турли ёғларни характерлашда, уларнинг эриш температурасини аниқлашдан ташқари, йод сонини аниқлаш катта аҳамият касб этади.

Йод сони ёғнинг тўйинмаганлик кўрсаткичи бўлиб хизмат қилади. Аввал эслатиб ўтилганидек, тўйинмаган алифатик кислоталар қўш боғлари турган жойга галогенларни бириктира олади. Йод сони — бу 100 г ёғга бирикадиган йоднинг грамлар сони. **Йод сони** қанчалик юқори бўлса, шу ёғ шунчалик кўп тўйинмаган бўлади.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Ёғларнинг гидролизи ёки совунланиши турли усуллар ёрдамида амалга оширилади. Улардан биз энг муҳимлари тўғрисида тўхталиб ўтамиз.

1. Ўювчи ишқорлар ёрдамида гидролизлаш юқори алифатик кислоталар тузи, яъни совун ва глицерин ҳосил бўлишига олиб келади:

Агар ёғларнинг ишқорли гидролизини тезлатиш лозим бўлса, уни сувли муҳитда эмас, балки спиртли муҳитда олиб борилади. Иқтисодий жиҳатдан фойдасиз бўлган бундай усулга айрим вақтда лаборатория шароитларидагина мурожаат қилинади.

2. Ишқорсиз катализаторлар иштирокида ва катализаторларсиз сув билан гидролиз қилиш. Ёғларни гидролиз қилишнинг асосий қийин томони, уларнинг сувда ёмон эришида ҳамда ёғ ва уни гидролизловчи сув юзасининг жуда кичиклигидадир. Ёғларни гидролиз қилишда ишқорларнинг муҳим томони шундаки, улар ёғларни эмульсияга учратиш*, яъни уларни жуда майда томчиларга айлантириш, сув билан тегиб турадиган юзаларни анчагина ошириш хусусиятига эга.

Ўювчи ишқорлар бирмунча қиммат бўлганлиги сабабли гидролиз реакциясини ёғларни эмульсияловчи катализаторлар ёки ёғларнинг эрувчанлигини оширувчи бошқа бир шароитда олиб боришга ҳаракат қилинмоқда.

---

* Аслида ишқорлар эмас, балки гидролиз натижасида ҳосил бўлган юқори ёғ кислоталар тузи — совун эмульгаторлик ролини бажаради (таржимон).

Ишқорсиз шароитда ёғларнинг гидролизланишини тезлатувчи катализатор сифатида ҳар хил моддалар таклиф қилинган. Уларга ёғларни эмульсияловчи — сульфокислоталар (баъзи бир нефть маҳсулотларига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириш натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар) мисол бўла олади.

Бу турдаги калатизаторлар Г. С. Петров томонидан таклиф қилингани учун *Петров контакти* деб юритилади.

Юқори температура ва юқори босим остида ёғларнинг сувда эрувчанлити анча ортади. Бу ҳодиса ёғларни саноат миқёсида сув билан катализаторсиз гидролиз қилишнинг асосини ташкил этади ва *қарама-қарши оқим гидролизи* деб юритилади.

Ишқорсиз олиб бориладиган ёғлар гидролизининг маҳсулоти соф алифатик кислоталар (сувда эримайдиган) ва сув қатламида қоладиган глицерин ҳисобланади:

ёғ глицерин юқори алифатик кислоталар

Гидролиз билан олинган юқори алифатик кислоталар аралашмаси *совун* ёки *стеарин* олишда қўлланади.

Совун олишда кислоталар сода билан нейтралланади, стеарин олишда эса кислоталар аралашмаси сиқилади, бунда *суюқ тўйинмаган кислоталар кетиб, тўйинган* қаттиқ кислоталар аралашмаси — стеарин қолади. Стеарин асосан стеарин ва пальмитин кислотадан ташкил топади.

Глицерин сақлаган сув қатлами глицерин олиш учун ишлатилади.

3. Ферментлар ёрдамида гидролизлаш. Ҳайвон ва ўсимликлар организмида ёғларни тез ва осон гидролизлайдиган *липаза* деб аталувчи ферментлар мавжуд.

Одам ва ҳайвон ичакларида ёғлар, овқат ҳазм қилиш ширасида бўладиган липазалар ёрдамида гидролизланади ва глицерин ҳамда совун* ҳолида сўрилади.

Ёғларни ферментлар ёрдамида гидролизлаш усули техникада ҳам қўлланмоқда. Бунинг учун канакунжут ўсимлиги уруғида кўп миқдорда сақланадиган липазадан фойдаланилади.

---

* Ичакдаги массалар ишқорий реакцияга эга, шунинг учун ёғлар гидролизида ҳосил бўладиган алифатик кислоталар совунга айланади.

4. Ёғларни гидрогенлаш. Қаттиқ ёғлар суюқ ёғларга нисбатан бир қанча афзалликларга эга: улардан олинадиган совун муқим техник хоссага эга; *қаттиқ ёғлар кам бузилса*, таркибида қўш боғ тутган суюқ ёғлар эса тез оксидланади («тахирланади»).

Суюқ ёғларнинг қаттиқ ёғлардан фарқи шундаки, улар молекуласида тўйинмаган кислоталар қолдиғи кўпроқ бўлади.

Ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислоталар қолдиғига водород бириктириб, уларни тўйинган кислоталар қолдиғига айлантириш процесси ёғларни гидрогенлаш деб аталади. Масалан, олеин, линоль ва линолен кислоталар қолдиғи, икки, тўрт ёки олти водород атоми бириктириш йўли билан стеарин *кислота қолдиғига айланади.*

Ёғларни гидрогенлашда, одатда катализатор сифатида майдаланган никель ишлатилади.

Гидрогенланган қаттиқ ёғлар фақат техник мақсадлардагина (совун олиш) эмас, балки озиқ-овқат ёғлари (маргарин) сифатида ҳам ишлатилади. Сариёғ ўрнини босувчи маргаринни ҳосил қилиш учун гидрогенланган ёғларга сут, тухум сариғи, витаминлар ва бошқа маҳсулотлар қўшилади. Булар маргаринга хушбўй ҳид, ранг ва тўйимлилик бахш этади. Маргарин озиқ-овқат сифатидаги тўйимлилик қиммати билан сариёғга яқин туради.

Ёғлар шиддатли равишда гидрогенланганда, улар таркибидаги алифатик кислоталар юқори молекулали спиртларга айланади. Бундай спиртлар совун ўрнини босувчи синтетик моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Ёғларнинг тахирланиши. Ёғлар сақланиш борасида ёруғлик, ҳаво кислороди ҳамда намлик таъсирида ёқимсиз ҳид ва таъмга эга бўлиб қолади. *Ёғларнинг оксидланиши ва гидролизланишидан иборат бўлган бу процесс* — **тахирланиш** деб аталади. Ёғлар таркибига кирувчи тўйинмаган

кислоталар қўш боғли жойидан оксидланади. Бунда дастлаб пероксид бирикмалар ҳосил бўлади:

Сўнгра оллинги қўш боғ турган жойдан углерод занжири узилади. Натижада альдегидлар ҳосил бўлади, кейинчалик уларнинг оксидланишидан эса бадбўй ҳидга эга бўлган мой кислота типидаги қисқа занжирли кислоталар вужудга келади. Сариёғ ва эритилган ёғ таркибига кирадиган мой кислота глицеридлари ҳам гидролиз натижасида мой кислотани ҳосил қилади.

Турли микроорганизмлар ёғнинг тахирланишига сабаб бўлади. Кўпинча уларнинг ҳаёт фаолияти туфайли алифатик кислоталардан бошқа маҳсулотлар, масалан, кетонлар ҳосил бўлади.

Ёғларнинг қўлланиши. Оқсиллар, ёғлар ва углеводлар (шакарлар) каби муҳим озуқа моддалари ичида ёғлар энг кўп энергия запасига эга. 1 г ёғ организмда оксидланиб, 9,4 ккал энергия ажратса, 1 г оқсил 4 ккал, 1 г углевод, шакар) эса 4,2 ккал энергия ажратади. Ёғлар ҳайвон ва ўсимликлар организмида запас модда ролини ўтайди. Ёғлар техникада кенг ишлатилади. Ёғларни ювувчи воситалар ишлаб чиқаришда қўлланиши ҳақида юқорида қисқача тўхталиб ўтилган эди. Қуриб қолувчи мойлар (зиғир, пахта мойи) юпқа қаттиқ парда кўринишида қотиб қолиш хусусиятига эга. Унинг бу хоссасидан фойдаланиб алиф ва мой бўёқлари тайёрланади. Янги олинган зиғир ёки пахта мойи анча секин қурийди. Бу процессни тезлатиш учун қуриб қолувчи мойлар пиширилади ва уларга **сиккативлар** деб аталувчи қотиш процессини тезлатувчи катализаторлар қўшилади. Сиккативлар сифатида қўрғошин бирикмалари (сурик Pb_3O_4), кейинги вақтларда эса марганецнинг айрим тузлари ишлатилмоқда. Сиккативлар иштирокида қиздирилган (пиширилган) қуриб қолувчи мойлар **алифлар** деб аталади. Алифлардан мой бўёқлари (қуриб қолувчи мойлар бўёқлар билан аралаштирилган), клеёнка, линолеум тайёрлашда фойдаланилади.

Алифнинг қуриш процесси жуда мураккаб бўлиб, ҳанузга қадар тўлиқ ўрганилган эмас. Аммо, қуриш процесси асосида қуриб қолувчи ёғлар таркибидаги тўйинмаган кислоталарнинг полимерланиши ҳамда, эҳтимол, уларнинг оксидланиши ётиши маълум. Сиккативлар сингари ҳаво кислороди ҳам полимерланиш каттализатори бўла олади.

Медицинада айрим ёғлар мазлар (масалан, чўчқа ёғи — Axungia porcina), шунингдек, линиментлар (кунгабоқар мойи — Oleum Helianthi) тайёрлашда қўлланилади.

Кўпчилик мойлар (зайтун мойи — Olum olivarum ёки шафтоли мойи — Oleum persicorum)тери остига юборилувчи дори моддаларини, масалан, камфора, мнарсенол ва бошқа бир қатор препаратларни эритишда ишлатилади. Балиқ мойи эса ҳам ичиш, ҳам терига суртиш учун ишлатилади.

Ёғларнинг чинлигини аниқлаш учун уларнинг эриш температураси ва йод сони аниқланади. Зайтун мойининг чинлигини текширишда айтиб ўтилган синовлар билан бирга элаидин синовидан ҳам ўтказилади. Бунинг учун текширилувчи мойга нитрит кислота таъсир эттириб, аралаштирилади ва сутка давомида қолдирилади. Агар мой чиндан зайтун мой бўлса, қуюқ массага айланади. Бу синов асосида зайтун мойи ва унинг триглицеридлари таркибига кўп миқдорда кирадиган олеин кислота (цис-изомер) қолдиқларини геометрик изомер (транс-изомер) — элаидин кислота қолиқларига айланиши ётади.

Элаидин кислота каби унинг триглицеридлари ҳам қаттиқ моддалардир.

олеин кислота (цис-изомер) элаидин кислота (транс-изомер)

СОВУНЛАР

Юқори алифатик кислоталар тузи совунлар деб аталади.

Юқори тўйинган кислоталар (C_{22}* гача бўлган кислоталар) ҳамда натрий ва калий металидан ҳосил бўлган совунлар амалий аҳамиятга эга. Одатда совун турли кислоталар тузи, асосан пальмитин ва стеарин: $C_{15}H_{31}COONa$, $C_{17}H_{35}COONa$ ва ҳоказолар аралашмасидан иборат.

Натрий совунлари қаттиқ, калий совунлари эса суюқ бўлади. Медицинада *кўпинча* **медицина совуни** (Sapo medicinalis) деб аталадиган суюқ (калий) совун ишлатилади. Кўпинча суюқ совун яшил рангга эга бўлгани учун **яшил совун** (Sapo viridis) деб ҳам юритилади. Яшил рангли бўлишининг сабаби, совунни кўк бўёқ (метилен синькаси) билан бўяб қўйилади; *совунинг табиий сариқ ранги кўк ранг билан бирликда яшил тусни* беради.

Совун ишлаб чиқаришнинг энг муҳим босқичи ёғларни ўювчи ишқор билан гидролизлашдир:

глицерин пальмитин кислотанинг натрий тузи

Гидролиз тамом бўлгандан сўнг гидролизатга ош тузи қўшилади; совун кучли туз эритмасида эримагани учун юзага қалқиб турган масса ҳолида ажралиб чиқади. Совунни тузлаш деб аталадиган бу процесс совунни гидролизининг иккинчи маҳсулоти глицериндан, ортиқча ишқордан, сувдан ва бошқа *аралашмалардан ажратишга имкон яратади.* Яна *такрор* сувда эритиш (қайнатиш билан) ва тузлаш усули билан 69—70% совун, 30% га яқин сув сақлаган — *тозаланган* **ядро совун** *олинади.* Атир совун олиш учун унга хушбўй ҳидли моддалар, бўёқлар, айрим медицина совунларига эса крезол ва бошқа антисептиклар қўшилади. Саноатда ишлатиладиган техник совунларга натрий карбонат, канифоль ва бошқа воситалар қўшилади.

Совунни айниқса кейинги йилларда иқтисодий жиҳатдан анча қулай бўлган бошқа усул билан ҳам олинмоқда. Масалан, юқори босимдан фойдаланиб ёғлар гидролизини сув билан ишқорсиз амалга оширилмоқда. Бунда ҳосил бўлган соф юқори алифатик кислоталар сода таъсирида совунга айлантирилади:

$$2C_{15}H_{31}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + 2C_{15}H_{31}COONa$$

---

* Занжиридаги углерод атомлари сони 22 ва ундан юқори бўлган юқори алифатик кислоталар тузи сувда эримайди.

Ниҳоят, ҳозирги вақтда совун, парафинларни оксидлаш натижасида ҳосил қилинган юқори алифатик кислоталарни (76-бет) нейтраллаш орқали ҳам олинмоқда.

Юқори алифатик кислоталарнинг ишқорий ер металлари (Ca, Ba, Mg) ва оғир металлар (Pb, Cu ва ҳ. к.) билан берган тузлари сувда эримайди. Бу ҳолга кундалик турмушда кўпинча дуч келинади. Агар ўзида кальций ва магний тузлари, биринчи галда кальций гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$ сақлаган қаттиқ сувларда кир ювилса, совуннинг кўп қисми пага-пага бўлиб чўкмага тушади ва уни ишлатиб бўлмайди:

$$2C_{15}H_{31}COONa + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (C_{15}H_{31}COO)_2Ca\downarrow + 2NaHCO_3$$

Қўрғошин совунлари, яъни юқори алифатик кислоталарнинг қўрғошинли тузлари, масалан, $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$ медицинада *пластирь* номи билан юритилади.

Совунларнинг (натрийли ва калийли) ювувчи таъсири. Таркибида кучли ишқор ва кучсиз кислота тузи бўлган совунларнинг эриши натижасида ,уларнинг гидролизи содир бўлади, натижада совуннинг сувли эритмаси ишқорий реакцияга эга бўлади:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + HOH \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$$

Кир кўпинча ёғ ва бошқа қўшимча аралашмалардан иборат бўлади. Ишқорлар ёғларни эмульсиялашишига, яъни уларни майда томчилар ҳолида сувда сузиб юришига имкон беради.

35-расм. Совуннинг ювиш таъсири.

а — совун молекулаларининг схемаси: докрача — гидрофиль (COONa), тўғри чизиқ — гидрофоб томони (радикал); *б* — ёғ томчисини ўраб оладиган совун молекулалари қатлами.

Аммо совунларнинг ювувчи таъсирини фақат ишқорларнинг эмульсияловчи хоссаси билан тушунтириб бўлмайди, чунки соф ҳолдаги ишқор совун ўрнини боса олмайди, Унинг совун эритмасида бўладиган кам концентрациядаги миқдори бундай таъсир учун кам, кучлироқ концентрацияси эса тўқимани бузиб юборади.

Совунларнинг ювувчи таъсирининг асосий сабаби, совун молекулаларининг ёғ ва сув фазаси орасидаги сатҳда маълум

бир йўналишда жойланишидир (Лэнгмюр). Совун молекуласи узун углерод атомлари занжиридан иборат бўлиб, унинг карбоксил группа сақлаган бир томони (гидрофиль томони) сув фазасига, углеводород радикали тутган томони (гидрофоб қисми) эса ёғлар томон йўналган бўлади (35-расм). Бир қанча молекулалар бир хил йўналишда жойлашиб қават (парда) ҳосил қилади. Молекулаларнинг ана шундай маълум тартибда йўналиши, ёғ томчилари (кир) атрофини юпқа «парда» билан ўраб, турғун эмульсияни мужудга келтиради.

СИНТЕТИК СИРТ АКТИВ МОДДАЛАР

Ҳозирги вақтда сирт таранглиқни камайтирадиган ва совун ўрнини боса оладиган ўзига хос тузилишга эга бўлган ўнлаб моддалар синтез қилинди. Уларнинг кўпчилиги совунга қараганда устун туради; масалан, совун тузли ва кислотали эритмаларда эримайдиган тузлар ҳолида чўкади ёки соф алифатик кислоталар ҳолига ўтиб қолади, шунинг учун ҳам уларни бундай шароитда ишлатиб бўлмайди. Синтетик сирт актив моддалар эса бундай шароитда эрувчанлик хоссасига эга.

Бундай моддалардан бири юқори спиртлар билан сульфат кислотадан ҳосил бўлган мураккаб эфирлардир. Улар натрийли туз ҳолида ишлатилади. Масалан, иккиламчи додецил спирти сульфат эфирининг натрийли тузи:

$$C_{10}H_{21}-\underset{\underset{OSO_3Na}{|}}{CH}-CH_3$$

Совун каби бу моддалар ҳам узун углеводородли «гидрофоб» қисмдан ва сульфат кислота қолдиғи кўринишидаги «гидрофил» қисмдан иборат. Синтетик ювувчи моддалар турмушда (ювувчи порошюклар), шунингдек техникада (ОП-10 ва бошқалар) кўплаб ишлатилади.

XI боб

ОКСИКИСЛОТАЛАР ЕКИ СПИРТОКИСЛОТАЛАР

Кислоталар радикалидаги бир ёки бир неча водород атомини, бир ёки бир неча гидроксил (спирт) группага алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган кислоталар ҳосиласи оксикислоталар деб аталади.

Энг оддий ҳолларда оксикислоталарда битта карбоксил ва битта гидроксил группа мавжуд бўлиб, улар $R\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$ умумий формулага эга. Оксикислоталарнинг янада умумийроқ формуласи эса $R\begin{matrix}(COOH)_n\\(OH)_m\end{matrix}$ билан ифодаланади.

Шундай қилиб, оксикислоталар камида икки турдаги функционал группа: карбоксил (кислотали) ва гидроксил (спиртли) группаларга эга. Турли хил функционал группа тутувчи бирикмалар, одатда аралаш функцияли бирикмалар деб аталади.

Бир ёки бир неча карбоксил бўлишига қараб, оксикислоталар: бир асосли (бир карбоксилли), икки асосли (икки карбоксилли) ва уч асосли (уч карбоксилли) бўлади.

Гидроксил группаларга қараб эса оксикислоталар: монооксикислоталар (бир гидроксилли), диоксикислоталарга (икки гидроксилли) бўлинади ва ҳоказо.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Кўпинча оксикислоталар у ёки бу маҳсулотда топилган бўлишига қараб эмпирик ном билан ифодаланади. Масалан, таркибида учта углерод атом сақлаган бир асосли оксикислота $H_3C-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COOH$ биринчи марта сутда топилгани учун *сут кислота;* тўрт углеродли икки асосли оксикислота

$$HOOC-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-COOH$$

биринчи марта олмада топилган учун *олма кислота* деб юритилади ва ҳоказо.

Шу номлар билан бирга бошқа номлардан ҳам фойдаланилади. Масалан, дастлабки кислоталар (водород атоми гидроксилга алмашганда оксикислоталарга айланадиган) номига *окси* олд қўшимчасини қўшиб айтиш мумкин. Масалан, сут кислотасига (учта углерод атоми бўлган) *пропион кислота* H_3C-CH_2-COOH мос келади. Шунинг учун сут кислотани *оксипропион кислота,* олма кислотани эса *оксикаҳрабо кислота* деб аталади.

Одатда, оксикислоталардаги гидроксил группа ўрни грек алфавити бўйича, карбоксил группа билан бевосита боғланган углерод атомидан бошлаб белгиланилади. Шунга биноан сут кислотанинг аниқроқ номи — α-оксипропион кислотадир.

Оксикислоталар номи халқаро номенклатурага мувофиқ, уларга мос келувчи кислоталар номига «окси» олд қўшимчаси қўшилиб, спирт группаси турган углерод атоми рақамлар билан кўрсатилган тарзда айтилади. Масалан, сут кислота, Женева номенклатурасига биноан 2-оксипропион кислота деб аталади:

Оксикислоталар **изомерияси** турли сабабларга боғлиқ.

1. Унинг молекуласида тўғри ёки тармоқланган углерод занжирининг мавжудлигига;

2. Углерод занжиридаги спирт группа ҳолатига боғлиқ. Гидроксилнинг ҳолатига қараб оксикислоталар α-оксикислоталар, β-оксикислоталар, γ-оксикислоталар деб фарқланади.

Масалан, оксимой кислота учта изомер кўринишида мавжуд бўла олади.

α-оксимой кислоти (2-оксибутан кислота)

β-оксимой кислота (3-оксибутан кислота)

γ-оксимой кислота (4-оксибутан кислота)

α, β ва γ-оксикислоталар бир-биридан химиявий хоссаларига кўра бир оз фарқланади.

3. Оксикислоталар группасида фазовий изомериянинг кўринишларидан бири — **кўзгу изомерияси** учрайди. Изомериянинг бу кўриниши сут кислота мисолида батафсил кўриб чиқилади.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Кўпгина оксикислоталар табиатда учраб организмларнинг ҳаёт-фаолият маҳсулоти ҳисобланади. (Масалан, олма кислота, тартрат кислота ва ҳоказо). Шу сабабли баъзи оксикислоталар (масалан, сут кислота) саноатда биосинтез йўли — тирик организмлар ёрдамида синтезлаш усули билан олинади.

Бундан ташқари, сут кислоталар олишнинг бир қанча синтетик усуллари ҳам мажуд. Баъзан спирт группа сақлаган бирикмаларга карбоксил группа киритиш (1), баъзан эса аксинча, кислоталар ҳосилалари радикалига спирт гидроксилини киритиш (2) орқали оксикислоталар синтез қилинади. Ниҳоят, молекулада ҳам гидроксил, ҳам карбоксил ҳосил қилиш усуллари (3) мавжуд. Масалан, альдегид ва кетонлардан оксикислоталар олинганда шу усулдан фойдаланилади.

1. Гликолларни (ҳеч бўлмаганда битта бирламчи спирт группа сақлаган) **тўлиқсиз оксидлаш:**

этиленгликоль — гликоль альдегид — оксикислота гликоль кислота

Спирт ва альдегид группалари тутган *оксиальдегидлар* — оралиқ моддалар ҳисобланади.

2. Галоген кислотадаги галогенни гидроксилга алмаштириш орқали олиш:

монохлор сирка кислота — оксикислота (гликоль кислота)

3. Альдегид ва кетонларга цианид кислота таъсир эттириб, ҳосил бўлган оксинитрилларни гидролизлаш орқали олиш:

альдегид — оксинитрил — оксикислота

кетон — оксинитрил — оксикислота

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Бир асосли оксикислоталарнинг *энг оддий намояндалари* қуюқ суюқлиқ ёки қаттиқ моддалардир. Барча икки асосли оксикислоталар қаттиқ кристалл моддалардир.

Оксикислоталарнинг кўпчилиги **оптик активлик** хоссасига эга.

ОПТИК АКТИВЛИК ҲАҚИДА ТУШУНЧА ВА УНИ ЎЛЧАШ

Қутбланган нур ва унинг хоссаси. Нурнинг электромагнит назариясига мувофиқ, нур электромагнит тўлқинлардан иборат. Бу тўлқинлар кўндаланг тўлқинларга мансубдир. Тебранаётган *заррачаларнинг тўлқинлар тарқалаётган йўналишга* перпендикуляр ҳолда ҳаракат қилиши кўндаланг тўлқинлар учун характерлидир.

Оддий ёруғлик нурининг ёруғлик (нур) тарқалиш йўналишига доим перпендикуляр бўлган фазода тебраниши турли текисликларда бўлиши мумкин. *Бу 36-расмда схематик равишда кўрсатилган.*

Агар бундай нурни Николь* призмасидан ўтказилса, нур бу призмадан қутбланган ҳолда чиқади, яъни энди ундаги тебранишлар маълум бир текисликда содир бўлади (36-расм).

Қутбланган нурдаги тебраниш текислигига *перпендикуляр бўлган* текислик **қутбланиш текислиги** деб аталади.

Агар қутбланган нурни бошқа Николь призмасига йўналтирилса, нур призмадан — агар тебраниш содир бўлаётган текислик, иккинчи Николь

* Николь призмалари исланд шпати кристалларидан маълум тарзда арралаб, канада бальзами билан ёпиштириб тайёрланади.

призмасини ташкил қилувчи кристаллар ўқига нисбатан маълум тарзда йўналтирилган бўлгандагина ўтади.

36-расм. Одатдаги ва қутбланган ёруғлик нуридаги тебранишлар схемаси:

1 — одатдаги нур; 2 — Николь призмаси; 3 — қутбланган нур; 4 — қутбланиш текислиги.

Агар биз Николь призмасини, қутбланган нур ундан яхши ўтадиган қилиб ўрнатсак, кейин бу призмани 90° бурчак, у ҳолда қутбланган нур призмадан ўта олмайди (37-расм а,). Николь призмаси ва қутбланган нурни китоб билан пичоққа ўхшатиш мумкин: агар пичоқ тиғи китоб варақлари текислигига мос келувчи текисликда ётса, у ёпиқ китобдан ўтади; агар китобни 90° буриб қўйсак, пичоқ китобдан ўта олмайди (37-расм, б).

37-расм. Қутбланган нурнинг Николь призмаси орқали (у турли ҳолатларда бўлганда) ўтиши схемаси.

Шундай қилиб, қутбланган нур қандай текисликда тебранаётганлигини Николь призмалари ёрдамида аниқлаш мумкин.

Оптик актив моддалар. Баъзи моддаларнинг қутбланиш текислигини буриш хусусияти **оптик активлик** дейилади.

Оптик активлик молекуланинг асимметриясига, яъни фазода турли атомлар группасининг алоҳида тарзда жойлаша олишига боғлиқ (214-бет).

Оптик активликни ўлчаш. Моддаларнинг оптик активлиги **поляриметр** деб аталувчи асбоб билан ўлчанади (31-расм).

Оптик активликни аниқлаш қуйидагича содир бўлади. Поляризатордан ўтиб қутбланган ёруғлик нури текширилаётган модда солинган найча орқали ўтади. Агар текширилувчи суюқлик оптик актив бўлмаса, бу нур найча орқали қутбланиш текислигини ўзгартмай анализаторга тушади. Агар анализатор «ноль ҳолатида», яъни асбобнинг ноль даражаси нониуснинг нолига мос тушса, бундай ҳолда қутбланган нур поляризатор орқали тўлиқ ўтади (39-расм, а).

Агар найчада оптик актив модда сақланса, у қутбланган нур текислигини маълум бир бурчак остида ўнг ёки чапга буради. Масалан, модда қутбланган нур текислигини ўнгга 3,1° буради дейлик ўнгга буриш +3,1° (чапга буриш эса —3,1° деб ифодаланади. Қутубланиш текислиги ўзгарган қутбланган нур, анализатор орқали тўлиқ ўта олмайди (39-расм, б).

38-расм. Поляриметр:

1 — поляризатор; *2* — анализатор; *3* — поляриметрик найча; *4* — доира шкала; *5* — *5* — кузатиш ва санаш учун окулярлар; *6* — ёруғлик манбаи (натрийли спектрал лампа).

Қутбланиш текислиги ўзгарган нурнинг анализатор орқали тўлиқ ўтиши учун, анализаторни бирор бурчакка, аниқроғи текширилувчи модда қутбланиш текислигини қанча бурчакка бурган бўлса, ўшанча бурчакка буриш лозим (39-расм, в).

Ҳозирги поляриметрлар шундай ясалганки, уларда қўшимча Николь призмалари бўлиб, шулар туфайли кўриш майдони икки қисмга бўлинади, шунисн борки, бунда қутбланган нур максимал ўтганда кўриш майдонининг ҳар иккала ярми бир хил ёритилгандек кўринади, акс ҳолда эса кўриш майдонининг чап ёки ўнг ярми қоронғилашади (40-расм, а). Кўриш майдони уч қисмга бўлинган поляриметрлар кузатиш учун айниқса қулай (40-расм, б).

Градус улушларини аниқлаш учун нониуслардан фойдаланилади. Улар градусининг ўндан бир ёки юздан бир улушини ҳам ҳисоблашга имкон яратади.

39-расм. Оптик активликни аниқлаш схемаси:

а — оптик ноактив модда; *б* — оптик актив модда; бунда анализатор шу моддаиинг қутбланиш текислиги в ни бурган худди шундай бурчагига айлантирилгандагина қутбланган нур ўтиши мумкин. *П*-поляризатор; *А* — анализатор.

Ҳозирги вақтда «объективли» поляриметрлар ҳам мавжуд: уларда кўриш майдонининг турлича интенсивлиги фотометрик қурилма орқали аниқланади, асбоб эса бурилиш қиймати натижаларини тайёр рақамлар билан кўрсатади.

Оптик активликни аниқлашнинг аҳамияти. Ҳар бир оптик актив модда, муайян шароитда текширилганда, қутбланиш эчилигини маълум бурчакка буради, *бунинг катта-кичиклиги* шу модда учун доимий ва характерли, яъни моддaнинг суюлиш температураси, қайнаш температураси, эчилик ва ҳоказо каби константа ҳисобланади. Моддaнинг оптик активлигини характерлайдиган константа **солиштирма буриш** деб аталади (солиштирма буриш ҳақида қуйироққа қаралсин).

Шундай қилиб, *солиштирма буришни* аниқлаб, моддaнинг чинлигини билиш мумкин.

У ёки бу модда эритмасининг бурилишини кузатиш, шу моддaнинг химиявий табиатига боғлиқ бўлиб қолмай, (солиштирма бурилиш билан ифодаланадиган), балки бошқа шароитларга ,биринчи галда эритма концентрацияси ва қутбланган нур ўтувчи қатлам қалинлигига ҳам боғлиқдир.

40-расм. Поляриметрнинг икки (*а*) ва уч (*б*) қисмга бўлинган кўриш майдони:

1 ва *3* — қутбланган нур анализатор орқали ўтмайди; *2* — қутбланган нур анализатор орқали бутамом ўтади.

Қутбланган нур қанча кўп сонли оптик актив молекулалар билан учрашса, яъни эритманинг концентрацияси ва қалинлиги *қанча юқори бўлса*, қутбланган текислик шунча катта бурчакка бурилади.

Шундай қилиб, кузатилаётган бурилиш (уни α билан ифодалаймиз) шу моддaнинг солиштирма бурилишига (уни $[\alpha]$ билан ифодалаймиз), эритманинг г/мл даги концентрациясига (уни С билан белгилаймиз) ва эритма қатламининг дециметр билан ўлчанадиган қалинлиги ℓ га тўғри *пропорционалдир*. Бу нисбатни қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\alpha = [\alpha] \cdot C\ell \qquad (1)$$

Оптик активлик ифодаланганда, аниқлаш ишларида қандай бир хил рангли монохроматик нурдан фойдаланилганлиги доим кўрсатиб қўйилади.

Кўпинча сариқ натрий нуридан фойдаланилгани учун солиштирма бурилиш ифодасининг ўнг томонини пастига ангстремлардаги сариқ нурнинг тўлқин узунлигини ифодаловчи 5880 рақами ёки кўпинча D ҳарфи ёзилади. D ҳарфи спектрдаги сариқ натрий йўлининг ифодасидир. Шундай қилиб, солиштирма бурилиш одатда $[\alpha]_D$ ёки $[d]_{5880}$ билан ифодаланади.

Оптик активликни ўлчашдаги муҳит температураси ҳам бурилиш бурчаги катталигига маълум даражада таъсир кўрсатади. Шунинг учун солиштирма бурилишни ифодалашда, ўлчаш вақтидаги температура ҳам кўрсатилади. Масалан, агар ўлчаш 20° да ўтказилган бўлса, солиштирма бурилиш $[\alpha]_D^{20}$ ҳолида ифодаланади.

Кузатилаётган бурилиш, солиштирма бурилиш, концентрация ва эритма қатлами қалинлиги орасида қуйидаги математик боғлиқлик мавжуд:

$$\alpha = [\alpha]_D Cl, \qquad (2)$$

агар концентрация процентлар $\left(C = \frac{c}{100}\right)$ билан ифодаланса, юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$\alpha = \frac{[\alpha]\, Dcl}{100}. \qquad (3)$$

Бу ифода келтирилган қийматларнинг ҳар бирини топишга имкон бериши мумкин, агар қолган қийматлар *маълум бўлса*. Кўпинча солиштирма бурилиш ва эритмалар концентрацияси аниқланади.

Моддани солиштирма бурилиши — бу эритманинг концентрацияси — 1 г моддани 1 мл эритувчида эритилганига тенг, эритма қатлами қалинлиги 1 дм (С- 1 г/мл; l=1 дм) бўлган шароитдаги модда эритмасининг бурилишидир.

Оптик актив модда концентрациясини аниқлаш. Оптик актив моддаларнинг концентрациясини аниқлашда поляриметрик усул бошқа усулларга нисбатан бирмунча афзал. Бунда кам вақт сарфланади ва ҳеч қандай реактив ишлатилмайди; ниҳоят, поляриметрик усулда эритма сарфланмайди, текширишдан сўнг ундан бошқа мақсадлар учун фойдаланиш мумкин. Шунинг учун поляриметрлар медицина лабораторияларида оптик актив моддаларни аниқлашда, жумладан, кўпинча сийдикдаги шакарни аниқлашда кенг қўлланади. Ҳисоблашни соддалаштириш учун, найчаси маълум узунликка эга бўлган (0,9 дм), даражалари тўғридан-тўғри шакар миқдорини процентлар ифодасида кўрсатадиган поляриметрлар тайёрланмоқда.

Бундай поляриметрлар **сахариметрлар** деб аталади.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Карбоксил ва гидроксил сақловчи оксикислоталар карбоксил группага, спирт гидроксилига, шунингдек фақат оксикислоталар учун характерли бўлган реакцияларга кириша олади.

1. Карбоксил группа реакциялари

1. Диссоциация. Оксикислоталар аксарият, ўшанча углерод атомига эга бўлган оддий кислоталарга нисбатан кучлироқ бўлади. Спирт гидроксили карбоксилга қанча яқин турса, мазкур оксикислота ўшанча кучли бўлади.

2. Тузлар ҳосил бўлиши. Оксикислоталар оддий кислоталар каби тузлар ҳосил қилади, масалан:

гликол кислота — гликол кислотанинг натрийли тузи

3. Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши (спиртлар билан). Карбоксилдаги гидроксил спирт қолдиғи билан ўрин алмашганда оксикислоталар мураккаб эфирлар ҳосил қилади, масалан:

Оддий кислоталар сингари оксикислоталар ҳам — оксикислоталар галогенангидриди, оксикислоталар амидини ҳосил қилади ва ҳоказо.

II. Спиртли гидроксил реакциялари

1. Оксидланиш хоссаси. Спиртларга ўхшаш оксикислоталар ҳам (оксидланишга турғун бўлган оддий кислоталардан фарқли равишда) оксидланиш хоссасига эга. Бунда оксикислоталар альдегидкислота (а) ёки кетонкислоталарга (б) айланади:

бирламчи спирт группали оксикислота—глиоксал кислота — альдегид кислота, глиоксал кислота

иккиламчи спирт группали оксикислота сут—кислота — кетонкислота пироузум кислота

2. Оддий эфирлар ҳосил бўлиши. Спиртли гидроксилдаги водород атомининг радикалга ўрин алмашиниши натижасида оддий эфирлар ҳосил бўлади, масалан:

3. Спиртли гидроксил ҳисобига мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши (кислоталар билан):

III. Фақат оксикислоталар учун характерли реакциялар

1. α-оксикислоталарнинг альдегидларга (ёки кетонларга) ва чумоли кислотага парчаланиши. Бу реакция α-оксикислоталарни минерал кислоталар билан қиздирилганда осонликча кечади:

2. α-,β-ва-γ-оксикислоталардан **осонлик билан сув ажралади** ва турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади.

α-оксикислоталар бўлган ҳолда реакцияга икки молекула кислота киришиб, икки молекула сув ажралиб чиқади ва *олти аъзоли ҳалқа шаклидаги бирикма ҳосил бўлади. У лактид* деб аталади.

Ҳосил бўлиш реакциясидан кўриниб турибдики, лактидлар мураккаб эфирлардир. Бу эфирлар аввал ўрганилган мураккаб эфирлардан бир вақтнинг ўзида ҳам кислота, ҳам спирт группаси сақловчи бирикманинг икки молекуласидан ҳосил бўлиши ва молекуласида олти аъзоли цикл мавжудлиги билан фарқланади.

Барча мураккаб эфирлар сингари лактидлар ҳам кислоталар билан қиздирилганда осон гидролизланиб, дастлабки оксикислоталарни ҳосил қилади.

β-оксикислоталар бўлган ҳолда ҳар бир молекула оксикислотадан жуда осонлик билан (қиздирилганда) бир молекула сув ажралади ва тўйинмаган кислота ҳосил бўлади:

γ-оксикислоталар (шунингдек, -оксикислоталар) бўлган ҳолда эса ҳар бир молекула оксикислотанинг карбоксил ва спирт гидроксилидан бир молекула сув ажралиб, *лактонлар* деб аталувчи беш аъзоли циклга (γ-оксикислоталарда) ёки олти аъзоли циклга (β-оксикислоталарда) эга бўлган бирикмалар ҳосил бўлади:

γ-оксикислота γ-лактон

δ-оксикислота δ-лактон

Лактонлар жуда осонлик билан, ҳатто оксикислоталар сувли эритмаси уй температурасида туриб қолганда ҳам ҳосил бўлади. Реакциянинг бундай осон боришини А. Байернинг

кучланиш назарияси орқали яхши тушунтириш мумкин (176-бет): γ-ва δ-оксикислоталарнинг карбоксил ва гидроксил группалари бир-бирига яқин келади, бу сув ажралишини, шунингдек энг кам кучланишга эга бўлган беш ва олти аъзоли ҳалқаларнинг ҳосил бўлишини осонлаштиради.

Лактонлар, бир молекула ичидаги карбоксил ва гидроксил ҳисобига ҳосил бўлган мураккаб эфирлардир.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Бир асосли оксикислоталар

Гликол кислота (оксисирка кислота)

оксикислоталар синфининг энг оддий намояндасидир. У табиий шароитларда хом меваларда (масалан, узумда) учрайди. Гликол кислота сувда осон эрувчан кристалл моддадир.

Сут кислота (α-оксипропион кислота)

1780 йилда немис олими Шееле томонидан ачиган сутда топилган эди. Шунинг учун ҳам сут кислота дейилади. Кейинчалик сут кислотанинг бир қанча маҳсулотларнинг ачиб қолишидан ҳосил бўлиши аниқланди: у ачиган карамда, тузланган бодрингда, етилаётган пишлоқда ва ҳоказоларда учрайди. Бу маҳсулотларнинг ачиши уларга ҳаводан тушадиган сут кислота бактерияларининг ҳаёт-фаолияти туфайли содир бўлади.

Бирмунча кейинроқ, 1804 йилда швед химиги Берцелиус сут кислотага ўхшаш модданинг мускул тўқималарида мавжудлигини аниқлади. 1832 йилда немис химиги Либих бу кислотани мускулдан ажратиб олди ва текширди. У таркиби ва хоссаларига кўра бу кислота бижғиш натижасида келиб чиқадиган сут кислотага ўхшашлигини аниқлади. Мускулдан ажратиб олинган сут кислотани Либих *гўшт-сут кислота* деб атади.

Мускуллардаги сут кислота улардаги запас полисахарид — ҳайвон крахмали ёки гликогеннинг парчаланиш маҳсулоти ҳисобланади. Иш вақтида мускуллардаги сут кислота миқдори ортиб кетади, дам олиш вақтида эса сут кислотанинг бир қисми яна гликогенга, бошқа қисми CO_2 ва H_2O га оксидланади.

Кейинчалик бижғиш натижасида келиб чиқадиган сут кислота ва гўшт-сут кислота фақат таркиби билангина эмас, балки тузилиши билан ҳам тамомила бир хил эканлиги маълум

бўлди: Бироқ бу кислоталарнинг хоссаларида айрим фарқлар ҳам бор: бижғиш натижасида келиб чиқадиган сут кислота оптик активликка эга бўлмаган ҳолда, гўшт-сут кислота қутбланган нур текислигини ўнгга буриш хоссасига эга.

Кейинги текширишлар шуни кўрсатдики, шакарлар махсус ачитқи Bacillus acidi laevolactici ёрдамида ачиганида, қутбланган нур текислигини чапга буриш хоссасига эга бўлган сут кислота ҳосил бўлади. Шуни айтиш керакки, бундаги буриш бурчаги, гўшт-сут кислота ўнгга бурадиган бурчакка айни тенг. Сут кислотанинг айтиб ўтилган учта шаклда мавжуд бўлиш сабабларини қуйида кўриб ўтамиз.

Сут кислотанинг олиниши. Кўпинча саноатда сут кислота, шакар моддаларни, масалан глюкозани сут-кислотага бижғитиш йўли билан олинади. Бу процессни ушбу умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3CH(OH)COOH$$

Агар сут кислота таркибида мавжуд бўлган озгина намликни юқори вакуумда йўқотилса, у ҳолда 18° да суюқланадиган қаттиқ кристалл модда ҳолидаги сут кислотани олиш мумкин.

Сут кислота ниҳоятда гигроскопик модда. Унинг бу хоссасидан медицинада фойдаланилади. Сут кислота 80% ли сироп (Acidum lacticum) кўринишида қуйдириш учун ишлатилади.

Сут кислотадан тўқимачилик ва тери саноатида ҳам фойдаланилади. Медицинада сут кислотанинг ўзи ҳамда унинг темирли тузи ишлатилади.

$$[CH_3CH(OH)COO]_2Fe \cdot 3H_2O$$

β-Оксимой кислота

Модда алмашинувининг оралиқ маҳсулоти бўлиб, диабет касаллигида сийдикда пайдо бўлади (232-бет).

Рицинол кислота $C_{18}H_{34}O_3$ — бир асосли тўйинмаган юқори алифатик кислота. Рицинол кислота олеин кислотага мос келиб, ундан фақат гидроксил группаси билан фарқланади. Буни қуйида келтирилган рационал формулалардан кўриш мумкин:

$$H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

олеин кислота

$$H_3C-(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

рицинол кислота

Рицинол кислота канакунжут (кастор) мойининг триглицеридлари таркибига киради. Канакунжут мойи (Oleum Ricini) медицинада сурги дори сифатида ҳамда техникада жуда кўп миқдорда ишлатилади.

КЎЗГУ ИЗОМЕРИЯ ЁКИ ОПТИК ИЗОМЕРИЯ

Сут кислотанинг уч тури: ўнгга бурувчи (гўшт-сут кислота), чапга бурувчи ва оптик ноактив (бижғиш натижасида келиб чиқадиган сут кислота) ўртасида қандай фарқ бор?

Ҳар учала кислота молекулаларидаги атомларнинг бирикиш тартиби бир хил бўлгани учун, уларнинг бир-биридан фарқланишига турли атомлар группасининг фазода турлича жойланиши сабаб бўлса керак деб фараз қилинади.

Француз олими Пастер 1860 йилда оптик актив бирикмаларнинг* «ўнгга бурувчи» ва «чапга бурувчи» изомерлари бўлиши, асимметрия молекуласининг мавжудлигидандир, яъни фазода турлича боғланган ҳар хил атом ёки атомлар группасининг борлиги туфайлидир, деган фикрни ўртага ташлади.

Бу фикр голланд олими Вант-Гофф ва француз олими Лебелнинг ажойиб ишларида ўз ривожини топди. Бу олимлар бир вақтда, яъни 1874 йилда бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда «ўнг» ва «чап» изомерлар мавжудлиги ҳақидаги назарияни эълон қилдилар.

Вант-Гофф ва Лебел кўпгина мисолларда, оптик актив моддалар таркибида шундай углерод атоми мавжудки, у фазода икки изомер ҳолида турлича жойлашган тўртта турли хил атом ёки атомлар группаси билан боғланган бўлади, деб тушунтирдилар. Бундай — тўртта турли хил атом ёки атомлар группаси билан боғланган углерод атоми *асимметрик углерод атоми* деб юритилади.

Сут кислота формуласидан кўриниб турибдики, унинг молекуласида карбоксил, водород, метил группа ва гидроксил билан боғланган асимметрик углерод атоми бор.

Формулада асимметрик атом юлдузча билан ифодаланади.

Фазода атом ва атомлар группаларининг асимметрик углерод атоми атрофида турлича жойлашганлиги Вант-Гофф фойдаланган углерод атомининг «тетраэдрик моделида» ва Кекуленинг молекуляр моделида яхши тасвирланган (41-расм).

---

* Пастер бу масалани ҳал қилиш учун сут кислоталарни эмас, балки тартрат кислоталарни текширди.

Сут кислотанинг икки фазовий изомерлари модели шундай жойлашганки, ҳар икки моделнинг метил группаси юқорига қараган (41-расм, *б*). Энди бу икки изомерда бошқа группалар қандай жойлашганлигини кўриб чиқамиз. Расмнинг чап томонида тасвирланган изомерда водород атоми, карбоксил ва гидроксил соат стрелкаси йўналишида, ўнг томонда тасвирланган изомерда эса худди шу группалар (водород атоми, карбоксил ва гидроксил) тескари тартибда, яъни соат стрелкаси йўналишига қарши жойлашган.

41-расм. Сут кислота асимметрик молекулаларининг моделлари:

а — тетраэдрик моделлари; *б* — Кекуле моделлари

Ҳар иккала изомер модели бир-бирига худди ўнг ва чап қўл сингари ёки бирор предметнинг кўзгудаги акси сингари ўхшашдир (42-расм). Шунинг учун фазовий изомериянинг бу тури *кўзгу изомерияси* номини олган. Шундай қилиб, *кўзгу изомерияси — фазовий изомериянинг бир тури бўлиб, у фазода асимметрик углерод атоми атрофидаги тўртта турли группаларнинг турлича жойланишига боғлиқ ва бу ҳар икки изомер бир-бирига худди предмет ва унинг кўзгудаги акси сингари ўхшашлиги билан характерланади.*

Иккй кўзгу изомери оптик активликка эга бўлгани, яъни қутбланган нур текислигини маълум бурчакка бургани (бири чапга, иккинчиси ўнгга) учун, кўзгу изомериясини *оптик изомерия* деб ҳам юритилади.

Кўзгу изомерия бир-бирига жуда ўхшаш бўлса-да, айнан бир хил эмас — фарқли томонлари ҳам бор; бу фарқни моле-

42-расм. Сут кислота оптик изомерларининг Стюарт моделлари (*а*). Улар бир-бирига худди чап ва ўнг қўл сингари (*б*) ёки предмет ва унинг кўзгудаги акси сингари ўхшайди (*в*)

куляр моделлар ёрдамида осон аниқлаш мумкин. Геометриядан маълумки, агар геометрик шакллар бир-бирига қопланганда, барча нуқталари билан мос тушса, улар бир-бирига ўхшаш ҳисобланади. Имкон борича биздаги моделларни бир-бирига мос келтиришга уриниб кўрамиз.

43-расм,*а* да сут кислотанинг оптик актив изомерлари бир-бирига шундай яқинлаштирилганки, улардаги метил группа ва водород атомлари мос тушади, бироқ бир моделдаги карбоксил турган ерга иккинчи модель гидроксили ва аксинча, иккинчи модель гидроксилига, биринчи модель карбоксили мос келади.

Энди моделларни бошқачароқ мос тушириш га уриниб кўрайликки (43-расм, *б*), уларнинг гидроксили гидроксилга, карбоксили карбоксилга мос тушсин. Бундай ҳолда водород атомлари билан метил группалари мос тушмайди. Демак, оптик ёки кўзгу изомерлар гарчи ўхшаш туюлсада, айнан бир хил эмас экан.

43-расм. Оптик изомерлар моделларини мослаштиришга уринишлар

Энди кўзгу изомерияни ҳам *цис*-ва *транс*-изомерлар каби текисликда проекцион ёки конфигурацион формулалар билан ифодалашга уриниб кўрамиз.

Бунда ҳам аввалги усулни қўллаймиз: сут кислотанинг ҳар иккала кўзгу изомерини экран олдига мумкин қадар бир-бирига ўхшаш ҳолда (44-расмда), масалан, ҳар иккала моделнинг карбоксил группасини юқорига, метил группаларини эса пастга қаратиб жойлаштирамиз; энди шаклнинг ҳар бир «нуқтасидан», яъни ҳар бир атом группасидан экранга перпендикуляр (тик чизиқлар) туширамиз. Натижада иккита проекцион формула ҳосил бўлади.

Формулада бир изомернинг гидроксили ўнгга, водород атоми чапга қараган бўлса, иккинчи изомер гидроксили чапга, водород атоми эса ўнгга қараган бўлади.

44-расм. Сут кислота оптик изомерларининг проекцион формулаларини олиш

Формулалар орасидаги фарқни яна бошқача тарзда ҳам кўриш мумкин. Бир формуладаги ўрин олувчиларнинг водород атомидан карбоксил орқали гидроксилга йўналишини фикран стрелка билан ифодалайлик. Бу йўналиш соат стрелкаси йўналишига мос тушади. Энди биз ўша тартиб бўйича водород атоми, карбоксил ва гидроксил группалар жойлашишини кузатсак ва стрелка билан бирлаштирсак — стрелка соат стрелкаси йўналишига тескари йўналганлигига амин бўламиз.

Хўш, қайси бир проекцион формулага ўнгга бурувчи изомер — гўшт-сут кислота, қайси бирига чапга бурувчи изомер тўғри келади?

Яқин вақтларга қадар фан учун у ёки бу кўзгу изомернинг абсолют конфигурациясини билиш йўллари номаълум эди. Фақат у ёки бу оптик актив моддалар (оксикислоталар, аминокислоталар, шакарлар) конфигурациясини бирорта модда конфигурацияси билан таққослаб, нисбий конфигурацияни аниқлаш билан чекланиб қолинади. Таққословчи модда сифатида глицерин альдегиднинг *D* ва *L* (Dextrum — ўнг, Laevus—

чап демакдир) билан ифодаланувчи ўнга ва чапга бурувчи формулалари тавсия этилган эди.

D(+)-глицерин альдегид L(−)-глицерин альдегид D(−)сут кислота L(+)-сут кислота (гўшт-сут кислота)

Оптик актив моддани глицерин альдегид билан таққослаш у ёки бу химиявий ўзгартиш* ёрдамида амалга оширилади, масалан, *D*-глицерин альдегидни *D*-сут кислотага айлантириш мумкин:

D-глицерин альдегид *D*-глицерин кислота D-сут кислота

Ўнгга бурувчи ва чапга бурувчи глицерин альдегид конфигурациясига ўхшаш конфигурацияга эга бўлган оптик актив моддалар, уларга мос ҳолда *D*-ва *L*-қатор моддалари деб атала бошланди.

Ҳамма вақт ҳам *D*-қатордаги моддалар ўнгга, *L*-қатордаги моддалар чапга буравермайди. Чунки буриш фақат бир хил ёки ўхшаш атом группаларининг умумий жойлашишига эмас, балки бошқа бир қанча сабабларга, биринчи навбатда қайси группалар асимметрия марказа билан боғланганлигига ҳам боғлиқ. Масалан, атом группалари *D*-глицерин альдегидники каби жойлашган, бироқ CH_2OH ўрнига CH_3 группа ва альдегид группа ўрнига карбоксил группа сақлаган *D*-сут кислота D-глицерин альдегидга ўхшаш ўнгга эмас, балки чапга буриш хусусиятига эга. Аксинча, *L*-сут кислота ўнгга буради.

---

* Бу реакцияларда конфигурациянинг ўзгариши ҳисобга олинади ва шунинг учун ҳам одатда асимметрик углерод атоми қатнашмайдиган реакциялардан фойдаланилади.

Фақат конфигурацияни эмас, балки айланишни ҳам ифодалаш лозим бўлса, моддаларни номлашда *D* ёки *L* ҳарфигина эмас, балки ўнгга буришни ифодаловчи (+) ёки чапга буришни ифодаловчи (—) белгилари ҳам қўйилади. Шундай қилиб, гўшт-сут кислотани *L* (+)-сут кислота* деб ифодалаш мумкин.

Таққослаш йўли билан бир қатор оптик актив моддаларнинг нисбий конфигурацияси аллақачонлар ҳал қилинган бўлса ҳам, уларнинг абсолют конфигурацияси номаълум эди. Айни вақтда, бирор модданинг абсолют конфигурациясининг ҳал қилиниши нисбий конфигурацияси маълум бўлган бир қанча бошқа моддалар конфигурациясини аниқлашга ёрдам бериши мумкин эди. 1951 йилда Бийвоет тартрат кислоталар абсолют конфигурациясини аниқлашга муваффақ бўлди. Бу ишлардан шундай хулоса чиқариш мумкинки, ўнгга ва чапга бурувчи глицерин альдегидлари учун ёзилган конфигурацион формулалар, қандайдир бахтли тасодиф туфайлигина, ҳақиқатан ҳам уларнинг абсолют конфигурациясини акс эттирар экан, демак, сут кислота формулалари ҳам тўғри экан.

Аввал эслатиб ўтилганидек, кўзгу изомерлар ўзаро тенг, аммо бири ўнгга, иккинчиси чапга бурганлигидан улар, кўпинча, *оптик антиподлар* деб юритилади.

Ҳозирга қадар биз сут кислотанинг фақат ўнгга ҳамда чапга бурувчи изомерлари ҳақида гап юритдик. Хўш, бижғиш натижасида келиб чиқадиган оптик ноактив сут кислотаси нимадан иборат?

Бижғиш натижасида келиб чиқадиган сут кислотасининг ўнгга ва чапга бурувчи изомерлардан иборат эканлигини ва уларнинг молекуласи жуфт-жуфт бўлиб бирикишини кўриб ўтдик. Бундай бирикишда бир изомер молекуласининг ўнгга буриши, бошқа оптик изомернинг чапга буриши билан тамоман йўқотилади — натижада модда оптик ноактив бўлиб қолади.

Тенг миқдордаги оптик антиподлардан ташкил топган оптик ноактив бирикмалар *рацемик бирикмалар* ёки *рацематлар* деб аталади.

Агар тенг миқдордаги ўнг ва чап антиподларни бир-бири билан аралаштирилса, рацемик бирикмалар олиш мумкин. Аксинча, бир қатор усуллар мавжудки, улар ёрдамида рацемат-

---

* Шуни айтиб ўтиш керакки, химиклар биринчи марта оптик актив моддалар билан танишганларида, ўнгга ва чапга бурувчи моддаларни кичик d-ва l-ҳарфлари билан белгилаганлар. Кейинчалик бу ҳарфлар билан (чап ва ўнг) конфигурацияни, (+) ёки (—) белгилари билан эса айланишни ифодалай бошладилар. 1947 йилдан бошлаб катта D-ва L-ҳарфлари билан конфигурация, шу ҳарфларнинг кичиги билан эса дастлабки маъносида, яъни буриш (қачонки конфигурация номаълум бўлса ёки у айни ҳолда керак бўлмаса) ифодалана бошланди.

ларни оптик актив изомерларга — антиподларга ажратиш мумкин.

Буюк француз биохимиги Л. Пастер рацематларни ажратишнинг уч усулини биринчи бўлиб эълон қилди.

1. Физик усул. Маълум шароитларда рацематлар худди предмет ва унинг кўзгудаги аксига ўхшаш тарзда кристалларга кристалланади. Бу кристалларни ажратиш мумкин (223-бет).

2. Биологик усул. Айрим микроорганизмлар битта оптик антиподни истеъмол қилиш хусусиятига эга, бунда бошқа ажралиб қолади.

3. Химиявий усул. Рацематни ташкил этувчи оптик антиподларнинг бирорта оптик актив модда билан реакцияга киришиши натижасида (масалан, *D*-ва *L*-сут кислоталарни оптик актив алкалоид билан) шундай бирикмалар молекуласи ҳосил бўладики, уларнинг бир қисмидаги конфигурация қарама-қарши (масалан *D*-ва *L*-сут кислоталар анионларида), бошқа қисмидаги конфигурация эса бир хил алкалоидлари ҳосил қилган бўлади.

Бундай мелекулалар энди антиподлар бўла олмайди; улар *диастереоизомерлар* деб аталади. Диастереоизомерларни бир-биридан кристалланиш ёки бошқа усуллар ёрдамида ажратиш мумкин.

Саноатда рацематларни ажратиш учун одатда химиявий усуллардан фойдаланилади.

Оптик изомерия ҳақидаги тушунча медиклар учун кўп томондан жуда муҳимдир. Масалан, оптик актив моддалар ҳисобланган барча ферментлар, одатда қатъий стереоспецификликни намоён қилади, яъни химиявий боғларга фақат қандайдир битта конфигурацияда таъсир кўрсатади. Бундан ташқари, кўп ҳолларда битта оптик антипод биологик актив бўлиб, иккинчиси эса ноактив ёки активлиги кам бўлади, ё бўлмаса,

45-расм. Антиподлар функционал группаларининг ҳужайра рецепторлари билан ўзаро таъсири (Беккет методи).

ўзгача таъсир кўрсатиш хусусиятига эга бўлади. **Молекуляр фармакология** асоси ҳисобланган органик химия нуқтаи назаридан қуйидагича тушунтириш мумкин. Биологик таъсир кўрсатиш учун доривор моддаларнинг функционал группалари маълум бир функционал группалар — тўқима моддаларининг рецепторлари билан реакцияга киришиши лозим.

45-расм, *А* да бир антиподнинг *а*, *в* ва *с* функционал группалари тўқиманинг маълум бир фазовий жойланишга эга бўлган *а'*, *в'*, ва *с'* рецепторлари билан боғланган.

Бошқа антиподнинг (45-расм, *Б*) *а* ва в группалари эса фақат *а'* ва *в'* рецепторлар билангина боғланиши мумкин. *С'* группа эса *с'* рецептор билан боғлана олмайди, чунки бу антиподнинг бошқача конфигурацияси туфайли *с* группа, *а'*, *в'*, *с* рецепторлари соҳасидан чиқиб кетади. Натижада мазкур антипод таъсир кўрсатмайди ёки ўзгача таъсир қилади.

Икки асосли ва уч асосли оксикислоталар

Олма кислота (монооксикаҳрабо кислота). Олма кислота асимметрик углерод атоми сақлагани учун ўнгга бурувчи ва чапга бурувчи изомерлар кўринишида ҳамда рацемик шаклда мавжуд бўла олади.

Оптик актив шаклларни ушбу проекцион формулалар билан ифодалаш мумкин:

Табиатда чапга бурувчи олма кислота кенг тарқалган. У олмада сақлангани учун ҳам олма кислота деб аталади. Олма кислота рябина мевасида айниқса кўп учрайди ва шу мевадан олинади.

Тартрат, вино, диоксикаҳрабо кислота (Acidum tartaricum).

Тартрат кислота яна вино тоши кислотаси (винокаменная кислота) деб ҳам аталади. Бунга сабаб, унинг изомерларидан бирини Шееле, узум виноси тайёрлаш вақтида бочкаларда чўкиб қоладиган чўкма — «вино тошидан» ажратиб олган. Узум тоши асосан тартрат кислотанинг нордон калий тузидан иборат бўлади.

Тартрат кислотани вино тошидан минерал кислоталар таъсир эттириб осон ажратиб олиш мумкин. Тартрат кислота узумдан бошқа кўпгина мевалар таркибида ҳам учрайди.

Табиий тартрат кислота оптик актив бўлиб, қутбланган нур текислигини ўнгга буради, яъни D-изомердир. Кейинчалик тартрат кислотанинг яна учта кўриниши мавжудлиги маълум бўлди.

Агар тартрат кислотага сув қўшиб қиздирилса, у секинаста оптик ноактив-*мезотартрат* (мезовино) ёки *антитартрат* (антивино) кислотага сўнгра оптик ноактив узум кислотага айланади. Бу икки оптик ноактив шакллар бир-биридан айрим хоссалари, масалан, кальцийли тузларининг эрувчанлиги билан фарқланади.

Пастер, узум кислотанинг қўшалоқ — аммоний-натрий тузларини кристаллаш билан шуғулланиш борасида кристал-

$$NH_4OOC—CH(OH)—CH(OH)—COONa \cdot 2H_2O$$

ларнинг бир хил бўлмай, бир-бирига худди предмет ва унинг кўзгудаги акси сингари ўхшаш эканлигига эътибор берди (46-расм). У ҳар икки турдаги кристалларни ажратиб олди. Маълум бўлдики, бир турдаги кристаллар эритмаси қутбланган нур текислигини ўнгга, бошқа турдаги кристаллар эритмаси эса чапга бурар экан. Шундай қилиб, Пастер биринчи бўлиб, оптик изомерларни оптик антиподларга ажратди. Пастер томонидан антиподларга ажратилган узум кислота лотинча Acidum racemicum (racemus — узум) деб аталади. Ана шу туфайли юқорида эслатиб ўтилган *рацемик бирикмалар* деган ном келиб чиққан. Бу ном тенг миқдордаги оптик антиподлар молекуласидан ташкил топган барча оптик ноактив бирикмаларни ифодалаш учун умумий термин сифатида ишлатилади. Масалан, узум кислотадан аввал номаълум бўлган тартрат кислотанинг чапга бурувчи изомери — *L*-тартрат кислотани ажратиб олишга муваффақ бўлинди.

46-расм. Тартарат кислота аммоний-натрийли тузининг ўнгга ва чапга бурувчи кристаллари.

Юқорида айтиб ўтилган тартрат кислотанинг турли шаклларга ўтишини ушбу схема бўйича тасвирлаш мумкин:

D-вино кислота (табиий) →

→ Мезотартрат (антивино) кислота → Узум кислота ↗ D-вино кислота ↘ L-вино кислота

оптик ноактив

Тартрат кислотанинг бу тўрт шакли бир-биридан қандай фарқланади? Маълумки *D*-вино ва *L*-вино кислота молекулалари бир-бирининг кўзгудаги тасвиридир; узум кислота — уларнинг тенг миқдорининг аралашмасидир. Хўш, мезовино (антивино) кислота нима?

Тартрат кислотада иккита асимметрик углерод атоми борлигини назарга олган ҳолда, атом группаларни ҳар бир асимметрик марказга турлича жойлаштириб, барча эҳтимолий фазовий изомерларни ёзишга уриниб кўрамиз. Бунда қуйидаги вариантларга дуч келамиз:

D-вино кислота L-вино кислота мезовино кислота

узум кислота

Келтирилган формулалардан III ва IV формулалар бир-бирини такрорлайди.

Конфигурацион формулаларнинг ўхшашлигини ёки фарқини исботлашга қуйидаги усул яхши мисол бўла олади: формулалардан бирини қоғоз сатҳида, шу сатҳга перпендикуляр бўлган ўқ атрофида 180°га бурилади ва бошқа формулага мослаштирилади. Агар IV формулани бурсак (бу катта стрелка билан кўрсатилган) IV формуланинг группалари III формула группалари билан мос тушади.

Агар юқоридаги усулни бошқа уч формула — I, II ва III формулага қўллаб кўрсак, уларнинг бир-бирига мос тушмаслигига, яъни турлича эканлигига ишонч ҳосил қиламиз.

Ҳар уч формулада ҳам H, COOH ва OH ҳар бир асимметрик марказ билан боғланган. Бу атомлар группасининг жойланиши шундай тартибда — водород атомидан карбоксил орқали гидроксилга йўналади, яъни қутбланиш текислигини ўнгга бурилишига сабаб бўлади деб ҳисоблайлик (I формуланинг юқори ярми). Энди учала формуладаги ҳар бир асимметрик атомни айланма стрелка бўйича H, COOH ва OH ни, худди шу тартибда H дан бошлаб COOH орқали OH ни бирлаштирайлик.

Сўнгра, ҳар бир асимметрик марказдаги атомлар группасининг жойлашиши ҳар бир моддaнинг оптик активлигига қандай таъсир кўрсатишини кўриб чиқайлик.

I формуланинг юқори ярми, юқорида шартлашиб олганимиздек ўнгга буришга сабаб бўлади. Шу формуланинг пастки ярмида ҳам H, COOH ва OH соат стрелкаси йўналиши бўйича жойлашган. Демак, формуланинг пастки қисми ҳам ўнгга буришга ундайди. Бундан келиб чиқадики, бутун молекула ўнгга буриш қобилиятига эга. Шундай қилиб, I формула — бу D-вино кислотанинг конфигурацион формуласидир.

Энди II формулани кўриб чиқайлик. Молекуланинг юқори ярмида водород, карбоксил ва гидроксилнинг жойланиши I формуланинг юқори ярмидагига нисбатан тескари тартибдадир. Бу группалар, стрелка билан кўрсатилгандек, соат стрелкасига қарши йўналишда жойлашган; демак, молекуланинг бу ярми қутбланиш текислигини чапга буришга сабаб бўлса керак. II формуланинг пастки қисмида ҳам H, COOH ва OH группалар соат стрелкасига қарши йўналишда жойлашган; демак, молекуланинг пастки ярми ҳам қутбланиш текислигини чапга буришга сабаб бўлади. Натижада ҳамма молекула бутунлигича чапга буриш қобилиятига эга бўлади. Шундай қилиб, II формула *L*-вино кислотанинг конфигурацион формуласидир.

I ва II формулаларни бир-бири билан таққосласак, уларнинг *ҳар бири иккинчисининг кўзгудаги тасвири эканлигига* иқрор бўламиз. Бу формулалар оптик антиподлардир.

D-ва *L*-вино кислоталарнинг тенг миқдордаги аралашмаси оптик ноактив узум кислотасидир.

III формулани кўриб чиқамиз. Формуланинг юқори ярмида водород атоми, карбоксил ва гидроксил соат стрелкаси йўналиши бўйича жойлашган; демак улар қутбланиш текислигини ўнгга буради. Бироқ формуланинг пастки ярмидаги худди шу группалар соат стрелкасига қарши йўналишда жойлашган, демак, формуланинг пастки ярми қутбланиш текислигини чапга буради. Формуланинг юқори ва пастки ярмидаги группалар мутлақо бир хил бўлгани учун молекуланинг юқори ярми туфайли содир бўладиган ўнгга бурилиш, молекуланинг пастки ярми туфайли содир бўладиган чапга бурилиш билан бутунлай йўқотилади. Шундай қилиб, бундай модда иккита асимметрик атом сақласада, оптик активликка эга эмас. Демак, III формула мезотартрат ёки антитартрат кислота формуласидир.

Мезотартрат кислотани оптик актив моддаларга ажратиш мумкин эмас, негаки унинг ҳар бир молекуласи ноактив.

Бир қанча асимметрик углерод атомига эга бўлган бирикмалар учун стереоизомерларнинг умумий сони $N=2^n$ формула билан ифодаланади. Бу ерда N — изомерлар сони, n—асимметрик

рик углерод атомлар сони. Масалан, модда иккита асимметрик углерод атоми сақласа, унинг изомерлар сони $2^2=4$ га, учта асимметрик марказ бўлганда эса изомерлар сони $2^3=8$ га тенг бўлади.

Айрим ҳолларда бу сон бирмунча камайиши мумкин. Масалан, тартрат кислота иккита асимметрик марказга эга бўлгани учун, унинг изомерлар сони тўрттага тенг бўлиши лозим, бироқ амалда изомерлар сони учтага тенг (рацемик аралашмалар ҳисобга олинмайди). Бундай ҳолларда изомерлар сонининг камайишига сабаб, асимметрия четки марказларининг мутлақо бир хил группалар (тартрат кислотада, H, OH COOH) билан боғланганлигидир.

Тартрат кислоталар хоссаси. «Оддий» тартрат кислота кўп ҳолларда йирик кристаллар ҳосил қилувчи, 170° да суюқланадиган қаттиқ модда. У сувда, спиртда яхши, эфирда эса ёмон эрийди.

Тартрат кислота икки асосли бўлганлиги учун икки қатор: нордон ҳамда ўрта тузлар ва эфирлар ҳосил қила олади.

Агар тартрат кислота эритмасига оз-оздан ўювчи калий эритмаси қуйилса, сувда ёмон эрийдиган тартрат кислотанинг нордон калийли тузининг кристаллари чўкади:

Эритмани совутиш ва стаканча деворларини шиша таёқча билан ишқалаш нордон калий тартратни (тартрат кислота тузлари тартаратлар дейилади) чўкишига имкон туғдиради.

Келтирилган нордон калий тартратни олиш реакцияси кўпинча аналитик мақсадларда қўлланилади: тартрат кислота ионлари ёрдамида калий ионларини ва аксинча, калий ионлари ёрдамида тартрат кислота ва унинг тузларини аниқлаш мумкин.

Ўювчи калийдан ортиқча қуйилса, у чўкманинг эришига олиб келади, бунда нордон туз, яхши эрувчан ўрта тузга ўтади.

Тартрат кислота тузларининг эритмаси мис (II)-гидроксид $Cu(OH)_2$ ни эритиш хусусиятига эга. Бунда жуда чиройли тўқ-кўк ранг ҳосил бўлади. Юқорида, кўп атомли спиртлар (этилен гликоль, глицерин) мис гидроксидни эритиш хоссасига

эга эканлиги эслатиб ўтилган эди. Тартрат кислота тузлари ҳам таркибида иккита спирт гидроксил сақлагани учун шундай хоссага эга.

Кўриб ўтилган реакциялар тартрат кислота тузлари тузилишини исботловчи далилдир.

Тартрат кислота заҳарли эмас. У медицинада «вишиллайдиган порошок» (сода ва тартрат кислота порошоклари сувда эритилганда CO_2 ажратади) ҳолида кучсиз сурги сифатида, таъм берувчи модда сифатида (*лимонадларга*), *шунингдек ишқорлар билан заҳарланганда заҳарни* кесувчи модда сифатида ишлатилади. Тартрат кислота туэлари ҳам кенг қўлланади.

Тартрат кислотанинг калий-натрий тузи (*сегнет ёки сеньет туз*) $NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOK.4H_2O$ кўпинча *фелинг эритмаси (фелинг суюқлиги)* ни тайёрлаш учун ишлатилади.

Фелинг эритмаси сегнет тузи, $CuSO_4$ ва NaOH лардан тайёрланади. Уювчи натрий мис сульфати билан мис гидроксидни ҳосил қилади. Мис гидроксид чўкмай, эритмада қолади. Чунки эритмада кўп атомли спирт сегнет *тузи бўлиб, у $Cu(OH)_2$ ни эритиш қобилиятига эга.*

Фелинг эритмаси кўпинча қайтарувчи моддалар — альдегидлар, қандлар ва бошқа моддаларни аниқлашда ҳамда уларнинг миқдорини белгилашда реактив сифатида қўлланади. Бундай қайтарувчи моддалар иштирокида фелинг эритмаси совуқли сариқ рангли мис (I)-гидроксид CuOH чўкмасини ҳосил қилади; қиздирилганда эса қизил рангли мис (I)-оксид Cu_2O чўкмаси вужудга келади. Бу чўкмаларни кўк суюқликда сезиш осон. Сегнет тузи кристаллари радиотехникада ишлатилади.

Лимон кислота — углерод атомлари занжири тармоқланган уч асосли оксикислота:

У лимонда, шунингдек смородина (қорағат), олча, узум ва шу каби бир қатор ўсимликлар мевасида бўлади. Совет олими академик А. А. Шмук тамаки баргида 10 процентга яқин лимон кислота (қуруқ оғирлигига нисбатан) борлигини кўрсатди ва саноат миқёсида тамакидан лимон кислота олиш технологиясини ишлаб чиқди. *Лимон кислота, шунингдек биохимиявий усулда* шакар моддаларни айрим микроорганизмлар ёрдамида бижғитиш орқали ҳам олинади.

Лимон кислота сувда ва спиртда яхши, эфирда эса ёмон эрийди.

Лимон кислота концентрланган сульфат кислота билан қиздирилса, ацетон, CO_2, CO ва сувга парчаланади. Дастлаб лимон кислота (I) барча *α-оксикислоталар* сингари чумоли

кислота (II) ҳамда кетонкислота — ацетондикарбон кислотага (III) парчаланади:

Сўнгра бу маҳсулотларнинг ҳар бири қиздириш ва H_2SO_4 таъсирида яна парчаланади: чумоли кислота сув йўқотиб (IV), углерод (II)-оксид — CO (V) ажратади, ацетондикарбон кислота эса углерод (IV)-оксид (VI) ва ацетонга (VII) парчаланади.

Лимон кислотанинг кальцийли тузи иссиқ сувга нисбатан совуқ сувда яхши эрийди.

Лимон кислота тўқималарни бўяшда, кондитер маҳсулотлари ишлаб чиқаришда ишлатилади. Медицинада лимон кислота қон қуйиш учун қон плазмасини («цитрат» плазма) тайёрлашда, ишқорлар билан заҳарланганда заҳарга қарши модда сифатида, шунингдек, унинг темирли тузлари препарат сифатида камқонликда қўлланилади.

XII боб

ОКСОКИСЛОТАЛАР — АЛЬДЕГИДКИСЛОТАЛАР ВА КЕТОНКИСЛОТАЛАР

Оксокислоталар — радикалида карбонил ёки оксогруппа C=O сақлаган кислоталардир.

Альдегидкислоталар — радикалида альдегид группа сақлаган кислоталар ҳосиласидир; кетонкислоталар — радикалида кетон группа сақлаган кислоталар ҳосиласидир.

Альдегидкислоталарнинг энг оддий намояндаси *глиоксал* (глиоксил) *кислота;* кетонкислоталарнинг энг оддий намояндаси эса *пироузум кислотадир:*

глиоксал кислота

пироузум кислота

НОМЕНКЛАТУРАСИ

Оксокислоталар учун кўпинча альдегид ва кетонкислоталарнинг олинишига боғлиқ бўлган эмпирик ном қўлланади. Альдегид ва кетонкислоталарнинг рационал номи тегишли кислоталар номидан, альдегид ёки кетон группалар борлиги кўрсатилган ҳолда келтириб чиқарилади ва мазкур группа ҳолати белгиланади; худди оксикислоталардаги каби, карбоксил билан бевосита боғланган углерод атоми α, кейингилари эса β билан ифодаланади. Шунга кўра, пироузум кислота *α-кетопропион кислота* деб аталади.

Халқаро номенклатура бўйича кетон группанинг ҳолати рақамлар билан ифодаланади. Масалан, пироузум кислота *2-оксопропан кислота* деб юритилади.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Баъзи бир альдегид- ва кетонкислоталар, масалан, глиоксал ва пироузум кислота табиатда кенг тарқалган бўлиб, тирик организмлардаги модда алмашинувида оралиқ маҳсулот бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас. Уларни бир қанча синтетик усуллар билан, масалан, оксикислоталарни оксидлаб олиш мумкин. Бунда бирламчи ёки иккиламчи спирт группанинг мавжудлигига қараб альдегидкислоталар (*а*) ёки кетонкислоталар (*б*) ҳосил бўлади:

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Альдегид- ва кетонкислоталар молекуласида карбоксил, альдегид ёки кетон группа мавжуд бўлгани туфайли, улар кислоталар ва альдегидлар ёки кетонлар хоссасига эга бўлади. Масалан, альдегид- ва кетонкислоталар — тузлар, эфирлар ва ҳоказолар ҳосил қилади; карбонил группаси ҳисобига улар альдегид ва кетонлар сингари оксимлар, гидразонлар, цианогидринлар ҳосил қилади. Альдегидкислоталар осон оксидланиб, икки асосли кислоталарга айланади, масалан:

глиоксал кислота оксалат кислота

Глиоксал кислота

доим бир молекула сув билан ажралади. Бу сув оддий ковалент боғлар орқали боғланган бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас. Бу ҳолда глиоксал кислотани альдегидкислота гидрати кўринишида ёзишга тўғри келади:

Пироузум кислота

дастлаб вино кислоталарнинг рацемик аралашмасини, яъни узум кислотани қиздириш орқали олинган. Унинг номи ҳам шундан келиб чиққан (pyros — чўғ, олов). Пироузум кислота ҳам юқоридаги умумий усуллар ёрдамида олиниши мумкин.

Пироузум кислота сув билан ҳар қандай нисбатда ҳам аралаша оладиган суюқликдир. У ҳайвон организмидаги углевод ва оқсиллар ўзгаришидаги оралиқ маҳсулот бўлиб, жуда муҳим биологик аҳамиятга эга; у спиртли бижғиш жараёнида ҳосил бўлади.

Ацетосирка, β-кетомой ёки **3-оксобутан кислота** энг оддий β-кетонкислотадир. Айниқса ацетосирка кислотанинг этил эфири муҳим аҳамиятга эга:

Бу эфир одатда, *ацетосирка эфир* деб юритилади.

Ацетосирка эфирнинг тузилиши ва кетоенол таутомерия. Ацетосирка эфирнинг тузилиши кўп йиллар давомида қизғин баҳсларга сабаб бўлди. Ацетосирка кислотанинг (ва ацетосирка эфирнинг) жуда осонлик билан парчаланиб ацетон ҳосил қилиши, юқорида келтирилган ке-

тон группа сақлаган формуланинг тўғрилигини тасдиқлайди. Бироқ, ацетосирка эфир яна бир қатор реакцияларга киришадики, уларни юқоридаги формула билан тушунтириб бўлмайди. Масалан, у худди спирт гидроксили бордек натрий мета-

ли билан реакцияга киришиб, худди қўш боғ бордек бромни бириктиради. Ниҳоят, ацетосирка эфир $FeCl_3$ билан бинафша ранг кўринишини беради. Бу қўш боғли углерод — *енол группа* $-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=$ёнида гидроксил тутувчи бирикмалар учун хос бўлган *реакциядир*. Шу реакцияларга асосланиб айрим тадқиқотчилар ацетосирка эфир учун *оксикротон эфир* формуласини таклиф қилдилар:

бу формула, ҳақиқатан ҳам юқоридаги реакцияларни бериши мумкин.

Бундай ҳодиса, яъни моддaнинг икки хил формулага эгадек кўриниши Бутлеровнинг тузилиш назариясига зид эди. Бу ҳодисанинг сири ацетосирка эфир ўз-ўзидан биридан иккинчисига ўтиш хусусиятига эга бўлган икки хил молекула аралашмасидан ташкил топганлигида экан.

Ацетосирка эфирнинг икки карбонил группа орасида жойлашган метилен группасининг водород атомлари жуда ҳаракатчан; улар билан ёнма-ён турган кетон группанинг кислород атоми бу водородлардан бирини бириктира олиши мумкин:

кетон шакли енол шакли

Молекулада кетон ёки енол группанинг мавжудлигига қараб ацетосирка эфирнинг икки шаклини — *кетон* ва *енол шакллари* деб юритилади. Енол шаклининг ҳосил бўлиш реакцияси қайтардир, яъни ўз-ўзидан енол шаклидан кетон шакли ҳосил бўлади.

А. М. Бутлеров моддаларнинг бундай ўз-ўзидан бўладиган изомеризацияси мумкинлигини олдиндан кўра билган ва уларни *«қайтар изомеризация»* деб номлаган.

Кейинчалик (1885 йилда) бу ҳодисани Лаар ўрганиб чиқди ва унга *таутомерия* деган ном берди. Бири иккинчисига ўзаро ўтиб турадиган изомерлар *таутомер шакллар* ёки *таутомерлар* деб аталади. Кетон ва енол группаларни бир-бирига ўтиб туриш ҳодисаси *кето-енол таутомерия* деб аталади (таутомериянинг бошқа типлари билан кейинчалик танишамиз).

Кето-енол таутомерия, айниқса молекулада β-ҳолатда турган иккита (ёки ундан кўп) карбонил группа бўлганда кўпроқ кузатилади:

У ёки бу таутомернинг таутомерлар аралашмасидаги миқдори уларнинг химиявий табиати ҳамда температура, водород ионлари концентрацияси, эритувчи тури каби шароитлар билан аниқланади. Масалан, уй температурасида ацетосирка кислотада 93% кетон шакл ва 7% енол шакл бўлади.

Қандайдир бирорта таутомерия шакл реакцияга киришгундек бўлса, масалан, ацетосирка эфирнинг енол шаклидан водород сиқиб чиқарилганда бу шаклнинг реакцияга кириши билан бошқаси унга ўта бошлайди, яъни мувозанат енол шаклга сурилади:

Пировардида барча кетон шакли енол шаклига айланади ва *енол шакли ўз навбатида натрийли ҳосилага ўтади.*

Ацетосирка кислота организмда ҳосил бўлади. У диабет касаллигида сийдик билан анчагина миқдорда ажралиб чиқиши мумкин.

β-Оксимой кислота, ацетосирка кислота ва ацетон клиницистлар томонидан «ацетон жисмлари» группасига бирлаштирилди. Булар, модда алмашинувида бир-бири билан қуйидагича боғланган:

β-оксимой кислота ацетосирка кислота ацетон

Бу моддалар юқори алифатик кислоталардан ҳосил бўлади.

XIII боб

ОДДИЙ УГЛЕВОДЛАР (ОДДИЙ ҚАНДЛАР) ЁКИ МОНОСАХАРИДЛАР (МОНОЗАЛАР)

Углеводлар ёки қандлар табиатда кенг тарқалган бўлиб, инсон ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Углеводлар овқат таркибига киради. Шу билан бирга одамнинг куч-қувватга (энергияга) бўлган эҳтиёжи овқатланишда кўп миқдорда углеводлар ҳисобига қондирилади.

Айниқса кейинги вақтда углеводларнинг муҳим аҳамиятга эга эканлиги маълум бўлди. Масалан, оқсил биосинтези ва ирсий хусусиятларни ўтказиш учун зарур бўлган нуклеин кислоталар углеводлар ҳосиласи — нуклеотидлардан ташкил топган (440-бет). Кўп углеводлар қонни ивиб қолишдан сақлашда касаллик туғдирувчи микроорганизмларнинг макроорганизмларга киришига йўл қўймасликда, иммунитет ҳодисасида ва шу каби процессларда муҳим роль ўйнайди. Углеводлар ҳосиласи фотосинтез жараёнида муҳим вазифани ўтайди.

Углеводларнинг айрим турлари ўсимлик ҳужайралари қобиғи таркибига киради ва механик таянч вазифасини бажаради. Бу турдаги углеводлардан химиявий қайта ишлаш йўли билан гаэлама (сунъий шойи), портловчи модда (нитроклетчатка) ва ҳоказолар тайёрланади.

Кўпгина углеводлар ва уларнинг ҳосилалари медицина препаратларидир.

Углеводлар номи, бу группа бирикмаларининг биринчи намояндасининг анализ маълумотлари асосида келиб чиққан. Бу маълумотларга кўра, мазкур группага кирувчи моддалар углерод, водород ва кислороддан ташкил топган бўлиб, улардаги водород ва кислород атомлари сонининг ўзаро нисбати, худди сувдаги сингари, яъни ҳар 2 та водород атомига 1 та кислород атоми тўғри келар экан. Шунга кўра, ўтган асрда бу группа моддаларига углерод гидратлари деб қаралган. К. Шмидт томонидан (1844) таклиф қилинган русча «углеводлар» деган ном ҳам шундан келиб чиққан. Юқоридагиларга биноан углеводларнинг умумий формуласи $C_m H_{2n} O_n$ дир. Агар n ни қавсдан ташқарига чиқарсак $C_m (H_2 O)_n$ формула ҳосил бўлади. Бу формула «углеводлар» деган номни янада яққолроқ акс эттиради.

Углеводлар устида олиб борилган кейинги текширишлар, таркиби $C_m H_{2n} O_n$ формулага мос келмайдиган, бироқ барча хоссалари бўйича углеводлар группасига киритилиши лозим бўлган бирикмалар ҳам мавжудлигини кўрсатди. Шунга қарамай қадимдан қолган «углеводлар» деган ном ишлатиб келинмоқда. Баъзан, бу группадаги моддаларни ифодалаш учун бирмунча янги бўлган *глюцидлар* деган ном ҳам ишла-

тилади; юқорида келтирилган $C_mH_{2n}O_n$ умумий формула бу группанинг кўпчилик намояндаларига мос келади.

Углеводлар синфи икки группага: оддий углеводлар (ёки оддий шакарлар) ва мураккаб углеводлар (ёки мураккаб шакарлар)га бўлинади.

Оддий углеводлар (моносахаридлар ёки *монозалар)* деб, оддий углеводлар ҳосил қилиш билан гидролизланмайдиган углеводларга айтилади. Бу моддадан кўпчилигининг таркиби умумий $C_n H_{2n}O_n$ формулага мос келади,яъни уларда углерод атомларининг сони кислород атомларининг сонига тенг.

Мураккаб углеводлар (полисахаридлар ёки *полиозлар)* деб, оддий углеводлар ҳосил қилиш билан гидролизланадиган углеводларга айтилади. Бу моддалардан кўпчилигининг умумий таркиби $C_mH_{2n}O_n$ формулага мос келади, яъни улардаги углерод атомларининг сони кислород атомлари сонига тенг эмас.

Ушбу бобда фақат оддий углеводлар — моносахаридлар билан танишиб чиқамиз.

МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Узум шакари — *глюкоза* ва мева шакари — *фруктоза* моносахаридларнинг энг муҳим намояндаларидир. Бу иккала шакар бир-бирига нисбатан изомерлар бўлиб, битта молекуляр формула $C_6H_{12}O_6$ га эга. Моносахаридлар тузилишини глюкоза ва фруктоза мисолида кўриб чиқамиз.

Глюкозани водород йодид билан шиддатли қайтарилганда 2-йодгексан ҳосил бўлади:

Бу модда тўғри занжирли (тармоқланмаган) углерод атомларидан ташкил топган. Шунга кўра дастлабки модда — глюкоза ҳам тармоқланмаган углерод занжири сақлайди, деган хулосага келинди:

Бир қатор далиллар, жумладан глюкозанинг кучли қайтарувчанлик хоссасига эга бўлиши, глюкоза молекуласида альдегид группа борлигидан далолат беради. Масалан, глюкозани бромли сув* билан оксидлаганда глюкон кислота ҳо-

* Глюкозани «альдегидлар реактиви» — кумуш оксиди ва мис (II)-гидроксид билан оксидланиши жуда осон содир бўлади. Бироқ, бу реакциялар кетиши учун иштирок этадиган ишқорлар, қиздириш жараёнида глюкоза молекуласини парчалаб юборади; шунинг учун булар билан оксидланганда 6 углерод атоми сақлаган кислота ҳосил бўлмайди. Бром суви билан оксидлаш эса глюкоза тузилишини бирмунча аниқ исботлашга имкон беради.

сил бўлади (бромли сувда гипобромит кислота оксидловчи ҳисобланади):

$$Br_2 + HOH \longrightarrow HBr + BrOH$$

$$(C_5H_{11}O_5)C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix} + BrOH \rightarrow HBr + (C_5H_{11}O_5)C\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}$$

глюкоза глюкон кислота

Бир қанча хоссаларига кўра глюкоза кўп атомли спирт ҳисобланади. Масалан, у мис II-гидроксидни эритиб, кўп атомли спиртлар учун характерли бўлган кўк рангни ҳосил қилади. Бизнинг ватандошимиз А. А. Колли биринчи бўлиб глюкоза молекуласидаги гидроксил группалар сонини аниқлади ва глюкоза беш атомли спирт эканлигини топди.

Глюкоза тармоқланмаган углерод занжири, альдегид группа ва бешта спирт группа сақлашини билганимиз ҳолда глюкозанинг тузилиш формуласи асосий қисмини қуйидагича ёзиш мумкин:

Формуланинг ёзилган қисмида 6 та водород атоми бор, ваҳоланки глюкозанинг молекуляр формулали — $C_6H_{12}O_6$ да водород атомларининг сони 12 та эди. Етишмаган 6 та водород атоми ёзилган формуладаги 6 та озод валентликларга тўғри келади. Демак, глюкозанинг тўлиқ формуласини беш атомли альдегид — спирт ҳолида ёзишимиз мумкин:

Фруктоза молекуласида ҳам 5 та спирт группаси борлиги аниқланди. Фруктоза шиддатли оксидланганда молекуланинг углерод занжири узилади ва тўртта ҳамда иккита углерод атоми тутган иккита оксикислота вужудга келади. Оксидланишда содир бўладиган бундай ҳодиса кетонлар учун хос. Оксидланиш реакцияси, шунингдек бошқа реакциялар, фруктоза кўп атомли кетон-спирт экан деган хулосага олиб келди. Шуниси ҳам борки, карбонил группа углероди — олти углеродли занжирнинг иккинчи атомидир. Фақат шу ҳолдагина

фруктозанинг шиддатли оксидланишининг сабаби ойдинлашади.

тўрт углерод атомли кислота *икки углерод атомли кислота*

Шундай қилиб фруктоза қуйидаги тузилишга эга бўлган кетон-спиртдир:

Моносахаридларнинг энг муҳим намояндалари — глюкоза ва фруктозанинг юқорида кўриб ўтилган хоссаларига асосланиб, моносахаридлар — кўп атомли альдегид спиртлар ёки кўп атомли кетон-спиртлар экан деб хулоса чиқариш мумкин.

Асосан Килиани, Фишер ва Колли ишлари натижасида мужассамланган оддий углеводлар ҳақидаги бу тушунча фанда узоқ вақтга қадар ҳукмрон бўлиб келди.

Бироқ моносахаридлар хоссасини янада синчиклаб ўрганиш — бу тушунчага бирмунча аниқликлар, ўзгартишлар киритиш зарурлигини кўрсатди.

Уч группа далиллар илгари ҳукм сурган тушунчаларни маълум даражада қайта кўриб чиқишга мажбур этди.

1. Моносахаридлар альдегид группасига ойд оксидланиш, HCN нинг бирикиши каби бир қанча реакцияларга киришсада, айни вақтда баъзи бир альдегидлар реакциясини бермайди.

Масалан, глюкоза оддий шароитда $NaHSO_3$ билан гидросульфитли бирикма ҳосил қилмайди; оддий шароитда глюкоза (*бошқа моносахаридлар каби*) альдегидлар учун жуда сезгир бўлган реактив — фуксинсульфит кислота билан бўялиш реакциясини бермайди.

2. *Формуладан кўриниб турибдики, глюкозада бир нечта* асимметрик углерод атоми мавжуд, шунинг учун ҳам у оптик активликка эга. Янги тайёрланган глюкоза эритмасининг оптик активлиги кузатилганда, маълум бўлдики, бу эритмалар туриб қолган сайин уларнинг оптик активлиги маълум вақтгача — то ҳар бир шакар учун аниқ қийматга етмагунча ўзгаради. Эритма тайёрлангандан сўнг унинг оптик активлигини ўзгариш ҳодисаси *мутаротация* деган ном олди. Агар глюкозанинг юқоридаги формуласидан фойдаланадиган бўлсак, мутаротация ҳодисасини тушунтириб бўлмайди.

3. Глюкозани ёки бошқа моносахаридларни спирт билан озгина қуруқ водород хлорид иштирокида қиздирилса, яхши кристалланадиган модда — *гликозидлар* ҳосил бўлади. Гликозидлар суюлтирилган минерал кислоталар иштирокида жуда осон гидролизланади, шу билан бирга бир молекула гликозиддан бир молекула шакар ва бир молекула спирт ҳосил бўлади.

Агар юқорида келтирилган формулага асосланилса, гликозидларнинг ҳосил *бўлиши ҳам мутлақо* тушунарсиз туюлади. Ҳақиқатда, бу формулада бешта спирт гидроксили мавжуд, бу гидроксилларнинг ҳар бири спирт билан оддий эфир типидаги бирикма бериши мумкин. Нима сабабдан глюкозанинг фақат битта гидроксили гликозид ҳосил қилишда иштирок этади? Сўнгра, агар оддий эфир типидаги модда ҳосил бўлган бўлса, нима сабабдан бу модда суюлтирилган кислоталар билан осон гидролизланади — оддий эфирларнинг асосий хоссаси — уларнинг гидролизга турғунлигида эмасми?

Ҳар бир моносахарид бир нечта таутомер шаклда бўлиши мумкинлиги исботлангандан сўнг, юқорида келтирилган барча далилларни тушунтириш мумкин бўлиб қолди.

Моносахаридлар эритмасида соф альдегид ва кетон группалари сақловчи альдегид ва кетон шакллари (юқоридаги формуларга биноан) билан бир қаторда, ҳар доим таутомер циклик шакл ҳам мавжуд. Циклик шаклни ҳосил бўлишини қуйидаги тарзда тушунтириш мумкин:

Глюкозанинг *альдегид шакли (аль-шакли)* (I) барча альдегидлар сингари ўзининг альдегид группасига бир молекула сувни осонлик билан бириктириб, гидрат шаклга (II) айланади.

Аввал бир неча бор эслатиб ўтилганидек, углерод атомлари занжири тўғри чизиқ шаклида эмас, балки эгилган ҳолда бўлади, шу туфайли тўртинчи ва бешинчи углерод атомлари биринчисига яқинлашади (177-бет). Шу сабабдан глюкозанинг гидрат шаклида (II) биринчи ва бешинчи углерод атомларининг гидроксил группалари бир-бирига яқинлашади. Бу икки гидроксилдан осонлик билан сув ажралади ва олти аъзоли цикл — *глюкозанинг циклик шакли* (III) вужудга келади.

Глюкоза альдегид шаклининг циклик шаклга ўтишини бошқача механизмда оралиқ гидрат шаклсиз ҳам тасаввур қилиш мумкин. Глюкозанинг альдегид группаси фазода бешинчи ва тўртинчи углерод атомининг гидроксил группасига яқин жойлашган. Маълумки, альдегидлар осонлик билан спиртларни бириктириб полуацеталлар ҳосил қилади; бунда альдегид группанинг кислородига спирт гидроксилининг водород атоми бирикади. Қуйида циклик шаклни мазкур механизм билан ҳосил бўлиш схемаси ва таққослаш учун альдегид ва спиртдан оддий полуацетални вужудга келиш схемаси келтирилган:

Сувли эритмаларда альдегид шаклнинг циклик шаклга ва аксинча циклик шаклнинг альдегид шаклга ўтиши ҳар иккала механизм бўйича содир бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас.

Шуни айтиб ўтиш керакки, моносахаридларнинг циклик тузилиши ҳақида биринчи бўлиб ватандошимиз А. А. Колли ва бир неча йилдан сўнгина немис олими Толленс томонидан фикр юритилган.

Шакарларнинг циклик шакли *полуацетал шакл* деб ҳам юритилади, чунки улар ҳақиқатан ҳам бир молекула ичидаги

альдегид ва спирт группаларидан ҳосил бўлган ички полуцеталлардир. Шакарларнинг карбонил группа ёки оксо группа —C— га эга бўлган циклик ва ациклик шакли ёки оксо
||
O

шакли орасидаги таутомерия *цикло-оксотаутомерия* деб аталади.

Инглиз олими Хеуорзс шакарлар формуласини шундай ифодалашни таклиф қиладики, уларда ҳалқа ва водород атомлари ҳамда гидроксил группаларнинг ҳалқа текислигига нисбатан жойлашиши яққол кўриниб туради. Масалан, глюкоза Хеуорзснинг қуйидаги формуласи билан ифодаланади (*I*).

I

II

Бу формулада ҳалқа текислиги ҳолатини янада яққолроқ кўрсатиш учун, углерод атомларини бириктирувчи олдинги — ўқувчи томонга қараган учта боғ тўқ қора чизиқ билан ифодаланади. Масалан, глюкоза формуласининг тасвирида иккинчи ва учинчи углерод атомлари олдинга қараган бўлса, бешинчи углерод атоми ва кислород кўприги эса орқа томонда — худди қотоз сатҳи орқасида тургандек туюлади. Кўпинча Хеуорзс формуласини ёзишда ҳалқани ҳосил қилишда иштирок этувчи углерод атомларининг символи тушириб қолдирилади, бунда глюкоза формуласининг тасвири II формула кўринишида бўлади.

Энди 236-бетда баён этилган альдегид группали формула билан тушунтириб бўлмайдиган фактларга қайтайлик.

1. Моносахаридларнинг баъзи бир альдегидларга хос реакциялар бермаслиги қуйидагича тушунтирилади. Маълумки сувли эритмаларда, шакарлар аксарият циклик шаклда бўлиб, альдегид шакллари жуда кам миқдорда, айрим шакарларда процентнинг ўндан бир улуши миқдорида бўлади. Яна шу нарса маълум бўлдики, шакарлар билан оддий шароитда кетмайдиган альдегид реакцияларини баъзи бир ўзгартирилган шароитларда ўтказишга муваффақ бўлинди. Бундан ташқари, махсус усулда тайёрланган фуксинсульфит кислота ёрдамида ранг ҳосил бўлишига қараб, турли моносахаридлар

эритмасида альдегид шаклнинг мавжудлиги ҳақида фикр юритиш имкони туғилди (Б. Н. Степаненко ва О. Г. Сердюк).

2. Мутаротация ҳодисаси қуйидагича тушунтирилади. Моносахаридлар кристалида кристалланиш шароитига қараб, одатда шакарнинг қандайдир битта циклик шакли мавжуд бўлади ва ҳар бир шакл муайян солиштирма бурилишга эга. Янги тайёрланган шакар эритмасида унинг турли таутомер шакллари орасида ҳаракатчан мувозанат қарор топади. Шу туфайли бирмунча вақт мобайнида бурилиш ўзгаради, фақат мувозанатдаги аралашма ҳосил бўлгандан сўнггина бурилиш доимий бўлиб қолади.

3. Шакарнинг битта гидроксили иштирокида гликозидларнинг ҳосил бўлиши, циклик шаклнинг мавжудлиги билан осон тушунтирилади. Ҳақиқатан ҳам, глюкозанинг альдегид шаклида ҳамма гидроксиллар бир хил спирт гидроксиллари бўлса (бирламчи ёки иккиламчи), циклик шаклда эса, бошқа гидроксиллардан кескин фарқланадиган битта гидроксил мавжуд. Бу гидроксил альдегид ёки кетон группалардан вужудга келган бўлиб, *полуацетал ёки гликозид гидроксили* деб юритилади.

Полуацетал гидроксили бошқа спирт гидроксилларидан реакцияга киришиш қобилиятининг кучлилиги билан фарқланади. Шунинг учун у спирт билан осон реакцияга киришиб, гликозид ҳосил қилади.

полуацетал гидроксили — гликозид

Гликозидлар — эфирсимон бирикмалар бўлиб, моносахаридларнинг циклик шаклдаги полуацетал гидроксили водород атомининг радикалга ўрин алмашиниши натижасида олинади.

Гликозидларнинг ҳосил бўлиши ацеталлар ҳосил бўлишига ўхшайди. Гликозидлар ўз хоссалари бўйича ҳам ацеталларга айнан ўхшаш. Ацеталлар сингари, улар ишқорларга анча турғун, суюлтирилган кислоталар билан осон гидролизланади.

Шундай қилиб, агар шакарларни фақат ациклик шаклда эмас, балки циклик (полуацетал) шаклда ҳам (аксарият циклик шаклда кўпроқ) мавжуд бўла олади деб қаралса, глюкозанинг альдегид шакли ёрдамида тушунтириб бўлмайдиган барча далилларни муфассал тушунтириш мумкин бўлади. Ҳозирги тушунчалар бўйича, глюкозани биргина альдегидли формула билан ифодалаш мумкин эмас, чунки бу формула глюкозанинг таутомер шаклларидан фақат биридир, холос.

Глюкозанинг аниқроқ ифодаси, унинг ҳаракатчан мувозанатдаги альдегид ва циклик шаклларини изоҳловчи — икки хил кўринишдаги формуласидир.

альдегид шакли циклик шакли

Глюкозанинг турли шакллари ҳақида айтилган фикрлар, барча моносахаридларга, жумладан фруктозага ҳам тегишлидир.

Фруктоза ҳам, худди глюкоза каби, эритмада ациклик кетон кўринишида ва циклик полуацетал шаклда бўлади. Карбонил углероди фруктоза занжиридаги углеродларнинг иккинчиси бўлганлигидан ва шакар молекуласидаги олти аъзоли ҳалқа турғун бўлганлигидан фруктозадаги кислород кўприги иккинчи ва олтинчи углерод атомларини боғлайди:

кетон шакли циклик шакли

Энди, углеводлар синфининг энг муҳим намояндалари — глюкоза ва фруктоза тузилиши билан танишиб чиққанимиздан сўнг, оддий шакарлар (моносахаридлар)нинг ҳозирги замон таърифини беришимиз мумкин.

Оддий шакарлар — эритмаларида ўзларининг таутомер-ациклик шакллари — кўп атомли альдегид-спирт ва кетон-спиртларга ўзаро ўтиб туриш билан боғланган кўп атомли альдегид-спирт ва кетон-спиртларнинг яримацеталидир.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВА НОМЕНКЛАТУРАСИ

Моносахаридлар молекуладаги углерод атомларининг сонига, альдегид ёки кетон группаларнинг мавжудлигига, шунингдек конфигурацияга, яъни охирги асимметрик углерод атомидаги атомлар группасининг фазода жойланишига қараб группаларга бўлинади (моносахаридларнинг *D*-ва *L*-қатор группаларга бўлинишини моносахаридлар стереизометрияси билан танишаётганимизда кўриб чиқамиз).

Барча моносахаридлар номи, шунингдек айрим намояндаларининг номи-*оза* қўшимчаси билан тугайди.

Ўнки бу сонга тенг углерод атоми тутган моносахаридлар группасининг номи тегишли грек рақамига-*оза* қўшимчасини қўшиб айтилади.

Масалан, молекуласида бешта углерод атоми сақлаган моносахаридлар *пентоза*, олтита углерод атоми сақлаганлари эса *гексоза* деб юритилади ва ҳоказо.

Моносахаридлар молекуласида 4 тадан то 10 тагача углерод атоми бўлади. Беш ва олти углерод атоми сақлаган моносахаридлар, яъни пентоза ва гексозалар катта амалий аҳамиятга эга.

Альдегид ёки кетон группаларнинг борлигига қараб моносахаридлар *альдоза* ва *кетозаларга* бўлинади.

Моносахаридлар тузилишини ўрганишда мисол тариқасида биз танишиб чиққан глюкоза *альдогексоза* деб аталади, чунки у альдегид группага эга ва молекуласидаги углерод атомларининг умумий сони олтига тенг. Фруктоза *кетогексоза* ҳисобланади.

ИЗОМЕРИЯСИ

Моносахаридлар группасида жуда кўп миқдорда турли хил изомерлар, шу жумладан таутомерлар учрайди. Моносахаридлар группасидаги изомерия бир қанча сабабларга боғлиқ. Қуйида биз уларни бирин-кетин кўриб чиқамиз.

1. Альдегид ёки кетон группаларнинг мавжудлигига боғлиқ бўлган изомерия. Масалан, альдегид группа сақлаган глюкоза ва кетон группа сақлаган фруктоза бир хил молекуляр формула $C_6H_{12}O_6$га эга.

2. Асимметрик углерод атомлари борлигига боғлиқ бўлган изомерия. Масалан, альдогексоза (глюкоза) формуласининг тузилишини қараб чиқсак, унда тўртта асимметрик углерод атоми борлигига (юлдузчалар билан белгиланган) амин бўламиз:

Бу ҳар бир асимметрик углерод атомлари атрофидаги атомлар группаси фазода турлича жойланиши мумкин; шу туфайли жуда кўп миқдорда изомерлар мавжуд бўлади.

Юқорида эслатиб ўтилганидек, асимметрик углерод атомлари ва бўлиши мумкин бўлган фазовий изомерлар сони орасида математик алоқадорлик мавжуд: $N=2^n$. Шу формулага биноан альдогексозадаги бўлиши мумкин бўлган изомерлар сонини ҳисоблаб чиқамиз. Альдогексозада тўртта асимметрик

углерод атоми бор, демак у $2^n = 2^4 = 16$ изомер ҳолида мавжуд бўла олади.

Альдогексозанинг барча 16 фазовий изомери маълум. Улардан бири табиий глюкозадир.

Альдогексозанинг 16 та фазовий изомеридан ярми, яъни 8 таси қолган 8 та изомер кўринишидаги антиподларга эга, бошқача қилиб айтганда, альдогексозада 8 жуфт антиподлар мавжуд.

М. А. Розанов таклифига мувофиқ конфигурация бўйича, яъни атомлар группасининг фазодаги жойланишига қараб *D*-қаторга охирги асимметрик углерод атомидаги атомлар группасининг конфигурацияси ўнгга бурувчи *D*-глицерин альдегидининг конфигурациясига ўхшаган моносахаридлар киритилади; *L*-қаторга эса охирги асимметрик атомдаги конфигурация чапга бурувчи *L*-глицерин альдегиди конфигурациясига ўхшаган моносахаридлар киритилади.

D-глицерин альдегиди

L-глицерин альдегиди

D-қатор моносахариди

L-қатор моносахариди

Оптик активлик молекуланинг барча асимметрик атомларидаги атомлар группасининг конфигурациясига боғлиқ бўлганлиги туфайли, моносахариднинг *D*-ёки *L*-қаторга мансублиги, унинг буриш белгиси ҳақида маълумот бера олмайди. Агар конфигурациядан ташқари буриш белгисини ҳам ифодалаш лозим бўлса, конфигурациядан сўнг буриш белгисини қавс ичига олиб ёзилади. Масалан, табиий глюкоза *D*(+)-глюкоза (яъни у *D*-қаторга мансуб бўлиб ўнгга буриш хоссасига эга) табиий фруктоза эса D (—)-фруктоза (яъни у *D*-қаторга мансуб бўлиб, чапга буриш хоссасига эга) дейилади.

Шакарларнинг кўп сонли фазовий изомерларини ифодалаш учун, бундан аввалги бобда танишиб чиқилган проекцион формулалардан фойдаланилади.

Агар моносахаридларнинг проекцион формуласидаги углерод занжирини вертикал ҳолатда жойлаштирсак (ҳамма

эътироф қилган ёзиш), H ва OH нинг фазодаги турлича ҳолати углерод занжирига нисбатан ўнг ва чап томонга ёзиб ифодаланади. Бунда глюкозанинг проекцион формуласи қуйидаги кўринишга эга бўлади:

D-глюкоза *L*-глюкоза

Таққослаш учун табиий глюкоза антиподининг конфигурацион формуласи — синтетик йўл билан олинган *L*-глюкоза келтирилган.

Шакарлар молекуласидаги атомлар группасининг фазовий жойланиши ҳақида Хеуорэс формуласи бирмунча яққол тушунча беради. Хеуорэснинг глюкоза формуласида (239-бет) учинчи углерод атомидаги гидроксил, бошқа гидроксилларга нисбатан бошқа томонга қараган.

Глюкозанинг табиатда кенг тарқалган фазовий изомери *галактозадир*. Галактоза ҳам, глюкоза сингари альдогексозадир; галактозанинг глюкозадан фарқи шундаки, унда фақат учинчи углерод атомидаги эмас, балки тўртинчи углерод атомидаги гидроксил қолган гидроксилларга нисбатан фазода бошқа томонга қараган.

3. Шакарлар қаторида циклик занжир таутомериясининг борлигига боғлиқ бўлган изомерия. Шакарларнинг турли хил

циклик таутомер шакллари мавжуд. Циклик таутомер шакллар икки сабабга кўра фарқланади.

1. Шакарлар циклик шаклининг ҳалқаси олти ва беш аъзоли бўлиши мумкин. Масалан, глюкоза учун бу қуйидаги формула билан ифодаланади.

олти аъзоли цикл-глюкопираноза беш аъзоли цикл-глюкофураноза

Шакарларнинг олти аъзоли ҳалқага эга бўлган циклик шакли *пираноза** деб аталади; масалан, олти аъзоли ҳалқага эга бўлган глюкоза *глюкопираноза*, олти аъзоли ҳалқага эга бўлган фруктоза эса *фруктопираноза* деб аталади ва ҳоказо. Шакарларнинг беш аъзоли ҳалқага эга бўлган циклик шакли *фураноза*** деб юритилади; масалан, беш аъзоли ҳалқага эга глюкоза *глюкофураноза*, беш аъзоли ҳалқага эга фруктоза эса *фрукто-фураноза* деб аталади ва ҳоказо.

Олти аъзоли ҳалқага эга бўлган циклик шакл беш аъзоли ҳалқага эга бўлган циклик шаклга нисбатан анча барқарор. Шакарларнинг қаттиқ препаратлари одатда олти аъзоли циклик шаклдан иборат. Сувли эритмаларда эриган моносахаридларнинг кўп қисми ҳам олти аъзоли ҳалқадан иборат циклик шаклда мавжуд бўла олади.

Фураноза ниҳоятда беқарор шаклдир, бунинг устига агар моносахаридлар мураккаб шакарлар таркибига фураноза кўринишида кирса, бундай мураккаб шакарлар гидролизга жуда осон учрайди.

2. Циклик шакллар (пиранозалар, шунингдек фуранозалар ҳам) полуацетал (гликозид) гидроксилнинг фазода жойланиши билан фарқланади. Буни глюкоза мисолида кўриб чиқамиз. Глюкозанинг ациклик альдегид шакли ўзида тўртта асимметрик углерод атоми сақлайди. Бу шаклни циклик шаклга ўтказиш, яна битта асимметрик углерод атоми қўшилишига олиб келади: асимметриянинг бундай янги маркази биринчи

* Пираноза деган ном гетероцикл бирикма пиран номидан келиб чиққан.

** Фураноза деган ном гетероцикл бирикма фуран номидан келиб чиққан.

углерод атомида бўлади. Бу айниқса альдегид ва циклик шаклларни бир-бирига таққослаганда яхши кўринади:

Биринчи углерод атоми билан боғланган водород атоми ва полуацетал гидроксил фазода иккита ўзаро қарама-қарши *ҳолатда жойланиши мумкин, чунончи: бир ҳолда полуацетал* гидроксил кўпчилик бошқа гидроксиллар қайси томонга қараган бўлса, ўша томонга қарайди — глюкозанинг бу шакли *α-глюкоза дейилади; бошқа ҳолда* эса полуацетал гидроксил қарама-қарши томонга қараган бўлади, бу шакл β-глюкоза деб юритилади.

α-глюкоза
(α-глюкопираноза)

β-глюкоза
(β-глюкопираноза)

Бирмунча умумий ҳолларда монозанинг α-шакли деб, полуацетал гидроксил охирги асимметрик углерод атомидаги гидроксил (эркин ёки ҳалқа ҳосил қилишда иштирок этадиган) қайси томонга қараган бўлса, ўша томонга қарайдиган циклик шаклга айтилади.

а *б* *в*

47-расм. Пиранозаларнинг баъзи бир конформациялари:

а — қайиқча шаклидаги конформация; б — кресло шаклидаги конформация; в — α ва β-глюкопиранозаларнинг конформацион формулалари.

Юқорида эслатиб ўтганимиздек, глюкоза эритмаларида циклик шакллар устунлик қилади. Таутомер шакллар ўртасидаги мувозанат қарор топгандан сўнг циклик шакллар кўп миқдорда β-глюкоза улушига тўғри келади.

XX асрнинг 50-йилларида углеводлар стереохимияси янада ривожланди (Ривз): уларнинг конформацияси ўрганила бошланди (69-бет). Пиранозалар бир текисликда жойлашган цикллар деган тушунча олимларни қониқтира олмаслиги табиий эди. Чунки цикл бир текисликда жойлашганда валент бурчаклари нормал валент бурчаклари (109°28′)дан кескин фарқланиши ва бундай ҳалқалар жуда таранг ҳолатда ушлаб турилиши лозим эди. Кислород атоми ҳамда бир қанча асимметрик углерод атомлари мавжудлиги туфайли пираноза ҳалқаси саккизта бирмунча барқарор конфигурациялар кўринишида бўла олади. Бу конформацияларнинг айримлари «қайиқ», айримлари «кресло» шаклида бўлади (47-расм, а ва б). Бирмунча барқарор ва шу туфайли кўпроқ учрайдиган «кресло» шаклидаги конформациядир. 47-расм, в да α-ва β-глюкозанинг конформацион шаклини ифода қиладиган конформацион формулалари келтирилган. Глюкоза бу шаклда, одатда, эркин ва бир қатор ҳосилалари ҳолида бўлади.

ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Табиатда моносахаридлар эркин ҳолда, шунингдек ўз ангидридлари — мураккаб углеводлар кўринишида кўп тарқалган. Масалан, глюкоза узум ва бошқа мевалар таркибида кўп миқдорда эркин ҳолда учрайди, фруктоза эса (глюкоза билан биргаликда) асалда бўлади.

Моносахаридлар мураккаброқ тузилган бирикмалар молекуласининг бир қисми кўринишида *айниқса* кенг тарқалган. Бундай мураккаб бирикмаларга биринчи навбатда шакар қамиш, сут шакари, крахмал ва клетчатка киради. Моносахаридлар турли хил гликозидлар кўринишида кўп учрайди.

Моносахаридлар олишда *амалий аҳамиятга эга бўлган* асосий манба *полисахаридлар гидролизидир*. Масалан, глюкоза полисахарид крахмални гидролизлаш йўли билан олинади.

Крахмал молекуласида жуда кўп миқдорда глюкоза молекуласининг қолдиқлари бўлади ва $(C_6H_{10}O_5)n$ формула билан ифодаланади. Глюкозани крахмалдан гидролизлаб олиш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

2. Альдол конденсация. А. М. Бутлеров биринчи бўлиб *шакар моддаларни формальдегиддан синтез қилган*. Асосларнинг каталитик таъсири билан борадиган бу реакция, альдегидлар ҳақидаги бобда умумий тарзда кўриб чиқилган эди. А. М. Бутлеров катализатор сифатида кальций гидроксид $Ca(OH)_2$ дан фойдаланган. Реакция бир неча босқичда кечади. Дастлаб формальдегиддан гликол альдегид ҳосил бўлади:

Гликол альдегид яна бир молекула формальдегид билан бирикиши мумкин:

ва ҳ. к.

Пировардида шакар моддаларининг *анчагина мураккаб* аралашмаси вужудга келади. Бу аралшмадан алоҳида шакарларни жуда қийинлик билан бўлса-да ажратиб олиш мумкин.

Табиий шароитларда — ўсимлик ва ҳайвон ҳужайраларида — ферментлар билан бошқариладиган альдол конденсация жуда муҳим процесседир.

3. Кўп атомли спиртларни чала оксидлаш. Кўп атомли спиртларни эҳтиётлик билан оксидлаб *моносахаридлар олиш* мумкин. Бунда спирт группанинг ўзигина альдегид группага оксидланади. Масалан, олти атомли спирт — сорбитни оксидлаб *глюкоза* ҳосил қилиш мумкин:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Моносахаридлар кристалланиш қобилиятига эга бўлган қаттиқ моддалардир. Барча моносахаридлар гигроскопик *бўлиб, сувда яхши эрийди ва осонлик билан шарбатлар ҳосил қилади.* Бу *шарбатлардан моносахаридларни* кристалл ҳолатда ажратиш анча қийин.

Моносахаридлар эритмаси лакмусга нейтрал реакция беради ва одатда эритмада ширин таъмга эга. Шакарларнинг ширинлиги турлича. Масалан, *фруктоза глюкозага нисбатан тахминан 3 марта ширин.*

Моносахаридлар эритмаси оптик активликка эга бўлиб, одатда эритма *тайёрлангандан сўнг ҳар хил таутомер шакллар ўртасида мувозанат* қарор топгунга қадар (мутаротация) маълум вақтгача ўзгариб туради. *Моносахарид эритмасига жуда кам миқдорда ишқор қўшиб, масалан бир*неча томчи аммиак эритмасидан томизиб, *мутаротация процессини тезлатиш мумкин.*

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Эслатиб ўтилганидек, ҳар бир моносахарид эритмада бир вақтнинг ўзида бир неча таутомер шакллар кўринишида бўла олади. Шакарларнинг турли хил реакциялари билан танишишда бевосита реакцияга киришадиган шаклнинг формуласини қуйида бериб борамиз. Аксарият кўп ҳолларда бу ациклик — альдегид шаклдир.

1. *Моносахаридларнинг оксидланиши.* Ҳамма моносахаридлар жуда осон оксидланади.

Фақат альдегид группа оксидланадиган (карбоксилга) реакцияни нейтрал ёки кислотали муҳитда ўтказиш мумкин. Масалан, альдогексозадан тегишли кислотани ҳосил қилишга моносахаридни бромли сув билан одатда бўр иштирокида (ҳосил бўлган водород бромид кислотани нейтраллайди) оксидлаш йўли билан эришилади. Бу реакция глюкозадан глюкон кислотани олишда амалий аҳамиятга эга.

$$Br_2 + HOH \rightarrow HOBr + HBr$$

Глюкон кислота кальцийли туз ҳолида медицинада ишлатилади.

Моносахаридлар ишқорий муҳитда оксидланганда углерод занжири парчаланиб, чуқур ўзгаришларга учрайди. Натижада кучли қайтарувчанлик хоссасига эга бўлган бир қатор маҳсулотлар ҳосил бўлади. Шу туфайли кумуш оксид Ag_2O ва мис (II)-гидроксид $Cu(OH)_2$ каби кучсиз оксидловчилар кўпинча моносахаридлар билан озгина қиздирилганда металл ҳолидаги кумуш ва мис (I)-оксидга қайтарилади:

$$Ag_2O \rightarrow 2Ag + O \rightarrow \text{шакарни оксидлайди}$$

$$2Cu(OH)_2 \rightarrow Cu_2O + 2H_2O + O \rightarrow \text{шакарни оксидлайди}$$

Оддий шакарларнинг Ag_2O, $Cu(OH)_2$ ва Фелинг эритмаси билан реакцияси моносахаридларни аниқлаш, уларнинг чинлигини билиш ва миқдорий анализ қилишда кенг қўлланилади.

2. Озазонлар ҳосил бўлиши. Бу реакция, шакарларнинг оксидланиш реакциялари каби катта амалий аҳамиятга эга. Моносахаридларни фенилгидразин билан қиздирилганда, шакарлар сувда ёмон эрийдиган кристалл бирикмаларга — озазонларга айланади. Озазонларнинг ҳосил бўлиши бир неча босқичда боради:

а) моносахарид молекуласи ўзидаги альдегид группа орқали фенилгидразин молекуласи билан реакцияга киришиб фенилгидразонга айланади.

глюкозанинг фенилгидразони

б) ҳосил бўлган фенилгидразон фенилгидразиннинг иккинчи молекуласига таъсир қилиб, уни қайтаради — натижада анилин ва аммиак вужудга келади; *бунда моносахаридларнинг спирт группаси кетон группага айланади:*

в) фенилгидразоннинг оксидланиш маҳсулоти фенилгидразиннинг учинчи молекуласи билан реакцияга киришиб, молекуласида иккита фенилгидразин* қолдиғини сақловчи озазон ҳосил қилади:

глюкозанинг озазони

---

* Ҳозирги вақтда озазонлар ҳосил бўлиш механизми келтирилган схемага нисбатан анча мураккаб эканлиги аниқланган (Вейганд, М. М. Шемякин). Бироқ, органик химиянинг унча катта бўлмаган мазкур курсида буни кўриб чиқишга имкон йўқ.

Озазон ҳосил бўлиш реакциясидан шакарларни аниқлаш ва бу моддаларнинг чинлигини билишда, шунингдек уларни аралашмалардан ажратиб олишда кенг фойдаланилади. Ажратиб олинган озазон кристаллари қайта кристалланганда сўнг, уларнинг эриш температураси аниқланади.

3. Спирт гидроксилларининг реакциялари. Моносахаридлар кўп атомли спирт сифатида мис гидроксиднинг зангор ранг чўкмасини эритиб, кўк ранг ҳосил қилади. Бу реакция мис гидроксиднинг гликол ва глицеринда эришига ўхшашдир (124-бет).

Моносахаридларнинг спирт группалари водород атомини радикалларга алмаштириши мумкин, бунда оддий эфир типидаги бирикмалар ҳосил бўлади.

Гидроксилгруппалар водород атомларини кислоталар қолдиғига алмаштириб мураккаб эфирлар типидаги моддалар олинади.

Глюкозанинг айрим моно- ва дифосфат эфирларининг аҳамияти катта, масалан, 6-фосфат глюкоза, 1,6-дифосфат фруктоза ва бошқалар.

Моносахаридларнинг фосфат эфирлари, биринчи навбатда глюкоза ва фруктоза эфирлари, углеводлар алмашинуви ва парчаланишининг бошқа биологик процессларида оралиқ маҳсулот ҳисобланади.

Жонли ва жонсиз табиат учун ғоят муҳим бўлган фотосинтез процесси углеводлар фосфат эфирларининг ўзгаришидан иборат эканлиги яқинда исботланди. Ниҳоят, шакарларнинг айрим фосфатлари бир қанча коэнзим молекулаларининг тузилишидаги компонент сифатида нуклеин кислоталарда энг мураккаб оқсиллар — нуклеопротеидларда сақланади.

4. Гликозидларнинг ҳосил бўлиши, циклик шакллардаги полуацетал гидроксил группа водород атомининг алмашиниши натижасида содир бўлиши умумий тарзда кўриб чиқилган эди (240-бет). Гликозидлар шакарларнинг олти ва беш аъзоли ҳалқага эга циклик формалари — пираноза ва фураноза̀лар ҳосилалари бўлиши мумкин. Шу билан бирга глико-

зидлар таркибига кирувчи шакарлар қолдиғи α-ва β-шаклида бўлиши мумкин (формулага қаранг).

Гликозидларнинг турли группалари ўз хоссаларига кўра кескин фарқланади. Масалан, *фуранозидлар* (беш аъзоли циклга эга гликозидлар) пиранозидларга нисбатан минерал кислоталар билан тахминан 100 марта осон гидролизланади; α-пиранозидлар хамиртурушларда сақланадиган фермент α-гликозидлар билан осон гидролизланиб, аччиқ бодомдан ажратиб олинган, фермент препарат *эмульсинда* сақланадиган фермент β-гликозидаза билан гидролизланмайди; айни вақтда β-пиранозидлар эмульсин иштирокида осон гидролизланади.

α-глюкопиранозид

β-глюкопиранозид

α-глюкофуранозид

β-глюкофуранозид

Гликозидларнинг кислотали ва ферментатив гидролизини ўрганиш уларнинг тузилишини аниқлашда муҳим роль ўйнайди.

Гликозиднинг шакарсиз қисми *агликон* деб аталади. Табиатда турли хил гликозидлар учрайди. Турли бўёқ ва бошқа қимматли моддалар уларнинг агликони ҳисобланади. Глюкоза гликозидлари *глюкозидлар*, галактоза гликозидлари эса *галактозидлар* деб аталади ва ҳоказо.

Гликозидлар кўпгина доривор ўсимликларнинг таъсир қилувчи моддасидир; бунга юрак гликозидлари мисол бўла олади. Мураккаб шакарлар гликозидлар типида тузилган. Гликозидлар мутаротацияланмайди.

5. **Ишқорлар таъсиридаги ўзгаришлар.** *Моносахаридлар* ишқорлар таъсирида ҳаддан ташқари осон ўзгаради. Масалан, суюлтирилган ишқорлар совуқдаёқ глюкозани қисман

парчалаб, унинг фазовий изомерлари — фруктоза ва маннозани ҳосил қилади; худди шу каби фруктоза глюкоза ва маннозага, манноза эса глюкоза ва фруктозага айланади.

Бундай ўзгариш ациклик альдегид ва енол шакллар орқали содир бўлади:

бундай шакл юқорида айтилган учта шакарнинг ҳар биридан ҳосил бўлиши ва уларнинг ҳар бирига осонлик билан ўтиши мумкин (сувнинг бириқиш ва ажралиш реакцияси таъсирида).

Суюлтирилган ишқорлар билан моносахаридлар қиздирилса, эритма қўнғир тус олади; бунда моносахаридларнинг оксидланиши рўй беради. Бу реакция натижасида моносахаридларнинг углерод занжири узилади ва кўп миқдорда турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади. Глюкоза ва фруктозани суюлтирилган ишқорлар билан қиздирилганда содир бўладиган парчаланишнинг асосий маҳсулоти — сут кислотадир. Бунда уч углерод занжирли бошқа моддалар, шунингдек чумоли кислота ҳам ҳосил бўлади.

6. Бижғиш. Моносахаридларнинг турли хил микроорганизмлар таъсирида парчаланиши бижғиш дейилади. Бижғиш кўпчилик ҳолларда газсимон маҳсулотларга (CO_2, H_2 ва бошқаларга) ажралиши ва оқибатда спирт, сут кислота каби моддалар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Охирги маҳсулотга қараб бижғиш бир неча турларга ажратилади: а), спиртли бижғиш; б) сут кислотали бижғиш; в) ёғ кислотали бижғиш, ёғ кислота ҳосил қилади ва қуйидаги умумий тенглама билан ифодаланади:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2H_2 + 2CO_2 + CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

г) лимон кислотали бижғиш, лимон кислотани ҳосил қилади.

Бижғишнинг бошқа турлари ҳам мавжуд. Бижғиш процесси фақат кундалик ҳаётда эмас, балки саноатда катта аҳамият касб этади ва кенг қўлланилади.

Олий даражадаги ҳайвонлар организмида биохимиявий парчаланиш ва моносахаридлар синтези процесслари узлуксиз содир бўлиб туради.

АЙРИМ НОМОЯНДАЛАРИ

Пентозалар

Пентозалар — умумий формуласи $C_5H_{10}O_5$ бўлган моносахаридлар табиатда асосан бирмунча мураккаб тузилган мод-

далар молекулаларининг таркибий қисми сифатида учрайди. Масалан, пентозанлар $(CH_8O_5)_n$ деб аталувчи мураккаб полисахаридлар, шунингдек ўсимлик елими. Пентозанлар ёғоч, похол ва шу кабилар таркибида анчагина миқдорда (10—25%) сақланади.

Пентозаларни олишнинг энг оддий усули пентозанларни минерал кислоталар таъсирида гидролиз қилишдир. Масалан, қипиқни ўртача суюлтирилган хлорид кислота билан қиздирилса, пентозалар ҳосил бўлади:

$$(C_5H_8O_4)n + nH_2O \longrightarrow nC_5H_{10}O_5$$

Пентозалар моносахаридларнинг юқорида айтиб ўтилган барча реакцияларини беради.

Пентозалар учун умумий бўлган характерли реакция — *фурфуролнинг* ҳосил бўлиш реакциясидир. Бу реакция пентоза молекуласидан уч молекула сув ажратиб олинганда, беш аъзоли ҳалқа ҳосил бўлишидан иборат:

Фурфурол рангсиз суюқлиқ: у анилин билан конденсацияланиб, қизил рангли ўзига хос маҳсулот беради.

Пентозларнинг намояндаларидан бири *L-арабинозадир*. Арабиноза гуммиарабика ёки араб елими таркибига киради ва ундан олинади.

D-ксилоза, D-рибоза ва D-дезоксирибозалар пентозаларнинг муҳим намояндалари ҳисобланади:

L-арабиноза D-ксилоза D-рибоза D-дезоксирибоза

D-ксилоза ёғоч, похол, қипиқ, кунгабоқар пўчоғи ва шу кабилар таркибида учрайдиган пентозанлар — *ксиланлар* $(C_5H_8O_4)n$ гидролизи натижасида ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда ксилоза сақлайдиган гидролизатлар айрим ачитқиларни ундириш учун қўлланади. Бу ачитқилар эса қорамолларни боқишда оқсилли озуқа манбаини ўтайди.

D-рибоза ва *D*-дезоксирибоза қолдиқлари оқсил ядроси — нуклеопротеидларнинг нуклеин кислоталари ва ноят катта биологик роль ўйновчи бошқа баъзи бир моддалар таркибига киради.

Гексозалар

Глюкоза (узум шакари ёки декстроза):

табиатда ҳаддан ташқари кўп тарқалган. Эркин ҳолдаги глюкоза фақат ўсимликларда (айниқса меваларда) ва асалдагина эмас, балки ҳайвонлар организмида ҳам учрайди. Одам қонида эса доимо 0,08 дан 0,11%гача глюкоза бўлади. Глюкоза айрим патологик ҳолатларда (қандли диабет) жуда кўп миқдорда сийдикда пайдо бўлади.

Глюкоза муҳим дисахаридлар, масалан, шакар қамиш, сут шакари таркибига киради; крахмал, гликоген (ҳайвон крахмали) ва клетчатка каби муҳим юқори молекуляр полисахаридлар ҳам бир-бири билан турлича боғланган глюкоза қолдиғидан иборат (265-бет).

Саноатда глюкоза олишнинг энг муҳим усули крахмални суюлтирилган минерал кислоталар ёрдамида гидролизлашдир:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

Сувли ёки спирт-сувли эритмадан 30° дан юқори температурада қайта кристаллаб олинган одатдаги соф сувсиз глюкоза α-шаклида (246-бет) бўлади.

Унинг солиштирма буриши эритилган заҳоти +119,6° га тенг бўлса, эритилгандан сўнг маълум вақт ўтгач, турли шакллар орасида муозанат юзага келади ва солиштирма буриш $(\alpha)_D^{20}$ +52,5° га тенг бўлиб қолади.

Глюкозанинг ўнгга буриши, уни *декстроза* деб аталишига сабаб бўлди.

Пиридиндан қайта кристаллаш, шунингдек бошқа усуллар ёрдамида $[\alpha]_D^{20}$ +19,3° бўлган глюкозанинг β-шаклини олишга муваффақ бўлинди.

Глюкоза эритмалари ширин, бироқ уларнинг ширинлиги шакарқамиш шакари эритмаси ширинлигининг фақат 0,6 улушинигина (эритма концентрациялари бир хил бўлганда) ташкил қилади.

Медицинада соф глюкоза эритмалар ҳолида бир қанча касалликларда қонга юбориш учун, шунингдек таблеткалар ишлаб чиқаришда ва шу кабиларда ишлатилади.

Галактоза — глюкозанинг фазовий изомеридир. У глюкозадан фақат тўртинчи углероддаги атомлар группасининг жойланиши билан фарқланади:

Галактоза (глюкоза билан биргаликда) пентоза ва бошқа моддалар билан бирга айрим гликозидлар, полисахаридлар, шунингдек миядаги баъзи бир мураккаб тузилган моддалар таркибига киради.

Галактозанинг характерли реакцияси — нитрат кислота билан оксидланиб, сувда ёмон эрийдиган икки асосли шиллиқ кислотани ҳосил қилишидир.

Фруктоза (мева шакари ёки левулоза):

меваларда, асалда эркин ҳолда бўлади. Мураккаб шакарлар, масалан, шакарқамиш шакари таркибига киради ва ундан гидролиз ёрдамида олинади. Айрим ўсимликларда бўладиган мураккаб тузилишга эга бўлган юқори молекуляр полисахарид *инсулинни* ҳосил қилади. Фруктоза шунингдек инсулиндан ҳам олинади.

Фруктозанинг сувли эритмалари чапга буриш хоссасига эга. Шу туфайли уни *левулоза деб* ҳам аталади. Фруктозанинг мувозанатдаги эритмасининг солиштирма буриш мутаротация тугагандан сўнг $[\alpha]_{20}^{D} = -92°$ (сувда).

Фруктоза глюкозадан ширин: асалнинг ширинлиги асосан фруктоза туфайлидир.

Фруктоза глюкоза сингари кумуш кўзгу реакциясини беради, альдегид группаси бўлмаса-да $Cu(OH)_2$ ни қайтаради. Бу эса фруктозага ишқор таъсир эттириш натижасида унинг глюкозага айланиши ҳамда бир қатор осон оксидланувчи моддаларининг парчаланиши билан тушунтирилади.

Фруктоза фенилгидразин билан глюкоза озазонига ўхшаш озазон беради, чунки глюкоза ва фруктоза бир-биридан фақат биринчи ва иккинчи углерод атомларидаги изомерланиш билан фарқланади, қолган тўртта углерод атомларида эса мутлақо фарқ йўқ. Шунинг учун ҳам биринчи ва иккинчи углерод атомларига фенилгидразиннинг иккита қолдиғи бириккандан сўнг барча тафовутлар йўқолади:

Фруктоза озазонининг ҳосил бўлиши глюкоза озазонидан фақат айрим боскичларининг тартиби билангина фарқланади.

Фруктозани бошқа моносахаридлардан ажратиб турадиган характерли реакция — *Селиванов реакциясидир:* фруктоза эритмасини кучли хлорид кислота ва резорцин иштирокида қиздирилса, тезда интенсив тўқ қизил рангга бўялади*, фруктоза концентрацияси кўпроқ бўлса, қизил-қўнғир чўкма вужудга келади. Бу реакцияниг моҳияти фруктозадан *оксиметилфурфурол* (фурфуролдан CH_2OH группаси билан фарқланувчи) ҳосил бўлишидан иборат:

Ҳосил бўлган оксиметилфурфурол резорцин билан бирга қизил рангли конденсация маҳсулотини беради.

---

* Узоқ муддат қиздирилса, бошқа моносахаридлар ҳам ним рангга бўялади.

Селиванов реакцияси солиштирма буришни аниқлаш билан бирга, фруктозани аниқлаш (чинлигини билиш)да кенг қўлланилади.

Урон кислоталар — моносахаридларнинг оксидланиш маҳсулотидир. Бунда оксидланиш бирламчи спирт группасининг (монозанинг охирги углерод атомидаги) карбоксилга айланиши (альдегид группа сақланган ҳолда) содир бўлади; урон кислоталар номи тегишли моносахаридлар номига *урон* сўзини қўшиб ҳосил қилинади. Масалан, глюкурон, галактурон ва ҳокаэо.

глюкурон кислота

галактурон кислота

Урон кислоталар моносахаридларга ўхшаш эритмада бир қанча таутомер шакллар — циклик ва ациклик шаклларда бўлади.

Урон кислоталар кўпгина табиий полисахаридлар, масалан, пектин моддалар, айрим ўсимлик елимлари, мукополисахаридлар таркибига киради ва улардан гидролиз йўли билан олинади.

Кўпгина заҳарли моддалар, масалан, феноллар, организмдан зарарсизлантирилган ҳолда «жуфт глюкурон кислоталар» (масалан, уларнинг гликозидлари) кўринишида сийдик билан чиқарилади.

Аминошакарлар — спирт гидроксили аминогруппага алмашган моноэалар ҳосиласидир.

Табиатда аминошакарлар айрим полисахаридларнинг структур бирликлари кўринишида учрайди ва улардан кислотали гидролиз йўли билан олинади; аминошакарларни синтетик усулда ҳам олиш мумкин. Кўпгина табиий аминошакарлар 2-дезокси 2-аминоальдозалардир (яъни иккинчи атомида гидроксил ўрнида аминогруппа тутган альдозалар ҳосиласидир), масалан:

2-дезокси-2-аминоглюкоза ёки глюкозамин ёки хитозамин

2-дезокси-2-аминогалактоза ёки галактозамин ёки хондрозамин

Глюкозамин қолдиғи хитин полисахаридлари таркибига киради. Хитин полисахаридлари эса ҳашаротлар ташқи пўстлоғининг ҳамда чиғаноқсимонлар косасининг асосий таркибий қисмидир. Хондрозамин қолдиғи тоғай таркибига кирувчи полисахаридлар тузилишида иштирок этади.

Аминошакарлар кучли асос хоссага эга ва кислоталар билан яхши кристалланадиган туэлар ҳосил қилади.

XIV боб

МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР (МУРАККАБ ШАКАРЛАР) ЁКИ ПОЛИСАХАРИДЛАР (ПОЛИОЗАЛАР)

Мураккаб углеводлар ёки полисахаридлар (полиозалар) деб, гидролизланганда оддий углеводлар (гидролизланмайдиган) ҳосил қила оладиган углеводларга айтилади. Мураккаб углеводларнинг умумий молекуляр формуласи $C_m H_{2n} O_n$.

Барча полисахаридларни, моносахаридларнинг икки ва ундан ортиқ молекуласидан бир ёки бир неча молекула сув тортиб олиниши натижасида ҳосил бўладиган оддий углеводлар ангидриди деб қараш мумкин.

Мураккаб углеводларга турли хил хоссага эга бўлган моддалар киради ва шунинг учун ҳам улар иккита кичик группага бўлинади.

1. Шакарсимон мураккаб углеводлар ёки *олигосахаридлар.* Бу моддалар бир қанча хоссаларига кўра оддий шакарларга анча яқин туради. Масалан, шакарсимон полисахаридлар сувда осон эриб, чин молекуляр эритмалар ҳосил қилади, кўп ҳолларда улар ширин таъмга эга; бу шакарларни яхши кристалланган кўринишда олиш мумкин.

Шакарсимон полисахаридларни гидролиз қилинганда ҳар бир молекула полисахариддан оддий шакарнинг оз миқдордаги молекулалари, одатда ҳаммаси бўлиб икки, уч ёки тўртта молекуласи ҳосил бўлади. Шакарсимон полисахаридларнинг иккинчи номи — *олигосахаридлар* (грекча *олигос* — кўп бўлмаган) шундан келиб чиққан.

2. Шакарга ўхшамаган мураккаб углеводлар ёки юқори полисахаридлар. Бу группа углеводлари ўз хоссаларига кўра оддий шакарларга бутунлай ўхшамайди. Юқори полисахаридлар чин эритмалар бермайди, улар сувда ё бутунлай эримайди (масалан, ўсимлик ҳужайралари деворини ҳосил қиладиган клетчатка), ёки коллоид эритма ҳосил қилиб эрийди (масалан, крахмал ва гликоген — ҳайвон крахмали). Юқори полисахаридлар ширин таъмли эмас (одатда бемаза); улар кўзга кўринадиган кристаллар ҳам ҳосил қилмай-

ди. Юқори полиозалар гидролиз қилинганда ҳар бир молекула полисахариддан моносахариднинг юзлаб ва минглаб ҳисобланадиган молекулалари ҳосил бўлади.

ШАКАРСИМОН ПОЛИСАХАРИДЛАР ЁКИ ОЛИГОСАХАРИДЛАР

Ҳар бир молекула олигосахаридлар гидролизида ҳосил бўладиган моносахаридлар молекулаларининг сонига қараб, олигосахаридлар дисахарид, трисахарид ва ҳоказоларга бўлинади.

Дисахаридлар шундай мураккаб шакарларки, гидролиз қилинганда уларнинг ҳар бир молекуласи икки молекула моносахаридга парчаланади. Трисахарид молекуласи гидролиз қилинганда уч молекула моносахарид беради ва ҳоказо. Мазкур курсда фақат дисахаридлар кўриб чиқилади.

ДИСАХАРИДЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Барча дисахаридлар гликозидлар типи бўйича тузилган: уларнинг ҳаммасини ярим ацетал гидроксилдаги водород атоми бошқа молекула моносахарид қолдиғи билан алмашган моносахаридлар циклик шаклининг ҳосиласи деб қараш мумкин. Бу, айниқса гликозиднинг умумий формуласини ва бирорта дисахариднинг формуласини таққослаганда яхши кўринади:

Моносахариднинг бир молекуласи ўзининг ярим ацетал гидроксили билан дисахарид молекуласини қуришда доимо иштирок этади. Моносахариднинг бошқа молекуласига келсак, бунда икки имконият мавжуд: у, ё ўзининг ярим ацетал гидроксили билан ёки қандайдир бошқа, яъни спирт гидроксиллари билан иштирок этиши мумкин; кейинги ҳолда дисахарид молекуласида эркин қолдаги битта ярим ацетал гидроксил қолади.

Дисахарид молекуласида ярим ацетал гидроксилнинг борйўқлиги дисахарид хоссасига кескин таъсир кўрсатади. Шу сабабли дисахаридлар — қайтаруvчанлик хоссасига эга бўлиши ва бўлмаслиги мумкин.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Дисахаридларни синтез қилиш усуллари маълум бўлсада, улар амалда табиий манбалардан олинади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Солод шакари ёки мальтоза. «Солод шакари» деган ном бу дисахариднинг олиниш усули билан боғлиқ: у крахмалдан солод (ундирилган буғдой майсаси) таъсир эттириб олинади. Солод ўз таркибида крахмални дисахаридга айлантирувчи амилаза ферментини сақлайди. «Мальтоза» номи ҳам солоднинг лотинча maltum номидан олинган.

Мальтоза гидролизланганда икки молекула глюкозага парчаланади.

$$\underset{\text{мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Мальтоза қайтарувчанлик хоссасига эга бўлгани учун, унинг молекуласидаги битта ярим ацетал гидроксил эркин ҳолда деб хулоса чиқарилган. Мальтоза молекуласидаги икки глюкоза қолдиғини боғловчи кислород кўприкчаси — битта глюкоза қолдиғидаги биринчи углерод атомини иккинчи глюкоза қолдиғидаги тўртинчи углерод атоми билан боғлайди (α-1,4-глюкозид боғи):

Мальтоза тузилишининг яққол кўриниши Хеуорэс формуласи билан ифодаланади:

Солод шакари крахмал гидролизининг оралиқ маҳсулоти бўлиб, ўсимлик ва ҳайвон организмларида кўп учрайди. Масалан, у хазм йўлларининг ферментлари таъсирида ҳосил бўлади. Солод шакари, шунингдек ачитқилар саноатининг вино тайёрлаш, пиво пишириш каби кўпгина технологик жараёнларида ҳам ҳосил бўлади.

Солод шакарининг ширинлиги қамиш шакари ширинлигидан анча кам — унинг ширинлиги қамиш шакари ширинлигининг тахминан 0,6 улушини ташкил этади (бир хил концентрацияда).

Сут шакари ёки лактоза. Бу дисахариднинг номи унинг сутдан олиниши туфайли келиб чиққан (лотинча lactum — сут).

Сут шакари гидролизланганда глюкоза ва унинг изомери — галактозага парчаланади:

$$\underset{\text{лактоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{галактоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Лактоза қайтарувчанлик хоссасига эга, демак, унинг молекуласида битта эркин ярим ацетал гидроксил мавжуд. Бу гидроксил глюкоза қолдиғига тааллуқли бўлиб лактоза молекуласида икки моносахарид қолдиғини боғловчи кислород кўприкчаси, β-шаклдаги галактоза қолдиғининг биринчи углерод атомини глюкоза қолдиғининг тўртинчи углерод атоми билан боғлайди. Шундай қилиб, лактоза галактоза гликозиди, яъни галактозиддир.

Сут шакари тузилишининг яққолроқ кўриниши Хеуорэс формуласи билан ифодаланади:

эркин полуацетал гидроксил

галактоза қолдиғи

глюкоза қолдиғи

Лактоза сутдан олинади, у сутнинг таркибида кўпгина миқдорда сақланади: сигир сутида 4—5,5%, она сутида 5,5—8,4% лактоза бўлади.

Лактоза бошқа шакарлардан гигроскопик эмаслиги билан фарқланади — у намланиб қолмайди. Унинг бу хоссаси катта аҳамиятга эга: агар шакар билан осон гидролизланувчи дори сақловчи бирор хил порошок тайёрлаш лозим бўлса, сут шакари ишлатилади; чунки бошқа шакарлар тез намланади ва осон гидролизланувчи доривор модда тезда парчаланиб кетади.

Лактозанинг аҳамияти ғоят катта, чунки у муҳим озуқа модда бўлиб, одам ва сут эмизувчи ҳайвонларнинг ўсаётган организми учун айниқса зарур.

Кейинги йилларда она сутида оз миқдорда олигосахаридлар—три-тетра-, пентасахаридлар борлиги аниқланди. Бу олигосахаридлар турли хил ҳам сахаридли қолдиқлари, масалан, аминошакарлар қолдиғи билан бириккан лактоза қолдиғидан иборат. Бу олигосахаридларнинг айримлари эмадиган болалар ичагида ичак касалликлари қўзғатувчиларининг ривожланишига тўсқинлик қилувчи маълум бир микрофлораниинг ривожланишига имкон беради. Она сутининг эмадиган болалар учун «шифобахш» хоссаси ҳам мана шундадир.

Шакарқамиш ёки лавлаги қанди (сахароза). *Бу ном* шакарқамиш (тропик мамлакатларда) ва қанд лавлагидан (*муътадил иқлимли мамлакатларда*) олиниши туфайли келиб чиққан.

Индуслар эрамиздан қариб 300 йил муқаддам шакарқамишдан кристалл ҳолдаги қанд ола билганлар. XVIII аср ўрталарига келиб, қанд лавлагида дисахарид борлиги аниқланди, XIX аср бошларида эса ундан саноат миқёсида фойдалана бошланди.

Сахароза ўсимлик оламида бениҳоят кўп тарқалган: у ўсимлик барглари да, меваларда глюкоза билан биргаликда учрайди. Сахароза шакарқамиш ва қанд лавлагидан ташқари заранг (заранг шарбати), пальма (пальма шарбати) ва жўхорида ҳам кўп миқдорда сақланади. Сахароза — кенг тарқалган ва энг кўп ишлатиладиган шакар ҳисобланади.

Қамиш шакари гидролизланиб глюкоза ва фруктоза ҳосил қилади:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Сахароза глюкоза фруктоза

Сахароза қайтарувчанлик хоссасига эга эмас, демак у битта ҳам ярим ацетал группа сақламайди. Қамиш шакари бошқа кўпгина дисахаридларга нисбатан анча осон гидролизланади. Бунинг сабаби шуки, унинг молекуласига кирувчи моносахарид қолдиқларидан бири, яъни фруктоза қолдиғи беш аъзоли цикл ҳолида бўлади. Қамиш шакарининг тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

α-глюкоза қолдиғи β-фруктоза қолдиғи

Қамиш шакарининг тузилиш формуласи Хеуорэс бўйича қуйидагича ифодаланади:

глюкоза қолдиғи (глюкопираноза) фруктоза қолдиғи (фруктофураноза)

Сахароза жуда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. СССР да бу дисахарид аксарият қанд лавлагидан олинади. Қанд лавлагида 16—20%, шакарқамишда эса 14—26% сахароза бор.

Сахароза қутбланиш текислигини ўнга буради. Сувли эритмасининг солиштирма буриши: $[\alpha]_Д^{20} = +66{,}5°$.

Сахароза гидролизланганда тенг миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмасига айланади. Фруктоза ўнгга бурувчи глюкоза($[\alpha]^{20}_{Д} = +52{,}5^{0}$) нисбатан кучлироқ чапга буриш хоссасига эга ($[\alpha]^{20}_{Д} = -92^{0}$), шунинг учун ҳам шакарқамишнинг гидролизланган эритмаси чапга буради, воҳаланки дастлабки гидролизгача бўлган эритма ўнгга бурар эди. Гидролиз жараёнида қамиш шакарининг ўнгга бурувчи эритмасини чапга бурувчига ўзгариб қолиши *инверсия* деган ном олди (айлантириш, яъни ўнгнинг чапга айланиши демакдир). Қамиш шакарининг гидролизи (инверсияси) натижасида вужудга келадиган тенг миқдордаги глюкоза ва фруктоза аралашмаси *инверсияланган* шакар деб аталади.

Табиий инверсияланган шакарга асал мисол бўла олади. У, асосан тенг миқдордаги глюкоза ва фруктозадан иборат.

Медицинада қамиш шакари Saccharum album номи билан порошоклар, шарбатлар, суюқ дорилар (болалар учун) тайёрлашда ишлатилади.

ШАКАРГА ЎХШАМАГАН МУРАККАБ УГЛЕВОДЛАР ЁКИ ЮҚОРИ ПОЛИСАХАРИДЛАР

Юқори полиозалар тузилиши учун қуйидагилар умумийдир: юқори полиозалар молекуласида моносахаридлар қолдиғи кислород кўприкчалари ёрдамида узун занжирга боғланган; занжирнинг ҳосил бўлишида моносахарид молекуласи ўзининг яримацетал гидроксили билан иккинчи молекула моносахариднинг бирорта спирт гидроксилига таъсир этади. Иккинчи молекуланинг ярим ацетал гидроксили эса моносахариднинг учинчи молекуласидаги спирт гидроксилига таъсир этади ва ҳоказо.

Масалан, гексоза молекуласидан юқори полиоза ҳосил бўлишини ушбу схема орқали ифодалаш мумкин:

яримацетал гидроксиллар

$$HO-C_6H_{10}O_4-O\,|H+HO|\,C_6H_{10}O_4-O\,|H+HO|\,C_6H_{10}O_4-OH+\ldots \xrightarrow{-H_2O}$$

спирт гидроксиллари

$$\longrightarrow HO-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O-\ldots$$

юқори полисахарид

Шундай қилиб, моносахаридларнинг ҳар бир қолдиғи қўшни моносахарид қолдиғи билан гликозид боғ орқали боғланган, шунинг учун ҳам юқори полиозаларни *полигликозидлар* деб қараш мумкин.

Полисахаридлар молекуласини ташкил қилувчи полигликозидлар занжири тармоқланган ва тармоқланмаган бўлиши мумкин.

Юқори полисахаридлар молекуласи таркибига кирувчи моносахаридлар қолдиғи бир хил бўлади, баъзан фарқланиши ҳам мумкин.

Юқори полисахаридлардан энг аҳамиятлиси — крахмал, гликоген (ёки ҳайвон крахмали), клетчатка (ёки целлюлоза) дир. Бу учта юқори полиозаларнинг ҳаммаси бир-бири билан турли тарзда бириккан глюкоза молекулалари қолдиғидан ташкил топган; ҳар учала полисахариднинг умумий формуласи $(C_6H_{10}O_5)_n$ билан ифодаланади.

Крахмал микроскоп остида кўринадиган биринчи фотосинтез маҳсулотидир. Крахмал яшил баргларда доначалар кўринишида бўлади. Бу доначаларни йод билан берадиган реакциясидан фойдаланиб, микроскоп остида осонликча аниқлаш мумкин; йод билан крахмал доначалари кўк ёки кўк-қора рангга бўялади.

Турли ўсимликларнинг крахмал доначалари турли ўлчов, шакл ва тузилишга эга (48-расм).

48-расм. Турли хил ўсимликларнинг крахмал донлари:
а — жавдар крахмали; *б* — картошка крахмали; *в* — гуруч крахмали.

Хоссалари. Крахмал аморф кўринишдаги оқ порошок бўлиб, худди унни — «картошка уни»ни эслатади.

Крахмални сувга ҳатто иссиқ сувга солиб қўйилса ҳам, унинг доначалари бўкади ва крахмал полисахаридларининг бир оз қисмигина эритмага ўтади, холос. Крахмалнинг коллоид эритмаси (крахмал клейстери) қуйидагича тайёрланади: крахмал оз миқдордаги сув билан аралаштириб, қайнаб турган сувга аста-секин қуйилади (бунда яхшилаб аралаштириб туриш лозим).

Йод эритмаси (калий йод билан) крахмал эритмасига таъсир эттирилганда интенсив кўк ранг ҳосил бўлади. Бу ранг

эритма қиздирилганда йўқолади, совутилганда эса яна пайдо бўлади.

Йодкрахмал реакцияси ҳам крахмални, ҳам йодни аниқлашда ишлатилади. Аналитик химиянинг методларидан бири — крахмалнинг йодометрияда индикатор сифатида кенг ишлатилиши ҳам шунга асосланган.

Крахмал амалда қайтарувчанлик хоссасига эга эмас, у мис гидроксидни ҳам, Фелинг эритмасини ҳам қайтара олмайди.

Дисахаридлардагидек, крахмалдаги эркин спирт группаларини $Cu(OH)_2$ ёрдамида аниқлаш мумкин эмас, чунки крахмалнинг ўзи фақат коллоид эритма беради, шу туфайли $Cu(OH)_2$ «эриши» содир бўлмайди. Бироқ, бошқа методлар билан крахмал молекуласидаги ҳар бир глюкоза қолдиғига ўрта ҳисобда учтадан эркин гидроксил группа тўғри келишини аниқлашга муваффақ бўлинди.

Крахмални тезлик билан (одатда 10—20% сув иштирокида қиздирилса, крахмал гигант молекуласининг полисахаридларнинг кичикроқ молекуласига парчаланиши содир бўлади. Бу кичик молекулали полисахаридлар **декстринлар** деб аталади. Уларнинг умумий формуласи крахмалдаги каби $(C_6H_{10}O_5)_x$ билан ифодаланади (фақат декстринлардаги x-крахмалдаги n дан кичик). Декстринланиш кислоталар иштирокида янада тезроқ кечади. Декстринларнинг аста-секин кичрайиб борадиган молекулалари йод таъсирида мувофиқ равишда кўк-бинафша, бинафша, қизил-бинафша, зарғалдоқ ва сариқ рангларга бўяладн.

Оз-моз декстринланган, бироқ ҳали йод билан кўк рангга бўяладиган ва оддий крахмалга нисбатан сувда яхши эрийдиган крахмал эрувчан *крахмал* деб аталади.

Крахмални ферментлар, масалан, сўлак ферменти *птиалин* ёрдамида парчалаб, бир қатор декстринлар олиш мумкин.

Одатда, овқат ҳазм қилиш ширалари бир неча ҳар хил ферментлар сақлайди. Бу ферментлар паст температурада крахмал гидролизини охиригача, яъни глюкозагача етказади; шунингдек, кислоталар ҳам узоқ муддат қайнатилганда шундай таъсир кўрсатади.

Крахмалнинг аста-секин борадиган гидролизи (ҳам ферментлар, ҳам кислоталар иштирокида) соддалашган кўринишда шундай кечади:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \longrightarrow \underset{\text{декстринлар қатори}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \longrightarrow \underset{\text{мальтоза}}{C_{12}O_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Нон ёпишда ун крахмали сувда осонроқ эрийдиган декстринларга айланади, шунинг учун ҳам осон ҳазм бўлади.

Крахмал фракциялари ва уларнинг тузилиши. Крахмал бир хил модда эмас; у $(C_6H_{10}O_5)_n$ умумий формулага эга бўлган гигант молекулалар аралашмасидан иборат; крахмалдаги глюкоза қолдиқлари сони жуда ўзгариб туради. Крахмални ташкил қилувчи полисахаридлар икки хил типда тузилган. Шунга қараб крахмални икки асосий фракцияга (қисмга): *амилоза ва амилопектинга* ажратиш мумкин.

Турли ўсимлик крахмалларидаги амилоза ва амилопектин миқдори орасидаги нисбат ўзгариб туради ва бу бир қанча сабабларга боғлиқ. Кўп ҳолларда амилоза 10—20% ни, амилопектин эса 80—90% ни ташкил этади.

Амилоза. Амилоза молекулалари глюкоза қолдиқларининг бутунлай тармоқланмаган ёки жуда кам тармоқланган узун занжиридан иборат. Бундай занжир ўрта ҳисобда 1000—6000 глюкоза қолдиғидан ташкил топади, бу эса 160 000—1 000 000 молекуляр оғирликка тенг келади.

Ҳар бир глюкоза қолдиғи ўзининг ярим ацетал гидроксилидаги кислород атоми орқали кейинги глюкоза қолдиғининг тўртинчи углерод атомига боғланган. Барча глюкоза қолдиқлари α-шаклда мавжуд бўлиб, амилоза молекуласидаги глюкоза қолдиқлари орасидаги боғ α-1,4-глюкозид боғ деб юритилади.

а — 1,4 глюкоза боғи

Формулада кўрсатилганидек, ҳар бир глюкоза қолдиғи ўз таркибида учта эркин гидроксил группа (иккинчи, учинчи ва олтинчи углерод атомларида) сақлайди. Амилоза молекуласидаги эркин ҳолдаги ярим гидроксил занжирнинг энг «бошида» турган глюкоза қолдиғидагина мавжуд. Шунга кўра амилозанинг қайтаруvчанлик хоссаси жуда кам. Юқоридаги формулада вертикал пунктир чизиқлар, гидролиз жараёнида боғларнинг қандай узилиб мальтоза молекулаларининг ҳосил бўлишини кўрсатади.

49-расм *а* да амилоза тузилиши схематик равишда ифодаланган: ҳар бир глюкоза қолдиғи доирача шаклида тасвирланган.

Амилоза иссиқ сувда эрийди, бироқ бу эритма жуда беқарор, агар эритма туриб қолса, амилоза дарров чўкмага тушади.

Амилоза эритмаси йод билан интенсив кўк рангга бўялади.

Амилопектин. Амилопектин молекулалари, амилоза молекулалари каби, глюкоза қолдиқлари занжиридан иборат; бироқ, амилоза занжиридан фарқли равишда, амилопектин занжири тармоқланган тузилишга эга. Кўпгина глюкоза қолдиқлари амилопектинда ҳам, амилозадагига ўхшаш α-1,4-глюкозид боғ орқали боғланган. Бироқ тармоқланиш нуқтасида глюкоза қолдиқларидан яна бошқа боғлар ҳам вужудга келади. Чунончи α-1,6 глюкозид боғ, яъни бирорта глюкоза қолдиғининг биринчи углерод атоми, бошқа глюкоза қолдиғининг олтинчи углерод атоми билан α-глюкозид боғ орқали боғланади.

49-расм. Юқори полиозаларнинг тузилиши ва схемаси:

а — амилоза; *б* — амилопектин; *в* — гликоген; *х* — озод полуацетал гидроксили бўлган занжирнинг бошланиши.

Қуйида Хеуорэс формуласи ёрдамида амилопектин молекуласининг кичик бир қисми занжирнинг тармоқланиш нуқталари билан бирга тасвирланган:

Амилопектин молекуласида глюкоза қолдиғидан ташкил топган занжир бир неча марта тармоқланади, бу 49-расм, б да схематик ҳолда кўрсатилган (глюкоза қолдиқлари-доирача шаклида ифодаланган, бешбурчак ичига эса юқорида формула билан кўрсатилган молекула қисми киритилган).

Амилопектин молекуласидаги глюкоза қолдиқларининг умумий сони, амилоза молекуласидаги глюкоза қолдиқларининг умумий сонига нисбатан анчагина кўп. Яқинда битта

эритувчиларгина уни эрита олади. Бу эритувчиларга Швейцер реактиви деб аталадиган $Cu(OH)_2$ нинг кучли аммиакдаги эритмаси, $ZnCl_2$ ва бошқа айрим тузларнинг хлорид кислотали эритмалари ва концентрланган сульфат кислота киради.

Клетчатка кейинги иккита кислотали эритувчилар ($HCl+ZnCl_2$ ва H_2SO_4) да эритилса, клетчатканинг қисман гидролизи содир бўлади.

Клетчаткани тўлиқ гидролизлаш учун, уни концентрланган сульфат кислотада эритилади, сўнгра сув билан суюлтириб, узоқ вақт қайнатилади. Бунда тўлиқ гидролиз рўй беради:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6$$

Тузилиши. Клетчатка молекулалари ниҳоятда узун глюкоза қолдиқлари занжиридан иборат. Бу қолдиқларни бириктирувчи кислород кўприкчалари битта глюкоза қолдиғининг биринчи углерод атомини кейинги глюкоза қолдиғининг тўртинчи углерод атоми билан боғлайди. Шундай қилиб, умумий тузилиши типига кўра клетчатка амилозага ўхшаш, бироқ амилозадан фарқли равишда клетчаткадаги барча глюкоза қолдиқлари β-шаклда бўлади, яъни амилоза молекуласида α-1,4-глюкозид боғ мавжуд бўлса, целлюлоза молекуласида эса β-1,4-глюкозид боғ мавжуд.

Целлюлоза молекуласи бир қисмининг тузилиши ушбу формула билан ифодаланади:

Целлюлоза молекуласидаги глюкоза қолдиқларининг умумий сони ўрта ҳисобда 6000—12000 га тенг; бу 1000 000—2000 000 атрофидаги молекуляр оғирликка тўғри келади.

Клетчаткани тозалаш пайтида олиб бориладиган айрим ишловлар молекуласининг бир оз парчаланишига олиб келади; целлюлозанинг техник намуналари 50 000—150000 молекуляр оғирликка эга.

Клетчатка тузилишини амилоза тузилиши билан ўзаро таққосласак, улар орасидаги фарқ — глюкоза қолдиқларини бирлаштирувчи кислород кўприкчаларининг шу қолдиқлар цикли текислигига нисбатан бошқа-бошқа фазовий жойланишда эканлигини кўрамиз. Аммо тузилишдан кичкинагина бўлиб кўринган бу деталь, хоссаларда жуда катта тафовут-

ларга олиб келади: амилоза озиқли моддаларга мансуб бўлиб, жуда осон парчаланса, целлюлоза механик ва химиявий таъсирларга ўта чидамли моддадир.

Клетчаткадаги ҳар бир глюкоза қолдиғи учта эркин спирт гидроксили (худди амилоза каби иккинчи, учинчи ва олтинчи углерод атомларида) сақлайди.

Клетчатка ҳосилалари. Клетчатканинг деярли тўлиқ эримаслиги туфайли, унинг молекуласида эркин гидроксиллар мавжудлигини мис гидроксидини эритиш каби одатдаги реакция билан исботлаб бўлмайди, бироқ оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилиш реакциялари орқали исботлаш мумкин. Айрим мураккаб эфирларни ҳосил қилиш реакциялари катта амалий аҳамият касб этади.

Клетчатканинг нитрат эфирлари ёки нитратлари клетчаткани концентрланган азот ва сульфат кислоталар билан ишлаш орқали олинади.

Реакция шароитига қараб, ҳар бир глюкоза қолдиғидаги битта, иккита ёки учала гидроксил группаларни азот кислота қолдиғига алмаштириш мумкин. Ҳар бир глюкоза қолдиғида алмашинган гидроксиллар сонига қараб, реакция маҳсулотлари мононитрат, динитрат ва тринитрат клетчатка (ёки мононитро-динитро-ва тринитроклетчатка*) деб аталади;

$$(C_6H_9O_4OH)_n + nHNO_3 \rightarrow nH_2O + (C_6H_9O_4ONO_2)_n$$

клетчатка мононитроклетчатка

$$[C_6H_8O_3(OH)_2]_n + 2nHNO_3 \rightarrow 2nH_2O + [C_6H_8O_3(ONO_2)_2]_n$$

динитроклетчатка

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \rightarrow 3nH_2O + [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

тринитроклетчатка

Моно- ва динитроклетчаткалар аралашмаси *коллодийли пахта* ёки *коллоксилин* деб аталади. Бу моддалар аралашмаси катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, коллодийли пахта ва спиртнинг эфир билан аралашмаси медицинада *коллодий* номи билан ишлатилади. Коллодийни юпқа қилиб суркалгандан сўнг эритувчилар (спирт ва эфир) тезликда учиб кетади, натижада моно- ва динитроклетчатканинг юпқа пишиқ пардаси қолади. Бундан тирналган жойларни беркитиш, катта бўлмаган боғламларни ёпиштириш каби мақсадларда фойдаланилади.

* Кейинги номлар нитроглицерин номи каби (127-бет) унча тўғри эмас, шундай бўлсада ҳанузгача улар кенг қўлланилмоқда.

Коллоксилин, камфора ва спиртдан *целлулоид* тайёрланади. Коллоксилин, шунингдек нитроцеллюлоза лаклари, пленкалари ва шу кабиларни тайёрлашда қўлланилади.

Тринитроклетчатка портловчи модда бўлиб, *пироксилин* номи билан ишлатилади. Пироксилиндан тутунсиз порох ҳам тайёрланади.

Айрим ҳолларда пироксилин нитроглицерин билан биргаликда қўлланилади.

Клетчатканинг сирка кислота эфирлари ёки *ацетатлари*, клетчаткага сирка кислота ангидриди, сирка кислота ва катализатор — сульфат кислота аралашмасини таъсир эттириб олинади. Нитратлар сингари клетчатканинг ҳам моно-, ди- ва триацетатларини олиш мумкин. Булар ичида диацетат клетчатка (диацетилцеллюлоза) $[C_6H_8O_3(OCOCH_3)_2]_n$ кенг миқёсда қўлланилади. Ундан (триацетат целлюлозадан ҳам) сунъий ипак, лак ва шу кабиларни тайёрлашда фойдаланилади.

Клетчатка ксантогенатлари. Ксантоген кислотанинг тузлари ва эфирларига *ксантогенатлар* дейилади. Ксантоген кислота — дитиокарбонат кислота, яъни икки кислород атоми олтингугуртга алмашган карбонат кислотанинг тўлиқ бўлмаган эфиридир:

$$HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \rightarrow HO-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SH \rightarrow R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SH$$

карбонат кислота — дитиокарбонат кислота — ксантоген кислота

Амалда клетчатка ксантогенатлари қуйидагича олинади. Клетчаткани дастлаб ишқор билан ишланади. Бунда ҳар бир глюкоза қолдиғидаги гидроксилнинг водород атоми металл атомига алмашиниб алкалицеллюлоза ҳосил бўлади:

$$[(C_6H_9O_4OH]_n + nNaOH \rightarrow nH_2O + [(C_6H_9O_4)ONa]_n$$

Кейин алкалицеллюлозага углерод (IV)-сульфид CS_2 таъсир эттирилади. Бунда CS_2 молекуласи алкалицеллюлоза молекуласининг металл боғланган қисмига кириб, ксантогенатни ҳосил қилади:

$$[(C_6H_9O_4)ONa]_n + nCS_2 \rightarrow \left[(C_6H_9O_4)-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa)\right]_n$$

Целлюлоза ксантогенати суюлтирилган ишқорларда яхши эриб, вискоза деб аталувчи ёпишқоқ эритма ҳосил қилади. Вискозадан сунъий ипак тайёрланади. Бунда ксантогенатларнинг беқарорлигидан фойдаланилади; улар маълум вақт туриб «етилганидан» сўнг кичик тешикчалар (фильералар) орқали ўтказилади ва ичида тузлар (масалан, H_2SO_4, $NaHSO_4$) бўлган ваннага туширилади, бунда ксантогенатлар тезда пар-

чаланиб, ялтироқ иплар ҳолида қайтадан целлюлоза ажралиб чиқади.

$$\left[(C_6H_9O_4)-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SNa\right]_n + nH_2SO_4 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nCS_2 + nNaHSO_4$$

Клетчатка ва эфирларининг қўлланилиши. Клетчатка ва унинг эфирлари қатор ишлаб чиқариш асосини ташкил қилади: тўқимачилик маҳсулотлари (газмол ва канап маҳсулотлари), қоғоз, сунъий ипак, целлофан, пластик массалар, пленкалар (фотографик пленкалар ва бошқалар), коллодий, портловчи модда — пироксилин ва локлар ишлаб чиқариш шулар жумласидандир. Локлар олишда клетчатка нитрати (нитролоклар), шунингдек ацетатлардан (самолётсозликда қўлланиладиган ёнмайдиган локлар) фойдаланилади.

Мукополисахаридлар — мураккаб углеводлар бўлиб, шилимшиқ (тиссот — шиллиқ) кўринишга эга; мукополисахаридлар тузилишида аминошакарлар ва кўпинча урон кислоталар иштирок этади. Буларга глюкозамин қолдиғи, глюкурон ва сульфат кислоталардан тузилган *гепаринни* мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Гепарин қон томирлардаги қонни ивиб қолишдан сақлайди. Мукополисахаридларнинг яна бир намояндаси — *гиалурон кислота* бўлиб, у глюкозамин қолдиғи, глюкурон ва сирка кислоталардан ташкил топган. Гиалурон кислота шиллиқ безларда мавжуд бўлиб, микроорганизмларнинг макроорганизмлар тўқимасига киришига тўсқинлик қилади.

АЗОТ САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР

XV боб

АМИНЛАР ВА АМИНОСПИРТЛАР

АМИНЛАР

Аминлар деб, бир ёки бир неча водород атоми углеводород қолдиғига алмашган аммиак ва аммоний гидроксид ҳосиласига айтилади.

Аминлар молекуласи таркибига кирувчи углеводородлар қолдиғи сонига қараб, аминларни *бирламчи* (битта радикалли), *иккиламчи* (икки радикалли) ва *учламчи* аминлар (учта радикалли) деб бир-биридан фарқлаш мумкин. Аммоний группасидаги тўртта водород атоми тўртта радикалга алмашган аммоний гидроксид ҳосилалари *тўртламчи асослар* деб юритилади:

бирламчи амин — иккиламчи амин — учламчи амин — тўртламчи асос

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Одатда аминлар, улар молекуласига кирувчи радикаллар номига *амин* сўзини қўшиш орқали номланади. Масалан, CH_3NH_2 модда *метиламин*, $(CH_3)_2NH$ — *диметиламин*, $(CH_3)_3N$ — *триметиламин*, $(CH_3)(C_2H_5)NH$ — *метилэтиламин* деб юритилади.

Халқаро номенклатура бўйича мураккаброқ тузилган аминларни номлашда тегишли углеводородлар номи олдига «амино», «диамино» сўзи қўшиб айтилади, масалан,

модда *2-аминопропан* дейилади.

Аминлар группасидаги изомерия углерод занжирининг тармоқланиш даражасига ҳамда NH_2 аминогруппанинг молекуладаги ҳолатига боғлиқ.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Табиий шароитларда аминлар чиритувчи бактериологик процесслар таъсирида азотли моддаларнинг парчаланиши—биринчи галда оқсиллардан вужудга келувчи аминокислоталарнинг парчаланиши туфайли ҳосил бўлади. Бундай процесслар, масалан, одам ва ҳайвон ичагида содир бўлади. Усимликларда ҳам оз миқдорда аминлар борлиги аниқланган.

2. Галогенли ҳосилалар ва аммиакдан олиниши. Бу ҳамма группалардаги аминларни олишнинг умумий усулидир.

Маълумки, аммиак водород галогенидлар билан бирикиб, водород галогенид кислотанинг аммонийли тузини ҳосил қилади. Шунга ўхшаш аммиак углеводородларнинг галогенли ҳосилалари билан ҳам бирикади:

$$NH_3+RI \longrightarrow \left[\overset{+}{N}H_3R\right]\overset{-}{I}$$

Аммиакнинг реакцияга киришмаган бир қисми, бир ўрин алмашган аммоний тузидан водород галогенидни тортиб олади:

$$\left[NH_3R\right]I \xrightarrow{-HI} R-NH_2$$

Шундай қилиб, бирламчи аминлар вужудга келади. Иккиламчи аминлар ҳам шунга ўхшаш усулда олинади; бунда галогенли ҳосилага аммиак эмас, балки бирламчи амин таъсир эттирилади. Реакция икки босқичда боради:

$$NH_2R+RI \longrightarrow \left[\overset{+}{N}H_2R_2\right]\overset{-}{I}$$

$$\left[NH_2R_2\right]I \xrightarrow{-HI} NHR_2$$

Шу тарзда учламчи амин ҳам олинади:

$$NHR_2+RI \rightarrow [NHR_3]I$$

$$[NHR_3]I \xrightarrow{-HI} NR_3$$

Ниҳоят, шу усулда тўртламчи асос тузлари ҳам олинади:

$$NR_3+RI \rightarrow \left[\overset{+}{N}R_4\right]\overset{-}{I}$$

Тўртламчи асос тузларига ишқор таъсир эттириб, соф тўртламчи асос олиш мумкин:

$$(NR_4)I+NaOH \longrightarrow \left[\overset{+}{N}R_4\right]\overset{-}{O}H+NaI$$

Амалда аммиакнинг галогенли ҳосилалар билан таъсир этиш реакцияси бирламчи амин ҳосил бўлиши билан тугамайди, балки давом этади ва тўртала аминларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

3. Кислоталар амидини гипохлорит ва гипобромитлар билан парчалаш — Гофман бўйича парчалаш:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Аминларнинг дастлабки намояндалари — метиламин, диметиламин ва триметиламин — оддий температурада газсимон моддалардир. Қолган қуйи молекулали аминлар — суюқликлар, юқори аминлар эса қаттиқ моддалардир.

Аминларнинг дастлабки намояндалари аммиак сингари сувда кўп миқдорда эрийди, юқори аминлар эса сувда эримайди.

Қуйи молекулали аминлар, аммиакка ўхшаш ўткир ҳидга эга. Юқори намояндалари эса ҳидсиз.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Асос хоссалари. Барча аминлар аммиак ҳосилалари бўлгани учун асос хоссаларига эга; шу билан бирга алифатик қатордаги аминлар аммиакка нисбатан бирмунча кучли асос ҳисобланади. Аминлар эритмасининг ишқорий реакцияси, аминлар эриганда гидроксил ионларининг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:

Аминларнинг сув билан берган реакцияси аммиакнинг сув билан берган реакциясига бутунлай ўхшаш:

Худди аммиакдаги каби, аминларнинг сув билан берган реакцияси қайтар, шунинг учун аминлар эритмасининг аминларга хос ҳиди бор ва уларни эритмалардан осон ҳайдаб олиш мумкин.

Аминларнинг сув билан берган реакциясини электрон формулалар орқали яққолроқ кўрсатиш мумкин:

Бу реакцияда сувдаги протон азот атомидаги эркин электронлар жуфтига бирикади. Азотдаги бу электронлар жуфти бошқа қатор реакцияларнинг кечишида, масалан, тузлар ҳосил бўлишида ҳам катта роль ўйнайди.

2. Тузларнинг ҳосил бўлиши. Аммиак сингари, аминлар ҳам қуруқ ва эритма ҳолида кислоталар билан ўзаро реак-

цияга киришиб туз ҳосил қилади. Масалан, сульфат кислота билан ушбу реакция боради:

$$R{-}NH_2 + \overset{+}{H}\overset{-}{SO_4}H \longrightarrow \left[\overset{+}{RNH_3}\right]\overset{-}{SO_4}H$$

аминнинг нордон сульфат тузи

Аминлар тузининг тузилиши, аммоний тузлари тузилишига ўхшаш: азот атоми 4 та ковалент боғга эга; алмашинган аммоний комплекс ioни анион билан электровалент боғлар орқали боғланган. Аминлар тузининг ҳосил бўлишини электрон формула билан ифодалаш мумкин:

$$R{:}\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}{:} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} \longrightarrow \left[R{:}\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}{:}H\right]^{+} + \overset{-}{Cl}$$

Аминлар тузи ўз хоссаларига кўра соф аминлардан кескин фарқ қилади. Одатда аминлар тузи ҳидсиз қаттиқ модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Аминларнинг ўзи органик эритувчиларда яхши эриса, уларнинг тузлари эримайди. Аминлар тузига ўювчи ишқорлар таъсир эттирилса, тузларнинг парчаланиши (айниқса, бир оз қиздирилганда) ва соф аминларнинг ажралиши содир бўлади:

$$\left[R\overset{+}{N}H_3\right]\overset{-}{Cl} + NaOH \rightarrow NaCl + \left[R\overset{+}{N}H_3\right]\overset{-}{O}H \rightleftarrows H_2O + RNH_2$$

3. Аминларнинг нитрит кислота билан реакцияси катта аҳамиятга эга, чунки бу реакция бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни бир-биридан ажратишга имкон беради. Бунинг сабаби шуки, булар нитрит кислотага турлича таъсир кўрсатади.

Бирламчи аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришиб спирт ҳосил қилади ва азот ажратади:

$$R{-}NH_2 + HONO \rightarrow ROH + N_2\uparrow + H_2O$$

Иккиламчи аминлар нитрит кислота таъсирида нитроаминларга айланади:

$$\left[R\overset{+}{N}H_2\right]\overset{-}{O}NO \rightarrow H_2O + R{-}N\begin{matrix} H \\ N{=}O \end{matrix}$$

нитрозамин

Иккиламчи аминлардан ҳосил бўлган нитрозаминлар нисбатан барқарор моддалардир. Кўпинча улар мойсимон суюқлиқ бўлиб, нейтрал характерга эга, бу ерда аминогруппанинг асос хоссаси нитрит кислота қолдиғи билан нейтралланган.

Учламчи аминлар нитрит кислота таъсирида ўзгармайди, фақатгина нитрит кислотанинг беқарор тузи ҳосил бўлиб, у осон гидролизланади ва соф учламчи амин қайта ажралади.

4. Изонитриллар ҳосил бўлиши. Бирламчи аминлар хлороформ ва ишқорнинг спиртли эритмаси билан қиздирилса, кучли кўнгил айнатувчи ҳидга эга бўлган модда — изонитриллар ҳосил бўлади:

Изонитрилни изоцианид кислотанинг мураккаб эфири деб қараш мумкин: HNC ⟶ RNC. Дастлаб изоцианид кислотада ҳам, изонитрилларда ҳам икки валентли углерод мавжуд деб фараз қилинар эди:

$$H—N=C \longrightarrow R—N=C$$

Ҳозирги вақтда эса, углерод ва азот атомлари бир-бири билан ўзига хос учламчи боғ орқали боғланган. Бу учламчи боғнинг иккинчи боғи углерод ва азот атомларининг умумлашган электрон жуфтидан вужудга келган оддий боғ бўлиб, учинчи боғ эса азот атомига тегишли иккита электрон («умумлашмаган» электронлар жуфти) дан ҳосил бўлган деб ҳисобланади.

Бу азотга тегишли электрон жуфти химиявий боғ ҳосил бўлишида углерод атомига ҳам ўтади, натижада углерод атоми манфий, азот атоми эса мусбат зарядланади. Шунга кўра изоцианид кислота ва изонитриллар қуйидаги формула бўйича ифодаланади:

$$H—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}\rightarrow R—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$$

ёки кўпинча электронларнинг углерод атоми томон силжиши стрелка билан кўрсатилади:

$$H—N\overset{\rightarrow}{\equiv}C\rightarrow R—N\overset{\rightarrow}{\equiv}C$$

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Метиламин CH_3NH_2 — газсимон модда (қайнаш температураси — 6,3°) бўлиб, ҳиди айнан аммиак ҳидига ўхшаш.

Бу модда айрим ўсимликлар таркибида учрайди.

Триметиламин $(CH_3)_3N$ — газсимон модда (қайнаш температураси +2,8°). Концентрланган ҳолда аммиак ҳидига ўхшаш ҳидни, кўпинча учрайдиган оз концентрацияда эса жуда қўланса сасиган балиқ ҳидини беради.

Триметиламин кўп миқдорда селёдка намакопида, шунингдек баъзи бир ўсимликлар таркибида учрайди. Масалан, айрим дўлана гулида мавжуд бўлиб, унга ёқимсиз ҳид беради.

Тўртламчи асос тузларидаги битта радикал узун углерод занжирига эга бўлса, масалан, — триметилдодециламмоний

хлорид, бактерицид хоссага эга бўлган сирт актив модда (детергент) ҳисобланади. Уларнинг таъсир қилиш принципи 199-бетда айтилганга ўхшаш. Бироқ оддий совунларда ва аввал тасвирланган детергентларда анион ювувчи хоссага эга бўлгани ҳолда, улардан фарқли равишда тўртламчи аммоний тузларида бундай хосса катион («катион совунлар»)га хосдир.

ДИАМИНЛАР

Диаминлар шундай бирикмалар гуруҳики, уларни молекуласидаги икки водород атоми аминогруппа (NH_2) га алмашинган углеводородлар деб қараш мумкин.

Диаминлар ичида путресцин ва кадаверин катта аҳамиятга эга.

Путресцин биринчи марта йиринглда топилган, у тетраметилен — диаминдир:

Кадаверин — путресцин гомологи бўлиб, парчаланаётган мурда (cadaver — мурда)да топилган, у пентаметилендиаминдир:

Оқсил моддаларининг чириши натижасида аминокислоталардан путресцин ва кадаверин ҳосил бўлади. Ҳар иккала модда кучли асослар ҳисобланади.

Мурдаларнинг чириши натижасида ҳосил бўладиган органик асослар (жумладан путресцин ва кадаверин) *птомаинлар* деган умумий номга бирлаштирилади. Птомаинлар заҳарлидир.

Гексаметилендиамин

муҳим синтетик тола — найлон (297-бет) олишда қўлланилади.

АМИНОСПИРТЛАР

Аминоспиртлар ёки аминоалкоголлар деб, водород атомлари аминогруппа (ёки алмашинган аммоний группаси) ва спирт гидроксилига алмашинган углеводород ҳосилаларига айтилади.

Мазкур курсда биз коламин ва холин билан танишиб чиқамиз. Бу ҳар иккала аминоспирт анча мураккаб тузилган бирикмалар — фосфатидлар (284-бет) таркибига киради ва улардан ажратиб олинади.

Коламин ёки 2-аминоэтанол* $\overset{H_1}{HC}-\overset{H_2}{CH}$ (OH, NH_2) этилен оксидига аммиак таъсир эттириб олинади:

Коламин қуюқ суюқлиқ бўлиб, сув билан аралашади, аминларга хос ҳидга эга.

Кучли ифодаланган асос хоссаларга эга бўлиб, кислоталар билан туз ҳосил қилади:

Холин ёки триметил-β-оксиэтиламмоний гидроксид. Буни аммоний группасидаги учта водород атоми метил группага, битта водород атоми эса оксиэтил группага алмашган аммоний гидроксиди деб қараш мумкин.

Холин табиатда эркин ҳолда, фосфатидлар ёки айрим ҳосилалар кўринишида учрайди.

Холинни синтетик усулда олиш учун этилен оксидига сув иштирокида триметиламин таъсир эттирилади:

Холин гигроскопик кристалл модда. Унинг эритмалари кучли ишқорий реакцияга эга. Кислоталар билан у нейтрал тузлар беради, бунга холиннинг хлорид кислота билан бер-

---

* Аралаш функцияли бирикмалар номенклатураси ҳақида 305-бетга қаранг.

ган тузини мисол-қилиб кўрсатиш мумкин (бу ҳам жуда гигроскопик кристалл модда);

Холин физиологик актив модда бўлиб, одам ва ҳайвон ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайди. У қон босимини пасайтиради; кейинги йилларда, холин ёғ алмашинувини бошқариб турувчи витамин экانлиги аниқланди. Организмдаги метиллаш процессида холин ўзининг метил группасини беради.

Холиннинг ацетил билан берган ҳосиласи — *ацетилхолин* жуда муҳим биологик аҳамиятга эга. У жуда кам концентрацияларда ҳам бир қатор функцияларга таъсир кўрсатади; чунончи, у ичак мускулларига таъсир этиб, унинг перистальтикасига сабаб бўлади. Ацетилхолин, одатда, водород бромид тузи ҳолида ишлатилади:

ФОСФАТИДЛАР

Фосфатидлар энг кўп ўрганилган ва кенг тарқалган бирикмалар бўлиб, ёғларга ўхшаб тузилган, бироқ ёғлардан фарқли равишда уларнинг молекуласида битта юқори ёғ кислота қолдиғи ўрнида аминоспирт билан эфир тарзида боғланган фосфат кислота қолдиғи бўлади.

Энг кўп ўрганилган фосфатидлар составига аминоспирт сифатида коламин (283-бет) ва холин киради; шунга кўра фосфатидлар кефалин ва лецитинларга бўлинади.

Кефалинлар — коламин аминоспиртини сақловчи фосфатидлардир. Гидролиз натижасида ҳар бир молекула кефалиндан бир молекула глицерин, икки молекула юқори алифатик

кислота, бир молекула фосфат кислота ва бир молекула коламин (қуйидаги схемага қаранг) ҳосил бўлади.

Бир вақтда ҳам кислотали (водород атомларига диссоциланувчи фосфат кислота қолдиғи), ҳам асос группалар (коламин қолдиғидаги амин группаси) сақлаган кефалинлар ички тузлар кўринишида мавжуд бўлади:

Лецитинлар — холин аминоспиртини сақловчи фосфатидлардир. Лецитинлар тузилиши, уларнинг тўлиқ ва тўлиқсиз гидролизи билан исботланади:

Лецитин молекуласида кислотали группа (водород атомларига диссоциланa оладиган фосфат кислота қолдиғи) ва асос группа (гидроксилга диссоциланa оладиган холин қол-

диги) сақланганн учун, у сув ажратиб, ички туз ҳосил қила олади.

Кефалинлар каби лецитинлар ҳам табиий шароитларда кўп сонли намояндалари ва изомерларининг аралашмалари ҳолида учрайди.

XVI боб
АМИНОКИСЛОТАЛАР

Аминокислоталар деб, радикалидаги бир ёки бир неча водород атоми, бир ёки бир неча аминогруппага ўрин алмашган кислоталар ҳосиласига айтилади.

Энг оддий ҳолда аминокислоталарнинг формуласи қуйидагича:

Аминокислоталар муҳим аҳамиятга эга, чунки ҳаёт учун зарур бўлган модда — оқсилнинг гигант молекулалари аминокислоталардан тузилган.

Юқори полисахаридлар (масалан, крахмал) гидролизланганда моносахаридларга парчаланса, оқсиллар гидролизланганда аминокислоталарга парчаланади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Кўпгина аминокислоталар кундалик ҳаётда кўп ишлатиладиган эмпирик ном билан аталади. Масалан, икки углерод атомига эга бўлган аминокислота — сирка кислота ҳосиласи

гликокол деб аталади. У ширин таъмга эга бўлиб, биринчи марта «ҳайвон елими»дан ажратиб олинган (грекча glycos — ширин ва kolla — елим сўзларидан гликокол номи келиб чиққан).

Кўпинча, аминокислоталар ўзи ҳосил қилган кислоталар номига «амино» олд қўшимчасини қўшиб номланади. Масалан, сирка кислотадан ҳосил қилинадиган гликокол аминосирка кислота деб юритилади. Пропион кислотадан ҳосил қилинадиган аминокислота

аминопропион кислота деб аталади (7-жадвал)).

Халқаро номенклатура бўйича аминокислоталар номи тегишли кислоталар номига «амино» олд қўшимчасини қўшиб аталади ва группа ўрни кўрсатилади.

7-жадвал

Алифатик қатордаги баъзи бир муҳим аминокислоталар

Аминокислота номи	Формуласи
Гликокол, глицин ёки аминосирка (аминоэтан) кислота	H_2N-CH_2-COOH
Аланин ёки α-аминопропион (2-аминопропан) кислота	$H_3C-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$
Валин ёки α-аминоизовалериан (2-амино-3-метилбутан) кислота	$H_3C-CH(H_3C)-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$
Лейцин ёки α-аминоизокапрон (2-амино-4-метилпентан) кислота	$H_3C-CH(H_3C)-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$
Аспарагин ёки аминокаҳрабо (2-аминобутандион) кислота (икки асосли аминокислота)	$HOOC-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$
Лизин ёки диаминокапрон (2,6-диаминогексан) кислота (диаминокислота)	$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$

* Юлдузча билан асимметрик углерод атомлари кўрсатилган.

Аминокислоталар изомерияси бир қанча сабабларга:

1. Углерод занжирининг қанчалик тармоқланганлигига;

2. Занжирдаги аминогруппа ҳолатига боғлиқ. Аминогруппанинг занжирдаги ҳолатига кўра, оксикислоталар группасидаги каби, α-, β-, γ-ва шунга ўхшаш аминокислоталар мавжуд.

α-аминокислота β-аминокислота γ-аминокислота

Табиий шароитларда, аксарият, α-аминокислоталар учрайди. В. С. Гулевич биринчи марта β-аминокислоталарни мускул тўқималари моддаларидан ажратиб олишга муваффақ бўлди. Кейинчалик β-аминокислоталар бошқа табиий манбалардан ҳам ажратиб олинди.

3. Оксикислоталар каби, аминокислоталарда ҳам кўпинча оптик изомерияга дуч келинади. Табиий манбалардан олинадиган деярли барча аминокислоталар оптик активликка эга. Энг оддий оптик актив аминокислоталардан бири α-аминопропион кислотадир, у шунингдек *аланин* деб ҳам юритилади:

Табиий α-аминокислоталар худди *L*-сут кислотага ўхшаш конфигурацияга эга, яъни L-қатор моддаларидир:

L-сут кислота L-аланин

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. **Оқсил моддалар гидролизи.** Оқсил моддаларни гидролизлаш натижасида аминокислоталар ҳосил бўлади. Одатда, бунда аминокислоталарнинг ғоят мураккаб аралашмаси вужудга келади. Бироқ, бир қанча усуллар ишлаб чиқилганки, улар ёрдамида бу аралашмалардан соф ҳолдаги айрим аминокислоталарни ажратиш мумкин.

2. **Галогенли кислоталарга аммиак таъсир эттирилганда** дастлаб алмашинган аммоний тузи ҳосил бўлади, сўнгра ортиқча аммиак ёрдамида водород галогенид тортиб олинади ва аминокислота вужудга келади:

L-бромкислота L-алмашинган аммоний тузи L-аминокислота (аммоний тузи)

Аминокислоталар олишнинг бу усули углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ва аммиакдан аминлар олиш усулига бутунлай ўхшашдир.

ФИЗИК ВА ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Аминокислоталар сувда яхши эрийдиган, ширин таъмга эга қаттиқ кристалл моддалардир. Бу кислоталарга қуйидаги реакциялар хос.

1. Ички тузларнинг ҳосил бўлиши. Моноаминомонокарбон кислоталарнинг сувли эритмалари лакмус қоғозга нейтралдир. Бу аминокислоталар ҳар бир молекуласида кислотали — карбоксил, асосли — аминогруппа мавжудлиги билан тушунтирилади. Бу группаларнинг ўзаро реакцияга киришиши натижасида аминокислоталарнинг ички тузи ҳосил бўлади. Ички тузлар ҳосил бўлишида карбоксил группадан ажраладиган водород ионн аминогруппага бирикади ва уни алмашинган аммоний ионига айлантиради:

Ички тузлар молекуласининг икки жойида қарама-қарши зарядлар мавжуд бўлиб, гўёки молекула икки мусбат ($\overset{+}{N}H_3$ — группани) ва манфий зарядланган (COO^- — группани) ионларни бириктиради. Шунинг учун аминокислоталар ички тузини *биполяр ионлар,* яъни икки қутбга иккн қарама-қарши ионларга эга бирикмалар деб аталади.

Аминокислоталар ички тузларининг ҳосил бўлиши ҳақида фақат улар эритмасининг нейтрал реакциясигина эмас, балки уларнинг органик эритувчиларда кам эриши ва бошқа белгилар ҳам гувоҳлик беради.

2. Тузлар ҳосил бўлиши. Аминокислоталар биполяр ионлар бўлгани учун, амфотер хоссага эга, яъни улар ҳам асослар, ҳам кислоталар билан туз ҳосил қила олади.

Аминокислоталар асослар билан бирга карбоксилат ионн ҳисобига туз беради. Бу тузлар ичида айниқса мис тузлари характерли бўлиб, улар одатда тўқ-кўк ёки кўк-бинафша рангдаги йирик кристаллар ҳосил қилади, эриганда ҳам шу рангдаги эритма вужудга келади.

Бундай тузларда мис ионн қўшимча валентликлар орқали аминогруппалар билан бирикади ва тўқ-кўк рангли комплекс ион ҳосил қилади. Бундай ионлар мис ионларини аммиак билан (масалан, мис гидроксид аммиакда эритилганда) берган комплекс ионларига айнан ўхшашдир. Аминокислоталарнинг, масалан, гликоколнинг мис тузи тузилишини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин (пунктир чизиқлар билан мснинг қўшимча валентликлари тасвирланган):

Молекула ичидаги унинг айрим атомларини боғловчи, қўшимча валентликлар ҳисобига ҳосил бўладиган циклик комплекс бирикмалар *ички комплекс бирикмалар* ёки *хелатлар* деб аталади. Хелат деган ном грекча «хела» — қисқичбақа панжаси деган сўздан келиб чиққан бўлиб, ички комплекс бирикмаларда ҳалқа ҳосил бўлиши гўёки қисқичбақа панжасининг туташиши натижасида содир бўлади. Хелатлар ҳосил бўлишида ё металл, ёки водород атоми (молекулада ички водород боғлар ҳосил бўлганда) ана шундай вазифани бажаради. Хелат бирикмаларнинг вужудга келиши улар хоссасида (эрувчанлиги ва бошқаларда) кескин ўзгаришлар содир бўлишига олиб келади.

Аминокислоталар молекуласида аминогруппа борлиги учун ҳам кислоталар билан туз беради, масалан:

3. Формальдегид аминогруппага таъсир қилади ва метиленаминокислотани ҳосил қилади:

Агар соф аминокислоталар ички туз ҳосил қилгани учун лакмус қоғозга нейтрал бўлса, аминогруппа боғлангандан сўнг, улар кислотали реакцияга эга бўлади. Бундай бирикмаларни титрлаш усули билан миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин (Зёренсен усули).

4. Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши:

аминокислоталарнинг мураккаб эфири

5. Ангидридлар ҳосил бўлиши. Оксикислоталар сингари, аминокислоталар ҳам осонлик билан сув ажратади ва ангидридсимон бирикмалар ҳосил қилади. α-аминокислоталарнинг бундай бирикмалари γ-аминокислота бирикмаларидан* фарқ қилади.

* β-Аминокислоталар қиздирилганда сув эмас, балки аммиак ажратиб, тўйинмаган кислоталарга айланади:

α-аминокислоталарнинг икки молекуласидан бир молекула сув ажралиб тўлиқсиз ангидрид ҳосил бўлиши ёки икки молекула сув ажралиб, тўлиқ ангидрид ҳосил бўлиши мумкин.

Бир молекула сув ажралганда *дипептидлар* деб юритиладиган тўлиқсиз ангидридлар ҳосил бўлади:

Икки молекула сув ажралганда *дикетопиперазинлар* деб юритиладиган циклик бирикмалар — тўлиқ ангидридлар ҳосил бўлади:

Дикетопиперазинлар ҳосил бўлиши, оксикислоталардан лактидлар ҳосил бўлишига айнан ўхшаш (211-бет).

Юқоридаги формуладан кўриниб турибдики, дипептидлар, дастлабки аминокислоталар каби биттадан эркин ҳолдаги карбоксил ва аминогруппага эга. Шу туфайли дипептид молекуласи яна аминокислота молекуласи билан бирикиб, сув ажратиши ва тўлиқ ангидрид ҳосил қилиши мумкин:

Реакция маҳсулоти энди учта аминокислота қолдиғини сақлайди, шунинг учун ҳам *трипептид* деб аталади. Трипеп-

тид яна бир молекула аминокислота билан бирикиб, тўртта аминокислота қолдиғини сақловчи модда — *тетрапептидга* айланиши мумкин ва ҳоказо. Бир қанча аминокислоталар қолдиғидан *ташкил топган ангидридлар* типидаги моддалар — *полипептидлар* деб аталади. Барча пептидлар учун *пептид* боғ, яъни — $\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}$ —группанинг мавжудлиги характерлидир.

Э. Фишер турли хил синтетик усулларни қўллаб, молекуласида 18 тагача аминокислота* қолдиғи мавжуд бўлган ҳар хил полипептидлар олишга муваффақ бўлди.

Пептидлар типида тузилган моддалар ниҳоятда мураккаб оқсил молекулаларини тузишда катта роль ўйнайди.

γ-Аминокислоталар осонлик билан сув ажратиб, *лактамлар* деб аталувчи циклик бирикмалар беради:

Лактамларнинг ҳосил бўлиши, оксикислоталардан лактонлар ҳосил бўлишига ўхшаш (*211*-бет).

6. Нитрит кислота таъсир эттирилганда аминогруппа спирт группага алмашиниб, азот ажралиб чиқади (бу бирламчи аминларга нитрит кислота таъсир эттиришга ўхшайди):

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-OH+HONO\rightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-OH+N_2\uparrow+H_2O$$

Бу реакция аминокислоталарни Ван-Слайк усули бўйича миқдорий аниқлашнинг асосини ташкил қилади. Бу усулга биноан, ажралиб чиқаётган азот ҳажми махсус асбоблар ёрдамида ўлчанади.

---

* Ҳозирги вақтда таркибида ўнлаб аминокислота қолдиғи тутган полипептидлар занжири синтез қилинган, улар оқсил молекуласини (296-бет) тузишда иштирок этувчи полипептид занжирига ўхшашдир.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Бир асосли моноаминокислоталар — битта карбоксил ва битта аминогруппа сақлаган аминокислоталар.

Гликокол, глицин ёки аминосирка кислота кўп миқдорда

$$H_2N-CH_2-COOH$$

ҳайвон елимини кислотали гидролиз қилиш натижасида олинади. Йирик кристаллар кўринишида кристалланади, ширин таъмга эга. Аминосирка кислота оптик активлиги бўлмаган кам сонли табиий аминокислоталардан бири ҳисобланади.

α-аланин ёки α-аминопропион кислота

Табиий аланин қутбланиш текислигини ўнгга буради. Синтетик аланин эса оптик активликка эга эмас. Аланин кўп миқдорда ипак оқсилида бўлади.

β-аланин ёки β-аминопропион кислота H_2C биринчи марта В. С. Гулевич томонидан мускулларда (дипептид кўринишида) аниқланган.

β-Аланинда асимметрик углерод атоми бўлмагани учун оптик активликка эга эмас.

Икки асосли моноаминокислоталар — таркибида битта аминогруппа ва иккита карбоксил сақловчи аминокислоталардир.

Аспарагин ёки аминокаҳрабо кислота:

ва глютамин ёки аминоглутар кислота:

Бу кислоталар, бошқа икки асосли моноаминокислоталар каби кислотали хоссага эга, чунки улар ички тузлар ҳосил қилганида, битта ортиқча эркин ҳолдаги карбоксил группа қолади. Юқоридаги ҳар иккала кислота ҳам оқсил моддалари-

нинг гидролиз маҳсулотларида учрайди. Аспарагин кислота соф ҳолда ҳайвон ва ўсимликлар организмида учраб, азот алмашинувида муҳим роль ўйнайди.

Ҳар иккала кислота ҳам токсик хоссага эга бўлган аммиакни боғлаб, аспарагин ва глютамин амидларини ҳосил қилиш хусусиятига эга (305-бет.). Глютамин кислота руҳий касалликларни даволашда ишлатилади.

Глютамин кислотанинг натрийли тузи кичик концентрацияларда гўшт, қайнатма шўрва мазасини беради. Бу модда айрим мамлакатларда, айниқса Японияда жуда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ва қўшимча масаллиқ сифатида овқатга ишлатилади.

Бир асосли диаминокислоталар битта карбоксил ва иккита амино группага эга.

Орнитин ёки нормал α-, δ -диаминовалериан кислота ва

лизин ёки α, ε= диаминокапрон кислота

кучли асос хоссага эга, чунки ички тузлар ҳосил қилгандан сўнг, *унинг* молекуласида битта эркин ҳолдаги аминогруппа қолади.

Ҳар иккала аминокислота ҳам оқсиллар гидролизида ҳосил бўлади. Оқсил чириши натижасида *орнитин ва лизиннинг* декарбоксилланиши рўй бериб, улар путресцин ва кадаверинга айланади:

Олтингугурт сақлаган аминокислоталар — *цистеин ва цистин*. Бу моддалар бир-бирига осонлик билан ўта олади:

цистеин оксидланганда цистин ҳосил бўлса, цистинни эҳтиёт-лик билан қайтарилса цистеин вужудга келади:

цистеин (2 молекула) цистин

Цистин қопловчи тўқималарни (соч, жун, шох ва пат) ҳосил қилувчи оқсилларни гидролизлаш натижасида кўп миқдорда олинади.

Кўпгина оқсил-ферментларда цистеин қолдиқлари ўз группалари билан ферментатив реакцияларнинг содир бўлишида иштирок этади.

SH-группа сақловчи цистеин ва бошқа айрим моддалар нур касаллигини даволаш ва олдини олишда ишлатилади.

Полипептидлар — оқсил моддаларнинг парчаланиш маҳсулотидир. Полипептидлар гуруҳига антибиотик моддаларнинг баъзи бирларини (масалан, грамицидин С), шунингдек айрим гормонларни киритиш мумкин.

Антибиотик моддалар ёки *антибиотиклар* микроорганизмларнинг баъзи бир турларида (шунингдек ўсимлик ва ҳайвонларда) ҳосил бўладиган ва жуда оз концентрацияларда бошқа турлардаги микроорганизмларнинг ўсишини тўхтатадиган ёки секинлаштирадиган моддалардир. Масалан, *пенициллин*, Penicillium notatum, моғорнинг ҳаёт фаолияти натижасида ҳосил бўлади ва тилла ранг стафилококк ва бошқа қатор микроорганизмларнинг ўсишини тўхтатади. Антибиотиклардан биринчиси ҳисобланган пенициллин таъсирини дастлаб рус олимлари—В. А. Манассеин ва А. Г. Полотебновлар ўтган асрдаёқ таърифлаб берган эдилар. Ҳозирги вақтда органик бирикмаларнинг турли группаларига мансуб антибиотиклар маълум.

ОҚСИЛ МОДДАЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Оқсиллар (протеинлар) ҳайвон, ўсимлик ва микроорганизмлар ҳаёти учун жуда зарур моддалардир. Ҳаётнинг ўзи ҳам оқсил моддаларнинг *мураккаб айланиш* процессидир. «Ҳаёт — оқсил моддаларнинг яшаш усулидир, бу яшаш усули эса ўз моҳияти билан мазкур моддаларнинг химиявий тар-

кибий қисмларининг доимо ўз-ўзини янгилаб туришидан иборат*».

Оқсил моддаларнинг тўлиқ кислотали ва ферментатив гидролизи натижасида аминокислоталар вужудга келади, уларнинг молекулалари юқори полисахаридлар молекулаларидаги оддий қандлар каби, оқсил молекуласи мураккаб «биноси»нинг «ғиштчалари» ҳисобланади. Бироқ юқори полиозлар, кўпинча, қандайдир битта моносахарид (масалан, крахмал глюкозадан) ёки кўп сонли бўлмаган моносахаридлар туридан ташкил топган бўлса, оқсиллар доимо кўп сонли турли аминокислоталардан тузилган бўлади. Кўпгина оқсиллар таркибида аминокислоталардан 25 тачаси бўлади ва улардан 20 га яқини оқсил моддаларнинг доимий таркибий қисмини ташкил этади**. Бундан, оқсилларнинг ғоят хилма-хил эканлиги бирмунча тушунарлидир; агар оқсил молекуласи таркибига 20 та аминокислотанинг ҳар биридан бир молекуладан кирса, бу аминокислоталар бир-бири билан турли тартибда бирикиб $1{,}4 \cdot 10^{18}$ дан кўп ҳар хил комбинация бериши мумкин. Агар оқсил молекуласи таркибига 20 та аминокислотадан биттадан эмас, балки бир нечтадан молекула кирса (бу оқсил молекулаларининг гигант молекуляр оғирликка эга эканлигидан келиб чиқади), бунда комбинациялар сони кўп марта ортади. Шунинг учун ҳам оқсил моддалар тузилишини ҳал қилиш ғоят қийин.

Оқсиллар тузилиши ва хоссаларини ўрганишда ватандошларимиздан А. Я. Данилевский, Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков, Д. Л. Талмуд ва бошқаларнинг, шунингдек Гофмейстер, Фишер, Бергман, Шорм, Фромажо, Сенжер каби чет эл олимларининг хизматлари бениҳоя катта.

Оқсиллар тузилишининг умумий типлари ҳақидаги тушунча жуда кўп далиллар асосида вужудга келди. Бунда бир-бирини тўлдирувчи икки йўл, айниқса фойдали бўлиб чиқди: булар оқсилларнинг тўлиқ ва қисман гидролизини синчиклаб ўрганиш ва гидролизнинг энг оддий сўнгги маҳсулоти бўлмиш аминокислоталардан мураккаброқ моддалар синтез қилишдир; синтез қилинган моддалар, гидролизнинг оралиқ маҳсулотлари билан таққосланади.

Оқсил моддаларнинг аста-секин гидролитик парчаланишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

Оқсил ⟶ Пептонлар ⟶ Полипептидлар ⟶ Аминокислоталар

---

* Ф. Энгельс. Анти-Дюринг, Ўздавнашр, 1957, 103-бет.

** Кейинги йилларда оқсил моддаларнинг аминокислотали таркибини аниқлаш техникасида катта ютуқларга эришилди. Шундай автомат аппаратлар ихтиро қилинганки, уларга оқсил гидролизати юборилгандан сўнг, 12 соат ўтар-ўтмас, мазкур оқсилдаги турли аминокислоталарнинг сифат ва миқдор анализи тайёр бўлади.

Синтез қилиш йўли оқсиллар тузилишининг полипептид назариясини ажойиб тарзда тасдиқлади. Фишер, оқсиллар гидролизининг сўнгги маҳсулоти бўлмиш аминокислоталардан полипептидларни синтез қилди. Натижада бир қатор синтетик полипептидлар хоссаси гидролизнинг оралиқ маҳсулоти ҳисобланган полипептидлар хоссасига бутунлай ўхшаш эканлиги маълум бўлди. Фишернинг 18 та аминокислота қолдиғидан синтез қилган полипептиди, бир қанча хоссалари билан пептонларга яқинлиги аниқланди.

Оқсилларнинг полипептид назарияси — оқсиллар химиясининг кейинги ривожида, айниқса баъзи бир оқсил моддалар тузилишининг тўлиқ расшифровка қилиниши натижасида янада тасдиқланди.

Ҳозирги вақтда оқсил молекулаларининг бир ёки бир неча полипептид занжирлардан ташкил топганлиги маълум. Ҳар бир полипептид занжир очиқ, тармоқланган ёки циклик ҳолда бўлиши мумкин. Очиқ полипептид занжирнинг бир учида эркин ҳолдаги карбоксил группа тутган аминокислота (бу С-учли аминокислота) турса, бошқа учида эса эркин ҳолдаги аминогруппа тутган (N-учли аминокислота) аминокислота туради. Турли полипептид занжирларни бириктирувчи (баъзан эса бир занжирнинг ўзини ўровчи) боғлар сифатида, кўпинча цистин молекуласидаги S—S-дисульфид боғлар хизмат қилади.

Тузилиши аниқланган биринчи оқсил — инсулин гормонидир (Фромажо, Сенджер ва бошқалар иши). Унинг молекуласи иккита А — ва В (икки дисульфик кўприкча орқали боғланган) занжирлардан ташкил топган бўлиб, бу занжирларни ажратишга мувофиқ бўлинди. Полипептид А 21 та аминокислота қолдиғидан, полипептид В занжири эса 30 та аминокислота қолдиғидан ташкил топганлиги маълум бўлди. 1963—1964 йилларда ҳар иккала полипептид занжирлар синтез қилинди.

Ҳозирги вақтда янада мураккаброқ тузилган айрим оқсил-ферментлар (рибонуклеазалар, лизоцим) тузилиши расшифровка қилинган.

Полиамид смолаларнинг (масалан, капрон, найлон) полипептидларга яқинлиги шундаки, улар молекуласида ҳам полипептидлардагига ўхшаш углеводородлар қолдиғи — $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{N}-$ — группа билан боғланган. Бироқ полиамид смолалар ҳосил бўлишида α-аминокислоталар иштирок этмайди.

Капрон — ε-аминокапрон кислотанинг конденсацияланиш маҳсулоти:

ε-аминокапрон кислота

ε-аминокапрон кислотанинг конденсацияланиш реакцияси қуйидаги тарзда ёзиш мумкин.

Капрондан пишиқ синтетик тола олинади. Капрон толасидан автопокришкалар ишлаб чиқаришда, балиқчилик тўрлари, пайпоқлар тайёрлашда, хирургияда эса тикиш материали сифатида фойдаланилади.

Амалда капронни ε-аминокапрон кислотанинг циклик ангидриди ёки капролактамни 200° да қиздириб олинади:

Найлон — икки асосли адипин кислота ва гексаметилендиаминнинг конденсацияланиш маҳсулотидир.

Капрон, найлон ва шунга ўхшаш моддалардан тола олиш учун, уларни эритилган ҳолда фильералар (тешигининг диаметри 0,25 *мк*) орқали босиб ўтказилади.

СССРда капрон ва найлон типидаги полиамид смолалар олиш назариясини яратиш ва амалда ҳал қилишда академиклардан И. Л. Кнунянц, В. В. Коршак ва А. Н. Несмеяновларнинг ҳиссаси катта.

XVII боб
КИСЛОТА АМИДЛАРИ

Кислота амидлари деб, карбоксил группасидаги гидроксили аминогруппа — NH_2 га алмашинган кислота ҳосилаларига айтилади.

НОМЕНКЛАТУРАСИ

Кислота амидлари, одатда улар олинадиган кислоталар номи билан аталади. Масалан, $H-C\begin{smallmatrix}NH_2\\O\end{smallmatrix}$ чумоли кислота амиди ёки *формамид* (чумоли кислотанинг лотинча Acidum formicum номидан келиб чиққан); $H_3C-C\begin{smallmatrix}NH_2\\O\end{smallmatrix}$ эса, сирка кислота амиди ёки *ацетамид* (сирка кислотанинг лотинча Acidum acēticum номидан олинган) деб аталади.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Кислоталар галогенангидриди ва аммиакдан олиш. Бу энг кўп қўлланиладиган усулдир. Кислоталар галогенангидридига аммиак таъсир эттирилса, аввал улар молекуласининг бирикиши ва алмашинган аммоний тузининг ҳосил бўлиши рўй беради; кейинчалик эса, ҳосил бўлган туздан ортиқча аммиак водород галогенидни (аммоний тузи ҳолида) тортиб олади:

2. Карбон кислоталарининг аммонийли тузларидан олиш. Карбон кислоталарнинг аммонийли тузлари қиздирилганда парчаланиб, сув ажратади ва кислота амидлари ҳосил бўлади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Амидлар группасининг биринчи намояндаси формамид суюқлиқ бўлиб, ацетамид $CH_3-C\begin{smallmatrix}NH_2\\O\end{smallmatrix}$ дан бошлаб қолган барча амидлар — қаттиқ моддалардир. Қуйи молекулали амидлар сувда эрийди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Кучсиз асосли ва кислотали хоссалари. Амидларда кислота группасининг таъсири асосли хоссага эга — аминогруппа киритилгани учун ўзгарган. Шу туфайли кислоталар амиди кучсиз асос ва кислота хоссаларга эга.

Амидларнинг кучсиз кислотали хоссаси уларнинг асос характеридаги моддалар билан тузсимон бирикмалар ҳосил қилишида намоён бўлади. Масалан, амидлар симоб оксидини эритиш хусусиятига эга:

Амидларнинг кучсиз асос хоссаси эса уларнинг кучли кислоталар билан туз ҳосил қилишида намоён бўлади. Масалан:

2. Гидролизланиш хусусияти. Амидларга хос энг муҳим хосса — уларнинг осон гидролизланиб тегишли кислоталар ва аммиак ҳосил қилишидир:

Ҳосил бўлган кислота ва аммиакнинг ўзаро реакцияси натижасида аммонийли туз вужудга келади:

Кислота амидларининг фақат сув билан (катализаторларсиз) гидролизи жуда секин боради. Шунинг учун амалда кислота амидлари катализаторлар — кислота ёки асослар иштирокида гидролизланади.

Кислота амидларининг гидролизланиш хусусияти, уларни аминокислоталардан кескин фарқ қилиб туради; аминокислоталарда аминогруппа радикал билан мустаҳкам боғланган бўлиб, гидролизлангандa ажралиб кетмайди.

3. Кислота амидларига гипобромит ва гипохлорит таъсир эттириб аминлар ҳосил қилиш (Гофман бўйича парчаланиш). Бу ҳақда аввал тўхталиб ўтилган эди (278-бет).

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Ацетамид ёки сирка кислота амиди $CH_3-C\begin{matrix}NH_2\\ \|\\ O\end{matrix}$ йирик кристалл модда бўлиб, 82°да эрийди. Ундан сичқон ҳиди келиб туради; бу ҳанузгача ўрганилмаган аралашмалар ҳидидир.

Карбонат кислота амидлари катта аҳамиятга эга. Барча икки асосли кислоталар каби карбонат кислота ҳам, карбамин (ёки карбамид) кислота деб аталувчи тўлиқсиз амид ва мочевина деб юритиладиган тўлиқ амид ҳосил қилади:

$HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ карбонат кислота

$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ тўлиқсиз амид—карбамин кислота

$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ тўлиқ амид—мочевина

Карбамин кислота $H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ эркин ҳолда номаълум, бироқ унинг туз ва эфирлари маълум.

Карбамин кислотанинг мураккаб эфирлари умумий ҳолда уретанлар дейилади:

$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR$

уретан

Карбамин кислотанинг этил эфири $H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$ тўғридан-тўғри *уретан* (худди этил спирти тўғридан-тўғри спирт деб аталганидек) деб аталади ва медицинада ундан ухлатадиган восита сифатида фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда карбамин кислотанинг жуда кўп ҳосилалари синтез қилинган. Уларнинг кўпчилиги руҳий касалликларни даволашда (масалан, мепротан) ишлатилади.

Мочевина ёки карбонат кислотанинг тўлиқ амиди — $H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ *Мочевина одам ва сутэмизувчи ҳайвонлар организ-*мида азот алмашинувининг охирги маҳсулоти ҳисобланади. Оқсил ва аминокислоталар каби азот сақловчи моддалар

ҳам, организмда турли ўзгаришларга учраб, пирравардида сийдик билан мочевина ҳолида чиқиб кетади. Бир сутка давомида одам организми сийдик билан 28—30 *г* мочевина ажратади.

Мочевина биринчи марта Вёлер томонидан 1828 йилда синтез қилинган. Ҳозирги вақтда бу синтез органик бирикмаларнинг дастлабки синтезларидан бири сифатида тарихий аҳамиятга эга.

Ҳозирги кунда саноат миқёсида мочевина олишнинг энг кенг тарқалган усули — уни карбонат ангидрид ва аммиакдан 150° да қиздириб, юқори босим таъсирида олишдир:

$$CO_2+2NH_3 \rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+H_2O$$

Одатда мочевина йирик кристаллар шаклида кристалланади ва сувда яхши эрийди.

Мочевина жуда муҳим азотли ўғит бўлиши билан бирга пластмасса ва баъзи бир доривор моддалар синтезида дастлабки хом ашё ҳамдир. Мочевинани қорамоллар овқатига қўшиб берилса, ҳайвонларнинг азотли овқатланиш даражасини оширади. Шунинг учун мочевина жуда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади.

1. Тузлар ҳосил бўлиши. Мочевина тузларидан энг характерлиси нитрат ва оксалат тузларидир. Бу тузлар сувда ёмон эрийди:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+HNO_3 \rightarrow \left[H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}H_3\right]\overline{NO_3}$$

$$2H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+\underset{\underset{COOH}{|}}{COOH} \rightarrow \left[H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{+}{N}H_3\right]_2\underset{\underset{COO^-}{|}}{COO^-}$$

Реакциялар тенгламасидан кўриниб турибдики, мочевина бир эквивалент кислота, яъни фақат битта аминогруппа ҳисобига туз ҳосил қилади.

2. Гидролиз. Мочевина эритмаси кислота ёки ишқорлар иштирокида қиздирилса, ҳамма амидлар сингари, мочевина ҳам осон гидролизланади.

Барий гидроксид $Ba(OH)_2$ иштирокида бўладиган гидролиз, мочевина тузилишини тасдиқлагани учун анча қизиқарлидир. Мочевина эритмасини $Ba(OH)_2$ билан қайнатилса

аммиак ажралиб чиқади ва барий карбонат чўкмаси ҳосил бўлади:

3. Қиздирилганда парчаланиши. Қуруқ мочевина қиздирилганда дастлаб эрийди, сўнгра парчаланиб, газ ҳолидаги аммиак ажратади ва ниҳоят суюқ эритма яна қотади. Мочевина парчаланганда бир вақтнинг ўзида икки асосий реакция содир бўлади:

а) икки молекула мочевинадан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб, биурет ҳосил бўлади:

б) бир молекула мочевинадан бир молекула аммиак ажралиб чиқиб, изоцианат кислота вужудга келади:

Изоцианат кислота цианат кислотага айланади:

Цианат кислота полимерланади, бунда уч молекула цианат кислота бирикиб, циклик бирикма — цианур кислотани ҳосил қилади:

4. **Нитрит кислота билан парчаланиши.** Мочевинага нитрит кислота таъсир эттирилса, у парчаланиб, азот ажралиб чиқади:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+2HO-N=O \rightarrow CO_2\uparrow+3H_2O+2N_2\uparrow$$

5. **Гипобромит натрий (калий) билан парчаланиши.** Мочевинага гипобромит натрий эритмаси ($NaOH+Br_2 \rightleftarrows NaOBr+HBr$) таъсир эттирилса, у парчаланиб, газ ҳолидаги азот ажралиб чиқади::

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+3NaOBr \rightarrow 3NaBr+CO_2+2H_2O+N_2\uparrow$$

Бу реакция миқдорий, яъни тўлиқ ўтади. Шу реакцияга асосланиб А. П. Бородин мочевина миқдорини аниқлаш усулини яратди. Ҳосил бўладиган азот махсус асбобнинг даражаланган найчасига йиғилади. Ажралиб чиққан азот ҳажмига асосланиб мочевина миқдори ҳисоблаб чиқилади.

6. **Уреид ҳосилаларининг олиниши.** Мочевина қолдиғини турли тарзда кислоталар молекуласига киритиш мумкин. Бундай ҳосилалар *уреид ҳосилалар* (мочевинанинг лотинча — *urea* номидан олинган) деб юритилади.

Одатда уреид ҳосилалари иккига бўлинади:

а) *уреид кислоталар* — кислота радикалидаги водород атомининг мочевина қолдиғи билан алмашиниши натижасида олинадиган кислота ҳосилаларидир. Уреид кислоталар аминокислоталарга ўхшаш, масалан:

б) *кислота уреидлари* — кислота карбоксилидаги гидроксилнинг мочевина қолдиғи билан алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган кислота ҳосилаларидир. Кислота уреидлари кислота амидларига ўхшаш, масалан:

Кислоталар уреиди группасининг кўпгина намояндалари медицинада қўлланилади. Масалан, радикалида галоген тутган кислоталар уреиди ухлатувчи восита сифатида ишлатилади, бунга *бромизовал* — бромизовалериан кислота уреидини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

α-бромизовалериан кислота

α-бромизовалериан кислота уреиди ёки бромизовал

7. Формальдегид билан конденсацияланиш, *аминопласт* деб аталадиган жуда муҳим мочевина — формальдегид асосини ташкил этади. Дастлаб мочевина бир ёки икки молекула формальдегид билан конденсацияланиб, монометилолмочевина ёки диметилолмочевинани вужудга келтиради. Кейин бу бирикмалар ўзидан сув ажратиб, моно- ва диметиленмочевинага айланади:

монометилолмочевина — монометиленмочевина

диметилолмочевина — диметиленмочевина

Монометиленмочевина (худди диметиленмочевина каби) полимерланади:

Гуанидин $HN{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ мочевинанинг муҳим ҳосиласидир. Бу моддани кислород атоми иминогруппа=NH га алмашган мочевина деб қараш мумкин. Гуанидин биринчи марта ўғит сифатида ишлатилувчи *гуано* — парранда тезагини оксидлаш орқали олинган.

Гуанидин қаттиқ кристалл модда бўлиб, кучли асос хоссага эга. Ўювчи калий сингари, гуанидин ҳам ҳаводан CO_2 ни ютиб карбонат тузига айланади. Гуанидиннинг шу қадар кучли асос хоссага эга бўлиши, унда учта аммиак қолдиғи мавжудлигига асосланган.

Гуанидин айрим ўсимликлар (шакарқамиш, вика) таркибида учрайди. Гуанидин қолдиғи гуанидин кислоталарга тегишли айрим аминокислоталар молекуласига киради. Бундай аминокислоталарга *гуанидин сирка кислотани* мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

Гуанидин кислоталар уреид кислоталарга ўхшашдир. Айрим гуанидин кислоталар ҳайвон ва ўсимликлар организмидаги азот алмашинувида муҳим роль ўйнайди.

Ҳозирги вақтда медицинада молекуласида гуанидин қолдиғи мавжуд бўлган бир нечта муҳим дориворр моддалар ишлатилади.

Икки асосли аминокислота амидлари. Ўсимликлардаги азот алмашинувида *аспарагин* деб аталувчи *аспарагин* кислотанинг тўлиқсиз амиди катта аҳамият касб этади:

Қизиғи шундаки, *D*-аспарагин ширин, *L*-аспарагин эса бемаза таъмга эга.

Ўсимлик ва ҳайвон организмида аспарагин гомологи — *глютамин* муҳим роль ўйнайди. У глютамин кислотанинг амидидир:

глютамин кислота глютамин

ПОЛИФУНКЦИОНАЛ БИРИКМАЛАРИНИНГ ХАЛҚАРО НОМЕНКЛАТУРАСИ ҲАҚИДА

Молекулада бир нечта функционал группалар мавжуд бўлса, аввал баён этилган монофункционал бирикмаларнинг айрим синфларига оид номенклатура принципларидан фойдаланилади; бироқ бунда баъзи бир қўшимча қоидаларни ҳисобга олиш керак.

Занжирдаги атомларни номерлаш «катта» ўринбосарга яқин турган томондан бошланади. «Катталик» даражасининг камайиши сайин ўринбосарлар қуйидаги тартибда жойлашади:

1) O ва S сақлаган функционал группалар: —COOH, —SO_3H—CHO, >C=O, —OH, —SH;

2) азот сақловчи функционал группалар: —NH_2, H_2N—NH— (гидразин группа) ва бошқалар;

3) нофункционал группалар деб аталувчи группалар; —NO_2, —NO, J, Br, Cl, F;

4) қўш (иккиламчи ва учламчи) боғлар;

5) радикаллар (бош занжирнинг тармоқлари).

Полифункционал бирикмаларга бош функциясига кўра, яъни ном қўшимчасини ташкил қилувчи «катта» группага кўра ном берилади:... кислота, *-ал* (альдегид), *амин, -ан, -ен, -ин* шунга ўхшаш қўшимчалар билан тугайдиган углеводородлар. Молекула таркибига кирувчи бошқа группалар олд қўшимчалар билан ифодаланади. Масалан:

3-метил-1-бутен

3-аминопентан кислота

2, 3-диметил-3-бутен-1-ал

5-пентанол-1-ал

МИШЬЯК САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР

XVIII боб

МИШЬЯК САҚЛОВЧИ ЭНГ МУҲИМ БИРИКМАЛАР

Таркибида мишьяк сақловчи бирикмалардан икки гуруҳини: арсинлар ва арсин кислоталарни кўриб ўтамиз:

Арсинлар. *Арсинларни — бир, икки ёки уч водород атоми радикалга алмашинган водород арсинит ASH_3 ҳосиласи деб қараш мумкин.* Шундай қилиб, арсинлар аминларга ўхшашдир:

водород арсинит — арсин

Арсинларнинг аминлардан фарқи шундаки, улар асос хоссага эга эмас.

Арсинлар жуда заҳарли, уларнинг баъзиларидан биринчи жаҳон урушида жанговар заҳарловчи модда сифатида фойдаланилган. Бу моддалар ичида энг заҳарлиси люизитдир.

Люизит, мишьяк (III)-хлоридга ($AlCl_3$ иштирокида) ацетилен таъсир эттириб олинади:

люизит

Люизитни битта водород атоми хлорвинил $-C=C\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ билан, қолган водород атомлари эса хлор атомлари билан алмашинган водород арсенит ҳосиласи деб қараш мумкин. Бинобарин, люизитнинг рационал номи — *хлорвинилдихлорарсин* деб аталади.

Люизит — мойсимон суюқлиқ бўлиб, оз концентрацияларда унинг ҳиди эрongул ҳидини эслатади. Иприт сингари, люизит ҳам терини йиринглатувчи ва умумий заҳарловчи таъсирга эга заҳарли моддалар (ЗМ) группасига киради. Унинг барқарорлиги ипритникига нисбатан кам.

Арсин кислоталарни, бир ёки икки гидроксил группаси радикалга алмашинган арсенат кислота ҳосиласи деб қараш мумкин:

арсенат кислота

метиларсин кислота

диметиларсин (какодил) кислота.

Шундай қилиб, арсин кислоталар карбон кислоталарга айнан ўхшашдир:

Шу сабабли бу кислоталарни баъзан *арсон кислоталар* деб ҳам юритилади.

Арсин кислоталар, арсинларга нисбатан анча заҳарсиз. Уларнинг айрим намояндалари дори препаратлари сифатида ишлатилади.

ОЛТИНГУГУРТ САҚЛОВЧИ БИРИКМАЛАР

XIX боб

ТИОЛЛАР (ТИОСПИРТЛАР) ВА АЛКИЛСУЛЬФИДЛАР (ТИОЭФИРЛАР)

Тиоллар (тиоспиртлар) ёки меркаптанлар ва алкилсульфидлар (тиоэфирлар) шундай спирт ва эфирларки, улар таркибида кислород атоми олтингугурт атомига алмашинган бўлади:

R—O—H спирт	R—S—H тиоспирт (тиол) ёки меркаптан
R—O—R эфир	R—S—R алкилсульфид (тиоэфир)

Олтингугурт элементлар даврий системасининг кислород турган группасида, лекин бошқа даврда туради. Шу сабабли бу элементлар хоссалари орасида айрим фарқлар мавжуд, жумладан водород сульфид кислотали хоссага эга бўлса, сув нейтралдир. Бу фарқ тиохосилалар хоссасида ҳам намоён бўлади: спиртлар нейтрал модда бўлиб, ўювчи ишқорларга таъсир этмаган ҳолда, тиоспиртлар яққол юзага чиққан кислотали характерга эга ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Бунда тиоспиртлардан *тиолятлар* ёки *меркаптидлар* деб аталадиган бирикмалар ҳосил бўлади:

$$R-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{S}}-H + NaOH \rightarrow R-S-Na + H_2O$$

тиолят ёки натрий меркаптид

Оғир металларнинг симоб тиолятлари ёки меркаптидлари $\begin{matrix} R-S \\ R-S \end{matrix}\!\!>Hg$ характерли моддалар бўлиб, сувда эримайди; «меркурий» — симоб деган сўздан меркаптид ва меркаптанлар номи келиб чиққан.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Тиоспиртлар олишнинг умумий усули — галогенли ҳосилаларга натрий гидросульфид таъсир эттиришдир:

$$R{-}Cl + NaSH \rightarrow NaCl + RSH$$

Алкилсульфидлар олишнинг умумий усули — тиолятларга галогенли ҳосилалар таъсир эттиришдир:

$$R{-}S{-}Na + Cl{-}R \rightarrow R{-}S{-}R + NaCl$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Метантиол (метилмеркаптан) CH_3SH газдир. Унинг ҳамма гомологлари, шунингдек алкилсульфидлар суюқ ёки қаттиқ моддалардир. Тиоллар ва алкилсульфидлар сувда, ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди.

Барча тиоллар қўланса ҳидга эга бўлиб, уларнинг ҳиди сасиб қолган карам ҳидини эслатади. Бу ҳидни кам концентрацияда (1 қисм метантиолни $5-10^{10}$ қисм ҳавода) ҳам сезиш мумкин. Шунингдек алкилсульфидлар ҳам қўланса ҳидга эга.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. **Тиолларнинг кислотали хоссалари** шу қадар кучли ифодаланганки, улар фақат ўювчи ишқорлар (KOH,NaOH) билангина эмас, балки оғир металлар оксидлари ва гидроксиллари билан ҳам тиолятлар беради, масалан:

$$2R{-}S{-}H + HgO \rightarrow (R{-}S{-})_2Hg + H_2O$$

2. **Алкилсульфидлар** оғир металлар тузи, масалан, сулема билан осонликча **комплекс бирикмалар** ҳосил қилади;

$$R_2S + HgCl_2 \rightarrow R_2S \cdot HgCl_2$$

Алкилсульфидларнинг бу хоссаси жуда муҳим, чунки комплекс тузлар ҳосил бўлиши бу бирикмаларни аниқлашнинг асосини ташкил қилади.

3. ***Оксидлаш.*** *Тиоллар ҳам, алкилсульфидлар каби оксидланиш хусусиятига эга.*

Тиоллар ҳавода оксидланганда, икки молекула қолдиғи бир-бири билан бирикиб *диалкилдисульфидларни* ҳосил қилди:

$$\begin{matrix} R{-}S{-}H \\ R{-}S{-}H \end{matrix} + O \rightarrow H_2O + \underset{\text{диалкилдисульфид}}{R{-}S{-}S{-}R}$$

Диалкилдисульфидлар табиий шароитларда, масалан, *сарымсоқ пиёз таркибида учрайди.*

Тиоллар жадал оксидланганда (масалан, нитрат кислота) билан *алифатик қатор сульфокислоталари* ҳосил бўлади:

Сульфокислоталарни битта гидроксил радикалга алмашган сульфат кислота ҳосиласи деб қараш мумкин.

Алкилсульфидлар оксидланганда *сульфонлар* ҳосил бўлади:

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Тиол ва алкилсульфидлар намояндаларидан фақат ипритни кўриб ўтамиз.

Иприт ёки горчица гази алкилсульфид бўлиб, этиленга олтингугурт хлорид таъсир эттириб олинади:

Ипритнинг рационал номи — β,β-дихлордиэтилсульфид. Тоза иприт рангсиз кристалл модда бўлиб, 13°С да суюқланади.

Техник иприт эса горчица ҳидини эслатувчи қўнғир суюқликдир; (шунинг учун ҳам бу модда — иприт «горчица гази» деб аталган).

Иприт барқарор, терини йиринглатувчи заҳарли моддалар (ЗМ) группасига мансуб бўлиб, ниҳоятда заҳарли бўлгани учун теригагина эмас, балки бутун организмга ҳам таъсир кўрсатади.

КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Ароматик бирикмалар карбоциклик бирикмалар, яъни молекуласида углерод атомларидан ташкил топган ҳалқа (цикл) сақловчи бирикмалар группасига киради.

Карбоциклик қаторга ароматик бирикмалардан ташқари алициклик бирикмалар ҳам киради (401-бет).

«Ароматик бирикмалар» номи органик химия тараққиётининг бошланғич даврида келиб чиққан бўлиб, бу группага табиий смола, бальзам, эфир мойлари каби бир қанча хушбўй ҳидли моддалар киради. Кейинчалик бир қатор бу бирикмалар асосини *бензол* C_6H_6 углеводородининг ядроси ташкил этиши маълум бўлди.

Шу муносабат билан бензол ҳосилаларининг ҳаммасини ароматик бирикмалар деб атай бошладилар. Ҳозирги вақтда ароматик бирикмаларнинг хилма-хил турлари мавжуд бўлиб, уларнинг маълум қисмигина хушбўй ҳидга эгадир, холос.

Дастлаб ароматик углеводородлар — бензол ҳосилалари билан, сўнгра ароматик углеводородлардаги водород атомларининг турли хил функционал группалар билан ўрин алмашинишида ҳосил бўлган ароматик бирикмалар билан танишамиз.

XX боб

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

Барча тўйинган углеводородлар асосан метандан бошланганидек, бензол ҳам ҳамма ароматик углеводородлар асоси ҳисобланади. Ароматик углеводородларга бензол ҳамда бир ёки бир неча водород атоми радикал билан алмашинган бензол ҳосилалари киради.

БЕНЗОЛНИНГ ТУЗИЛИШИ

Бензолнинг тузилиши ҳақида бир неча ўн йиллар мобайнида қизғин илмий мунозаралар бўлиб келди. Бензолнинг молекуляр формуласи C_6H_6, уни гўё ацетилен C_2H_2 каби жуда тўйинмагандек қилиб кўрсатади. Ваҳоланки, бензол оддий шароитларда тўйинмаган углеводородларга хос бирикиш реакциясига киришмайди: у галогенларни бириктирмайди $KMnO_4$ *эритмасини рангсизлантирмайди. Бензол учун* кўпроқ тўйинган углеводородларга хос бўлган алмашиниш реакцияси характерлидир.

Масалан, бензолдаги водород атомлари галогенлар билан ўрин алмашади:

$$C_6H_6+Br_2\rightarrow \underset{\text{бромбензол}}{C_6H_5Br}+HBr$$

Бензол тузилишини аниқлашда, бензол молекуласининг *циклик тузилиши ҳақидаги назария муҳим қадам бўлди.* Бу назария ўтган асрнинг 60-йилларида Кекуле томонидан яратилган. Кекуле назариясига оид бўлган муҳим экспериментал маълумотлар ватандошимиз Ф. Ф. Бейльштейн ва бошқа олимлар томонидан олинган. Битта водороди алмашинган бензол ҳосиласининг изомерлар бермаслиги исбот қилинган. Масалан, фақат битта бромбензол C_6H_5Br ва битта нитробензол $C_6H_5NO_2$ ва ҳоказоларгина мавжуд, холос.

Агар бензолдаги углерод атомлари очиқ занжир кўринишида бирикса, унда битта водороди алмашинган бензол ҳосиласининг камида учта изомери мавжуд бўлади; бу изомерлар бир-биридан ўрин алмашинувчи модда (масалан, бром)нинг биринчи, иккинчи ёки учинчи углерод атомидаги ҳолатлари билан фарқ қилади:

Агар бензолдаги углерод атомлари цикл кўринишида боғланган бўлса, занжирнинг бошланиши ҳам, охири ҳам бўлмаслиги жуда равшан; бунда ҳамма углеводород атомлари тенг қимматли бўлиб, битта водороди алмашинган бензол ҳосилаларининг изомерлари бўлиши мумкин эмас:

Бензолнинг циклик тузилишини кўпчилик химиклар эътироф этдилар, аммо углерод атомларининг валентлиги ва уларнинг ўзаро боғланиш хусусияти узоқ вақтгача мунозараларга сабаб бўлиб келди. Юқорида келтирилган циклик формуланинг ҳар бир углерод атомида тўртинчи валентлик бўш. Бўш валентликка эга бўлган бирикмалар номаълум бўлгани учун 6 та углерод атомининг тўртинчи бўш валентлиги қандайдир тарзда ўзаро бир-бири билан боғланган деб фараз қилиш керак бўлади.

Шу сабабли кўпчилик химиклар бензолнинг турли формулаларини таклиф қилдилар, буларда углерод одатдагидек тўрт валентли, шу билан бирга углерод атомларининг тўртинчи валентлиги бирор усулда ўзаро тўйинади. Қуйида таклиф қилинган бензол формулаларидан айримларини келтирамиз:

Кекуле формуласи — Клаус формуласи — Дюар формуласи

Бу формулалар ичида кейинчалик қийинчилик билан бўлсада Кекуле формуласи қабул қилинди, чунки у ҳам бензол хоссаларини тўлиқ акс эттира олмас эди.

Дастлабки бензол нима учун 3 та қўш боғли бўла туриб этилен углеводородларига ўхшаб галоген ва водородни бириктира олмаслиги тушунарсиз туюларди. Бироқ бирмунча вақтдан кейин бу бирикиш реакцияларининг содир бўлиш шароитлари аниқланди. Галогенлар қуёшнинг очиқ нурида, катализатор ва кислород иштирокисиз секин бўлсада, бензолга бириккиши маълум бўлди. Масалан, бром таъсирида гексабром бензол ҳосил бўлади:

Кейинчалик, юқори температурада никель ёки кислотали муҳитда уй температурасида платина катализаторлари таъ-

сирида бензол молекуласига уч молекула водород бириктириб, гексагидробензол ҳосил бўлиши аниқланди:

бензол гексагидробензол

Шундай қилиб, бензол гидрогенланиш (бирор моддага водород бириқиши)га анча барқарор бўлишига қарамасдан, гидрогенланиши мумкин.

Академик Н. Д. Зелинский кўрсатганидек, бензолнинг гидрогенланиши реакцияси қайтар реакциядир: гексагидробензолни каталитик равишда (*палладий иштирокида*) дегидрогенлаб бензолга айлантириш мумкин.

Бензол ҳосилаларини рентген нурлари ёрдамида ўрганиш ғоят ажойиб ва принципиал муҳим натижалар берди. Бензол ҳалқасининг батамом симметрик ва бир текисликда ётиши маълум бўлди. Буни моделлар яхши акс эттиради (50-расм). Маълумки, бирламчи боғ билан боғланган углерод атомларининг марказлари орасидаги масофа 1,54 Å бўлса, иккиламчи боғ билан боғланган углерод атомларининг марказлари орасидаги масофа 1,34 Å га тенг. Бензолни текширишдан маълум бўлдики, ҳамма олти углерод атомлари маркази орасидаги масофа бир хил бўлиб, 1,40 Å га тенг, яъни бирламчи ва иккиламчи боғлар узунлигининг ўртача қийматига баробар экан.

Ҳозирги замон тушунчаларига кўра, бензол молекуласида оддий бирламчи ва қўш боғлар йўқ; бензол ва бошқа ароматик бирикмаларнинг ўзига хос алоҳида химиявий хусусиятлари ҳам шу билан тушунтирилади.

Бензолнинг углерод атомлари орасидаги масофа, шунингдек, углерод атомларининг химиявий хоссалари тамомила бир хилдир. Химиявий боғнинг икки ёнма-ён жойлашган углерод атомлари орасида ҳосил бўлишида иккита ёки

50-расм. Бензол молекулаларининг Стюарт (*чапда*)ва Бриглеб бўйича (*ўнгда*) моделлари:

а — юқоридан кўриниши; *б* — ёндан кўриниши.

а

б

51-расм. Бензолдаги С—С боғлар электрон зичлигининг бир текисда тақсимланиши

а — кресло шаклидаги конформация; *б* — қайиқча кўринишидаги конформация.

тўртта электрон иштирок этади деб ҳисоблаш мумкин эмас. Бензолнинг углерод атомлари орасида боғлар ҳосил қилишида иштирок этувчи ҳамма электронлар баббаравар тақсимланган ёки бошқача қилиб айтганда, бензол молекуласидаги ҳамма С—С боғларда электронлар зичлиги бир хил тарзда тақсимланган деб ҳисоблаш мумкин.

Электронлар зичлигининг бензолнинг барча С—С боғларида бир текисда тақсимланганлигини 51-расмда ифодаланган схема бўйича тасаввур этиш мумкин. Ҳар бир углерод атоми иккита қўшни углерод билан sp^2-ҳамда *p*-электронлар-ёрдамида боғланган. Саккиз рақами кўринишидаги *p*-электронлар булути (51-расм *а*) молекула жойлашган текисликка перпендикуляр бўлган текислик йўналишида жойлашади; шу билан бирга ҳар бир *p*-электрон булути иккита қўшни *p*-электрон булутлари билан бир хил даражада қопланган бўлади (51-расм, *б*). Бензолдаги *ароматик боғ* деб аталувчи С—С боғнинг ўзига хос хусусияти электрон булутларининг ана шундай жойлашуви туфайлидир.

Шундай қилиб, Кекуле формуласи бензол тузилишини аниқ акс эттира олмайди, бироқ бу формула бошқа таклиф этилган формулаларга нисбатан бензол тузилишини бирмунча тўлиқроқ акс эттиради.

Кўпинча Кекуле формуласини ёзиш учун бу формула бир оз соддалаштирилади: СН группаларини ёзмасдан фақат навбати билан бирламчи ва қўш боғлар кетма-кет келувчи олти бурчак тасвирланади:

Бензол гомологлари ёки унинг бирорта ҳосилаларини ёзиш керак бўлса, юқоридаги каби бензол ядросини олтибурчак кўринишида тасвирлаб, сўнгра бензол ҳалқасидаги ўрин босувчини ёзилади. Масалан, бензол гомологи — метилбензолнинг тўлиқ формуласи ўрнига, қуйидаги қисқартирилган формула ёзилади:

метилбензолнинг тўлиқ формуласи

метилбензолнинг қисқартирилган формуласи

Кейинги вақтларда илмий адабиётларда кўпинча бензол ядросининг янгича белгиси қўлланилмоқда:

Формула ўртасидаги доира углерод атомлари ўртасидаги электрон зичликларнинг тенглигини кўрсатади.

НОМЕНКЛАТУРА ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Номенклатураси. Ароматик углеводородларнинг рационал номи одатда «бензол» номидан келтириб чиқарилади; бунинг учун «бензол» сўзи олдига бензол молекуласидаги водород атомларига ўрин алмашган бир ва бир қанча радикаллар номи қўшиб айтилади. Масалан, $C_6H_5CH_3$ формулага эга бўлган углеводород *метилбензол;* $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ формулага эга бўлган углеводород эса *метилэтилбензол* дейилади ва ҳоказо.

Баъзан номлашнинг бошқача усулидан ҳам фойдаланилади: бунда бензол гомологи, водород атоми *фенил* деб аталувчи бензол қолдиғи — C_6H_5 га алмашган тўйинган углеводород ҳосиласи деб қаралади. Бу ҳолда биз метилбензол деб аталган $CH_3C_6H_5$ углеводородни *фенилметан* деб атаймиз.

Амалда кўп қўлланиладиган айрим бензол гомологлари кенг тарқалган эмпирик номларга эга. Масалан, метилбензол $C_6H_5—CH_3$ *толуол,* диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ эса *ксилол* деб аталади ва ҳоказо.

Ароматик углеводород қолдиқлари, уларнинг радикаллари *ариллар* деб юритилади. Бу тўйинган углеводород қолдиқларининг *алкиллар* деб аталишига ўхшашдир.

Изомерияси. Ароматик бирикмалар қаторида икки ёки ундан ортиқ ўрин олувчиларнинг бир-бирига нисбатан жойлашувига боғлиқ бўлган изомерия тез-тез учраб туради. Масалан, икки водород атоми ўрин олувчига алмашган бензол молекуласидаги ўрин олувчи моддаларнинг турли вазиятда жойлашишига қараб, учта изомери бўлиши мумкин:

1) ўрин олувчилар қўшни углерод атомларида жойлашган бўлиши мумкин. Бундай изомерлар *орто-изомерлар* дейилади;

2) ўрин олувчилар битта углерод атоми билан ажратилган углерод атомларида жойлашган бўлиши мумкин. Бундай изомерлар *мета-изомерлар* дейилади;

3) ўрин олувчилар иккита углерод атоми билан ажратилган, яъни диагонал бўйлаб жойлашган углерод атомларида

бўлиши мумкин, бундай изомерлар *пара-изомерлар* дейилади.

о-диметилбензол (*орто*-диметилбензол) *м*-диметилбензол (*мета*-диметилбензол) *п*-диметилбензол (*пара*-диметилбензол)

Учта водороди ўрин алмашган бензол учун ҳам ўрин олувчилар уч хил тартибда жойлашиши мумкин:

қаторли триметилбензол носимметрик триметилбензол симметрик триметилбензол

1) Учта ўрин олувчилар қўшни учта углерод атомларида жойлашган бўлиши мумкин. Бундай изомер қаторли (*р*-) ёки *вицинал* (*v*) изомер дейилади;

2) учта ўрин олувчининг иккитаси қўшни углеродда, учинчиси эса уларнинг биттасига нисбатан метаҳолатда жойлашиши мумкин. Бундай изомер *носимметрик* (*носимм*-ёки (*as*-) изомер дейилади;

3) ниҳоят, учта ўрин олувчилар бир-бирига нисбатан мета- ҳолатда жойлашган бўлиши мумкин. Бунга симметрик (симм- ёки *S*-) жойлашув дейилади.

Кўпинча ўрин олувчилар ҳолатини белгилаш учун бензол ҳалқасидаги углерод атомларига номерлар қўйилади. Бунда *о*-диметилбензол 1,2-диметилбензол, *м*-диметилбензол 1,3-диметилбензол, *п*-диметилбензол 1,4-диметилбензол, қаторли триметилбензол эса 1,—2,3-триметилбензол деб аталади ва ҳоказо.

Кўриб ўтилган ҳалқадаги ўрин олувчилар жойлашувига боғлиқ бўлган изомериядан ташқари, ароматик углеводородлар группасида бошқа турдаги изомерлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, бензол ҳалқасидаги водород атомларини алмаштирувчи радикаллар — тўғри углерод атомлари занжиридан ёки турли ҳолатдаги тармоқланган занжирдан ташкил топган бўлиши мумкин. Сўнгра, изомерлардаги радикаллар сонига боғлиқ бўлган изомерия ҳам мавжудки, бунда радикаллардаги ва бензол қолдиғидаги углерод ва водород

атомларининг умумий сони бир хил бўлади. Масалан, битта этил радикали бўлган этилбензол $C_6H_5C_2H_5$ иккита метил группаси бўлган диметилбензол — $C_6H_4(CH_3)_2$ га изомер; ҳар иккала бирикманинг умумий молекуляр формуласи C_8H_{10} дир.

Ароматик углеводородларнинг умумий формуласи. Агар бензол ядросидаги водород атомларини алмаштирувчи радикаллар тўйинган углеводородлар қолдиғи бўлса, бундай углеводородларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-6} бўлади. Бу формулани осонлик билан келтириб чиқариш мумкин.

Юқорида айтилганидек, бензол *ядроси олтита водород атомини* бириктириб, гидрогенланиши мумкин. Гидрогенланган бензол гомологи ҳосиласининг намунаси сифатида қуйидаги формулани кўриб чиқамиз:

Формуладан кўриниб турибдики, бу модда молекуласидаги ҳар бир углерод атомига иккитадан водород атоми тўғри келади. Бензол ҳалқасидаги углерод атомларининг ён занжири билан бириккан углерод атоми *битта водород атоми билан боғланган бўлса*, занжир охиридаги углерод эса учта водород атоми (CH_3) билан боғлангандир. Шундай қилиб, ўрта ҳисобда олганда, бу икки углерод атомларининг ҳар бири иккита водород атоми билан боғланган. Демак, гидрогенланган бензол гомологининг формуласи C_nH_{2n} дир. Гидрогенланганда бензол ядросига олтита водород атоми бирикади. Бу дастлабки ароматик углеводород ўз таркибида олтита водород атомини кам сақлаганлигини кўрсатади. Демак, у C_nH_{2n-6} формулага эгадир.

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ ОЛИШ ТАБИИЙ МАНБАЛАРИ

Тошкўмирни қуруқ ҳайдаш. Ароматик углеводородлар асосан тошкўмирни қуруқ ҳайдаш йўли билан олинади.

Тошкўмирни реторта ёки коксловчи печларда ҳавосиз 1000—1300°С да қиздирилса, унинг органик моддалари парчаланиб қаттиқ, суюқ ва газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Тошкўмирни қуруқ ҳайдашнинг қаттиқ *маҳсулоти — коксдир*. Бу модда углерод ва кул аралашмасидан ташкил топган серковак массадан иборат. Кокс жуда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ва асосан металлургия саноатида рудалардан металлар (биринчи навбатда, темир) олишда қайтарувчи сифатида ишлатилади.

Тошкўмирни қуруқ ҳайдашнинг суюқ маҳсулоти — *тошкўмир қатрони (қорамойи)* деб аталувчи ёпишқоқ смола ҳамда аммиак суви деб аталувчи, таркибида аммиак сақловчи сув қатламидир.

Тошкўмир қорамойи дастлабки тошкўмир оғирлигига нисбатан ўртача 3% миқдорида ажралиб чиқади. Аммиак суви аммиак олишнинг асосий манбаларидан бири ҳисобланади.

Тошкўмирни қуруқ ҳайдашнинг газсимон маҳсулоти эса *кокс гази* деб аталади.

Кокс гази кўмир сифатига, кокслаш режимига ва бошқа шу каби хусусиятларига қараб турли таркибга эга. Одатда бу газ ўз таркибида водород (тозаланган газда 52% ҳажмда), метан (32%) оз миқдорда CO,CO_2, азот, этилен углеводородлари сақлайди. Коксловчи батареяларда олинадиган кокс гази смола, аммиак ва енгил мойлар бугини ушлаб қолувчи бир қатор ютгичлардан ўтказилади. Кокс газининг конденсацияланиши натижасида ҳосил бўладиган енгил мойлар ўз таркибида 60% бензол, толуол ва бошқа углеводородлар сақлайди. Енгил мойни ушлаб қолиш катта иқтисодий аҳамият касб этади: чунончи, ҳозирги вақтда бензолнинг кўп қисми (90% гача) аксарият шу усулда, оз қисми эса, тошкўмир қора мойини фракциялаб олинмоқда.

Тошкўмир қорамойини қайта ишлаш. Тошкўмир қорамойи қора рангли смоласимон масса бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. Ҳозирги вақтда тошкўмир қоромойидан 120 дан ортиқ турли хил маҳсулотлар ажратиб олинган. Улар ичида ароматик углеводородлар, шунингдек кислотали характерга эга бўлган кислород сақловчи ароматик бирикмалар (феноллар), асос хоссали азот сақловчи моддалар (пиридин, хинолин), олтингугурт сақловчи бирикмалар (тиофен) ва бошқалар бор.

Тошкўмир қорамойини фракциялаб ҳайдаш натижасида қуйидаги фракциялар олинади.

1. 160° гача ҳайдаладиган **енгил мой.** Бу фракция таркибида бензол, толуол, ксилоллар каби углеводородлар мавжуд бўлиб, у тошкўмир қорамойи оғирлигининг жуда оз қисмини, яъни 0,02—2% ини ташкил этади.

2. 160—230° да ҳайдаладиган **ўртача мой** ёки **карбол мойи.**

Бу фракция бир қанча феноллар аралашмасидан иборат бўлиб, қорамойнинг 10—12% ини ташкил этади.

3. 230—270° да ҳайдаладиган **оғир** (қуйқа) **мой** ёки **креозот мойи.** Оғир мой таркибида углеводородлардан нафталин мавжуд бўлиб, у қорамой оғирлигининг анчагина қисмини, яъни 8—10 % ини ташкил этади.

4. 270—360° да ҳайдаладиган **ишил мой** ёки **антрацен мойи.** Бу фракция қора мойнинг 18—23% ини ташкил этади.

Ҳайдашдан кейин қолган қолдиқ, қиздирилганда юмшайдиган **пека** деб аталувчи қаттиқ масса қорамой оғирлигининг 56—60% ини ташкил этади.

Нефтдан олиш. Нефть ароматик углеводородларнинг асосий манбаи ҳисобланади. Кўпчилик нефтлар таркибида жуда кам ароматик углеводородлар сақланади. Ватанимиз нефтларидан Урал (Пермь) нефти ароматик углеводородларга жуда бой. «Иккинчи Боку» нефти эса 60% га яқин ароматик углеводородлар сақлайди.

Ароматик углеводородлар етишмагани учун ҳозирги вақтда «нефтни ароматизациялаш» дан фойдаланилади: нефть маҳсулотлари 700° атрофида қиздирилади, натижада нефть маҳсулотлари парчаланиб, 15—18% ароматик углеводородлар ҳосил бўлади.

Ароматик углеводородлар синтези. 1. Катализаторлар иштирокида ароматик углеводородлардан ва тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларидан синтез қилиш (Фридель—Крафтс синтези).

Катализаторлар (сувсиз $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$,$ZnCl_2$ ва бошқалар) иштирокида қуруқ ароматик углеводород ва қуруқ алифатик углеводородлар галогенли ҳосилаларидан водород галогенид ажралиб чиқиб, радикалларнинг бирикиши рўй беради:

$$C_6H_6 + ClC_2H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-C_2H_5 + HCl$$

2. Ароматик кислоталар тузидан синтез қилиш. Ароматик кислоталарнинг қуруқ тузлари ўювчи натрий билан қўшиб қиздирилса, тузлар парчаланади ва углеводород ҳосил бўлади:

Бу усул алифатик қатор углеводородлари олиш усулига ўхшаш. 3. Ацетиленданситез қилиш. Бу синтез — алифатик қатор углеводородларидан бензол синтезига мисол сифатида анча қизиқарлидир. Ацетилен 500°С да қиздирилган катализатор устидан ўтказилса, унинг учламчи боғлари узилиб, учта молекуласининг полимерланиши натижасида битта молекула бензол ҳосил бўлади:

ФИЗИК-ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Ароматик углеводородлар суюқ ёки қаттиқ моддалар бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. Одатда, битта бензол ҳалқасига эга бўлган углеводородлар сувдан енгил (солиштирма оғирлиги 0,86—0,90 *г/см*³). Ароматик углеводородлар сувда жуда кам эрийди.

Ароматик углеводородларнинг алмашиниш реакциясига (бирикиш реакциясига эмас) мойиллиги ва бензол ядросининг мустаҳкамлиги (турғунлиги) ароматик углеводородларнинг энг муҳим умумий химиявий хоссаси ҳисобланади.

Бензол гомологлари молекулаларида бензол ядроси ва ён занжирлар бўлади. Масалан, $C_6H_5—C_2H_5$ углеводородида C_6H_5 — бензол ядроси, C_2H_5 эса ён занжирдир. Бензол гомологлари молекуласидаги бензол ядросининг хоссаси соф бензол хоссасига яқинлашади (бироқ бутунлай ўхшаш эмас). Алифатик қатор углеводородлари қолдиғи бўлган ён занжир хоссалари эса алифатик қатор углеводородлари хоссаларига яқин туради.

Бензол углеводородлари реакцияларини уч группага бўлиб ўрганиш қулайроқдир.

1. Алмашиниш реакциялари

1. Бензол ядросидаги водород атомларининг радикаллар билан ўрин алмашиниши бензол гомологларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай алмашиниш Фридель-Крафтс (327-бет) реакциясида содир бўлади.

2. Водород атомларининг галогенларга алмашинуви ароматик қатор **галогенли ҳосилаларини** вужудга келтиради. Ф. Ф. Бейльштейн кўрсатганидек, ҳар хил шароитда ароматик углеводородларга галогенлар таъсир эттирилса, кўпроқ ядродаги, баъзан эса ён занжирдаги водород атомлари ўрин алмашади (327-бет).

3. Бензол ядросидаги водород атомларининг нитрат кислота қолдиғи — нитрогруппа NO_2 билан алмашинуви нитро ҳосилалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакция **нитролаш реакцияси** дейилади:

4. Бензол ядросидаги водород атомларининг сульфат кислота қолдиғи — сульфогруппа — SO_3H билан алмашинуви сульфобирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакция **сульфолаш реакцияси** дейилади:

Сульфолаш реакцияси катта аҳамиятга эга, чунки сульфобирикмалар бир қанча синтезларда оралиқ маҳсулот ҳисобланади. Бу ҳар икки нитролаш ва сульфолаш реакциялари ароматик бирикмалар учун хосдир.

Бензол ядросидаги ўрин алмашиниш қоидаси

Бензол ядросидаги ўрин алмашиниш реакцияларини ўрганишда шу нарса аниқландики, агар бензол ядросида аввалдан биронта группа бўлса, у ҳолда иккинчи группа — биринчи ўрин олувчининг характерига қараб, маълум бир жойдаги водородга ўрин алмашади. Шундай қилиб, бензол ядросидаги ҳар бир ўрин олувчи маълум бир *йўналтирувчи таъсирга эга.* Барча ўрин олувчилар ўзининг йўналтириш таъсирига кўра икки группага бўлинади.

Биринчи тур ўрин олувчилар кейинги киритилувчи группаларни орто-ва пара-ҳолатлари томон йўналтиради.

Бу турдаги ўрин олувчиларга қуйидаги группаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин (группалар йўналтириш кучининг камайиш тартиби бўйича жойлаштирилган):

$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, $-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$ ва бошқа алкиллар, шунингдек Cl, Br, J.

Иккинчи тур ўрин олувчилар кейинги киритилувчи группаларни *мета*-ҳолат томон йўналтиради.

Бу турдаги ўрин олувчиларга йўналтириш кучининг камайиш тартиби бўйича жойлашган қуйидаги группалар киради:

$$-NO_2, -C\equiv N, -SO_3H, -C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}, -COOH$$

Биринчи турдаги ўрин олувчилар бирламчи боғ сақласа, иккинчи турдаги ўрин олувчилар эса иккиламчи ёки учламчи боғ сақлайди.

Биринчи турдаги ўрин олувчилар кўпинча ўрин алмашиниш реакцияларининг кетишини осонлаштиради. Масалан, бензолни нитролаш учун, уни концентрланган нитрат ва сульфат кислота аралашмаси билан қиздириш керак бўлса, фенол C_6H_5OH ни эса уй температурасида суюлтирилган нитрат кислота ёрдамида муваффақият билан нитролаш мумкин. Бунда орто-ва пара-нитрофенол ҳосил бўлади.

Иккинчи турдаги ўрин олувчилар одатда ўрин алмашиниш реакцияларининг боришини бутунлай қийинлаштиради. Ўрин алмашиниш реакцияси **орто-ва пара-** ҳолатларда қийин, **мета-** ҳолатда эса нисбатан бирмунча осон боради.

Ҳозирги вақтда ўрин олувчилар таъсири қуйидагича тушунтирилади. Биринчи турдаги ўрин олувчилар электронодонор (электрон берувчи) *бўлиб, уларнинг электрон булути бензол ядроси томон силжиган бўлади.* Бу эса водород атомларининг ҳаракатчанлигини оширади.

Иккинчи турдаги ўрин олувчилар электроноакцептор (электрон қабул қилувчи) бўлиб, бензол ҳалқасининг электрон булути бу группалар томон силжиган бўлади. Бу эса водород атомларининг ҳаракатчанлигини камайтиради.

Бензол ядросидаги ўрин алмашиниш қоидаси жуда катта аҳамиятга эга. Чунки, у реакциянинг боришини олдиндан айтиш ва бирор керакли моддани синтез қилиш учун тўғри йўл танлашга имкон беради.

II. Бирикиш реакциялари

Бензол углеводородлари бирикиш реакциясига қийинлик билан киришади, улар бром сувини ва $KMnO_4$ эритмасини рангсизлантирмайди. Аммо махсус шароитлардагина қуйидаги реакциялар бориши мумкин.

1. **Галогенларнинг бирикиши.** Бу реакцияда кислород «салбий катализатор» ролини ўйнайди, кислород иштирокида реакция кетмайди (314-бет).

2. Катализатор иштирокида **водороднинг бирикиши**

$$C_6H_6+3H_2\rightarrow C_6H_{12}$$

III. Ароматик углеводородларнинг оксидланиши

Бензол оксидланишга жуда чидамли, парафинларга қараганда қийин оксидланади. Бензол гомологларига кучли оксидловчилар ($KMnO_4$ ва бошқа моддалар кислотали шароитда) таъсир эттирилса, бензол ядроси оскидланмайди, ён занжирлар эса оксидланиб, ароматик кислоталар ҳосил бўлади, масалан:

Узун ён занжирли ароматик углеводородлар оксидланганда ён занжирлар аста-секин қисқара бориб, пировардида бир ёки бир неча водород атоми карбоксил группага алмашинган бензол ҳосиласи — ароматик кислоталар вужудга келади.

Бензол гомологларини оксидлаш ароматик кислоталар олишнинг муҳим усули ҳисобланади.

Жуда шиддатли оксидлаш шароитларида, масалан, бензолга $KClO_3+H_2SO_4$ таъсир эттирилса, бензол ҳалқаси пар-

чаланиб оксидланади ва малеин кислота ҳосил бўлади:

Бензолни V_2O_5 катализатори иштирокида ҳаво кислороди билан оксидлаш ҳам юқоридаги ўзгаришларга олиб келади.

Бу реакция ароматик бирикмаларнинг алифатик қатор бирикмаларига айланишига мисол бўла олади.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Бензол C_6H_6 — анчагина хушбўй ҳидга эга бўлган, сувдан енгил (зичлиги 0,88), 80°С да қайнайдиган, сувда ёмон эрийдиган суюқликдир. У кокс газидан, тошкўмир қорамойининг енгил мойидан ва нефтдан (320-бет) олинади. Жуда кўп синтезлар (бўёқлар, дорилар, портловчи моддалар ва ҳоказолар) учун дастлабки маҳсулот сифатида ишлатилади.

Толуол (метилбензол ёки фенилметан) $C_6H_5CH_3$ — ўзига хос ҳидга эга бўлган суюқлик, зичлиги 0,87, қайнаш температураси эса 110°С. Портловчи моддалар, сахарин, бензой кислота каби моддалар олишда ишлатилади.

Ксилол ёки диметилбензол учта изомер кўринишида мавжуд:

о-ксилол (қайнаш температураси 144°С) *м*-ксилол (қайнаш температураси 139°С) *п*-ксилол (қайнаш температураси 138°С)

Бу изомерларнинг қайнаш температураси бир-бирига яқин бўлгани учун, уларни ажратиш жуда қийин. Ҳозирги вақтда бу мақсад учун босқичли музлатишдан фойдаланилади. Оддий ксилол учта изомер аралашмасидир.

Цимол ёки пара-метилизопропилбензол табиий шароитларда ўсимлик эфир мойлари, масалан тимиан таркибида учрайди. Медицина учун жуда муҳим бўлган бирикмалар — терпенлар (407-бет) группасига яқин туради.

цимол

Стирол (винилбензол ёки фенилэтилен) тўйинмаган ён занжири ароматик углеводородларнинг энг оддий намояндасидир.

стирол

Стирол осонлик билан полимерланиб, шишасимон полимер ҳосил қилади:

Молекуляр оғирлиги 20 000 дан 300 000 гача ва ундан ҳам юқори бўлган **полистироллар** электр токи ўтказмайдиган материал сифатида ишлатилади. Стирол бутадиен билан бирга сополимерланиб, синтетик каучукнинг айрим турларини олишда ишлатилади. Фенол қолдиғига турли функционал группалар: $-SO_3H$, $-N(CH_3)_2$ ва бошқалар киритилган полистироллар **ионитлар — ион алмаштирувчи смолалар** (345-бет) сифатида ишлатилади.

XXI боб

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ, СУЛЬФО- ВА НИТРОБИРИКМАЛАРИ

ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАР

Ароматик углеводородлардаги водород атомларининг галогенларга алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар, ароматик углеводородларнинг галогенли ҳосилалари дейилади. Бензол -гомологларининг галогенли ҳосилалари галогенни ядрода ва ён занжирда сақлаши мумкин. Масалан, толуолдаги ядро водородини галогенга алмаштириб, толуолнинг изомер ҳосилаларини — *хлортолуол* ёки *бензил хлоридни* ҳосил қилиш мумкин:

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Галогенларни совуқда (уй температурасида) таъсир эттирилса, бензол ядросида алмашиниш содир бўлади. Одатда реакция катализаторлар (нод, оғир металлар галогенидлари ва бошқа моддалар)иштирокида олиб борилади:

$$C_6H_6+Br_2\rightarrow C_6H_5Br+HBr$$

монобромбензол

Катализаторлар иштирокида реакция янада давом этиб, галоген билан икки, уч ва ундан кўп водород атомлари алмашиниши мумкин.

Ароматик углеводородларнинг ён занжири алмашиниши катализаторларсиз қиздирилганда содир бўлади. Масалан, қайнаб турган толуол буғига хлор таъсир эттириб, ён занжир — метил группадаги учала водородни галогенга алмаштириш мумкин:

$$C_6H_5CH_3+Cl_2\rightarrow C_6H_5CH_2Cl+HCl$$

бензил хлорид

$$C_6H_5CH_2Cl+Cl_2\rightarrow C_6H_5CHCl_2+HCl$$

бензилидин хлорид

$$C_6H_5CHCl_2+Cl_2\rightarrow C_6H_5CCl_3+HCl$$

бензотрихлорид

Бу реакция, худди алифатик қатор бирикмалари галогенланганидек, радикал ўрин алмашиниш реакциясига ўхшайди (98-бет) ва унинг кечишида қуёш нури катализатор ролини бажаради. Алифатик қатор галогенли ҳосилалар олишнинг барча усулларидан ён занжирида галогени бўлган ароматик қатор галогенли ҳосилаларни олишда фойдаланса бўлади. Масалан, тегишли спиртлардан галогенли ҳосилалар олиш:

$$C_6H_5CH_2OH+HBr=C_6H_5CH_2Br+H_2O$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Ароматик қатордаги галогенли ҳосилалар оғир суюқлик ёки кристалл моддалардир. Галогени ён занжирда жойлашган галогенли ҳосилалар шиллиқ пардаларни ачиштирувчи ҳидга ҳамда кўздан ёш оқизиш хусусиятига эга; галогени ядрода жойлашган галогенли ҳосилалар эса кучсиз ҳидга эга.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Галогени ядрода ва ён занжирда жойлашган галогенли ҳосилалар ўзининг химиявий хоссалари жиҳатидан бир-биридан кескин фарқланади. Ядрода жойлашган галоген, маса-

лан, хлорбензол C_6H_5Cl ва хлортолуол $C_6H_4Cl(CH_3)$ да жуда мустаҳкам боғланган бўлса, ён занжирда жойлашган галоген эса, аксинча, масалан, бензил хлорид $C_6H_5CH_2Cl$ да (радикал $C_6H_5CH_2$ *бензил* дейилади) мустаҳкам боғланмаган.

Буни $AgNO_3$ эритмаси реакцияси орқали кўрсатиш мумкин. Агар $AgNO_3$ эритмасини икки изомер — хлортолуол $C_6H_4Cl(CH_3)$ ва бензил хлорид $C_6H_5CH_2Cl$ га таъсир эттирилса, булар орасидаги кескин фарқ сезилади: хлортолуолдан узоқ вақт қайнатиш натижасида чўкма ҳосил бўлса, бензил хлориддан эса бундай чўкма жуда тез ҳамда оз қиздирилгандаёқ ҳосил бўлади:

$$C_6H_5CH_2|\underline{Cl+Ag}|NO_3 \rightarrow C_6H_5CH_2ONO_2 + AgCl\downarrow$$

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Хлорбензол C_6H_5Cl 132°C да қайнайдиган суюқлик.

Бензил хлорид $C_6H_5CH_2Cl$ (179°C да қайнайдиган суюқлик), **бензил бромид** $C_6H_5CH_2Br$ (199°C да қайнайдиган суюқлик) ва **бензил иодид** $C_6H_5CH_2J$ (24°C да эрийдиган қаттиқ модда). Булар ҳаммаси кўздан ёш оқизиш хусусиятига эга жанговар заҳарловчи модда (ЖЗМ) — лакриматорлар сифатида қўлланиши мумкин. Бензил иодид 0,002 мг/л концентрациядаёқ кўздан ёш оқизади ва шиллиқ пардаларни шиширади.

ДДТ ёки п; - **дихлордифенилтрихлорметилметан** — ҳашаротларга қарши курашда кенг қўлланиладиган энг кучли инсектицид модда ҳисобланади. У кучли сульфат кислота иштирокида икки молекула хлорбензолга бир молекула хлорал таъсир эттириб олинади:

СУЛЬФОБИРИКМАЛАР

Углеводородлар (ва бошқа ароматик бирикмалар) бензол ядросидаги водород атомларини сульфат кислота қолдиғи — сульфогруппа (ёки сульфоксил) — SO_3H га алмашиниши

натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар ароматик моддаларнинг сульфо ҳосилалари ёки сульфобирикмалар деб аталади.

Углеводородларнинг сульфо ҳосилалари кўпинча *сульфокислоталар* (уларнинг кислотали хоссалари туфайли) деб юритилади.

Сульфокислоталарни, гидроксил группаси радикалга алмашган сульфат кислота ҳосиласи деб қараш мумкин:

сульфат кислота сульфокислота

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Сульфокислота одатда *сульфолаш реакцияси* ёрдамида — концентрланган сульфат кислотани ароматик бирикмаларга қиздириб таъсир эттириш орқали олинади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Сульфокислоталар сувда осон эрийдиган кристалл моддалардир. Улар баъзан жуда гигроскопик бўлиб, ҳавода, ундаги намликни ютиб эрийди.

Сульфогруппаларнинг киритилиши одатда бирикмаларнинг сувда эрувчанлигини оширади.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Кислотали хоссалари. Сульфокислоталар жуда кучли кислота ҳисобланиб, уларнинг кучи ҳатто сульфат кислотага ҳам яқинлашади.

2. Сульфохлорид ва сульфонамидларга айланиши. Сульфокислоталарга PCl_5 ёки $POCl_3$ таъсир эттирилса, уларнинг гидроксил группаси галогенга алмашади, натижада *сульфохлоридлар* ҳосил бўлади:

Сульфохлоридлар мойсимон суюқлик бўлиб, баъзи бир доривор моддаларни (масалан, оқ стрептоцидни) синтез қилишда оралиқ маҳсулот бўлиб хизмат қилади.

Сульфохлоридларга аммиак таъсир эттирилса, галоген атоми аминогруппага алмашиниб, *сульфонамидлар* вужудга келади:

Сульфонамидларга натрий гипохлорид таъсир эттириш натижасида, амид группанинг бир ёки икки водород атоми хлорга алмашиниб, *хлорамидлар* ёки *дихлорамидлар* (булар хлорамин ёки *дихлорамин* деб ҳам юритилади) ҳосил бўлади:

хлорамид Б

дихлорамид Б

Келтирилган хлорамидлар бензосульфамид ҳосилалари бўлгани учун хлорамид Б деб юритилади.

Хлорамидлар осонлик билан «актив хлор» ажратиш хусусиятига эга. Шу туфайли улар муҳим дезинфекция қилувчи восита сифатида, шунингдек иприт каби жанговар заҳарловчи модда (ЖЗМ) ни зарарсизлантириш («дегазациялаш») да ишлатилади.

НИТРОБИРИКМАЛАР

Ароматик углеводородларнинг бир ёки бир неча водород атомининг бир ёки бир неча нитро NO_2 группа билан алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган ҳосилалар нитроҳосилалар ёки нитробирикмалар деб аталади.

ОЛИЩ УСУЛЛАРИ

Нитробирикмалар одатда нитролаш реакцияси ёрдамида, концентрланган нитрат ва сульфат кислоталарнинг аралашмаси таъсирида олинади:

$$C_6H_6 + HO-NO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Нитролаш учун ишлатиладиган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси нитроловчи аралашма деб аталади.

Концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмаси бир-бири билан ўзаро реакцияга киришиб, нитросульфат кислота ҳосил бўлиши ва шу кислотани яхши нитролаш воситаси эканлигини В. В. Марковников кўрсатиб ўтган эди.

$$HO-SO_2-O\underline{|H+HO|}-NO_2 \longrightarrow HO-SO_2-O-NO_2+H_2O$$

Ҳозирги вақтда нитролаш реакциясини, бензол ҳалқасидаги протон H+ ҳолида ажралиб чиқадиган водород атомининг нитросульфат кислотанинг диссоциаланиши натижасида ҳосил бўладиган нитроний катиони $(NO_2)^+$ га алмашиниши деб қараш мумкин (А. И. Титов):

$$O_2S\begin{matrix}O-NO_2\\OH\end{matrix} \rightleftarrows [NO_2]^+ + HSO_4^-$$

Нитролаш реакциясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$C_6H_6+[NO_2]^++HSO_4^- \longrightarrow C_6H_5NO_2+H_2SO_4$$

Агар бензол молекуласида битта нитрогруппа мавжуд бўлса, иккинчи нитрогруппа маълум қийинчилик билан киради ва доимо биринчи нитрогруппага нисбатан мета-ҳолатда бўлади. Бу бензол ядросида алмашиниш қоидасига мос келади. Учинчи нитрогруппа бензол молекуласига бундан ҳам қийинлик билан киради ва мавжуд бўлган икки нитрогруппаларга нисбатан мета-ҳолатга ўтади.

мононитробензол м-динитробензол, с-тринитробензол.

Бензол гомологлари бензолга нисбатан осон нитроланади.

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Мононитробирикмалар — рангсиз ёки оч сариқ рангга эга суюқ ёки қаттиқ моддалар. Уларнинг ҳиди аччиқ бодом ҳидини эслатади. Мононитробирикмалар парчаланмай ҳайдалади.

Полинитробирикмалар — сариқ рангли кристалл моддалар бўлиб, уларнинг баъзилари ўзига хос ҳидга эга. Полинитробирикмаларни ҳайдаш мумкин эмас. Чунки улар қиздирилганда портлайди.

Нитробирикмалар сувда эримайди. Барча нитробирикмалар заҳарлидир.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Бензол ядросида нитрогруппа сақлаган ароматик нитробирикмалар на кислотали, на асос хоссага эга эмас, яъни улар ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди. Одатда,

нитрогруппа бензол ядросидаги углерод атоми билан жуда мустаҳкам боғланган.

Нитрогруппалар бензол ядросидаги водород атомларининг оксидланиш қобилиятини кучайтиради. Масалан, тринитробензол кучсиз оксидловчилар таъсиридаёқ тринитрофенол (пикрин кислота) га оксидланади:

Ароматик нитробирикмаларнинг энг муҳим хоссаси, уларнинг ароматик аминларга қайтарилишидир.

Бу реакция Н. Н. Зинин томонидан очилган. Бу реакция натижасида ҳосил бўладиган аминлар органик бўёқларнинг асосини ташкил этади. Шунинг учун ҳам Н. Н. Зинин ҳақли равишда жаҳон бўёқ саноатининг асосчиси ҳисобланади.

Зинин реакцияси деб аталадиган ароматик нитробирикмаларнинг аминобирикмаларга қайтарилиш реакциясини турли қайтарувчилар ёрдамида амалга ошириш мумкин. Ҳозирги вақтда қайтарилиш реакцияси, ўша онда ажратиб олинадиган водород (in statu nascendi) ёрдамида амалга оширилади. Нитробензолнинг қайтарилиши натижасида анилин ҳосил бўлади:

$$C_6H_5NO_2+6H \longrightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

Ажралиб чиқиш вақтида водородни турли усуллар билан ҳосил қилиш мумкин:

1) металлга кислота таъсир эттириб олинади, масалан:

$$2HCl+Zn \longrightarrow ZnCl_2+2H$$

бу ҳолда қайтарилиш жараёни кислотали муҳитда олиб борилади;

2) рух ёки алюминийга ишқор таъсир эттириб олинади, масалан:

$$2NaOH+Zn \longrightarrow Na_2ZnO_2+2H$$

натрий цинкат

бу ҳолда *қайтарилиш реакцияси ишқорий муҳитда амалга* оширилади.

Саноатда нитробензолнинг қайтарилиш реакцияси одатда кислотали муҳитда, энг арзон металл — темирга хлорид кислота таъсир эттириб олиб борилади:

$$2HCl+Fe \rightarrow FeCl_2+2H$$

Анилин, анилин-бўёқ саноатининг асоси ҳисоблангани учун, нитробензолни анилинга қайтарилиш реакцияси жуда катта масштабда олиб борилади.

Юқорида келтирилган нитробензолни анилинга қайтарилиш тенгламаси умумий бўлиб, амалда бу реакция бир неча босқичда боради, шу билан бирга бу босқичлар кислотали ва ишқорий муҳитларда бирмунча фарқланади.

Кислотали муҳитда қайтарилиш реакцияси қуйидаги босқичлар билан боради: нитробензол дастлаб нитрозобензол C_6H_5NO га айланади; қайтарилиш реакцияси давом эттирилса, нитробензол фенилгидроксиламинга айланади ва *ниҳоят, фенилгидроксиламин анилинга қайтарилади.* Буни қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин:

Ишқорий муҳитда нитробензол қайтарилса, дастлаб нитрозобензол ва фенилгидроксиламин ҳосил бўлади. Кейинчалик эса ишқорларнинг каталитик таъсири натижасида бу икки бирикманинг конденсацияланиши содир бўлади *ва азоксибензол* ҳосил бўлади:

Кейинчалик азоксибензол қайтарилиб, қизғиш *зарғалдоқ* рангли *азобензол* ҳосил қилади. Қайтарилиш реакцияси давом эттирилса, азобензолнинг азот атомлари орасидаги қўш боғ узилади ва рангсиз *гидразобензол* вужудга келади. Гидразобензолнинг қайтарилиши натижасида эса анилин ҳосил бўлади. Гидразобензол қайтадан ҳаво кислороди билан азобензолга осон оксидланиши мумкин.

Азобензол ва гидразобензол Н. Н. Зинин томонидан топилган.

Нитробензол $C_6H_5NO_2$ анилин ишлаб чиқаришда дастлабки маҳсулот сифатида жуда кўп миқдорда олинади. Анилин ўз навбатида органик бўёқлар, доривор моддалар ва ҳоказолар тайёрлашда қўлланилади.

Нитробензол сувда эримайди. У аччиқ бодом ҳидини эслатувчи ўткир ҳидга эга заҳарли моддадир.

Тротил, симм-тринитротолуол

кенг қўлланиладиган портловчи моддалардан биридир. Бу модда толуолни нитролаш усули билан олинади. Тротил сариқ кристалл моддадир.

XXII боб

ФЕНОЛЛАР

Феноллар ароматик углеводородларнинг шундай ҳосилалариқи, улар ароматик ядродаги бир ёки бир неча водород атомларининг гидроксил группага алмашиниш натижасида ҳосил бўлади. Масалан:

бензол фенол толуол фенол (крезол)

Фенол ҳосил бўлиши учун, ён занжирдаги эмас, балки, албатта, ароматик ядродаги водород атоми гидроксил группага алмашган бўлиши шарт. Агар гидроксил группани ароматик углеводородларнинг ён занжирига киритилса, ароматик спиртлар ҳосил бўлади (351-бет).

Агар углеводород молекуласидаги битта водород атоми гидроксил билан ўрин алмашса, *бир атомли фенол* ҳосил

бўлади, масалан, C_6H_5OH. Ароматик углеводород ядросида иккита гидроксил группа мавжуд бўлганда *икки атомли* $C_6H_4(OH)_2$, учта гидроксил мавжуд бўлганда эса *уч атомли* **фенол** $C_6H_3(OH)_3$ га эга бўламиз.

БИР АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Тошкўмир қорамойидан феноллар олиш муҳим техник усул ҳисобланади.

Феноллар олиш учун қорамой фракцияси ишқор билан ишланади. Ишқорларнинг сувли эритмасида яхши эриб, фенолят ҳосил қиладиган феноллар сувда ва ишқорларнинг сувли эритмасида эримайдиган қорамой углеводородларидан осон ажралади. Фенолят сақлаган ишқорлар эритмаси сульфат кислота билан ишланса, фенолят парчаланиб, феноллар яна ажралиб чиқади, масалан:

$$C_6H_5ONa+H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4+C_6H_5OH$$

Ажратиб олинган феноллар қайтадан фракцион ҳайдалади ва сўнгра тозаланади.

2. Сульфокислота туларидан олиш. Сульфокислота тузларига ишқор қўшиб суюқлантирса, фенол ва калий сульфит ҳосил бўлади:

$$C_6H_5|\underline{SO_3K+K}|OH \rightarrow C_6H_5OH+K_2SO_3$$

Ҳосил бўлган фенол ишқорлар иштирокида фенолятга айланади:

$$C_6H_5OH+KOH \rightarrow C_6H_5OK+H_2O$$

Сўнгра фенолятга сульфат кислота таъсир эттириб, эркин ҳолдаги фенол олинади:

$$C_6H_5OK+H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5OH+KHSO_4$$

3. Диазоний туларидан феноллар олиш муҳим усул ҳисобланади (381-бетга қаранг).

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Кўп ҳолларда феноллар қаттиқ кристалл моддалар бўлиб, сувда ёмон эрийди. Ўзига хос ўткир ҳидга эга.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Кучсиз кислотали хоссалари. Барча феноллар кучсиз кислотали хоссаларга эга. Бу уларнинг ишқорларда эриб, фенолятлар ҳосил қилишида намоён бўлади:

$$C_6H_5OH+NaOH \rightarrow C_6H_5ONa+H_2O$$

Феноллларнинг умумий рационал формуласи, спиртларнинг умумий рационал формуласига жуда ўхшаш.

Умумий формуласининг ўхшаш бўлишига қарамай, феноллар спиртлардан биринчи галда кислотали хоссалари борлиги билан кескин фарқ қилади.

Маълумки, спиртлар амалда ишқорлар билан реакцияга киришмайди, яъни кислотали хоссага эга эмас. Алкоголятлар (формуласи бўйича фенолятларга ўхшаш) спиртларга эркин ҳолдаги ишқорий ҳамда ишқорий-ер металлари, масалан, натрий метали таъсир эттириб олинади:

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

Фенолятлар, феноллларга бир қатор эркин ҳолдаги металларни*, масалан:

$$C_6H_5OH + Na \rightarrow C_6H_5ONa + H$$

шунингдек, ўювчи ишқорларни таъсир эттириб олинади:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Феноллларнинг кислотали хоссаси жуда кучсиз. Чунонча, феноллар лакмус қоғози рангини ўзгартирмайди. Феноллардаги кислотали хоссанинг ғоят кучсиз эканлигини, фенолятларнинг карбонат кислота таъсирида парчаланиш реакцияси билан яққол кўрсатиш мумкин. Агар тиниқ натрий фенолят эритмасидан карбонат ангидрид газини ўтказсак, бир оз вақтдан сўнг карбонат кислота таъсирида фенолятдан сиқиб чиқарилган, сувда ёмон эрийдиган эркин ҳолдаги фенол ажралиб чиқади:

$$C_6H_5ONa + H_2CO_3 \rightarrow C_6H_5OH \downarrow + NaHCO_3$$

Бу реакция феноллларинг энг кучсиз кислота ҳисобланадиган карбонат кислотадан ҳам кучсиз кислотали хоссага эга эканлигини кўрсатади.

Фенол гидроксилининг кислотали хоссаси (спирт гидроксилига нисбатан) қуйидагича тушунтирилади: фенол гидроксилидаги кислороднинг озод электронлар жуфти бензол ҳалқасининг π-электронларига таъсир қилади ва ҳалқа томон силжийди. Кислород атомининг манфий заряди камайган сари унинг мусбат заряди бир оз орта боради ва гидроксилдаги водород атоми электронларини ўзига кучлироқ тортади. Бу эса водороднинг протон ҳолида ажралиб чиқишини, яъни диссоциаланишини бирмунча осонлаштиради.

2. Оддий эфирлар ҳосил бўлиши. Спиртлар сингари феноллар ҳам оддий эфир бирикмалари бериш хусусиятига эга. Амалда феноллларнинг оддий эфирларини олиш учун фенолят-

* Ишқорий металлар билан реакция жуда шиддатли боради, ҳатто портлаш содир бўлиши ҳам мумкин.

ларга алкилгалогенидлар (*а*) ёки арилгалогенидлар (*б*) таъсир эттирилади:

$$а)\ C_6H_5O|\underline{Na+I}|C_2H_5 \rightarrow C_6H_5-O-C_2H_5+NaI$$

$$б)\ C_6H_5O|\underline{Na+Br}|C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-O-C_6H_5+NaBr$$

Биринчи ҳолда (*а*) фенол ва спирт радикали сақлаган, яъни аралаш алифатик-ароматик оддий эфир ҳосил бўлса, иккинчи ҳолда (*б*) эса иккита фенол қолдиги сақловчи, яъни соф ароматик оддий эфир ҳосил бўлади.

3. Мураккаб эфирлар ҳосил бўлиши. Спиртлар сингари феноллар ҳам мураккаб эфир типидаги бирикмалар бериши мумкин. Амалда феноллар мураккаб эфирини олиш учун фенолятларга кислотанинг галогенангидридлари таъсир эттирилади, масалан:

$$C_6H_5O|\underline{Na}|\underline{Cl}+C(=O)-CH_3 \rightarrow C_6H_5-O-C(=O)-CH_3+NaCl$$

Феноллар органик, шунингдек минерал кислоталар билан ҳам мураккаб эфирлар беради. Масалан, одам сийдиги орқали фенол сульфат эфирининг калийли тузи $C_6H_5O-S(=O)_2-OK$ ажралади.

Юқорида келтирилган учта реакциядан кўриниб турибтики, феноллар ўзининг кислотали хоссалари билан спиртлардан кескин фарқ қилса (п. 1), бошқа айрим хоссалари — оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилиши (п. 2 ва 3) жиҳатидан эса спиртларга ўхшашдир.

4. Темир (III)-хлорид билан бўялиш реакцияси. Барча феноллар темир (III)-хлорид билан бўялиш хоссасига эга; бир атомли феноллар одатда бинафша ёки кўк ранг ҳосил қилади. Бу реакция фақат феноллар учун хос эмас. $>C=C<_{OH}$ енол группа тутган, яъни, қўш боғли углерод атоми ёнида турган гидроксил группа сақловчи алифатик қатор бирикмалари ҳам $FeCl_3$ билан бўялиш реакциясини беради.

5. Бензол ядросидаги водород атомларининг алмашиниши. Феноллардаги бензол қолдиги гидроксил группага таъсир кўрсатиб, кислотали хоссага эга бўлишида кўмаклашади. Бироқ бензол молекуласига киритилган гидроксил ҳам, бензол қолдигига таъсир кўрсатиб, бензол ядросидаги водород атомларининг ҳаракатчанлигини оширади. Натижада фенол молекуласидаги водород атомлари ароматик углеводородлардагига нисбатан анча осон ўрин алмашади.

Галогенлар билан алмашиниши. Феноллларга галогенлар, ҳатто бром суви таъсир эттирилса, учта водород атоми осонлик билан ўрин алмашиниб, уч галогенли феноллар ҳосил бўлади:

Бром атомлари гидроксил группага нисбатан орто-ва пара-ҳолатларда бўлган водород атомлари ўрнини олади.

Трибромфенол сувда ёмон эрийди ва чўкмага тушади. Шу туфайли унинг ҳосил бўлиш реакцияси фенолни аниқлашга хизмат қилиши мумкин.

Нитрат кислота қолдиғи билан алмашиниши. Феноллар жуда осон нитроланади. Масалан, ҳатто жуда суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилганда ҳам *о*-ва *п*-нитрофеноллар аралашмаси ҳосил бўлади:

Сульфат кислота қолдиғи билан алмашиниши. Феноллар осон сульфоланади; бунда фенолдан *о*- ва *п*- фенолсульфокислоталар аралашмаси ҳосил бўлади:

6. Феноллларнинг оксидланиши. Феноллар ҳатто ҳаво кислороди таъсирида ҳам осон оксидланади. Бунда феноллар ўз рангини ўзгартириб, пушти, оч қизил ёки тўқ қизил тусга киради. Аралашмалар феноллларнинг оксидланишини тезлатади, шунинг учун одатда тозаланмаган феноллар тезлик билан рангини ўзгартириб, тўқ рангга киради.

Феноллар оксидланишининг биринчи босқичи — гидроксил группасидан водород атомининг ажралиши ва бир валентли кислороди бўлган эркин ҳолдаги феноксил радикалининг ҳосил бўлишидир. Бу радикаллар, кейинчалик йирик молекула ҳосил қиладиган турли мураккаб химиявий ўзгаришларга киришади.

Феноллар жадалроқ (масалан, хром аралашмаси билан) оксидланганда, фенол гидроксили билан бир қаторда, гидроксил группага нисбатан пара-ҳолатда бўлган водород атоми ҳам оксидланади; бунда бензохинон

ва унинг кейинги ўзгаришлари натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлар ҳосил бўлади. Янада жадалроқ оксидланиш шароитида феноллларнинг бензол ядроси парчаланади.

7. Антисептик хоссаси. Феноллар қўпгина микроорганизмларни ҳалок қилади, шунга кўра фенол ва уларнинг ҳосилалари медицинада дезинфекцияловчи ҳамда антисептик восита сифатида қўлланилади. Фенол (карбол кислота) 1867 йилда хирургияга Листер томонидан киритилган биринчи антисептик воситадир. Феноллларнинг антисептик хоссаси, уларнинг оқсилларни ивитиш қобилиятига асосланган.

Фенол гомологлари — крезоллар феноллларга нисбатан янада кучлироқ антисептик таъсирга эга.

Феноллар молекуласига турли хил ўрин олувчилар — галоген атомли ва шунга ўхшаш моддалар киритилиб, фенолга нисбатан бирмунча қимматли қатор антисептик моддалар олинди.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Фенол ёки **карбол кислота.** Acidum carbolicum, C_6H_5OH.

Ҳозирги вақтда фенол асосан тошкўмир қора мойидан ва синтетик усулда бензолдан сульфобензол орқали ёки бошқа усуллар ёрдамида олинмоқда.

Фенол ўзига хос ҳидга эга, ҳавода кам оксидланиб, пушти рангга кирадиган кристалл модда. Сув билан 16° да суюқланадиган кристаллогидрат $C_6H_5OH \cdot H_2O$ ни ҳосил қилади. Сувда фенол 20° да, 1 : 15 нисбатда эрийди. Феноллар эритмаси $FeCl_3$ билан бинафша рангга бўялади. Фенол кристаллари ҳавода турганда атмосфера намлигини тортиб, эрийди — сувнинг фенолдаги эритмасини ҳосил қилади.

Фенол заҳарли модда бўлгани учун уни медицинада қўллаш кейинги вақтда бирмунча чеклаб қўйилди, ундан фақат сиртга ишлатиладиган дори сифатида фойдаланилади.

Жуда кўп миқдордаги фенол бўёқлар, пикрин кислота, салицил кислота ва бошқа доривор моддаларни синтез қилишда, шунингдек сунъий смола — фенолальдегид смолаларини, масалан, бакелитларни ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Феноллнинг оддий эфирлари. Фенолнинг метил ва этил эфирлари *анизол* ва *фенетол* деб аталади:

анизол фенетол

Ҳар иккала модда ўзига хос ҳидга эга бўлган суюқлик. Анизол 154°, фенетол эса 170° да қайнайди.

Нитрофеноллар. Моно-, ди- ва тринитрофеноллар мавжуд. Фенол молекуласига нитрогруппанинг киритилиши, унинг кислотали хоссасини янада оширади: нитрофеноллар карбонат кислота тузларини парчалаб, карбонат кислотани ажратиш хоссасига эга эканлиги билан феноллардан тафовут қилинади. Нитрофенолларнинг бу хоссаси, уларнинг икки таутомер шаклда — *бензоид* ва *хиноид* ёки *аци-шаклларда* мавжуд бўла олиши билан боғлиқдир.

Аци-шакл ҳосил бўлишида фенол гидроксилидаги водород атоми нитрогруппадаги кислород атомига ўтади, бу химиявий ўхшашлик кучини қайтадан тақсимланиши билан боради. Пара-нитрофенол иккита таутомер шаклининг ўзаро бир-бирига ўтишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

хинонд шакл ёки аци-шакл

Формуладан кўриниб турибдики, $O{=}N{-}OH$ (‖ O) нитрат кислотада қандай атомлар группаси бўлса, *п*-нитрофенолнинг аци-шаклида ҳам худди шу группалар мавжуд. Шунинг учун нитрофеноллар ўз хоссаларига кўра ҳақиқий кислоталарга яқинлашади.

Молекулада хиноид структура мавжуд бўлганда нитрофенолнинг аци-шаклидаги каби, моддaнинг рангли бўлиши аниқланган (383-бет).

Эркин ҳолдаги нитрофеноллар одатда турли интенсивликдаги сариқ рангда ёки амалда рангсиз бўлиши мумкин. Бу нитрофеноллар иккита таутомер шаклининг ўзаро миқдорий нисбатига боғлиқ: бензоид шакли рангсиз, аци-шакли эса сал сариқ рангли бўлади. Бу нисбат фақат нитрофенол табиатига эмас, балки водород ва гидроксил ионларининг концентрациясига ҳам боғлиқ.

Реакция муҳитига, яъни водород ионларининг концентрациясига қараб нитрофеноллар ўз рангини ўзгартиргани учун айрим нитрофеноллар индикатор сифатида ишлатилади.

Одатда *пикрин кислота* деб аталадиган *тринитрофенол* катта аҳамият касб этади.

Пикрин кислота олиш учун, фенолни концентрланган нитрат ва сульфат кислота аралашмаси билан нитролаш мумкин; бундан ташқари, иқтисод жиҳатдан бирмунча қулай бошқа усуллар ҳам бор.

Бошқа нитрофеноллар сингари, пикрин кислота ҳам икки таутомер шаклда бўла олади:

бензоид шакл — хиноид шакл ёки аци-шакл

Пикрин кислота аччиқ таъмга эга, сариқ рангли кристалл моддадир. Эҳтиётлик билан қиздирилса, бу модда 122° да эрийди, ўта қиздирилганда эса осон портлайди. Пикрин кислота таркибида учта нитрат кислота қолдиғи мавжуд бўлгани учун, у кучли кислота ҳисобланади, унинг диссоциланиш даражаси минерал кислоталарнинг диссоциаланиш даражасига яқинлашади.

Пикрин кислота эркин ҳолда портловчи модда сифатида, калий ва аммоний тузлари кўринишида эса бўёқ модда сифатида ишлатилади, шунингдек, ундан куйишга даво қилишда ҳам фойдаланилади.

Юмшоқ шароитда қайтарилиш реакцияси қўлланилганда (масалан, глюкоза ва сода билан қайнатилганда) пикрин кислотанинг битта нитрогруппаси аминогруппа NH_2га қайтарилади, натижада пикрин кислота пикрамин кислотага айланади. Пикрамин кислота пикрин кислота сингари тўқсариқ

рангли бўлиб, унинг икки таутомер шакли мавжуд:

пикрамин кислота

Пикрин кислотага хлорли оҳак ёки хлор таъсир эттирилса, хлорлаш билан бир вақтда пикрин кислота молекуласининг оксидланиши ва парчаланиши рўй беради. Натижада хлорпикрин $Cl_3C—NO_2$ (рационал номи нитрохлороформ) ҳосил бўлади. Хлорпикриндан айрим ҳашаротларга қарши курашда фойдаланилади. Биринчи жаҳон урушида хлорпикрин кўздан ёш оқизадиган заҳарли модда сифатида қўлланилган.

Аминофеноллар. Турли хил аминофеноллардан биз фақат *п*-аминофенол билан танишиб ўтамиз.

п-Аминофенол *п*-нитрофенолни қайтариш билан олинади; бунда *п*-нитрофенолдаги нитрогруппа NO_2 аминогруппа NH_2 га айланади.

п-Аминофенолнинг этил эфири — *п*-фенитидиннинг аҳамияти катта:

п-фенитидинни ацетиллаш орқали ҳаммага маълум бўлган, иситма туширадиган дори — *фенацетин* ҳосил бўлади:

Осон оксидланадиган (шунинг учун фотографияда ишлатиладиган) *п*-аминофенол жуда заҳарли моддадир. Унинг ҳосиласи фенацетин бу хоссага эга эмас, чунки унинг фенол гидроксили этилгруппа билан этилланган, аминогруппаси эса ацетилланган бўлади.

Фенолоформальдегид смолалар. Фенолнинг формальдегид билан ўзаро реакцияга киришиши натижасида смоласимон маҳсулотлар ҳосил бўлиши ўтган асрдаёқ (1872 йилда Байер томонидан) аниқланган эди. Бу реакция XX асрнинг 20—30-йилларига келиб кенг амалий аҳамият касб этди, кўпгина мамлакатларда фенол ва формальдегиддан *бакелитлар* деб

аталувчи модда тайёрлана бошланди. Фенол-формальдегид смолаларининг ҳосил бўлиш механизми ниҳоятда мураккаб.

Уни схема кўринишида қуйидаги тарзда тасаввур этиш мумкин. Фенол ва формальдегидни бир-бирига ўзаро таъсир эттирилса, асосий маҳсулот сифатида фенолоспирт — *о*-оксибензол спирт ёки *салигенин*, шунингдек бензол ҳалқасидаги алмашиниш қоидасига биноан унинг п-изомери ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган *о*- ва *п*- изомерлар конденсацияланиб, сув ажратади:

Ҳосил бўлган димерлар ўз навбатида бир-бири билан, шунингдек формальдегид ва фенол молекулалари билан (реакция шароитига, чунончи дастлабки маҳсулотлар миқдорига қараб) конденсацияланиши мумкин. Пировардида оксифенол қолдиқлари метилен кўприкчалари билан боғланган, мураккаб тўрсимон тузилишга эга бўлган маҳсулотлар ҳосил бўлади, масалан:

Бошқа материаллар (тўлдирувчилар) билан биргаликда ишлатиладиган фенол-формальдегид смолалар *фенопластлар* деган умумий ном билан аталади. Буларга *карболит* (смола+ёғоч кукуни), *текстолит* (смола+пахта тўқимаси), *гетинакс* (смола+қоғоз), *шиша текстолит* (смола+шиша толаси) ва ҳоказолар киради. Фенопластлардан турли хил: машиналарнинг овозсиз тишли узатгичлари ва бошқа қисмлари, қурилиш деталлари, автомашиналар кузови, уй-рўзғор предметлари ва шунга ўхшаш буюмлар тайёрланади.

Фенол-формальдегид смолалар *ионитлар* асосини ташкил қилади. *Ионитлар* ёки *ионалмаштиргич смолалар* деб, ўзида функционал группалар сақлаган, таркибидаги анион ёки катионни эритмадаги тегишли ионларга алмаштира оладиган юқори молекулали смолалар (фенол-формальдегид, полистирол ва бошқа шунга ўхшаш, 327-бет) га айтилади. Алмашинадиган ионга қараб ионитлар *катионит* ва *анионитларга* бўлинади. Катионитларнинг ион алмаштирувчи группалари сифатида одатда — SO_3H,—COOH группалар, анионитларда эса $[Ar—\overset{+}{N}R_3]OH$ тилидаги тўртламчи асос группалар иштирок этади.

Ионларнинг алмашинишини қуйидаги тарзда тасаввур этиш мумкин:

$$[\text{Катионит}]\ H + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows [\text{Катионит}]\ Na + H^+ + Cl^-$$

$$[\text{Анионит}]\ OH + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows [\text{Анионит}]\ Cl + Na^+ + OH^-$$

Ионитларнинг қўлланиши турлича.

Таркибида туз сақлаган сувни кетма-кет катионитдан, сўнгра анионитдан ўтказилса, дастлаб тузларнинг барча катионлари H+ га, сўнгра тузларнинг барча анионлари эса OH− га алмашинади, яъни сув «тузсизланади».

Ионитлар илмий иш олиб бориш процессида ва саноатда мураккаб аралашмалардан турли органик моддаларни, масалан, B_1, B_2, B_6, C витаминларни ажратиб олишга имкон беради. Завод шароитларида алкалоидларни, стрептомицин ва бошқа антибиотикларни ажратишда ҳам ионитлардан фойдаланилади.

Катионитлар ўз водород ионларини бериб, катализаторлар — кислоталар ўрнини босади. Бундай катализаторлар бирмунча «юмшоқ» таъсир кўрсатади ва процесс тугагандан сўнг нейтраллашни талаб қилмайди.

Кейинги вақтда ионитлар дори препаратлар (масалан, меъда ширасининг кислоталилиги ошганда) сифатида ишлатила бошланди.

Фенолни формальдегид билан эмас, балки бошқа альдегидлар билан конденсация қилиш натижасида олинадиган смолалар ҳам кенг қўлланилади.

Крезоллар $C_6H_4(CH_3)OH$ — тошкўмирни қуруқ ҳайдаш орқали олинадиган ўрта ёки карбол мойи фракциясида фе-

нол билан биргаликда учрайди. Крезолларнинг учта изомер кўриниши мавжуд:

Одатда крезол изомерлари ажратилмай, **трикрезол** номи билан аралашма ҳолида ишлатилади.

Тимол ёки метилизопропилфенол, цимолдан ҳосил қилинган феноллдир:

Тимол айрим ўсимликларнинг эфир мойлари таркибида учрайди; у айниқса (цимол билан биргаликда) тимиан мойида кўп сақланади.

Тимол, 50° да суюқланадиган хушбўй ҳидли кристалл моддадир. Тимол медицинада тиш даволаш практикасида ишлатилади.

ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

Фенол молекуласида икки гидроксил группа бир-бирига нисбатан, орто-, мета- ва пара- ҳолатларда бўлиши мумкин.

Шунга кўра икки атомли фенолнинг энг содда уч хили мавжуд: *о*-диоксибензол ёки пирокатехин, *м*-диоксибензол ёки резорцин, *п*-диоксибензол ёки гидрохинон:

Айрим икки атомли феноллар кўпинча табиатда ҳосилалар кўринишида ўсимлик маҳсулотлари — ошловчи моддалар, смолалар ва шунга ўхшаш моддалар таркибида учрайди.

Икки атомли феноллар одатда синтетик усулда, дисульфокислота ёки феноломоносульфокислота тузларини ишқорлар иштирокида суюқлантириб ҳосил қилинади.

Икки атомли феноллар хоссаси кўриб ўтилган бир атомли феноллар хоссасига ўхшаш: улар фенолятлар, оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилади, $FeCl_3$ билан бўялади, водород атомларини алмашиниш маҳсулотларини беради ва ҳоказо.

Бироқ иккита фенол гидроксилининг бўлиши икки атомли феноллар хоссасига таъсир кўрсатади. Масалан, икки атомли феноллар, бир атомли феноллларга нисбатан сувда анча осон эрийди. Бир атомли феноллар нисбатан осон оксидланади; икки атомли феноллларда бу хосса янада кучлироқ ифодаланган; чунончи айрим икки атомли феноллар шу қадар осон оксидланадики, улар фотографияда (гидрохинон) қайтарувчи «проявитель» сифатида қўлланилади.

Икки атомли феноллар бир атомли феноллларга нисбатан камроқ заҳарли. Ҳар хил икки атомли феноллар $FeCl_3$ билан турли хил рангга бўялади. Бу эса феноллларни рангига қараб бир-биридан фарқлашга имкон беради.

Пирокатехин ёки *орто*-диоксибензол 105° да суюқланадиган кристалл модда. У ошловчи моддалар ва смолалар таркибида учрайди. Пирокатехин $FeCl_3$ билан яшил ранг ҳосил қилади ҳамда осон оксидланади. Масалан, пирокатехин совуқдаёқ $AgNO_3$ нинг аммиакли эритмасидан кумушни қайтаради; пирокатехин эритмасига $AgNO_3$ нинг аммиакли эритмаси қўшилса, коллоид ҳолатдаги кумуш металининг ажралиши туфайли эритма қўнғир тусга киради, сўнгра чўкма ҳосил бўлади.

Адреналин ёки метиламиноэтанолпирокатехин буйрак усти безида ҳосил бўлади ва қон томирларини торайтириш хоссасига эга. У кўпинча қон тўхтатувчи восита сифатида қўлланилади. Адреналин буйрак усти безидан, шунингдек пирокатехиндан синтетик усулда олинади:

Қизиғи шундаки, фақат чапга бурувчи (табиий) адреналин биологик активликка эга, ўнгга бурувчи адреналин эса биологик активликка эга эмас (стереоизомерларнинг турли активликка эга эканлиги 221-бетда келтирилган).

Резорцин ёки *м*-диоксибензол 118°С да суюқланадиган кристалл модда. У бензолдисульфокислоталарни ишқорлар ёрдамида суюқлантириб, қуйидаги реакция орқали олинади:

Ишқорлар иштирокида резорцин ўша заҳотиёқ фенолятларга айланади, сўнгра фенолят кислоталар ёрдамида парчаланади.

Резорцин $FeCl_3$ билан бинафша ранг ҳосил қилади. У анча осон оксидланади, бироқ пирокатехинга нисбатан бирмунча барқарор. Масалан, у $AgNO_3$нинг аммиакли эритмасини фақат қиздирилганда қайтарса, пирокатехин эса кумуш оксидини совуқдан қайтаради. Резорциннинг пирокатехин ва гидрохинонга нисбатан заҳарлилиги бирмунча кам. Шу сабабли у медицинада антисептик восита (масалан, мазь дори кўринишида) сифатида қўлланади. Бундан ташқари, резорциндан органик бўёқлар ишлаб чиқаришда ҳам фойдаланилади.

Гидрохинон ёки *п*-диоксибензол, 170° да суюқланадиган кристалл модда. Табиий шароитларда *арбутин глюкозини* кўринишида айрим ўсимликлар (масалан, доривор ўсимлик Uvae ursi) таркибида учрайди. Арбутин гидролизланганда глюкоза ва гидрохинонга парчаланади:

$$C_6H_{11}O_5-O-C_6H_4OH + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + HO-C_6H_4-OH$$

арбутин глюкоза гидрохинон

Саноатда гидрохинон, одатда хинонни қайтариш орқали олинади:

Хинон формуласи биринчи марта А. А. Воскресенскій томонидан аниқланган.

Гидрохинон бошқа ҳамма икки атомли феноллларга нисбатан жуда осон оксидланади. Темир (III)-хлорид гидрохинонни сариқ рангга айланувчи тўқ кулгурт-яшил рангга бўяйди; бунда темир (III)-хлорид оксидланувчи сифатида таъсир қилиб, гидрохинонни сариқ рангли *хинонга* айлантиради:

Оралиқ тўқ ранг оралиқ маҳсулот — *хингидрон* ҳосил бўлишига боғлиқ; хингидрон хинон ва гидрохинон молекулаларининг бирикишидан вужудга келади: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

Гидрохинон кумуш тузларини совуқда жуда тез қайтаради. Гидрохинон оксидланишга жуда мойил бўлгани учун фотографияда очилтиргич (проявитель) сифатида ишлатилади.

УЧ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

Бензол ҳосилалари бўлмиш уч атомли феноллларнинг гидроксиллари ёнма-ён, симметрик ва носимметрик жойлашган учта изомери мавжуд;

пирогаллол

оксигидрохинон

флороглюцин

Гидроксиллари ёнма-ён ва симметрик жойлашган уч атомли феноллар — пирогаллол ва флороглюциннинг аҳамияти катта.

Пирогаллол ёки *p*-триоксибензол, 132°С да суюқланадиган кристалл модда.

Галл кислотани қиздириш йўли билан олинади:

галл кислота пирогаллол

Пирогаллол $FeCl_3$ билан қизил ранг ҳосил қилади. У жуда осон оксидланади. Масалан, унинг ишқорий эритмалари ҳавода оксидланиши туфайли тезда қораяди. Пирогаллол кумуш тузларидан дарҳол кумуш металлни ажратиб чиқаради.

Пирогаллол тез оксидланиш хусуснятига эга бўлгани учун унинг ишқорий эритмалари газларни анализ қилишда қўлланилади. Пирогаллол газлар аралашмасидаги кислородни ютади.

Шунингдек, пирогаллол фотографияда ҳамда бўёқларни синтез қилишда ишлатилади.

Флороглюцин ёки *симм*-триоксибензол 218°С да суюқланадиган кристалл модда. Флороглюцининг иккита таутомер шакли мавжуд: уларнинг бирида учта гидроксил (I), иккинчисида эса учта кетон группа (II) бўлади:

Флороглюцин бирмунча осон оксидланади, бироқ пирогаллолга нисбатан оксидланишга барқарорроқ. У аналитик *практикада, масалан, пентозаларни миқдорий анализ қилишда* ишлатилади. Бунда пентозалар фурфуролга ўтказилади, фурфурол эса хлорид кислота эритмасида флороглюцин билан бўялган конденсацияланиш маҳсулотини беради.

XXIII боб

АРОМАТИК СПИРТЛАР, АЛЬДЕГИДЛАР ВА КЕТОНЛАР

АРОМАТИК СПИРТЛАР

Ароматик углеводородларнинг ён занжирларидаги водород атомларининг гидроксил группаларга алмашиниши натижасида вужудга келадиган ароматик углеводородлар ҳосиласи — ароматик спиртлар деб аталади:

толуол бензил спирти ёки фенилметанол

Ароматик спиртлар феноллардан кислотали хоссасининг йўқлиги билан фарқланади, ароматик спиртлар ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Олиниш усули ҳамда хоссаларига кўра ароматик спиртлар алифатик спиртларга жуда яқин туради.

Ароматик спиртлар табиатда ҳам соф ҳолда, ҳам эфир кўринишида эфир мойлари, ўсимлик смолалари ва шунга ўхшаш моддалар таркибида кенг тарқалган.

Ароматик спиртларни синтетик усулда ароматик углеводородларнинг галогенли (ён занжирида галоген тутган) ҳосилаларига ишқор таъсир эттириб олиш мумкин:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + NaCl$$

Алифатик спиртларга ўхшаб ароматик спиртлар ҳам оксидланиш хоссасига эга. Улар оксидланиб ароматик альдегидлар ёки кетонлар ҳосил қилади, масалан:

ароматик альдегид (бензой альдегид)

алифатик-ароматик кетон

Кўпгина ароматик спиртлар хушбўй ароматик ҳидга эга бўлгани учун соф ҳолда ёки эфир кўринишида парфюмерияда қўлланилади.

Бензил спирти (фенилкарбинол) $C_6H_5CH_2OH$ — кучсиз ароматик ҳидга эга бўлган рангсиз суюқлик бўлиб, 205°С да қайнайди.

Бензил спирти ҳамда сирка кислоталарнинг мураккаб эфири тубероза ҳидини, пропион кислотанинг бензил, эфири эса ясмин ҳидини эслатади.

Фенилэтил спирти $C_6H_5CH_2CH_2OH$ атиргул эфир мойи таркибида кўп миқдорда (60% гача) учрайди ва бирмунча миқдорда синтетик усулда олинади.

АРОМАТИК АЛЬДЕГИДЛАР

Ароматик углеводородлардаги водород атомининг альдегид группага алмашиниши натижасида вужудга келадиган ароматик углеводородлар ҳосиласига ароматик альдегидлар дейилади.

Олиниш усули ҳамда хоссаларига кўра ароматик альдегидлар алифатик альдегидларга бирмунча яқин туради.

Бензой альдегид ёки **бензальдегид**

Табиий шароитларда бензальдегид *амигдалин* гликозиди кўринишида аччиқ бодом, тафлон ва ҳумурт барглари ҳамда шафтоли, ўрик ва олхўри данаклари таркибида учрайди. Амигдалин *эмульсин* фермёнти таъсирида, шунингдек кислотали гидролиз натижасида цианид кислота, бензальдегид ва икки молекула глюкозага парчаланади.

Амигдалиннинг гидролизланиш оралиқ маҳсулоти бензальдегид ва HCN нинг бир-бирига таъсир этиш маҳсулоти — бензальдегидциангидринни ажратиш мумкин:

бензальдегидциангидрин

Амигдалиннинг эмульсин билан аста-секин гидролизланиши қуйидаги схема бўйича ифодаланади:

амигдалин глюкоза

Аччиқ бодомдан тайёрланган Aqua amygdalarum amararum — аччиқ бодом сувида цианид кислота асосан бензальдегидциангидрин кўринишида бўлади.

Бензальдегид синтетик усулда асосан икки галогенли толуолбензилиден хлориддан олинади:

Бензальдегид рангсиз суюқлик бўлиб, аччиқ бодом ҳидига эга. Шунинг учун бу суюқликни кўпинча аччиқ бодом мойи деб юритилади. Бензальдегид кўпгина хоссаларига кўра алифатик альдегидларга ўхшаш.

1. Оксидланиши. Бензальдегид алифатик альдегидларга нисбатан бирмунча осон оксидланади. Масалан, бу модда ҳавода кўпроқ сақланса, ҳаво кислороди билан оксидланиб, бензой кислотага айланади. Агар бензальдегидни юпқа қатлам ҳолида соат ойнасига суртиб бир неча соат очиқ ҳавода қолдирилса, у бензой кислота кристалларига айланади:

Бензальдегиднинг ҳаво кислороди билан оксидланиши мураккаб кўп босқичли процесс бўлиб, у озод радикаллар ва осон парчаланадиган надбензой кислота деб аталувчи пероксидлар типидаги оралиқ маҳсулот вужудга келиши билан содир бўлади:

2. Канниццаро—Тишченко реакцияси. Бу реакция кўпинча уни 1853 йилда биринчи марта кашф этган италиялик олим Канниццаро номи билан юритилади. Реакция концентрланган ишқор эритмаси (масалан, 60% ли КОН эритмаси) иштирокида ҳар икки молекула бензальдегиддан би-

рининг бензил спиртигача қайтарилиши, иккинчисининг эса бензой кислотага оксидланиши ва унинг тузга айланишидан иборат:

бензой альдегид — бензил спирти — бензой кислотанинг калийли тузи

Канниццаро реакцияси мураккаб механизмга эга. Унинг соддалаштирилган биринчи босқичини Тишченко реакцияси, яъни альдегидларнинг мураккаб эфирга конденсацияланишининг хусусий кўриниши деб тасаввур қилиш мумкин:

бензой кислотанинг бензил эфири

Сўнгра мураккаб эфир ишқор ёрдамида гидролизланади:

Оксидоредукция ёки диспропорционирлаш деб юритилувчи Канниццаро—Тишченко реакцияси фақат бензальдегид учун эмас, балки бошқа бир қанча альдегидлар, аксарият ароматик альдегидлар учун ҳам хосдир; алифатик альдегидлардан айримларигина (формальдегид) бу реакцияни бера олади.

Канниццаро реакцияси биохимиявий ўзгаришларда муҳим роль ўйнайди.

Ванилин ёки *м*-метокси-*п*-оксибензальдегид — ўткир ҳидли модда. У ванил қўзоқлари таркибида (2%) бўлади:

АРОМАТИК КЕТОНЛАР

Ароматик кетонлар — икки радикал билан боғланган, карбонил группа тутган шундай моддаларки, бу радикаллардан бири ёки ҳар иккаласи ароматик ҳисобланади.

Ароматик кетонларни икки кичик группага бўлиш мумкин:

1. Таркибида битта ароматик қолдиқ сақлаган аралаш алифатик-ароматик кетонлар; алифатик-ароматик кетонларга *метилфенилкетон* ёки *ацетофенон* мисол бўла олади:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

2. Таркибида иккита ароматик қолдиқ сақлаган соф ароматик кетонлар; энг оддий соф ароматик кетонларга дифенилкетон ёки бензофенон мисол бўла олади:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Алифатик кетонлар қандай усул билан олинса, ароматик кетонлар ҳам худди шу усул билан олинади. Масалан, тегишли спиртларни оксидлаб кетонлар олиш мумкин:

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{+O} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Бироқ ароматик кетонларни олиш учун кўпинча Фридель-Крафтс реакциясидан фойдаланилади. Бунинг учун алюминий хлорид иштирокида алифатик (*а*) ёки ароматик (*б*) кислоталар хлорангидридига ароматик углеводород таъсир эттирилади:

$$\text{а)}\ H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5+HCl$$

$$\text{б)}\ C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{Cl+H}C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5+HCl$$

Ароматик қатор кетонлари ўз хоссаларига кўра алифатик қатор кетонларига ўхшаш: улар фенилгидразин билан реакцияга киришиб, фенилгидразонни, гидроксиламин билан реакцияга киришиб, оксимларни ҳосил қила олади ва ҳоказо.

Метилфенилкетон ёки ацетофенон, тошкўмир қорамойи таркибида учрайди. У 20°С да суюқланади.

Ацетофенон ухлатувчи хоссага эга бўлиб, медицинада гиппон номи билан юритилган, бироқ ҳозирги вақтда унинг ўрнида бошқа ухлатадиган дорилар ишлатилмоқда. Ацетофенон хушбўй ҳидли бўлгани учун парфюмерияда қўлланилади.

Ацетофенонинг галогенли ҳосилалари — *хлорацетофенон* $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Cl$ ва бромацетофенон $C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br$ қаттиқ моддалар бўлиб, уларнинг кукуни ёш оқизиш хусусиятига эга. Шунинг учун ҳам бу моддалардан биринчи жаҳон урушида ёш оқизувчи, заҳарловчи модда — «лакриматор» сифатида фойдаланилган.

XXIV боб

АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Ароматик углеводородлардаги бир ёки бир неча водород атомининг бир ёки бир неча карбоксил группага ўрин алмашиниши натижасида вужудга келадиган ҳосилаларни ароматик кислоталар деб юритилади. Масалан, бензол молекуласидаги водород атомининг карбоксил группага ўрин алмашиниши натижасида бензой кислота ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} \rightarrow \underset{\text{бензой кислота}}{C_6H_5COOH}$$

Таркибида битта гидроксил группа сақлаган ароматик кислоталар *бир асосли кислоталар,* иккита гидроксил группа сақлаганлари эса *икки асосли кислоталар* деб юритилади ва ҳоказо.

БИР АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Бир асосли ароматик кислоталарнинг энг оддий намояндаси *бензой кислота* C_6H_5COOH дир.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Ароматик кислоталар табиатда эркин ҳолда ва мураккаб эфир кўринишида бир қатор смолалар: бензой смоласи, толуан ва перуан бальзамлари таркибига киради. Булардан перуан бальзами медицина препарати ҳисобланади.

Дастлаб бензой кислота бензой смолаларини ҳайдаш усули билан олинган (кейинчалик бу усуллар ўрнига синтетик усуллар қўлланила бошланди).

2. Синтетик усуллар. Ароматик кислоталарни ҳам алифатик кислоталар олиш усули ёрдамида синтез қилиш мумкин, масалан, галогенли ҳосилалардан:

Ароматик ва алифатик кислоталар олишнинг бу умумий усулларидан ташқари, фақат ароматик кислоталар учун хос бўлган усуллар ҳам мавжуд. Ён занжирни оксидлаш йўли билан ароматик углеводородлар — бензол гомологларидан олиш усули муҳим аҳамиятга эга.

Масалан, толуолни $KMnO_4$ эритмаси билан, айниқса кислотали муҳитда қайнатилса, толуол оксидланиб бензой кислотага айланади:

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Ароматик кислоталар қаттиқ кристалл моддалардир. Дастлабки гомологлари сувда бирмунча эрувчан ва сув буғи билан ҳайдалади. Ароматик кислоталар спирт ва эфирда яхши эрийди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Карбоксил группа реакциялари. Алифатик кислоталарда карбоксил группа бўлганлиги туфайли, уларга хос барча реакциялар, ароматик кислоталар учун ҳам хосдир. Одатда ароматик кислоталар алифатик кислоталарга нисбатан кўпроқ даражада диссоциаланган бўлади. Яъни кучли кислоталар ҳисобланади. Бу бензол қолдиғининг таъсири туфайлидир.

Алифатик кислоталар сингари, ароматик кислоталар ҳам

а) тузлар, масалан $C_6H_5C\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash ONa\end{smallmatrix}$ натрий бензоат;

б) мураккаб эфирлар, масалан $C_6H_5C\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash O-C_2H_5\end{smallmatrix}$ бензой кислотанинг этил эфири;

в) галогенангидридлар, масалан $C_6H_5C\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash Cl\end{smallmatrix}$ бензоилхлорид бера олади.

Бу ҳосилаларнинг ҳаммасини, алифатик кислоталар қандай усул билан олинса, худди шу усул билан олиш мумкин.

2. Бензол ядросидаги алмашиниш реакцияси. Ароматик кислоталардаги бензол қолдиғининг водород атомлари, ароматик углеводородлардаги водород атомлари сингари ҳар хил атомлар ва атомлар группасига алмашиниши мумкин.

Водород атомлари галогенларга алмашинса, *галогенли кислоталар* ҳосил бўлади, масалан:

$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_4ClCOOH$$

Водород атомларининг нитрогруппага алмашиниши натижасида *нитробензой кислоталар ҳосил бўлади, масалан:*

$$C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_4(NO_2)COOH$$

Водород атомларининг сульфогруппага алмашиниши натижасида *сульфоароматик* кислоталар ҳосил бўлади, масалан, сульфобензой кислота:

$$C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_4(SO_3H)COOH$$

Ароматик кислоталар бензол ядросидаги водород атомларининг *аминогруппаларга алмашиниши натижасида аминобензой кислоталар* (ёки уларнинг ҳосилалари) вужудга келади:

$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_4(NH_2)COOH$$

Амалда аминобензой кислотанинг ҳар учала: *о-*, *м-* ва *п*-изомерларини тегишли нитробензой кислотани қайтариш йўли билан олиш мумкин:

$$C_6H_4(NO_2)COOH + 6H \rightarrow C_6H_4(NH_2)COOH + 2H_2O$$

Ароматик кислоталар бензол ядросидаги водород атомларининг гидроксил группага алмашиниши натижасида *феноликислоталар* ҳосил бўлади:

$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_4(OH)COOH$$

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Бензой кислота

Бензой кислота олишнинг энг муҳим техник усули толуолни оксидлашдир (325-бет).

Бензой кислота эриш температураси 121,5°С бўлган қаттиқ кристалл модда. Осонликча возгонка қилинади. Совуқда бензой кислотанинг деярли ҳиди йўқ, бироқ унинг буғлари ўзига хос ҳидга эга. Бензой кислотанинг буғи ва чанги шиллиқ пардага кучли таъсир этади ва йўталтиради.

Бензой кислота органик бўёқлар тайёрлашда кўплаб ишлатилади. У антисептик хоссага эга бўлгани учун, медицинада (масалан, мазлар тайёрлашда), шунингдек озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда қўлланилади.

Бензой кислота тузлари ва унинг бир қатор бошқа ҳосилалари катта аҳамият касб этади.

Бензой кислотанинг натрийли тузи, Natrium benzoicum эркин ҳолдаги бензой кислота каби таъсирловчи хоссаларга эга эмас.

Бензой кислотанинг этил эфири $C_6H_5C\begin{matrix}O-C_2H_5\\O\end{matrix}$ 211°Сда қайнайдиган, ўзига хос кучли ҳидга эга суюқликдир. Бу эфирнинг ҳосил бўлиш реакциясидан кўпинча этил спиртини аниқлашда фойдаланилади. Текширилувчи суюқлик бензоил хлорид ва ишқор билан чайқатилади:

$$C_2H_5O|\underline{H+NaOH+Cl}|-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \rightarrow C_2H_5-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5+NaCl+H_2O$$

бензоил хлорид — бензой кислотанинг этил эфири

Бензоил хлорид $C_6H_5C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$ бензой кислотага PCl_3, PCl_5 ни таъсир эттириб олинади. Бензоил хлорид ўткир таъсирловчи ҳидга эга бўлган суюқлик. У сувдан оғир модда бўлиб, сув таъсирида анчагина секин парчаланади, натижада бензой кислота ва водород хлоридни ҳосил қилади.

Бензоил хлорид «бензоилловчи восита» — бирикмалар молекуласига бензоил группани киритиш мақсадида катта аҳамиятга эга.

О-Сульфобензой кислота, *о*-сульфотолуолни оксидлаб олинади:

о-сульфобензой кислота

о-сульфобензой кислотанинг муҳим ҳосиласи сахариндир.

Сахарин *о*-сульфобензой кислотанинг* имиди ҳисобланади:

о-сульфобензой кислотанинг имиди ёки сахарин

Сахарин қамиш шакарига қараганда тахминан 550 марта ширин. Бироқ у озуқа моддаси эмас, шунинг учун ҳам шакарни ўрнини боса олмайди. Сахарин организмдан буйрак орқали ўзгармаган ҳолда чиқарилади. Сахарин шакар ўрнида фақат маза берувчи модда сифатида ишлатилади. У шунингдек углеводлар истеъмол қилишдан ўзини тийиши лозим бўлган диабет билан касалланган беморга буюрилади.

***О*-Аминобензой** ёки **антранил кислота**, бўёқлар ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга.

антранил кислота

п-аминобензой кислота

о-Аминобензой кислота витаминларнинг В группасига киради. *У маҳаллий наркоз учун ишлатиладиган бир қатор* анестезия қилувчи (оғриқсизлантирувчи) препаратлар олишда дастлабки модда сифатида қўлланади.

***п*-Аминобензой** кислотанинг этил эфири анестезин номи билан анестезилловчи восита сифатида ишлатилади.

Булардан *новокаин* айниқса кенг қўлланади:

анестезин

NH_2 NH_2 новокаин

* Сотувга сахарин натрий ҳосиласи кўринишида (кристаллоза деб аталувчи) тушади. Кристаллоза сувда яхши эрийди.

Новокаин, *п*-аминобензой кислота ва диэтиламиноэтил спирт: $HO-C_2H_4-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ дан ҳосил бўлган мураккаб эфирдир. Бу эфир хлорид кислотали туз ҳолида ишлатилади.

Дастлаб хирургик операцияларда кокаин қўлланилган бўлса, кейинчалик унинг ўрнига новокаин қўлланила бошлади. Чунки бу моддани заҳарлилиги кокаинга нисбатан камроқ.

ИККИ АСОСЛИ АРОМАТИК КИСЛОТАЛАР

Ароматик углеводородлар икки водород атомининг карбоксил группага алмашиниши натижасида ҳосил бўладиган ҳосилалар икки асосли ароматик кислоталар деб аталади.

Икки асосли ароматик кислоталарнинг энг муҳим намояндаларидан бири фтал кислота деб аталувчи *о*-фенилендикарбон кислотадир:

Фтал кислота одатда, молекуласида иккита бензол ядроси ўзаро қўшилган мураккаб ароматик углеводород — нафталинни оксидлаш йўли билан олинади.

Фтал кислота жуда осонлик билан сув йўқотиб, фтал кислота ангидриди ёки фталангидридга айланади:

Фтал кислота — қаттиқ модда. У қиздирилганда парчаланади ва 200—230° да беш аъзоли ҳалқага эга бўлган фтал ангидридга айланади.

Фтал ангидрид 132°С да суюқланадиган қаттиқ моддадир. Қиздирилганда у жуда осонлик билан чиройли, узун, ялтироқ игнасимон кўринишда учади.

Босим остида қиздириш йўли билан фтал ангидридга

аммиакни таъсир эттирилса *фталимид* ҳосил бўлади:

Фталимид қаттиқ модда бўлиб, у *индиго* каби муҳим бўёқлар ҳамда бошқа бирикмаларни техник синтез қилишда дастлабки модда ҳисобланади.

Фталеинлар — фтал ангидрид билан феноллларнинг конденсацияланиш маҳсулотидир. Фталеинлар группасининг энг муҳим намояндаси *фенолфталеиндир.* Фенолфталеин аналитик химияда энг кўп қўлланиладиган индикатор ҳисобланади.

Фенолфталеин, фтал ангидридни сув тортиб олувчи моддалар, масалан, концентрланган сульфат кислота иштирокида фенол билан конденсацияланиши натижасида ҳосил бўлади. Бунда фтал ангидриднинг ҳар бир молекуласига икки молекула фенол бирикади:

Фенолфталеин ишқорлар бўлмаганда рангсиз кўринишда бўлади. Фенолфталеинга ишқор, масалан, NaOH қўшилса, фенолфталеин молекуласидаги беш аъзоли ҳалқа узилиб, дастлаб рангсиз модда — фенолфталеиннинг динатрийли ҳосиласи ҳосил бўлади, ундан бир молекула сув ажралиб чиқади. Кейин эса бу модда молекуласида хиноид ядро ҳосил бўлади ва хиноид ядро ҳосил бўлиши билан фенолфталеин қип-қизил ранг беради.

динатрийли ҳосила (рангсиз)

динатрийли ҳосила (қизил рангли) тринатрийли ҳосила (рангсиз)

Агар кўп миқдорда ортиқча ишқор қўшилса қип-қизил ранг йўқолиб кетади, чунки бунда динатрийли ҳосила ҳосил бўлади-да, фенолфталеин молекуласидаги хиноид ҳалқа оддий бензол ҳалқасига айланади.

Фенолфталеин медицинада сурги дори (пурген) сифатида ҳам ишлатилади.

Фталеинларнинг иккинчи муҳим намояндаси — *флуоресцеиндир*. Бу модда фталангидридни H_2SO_4 иштирокида резорцин билан конденсацияланиши натижасда ҳосил бўлади:

Флуоресцеин сариқ рангли модда. Унга ишқор таъсир эттирилса, тўқ яшил рангли флуоресценция ҳосил бўлади. Флуоресецин деган ном ҳам шундан келиб чиққан.

Терефтал ёки *п-фенилендикарбон кислота*

фтал кислотанинг изомеридир. Кейинги вақтларда терефтал кислота асосида қимматбаҳо синтетик тола — *лавсан* (терилен)нинг синтез қилиниши муҳим аҳамият касб этмоқда. Лавсан полиэфир бўлиб, терефтал кислота ва этиленгликолни поликонденсациялаш усули билан олинади:

XXV боб

ФЕНОЛОКИСЛОТАЛАР ВА ОКСИКИСЛОТАЛАР

ФЕНОЛОКИСЛОТАЛАР

Фенолокислоталар ароматик углеводородлар ҳосилалари бўлиб, буларни водород атомларининг карбоксил ва гидроксил группалари билан алмашиниши натижасида улардан олинадиган маҳсулотлар деб қараш мумкин, бунда гидроксил группа бензол ядросидаги водород атомининг ўрнини олади:

салицилат кислота

Фенолокислоталар аралаш функцияли бирикмалар ҳисобланади.

Фенолокислоталарнинг энг оддий намояндаси *о*-оксибензой кислота ёки салицилат кислотадир.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1. Табиатда кўпгина фенолокислоталар эркин ҳолда ёки, кўпинча, мураккаб эфир ёки янада мураккаброқ тузилган моддалар кўринишида ўсимликлар таркибида учрайди ва улардан олинади. Масалан, табиатда кўплаб учрайдиган мураккаб эфирсимон тузилишга эга бўлган модда — танинни гидролизлаш орқали галл кислота олинади.

Фенолокислоталарни синтетик усулда олиш учун, одатда, фенол ёки унинг ҳосилалари молекуласига карбоксил группа, ароматик кислоталар молекуласига эса фенол гидроксили киритилади.

2. Фенолятларга CO_2 таъсир эттириб олиш. Бу усул айниқса амалий аҳамиятга эга бўлиб, қуйидагича содир бўлади: натрий фенолятнинг қуруқ порошогини CO_2 билан 120—140° да босим остида қиздирилса, CO_2 молекуласи натрий фенолят молекуласидаги фенол группага нисбатан орто-ҳолатга киради. Ҳосил бўлган салицилат кислотанинг феноляти дарҳол салицилат кислотанинг натрийли тузига изомерланади, салицилат кислотанинг эркин ҳолдаги карбоксил группаси фенол гидроксилига нисбатан бирмунча кучли кислотали хоссага эга. Шунинг учун у водород атомлари алмашинганда фенол группасига таъсир қилиб, салицилат кислота тузини вужудга

келтиради. Салицилат кислота тузи сульфат кислота билан парчаланади ва салицилат кислотани ҳосил қилади:

салицилат кислота тузи салицилат кислота

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Фенолокислоталарда ароматик кислота ва феноллар нинг химиявий хоссалари мавжуд. Фенолокислоталар молекуласида карбоксил ва фенол гидроксил группаси борлиги туфайли, улар кислотали хоссага эга.

Фенолокислоталарга етарли миқдорда ўювчи ишқорлар таъсир эттирилса, улар эриб, ишқорий металларнинг фенолят тузларини ҳосил қилади, масалан:

фенолят тузи

Фенолокислоталарга ишқорий металл карбонатлари таъсир эттирилса, тузлар ҳосил бўлади. Фенолокислоталарнинг карбоксил группаси карбонатларни парчалаб, кучсиз карбонат кислотани сиқиб чиқара олади. Бунда фенол гидроксили карбонат кислотага нисбатан кучсиз кислотали хоссага эга бўлгани учун ишқорий карбонатларни парчалай олмайди, шунинг учун у эркин ҳолда қолади:

фенолокислота тузи

Шундай қилиб, ўювчи ишқор ёки ишқорий металл карбонати таъсир эттириб, карбоксил ва фенолдаги ёки фақат карбоксилдаги водород атомини алмаштириш мумкин.

Ароматик кислоталар сингари фенолокислоталар ҳам ўзининг карбоксили ҳисобига спиртлар таъсирида мураккаб эфирлар, галогенангидридлар ва амидлар бериши мумкин; улар бензол ядросидаги водород атомининг алмашиниши ҳисобига нитроланиш, сульфоланиш ва галогенланиш хоссасига эга.

Фенолокислоталар фенол гидроксили ҳисобига спиртлар билан оддий эфирлар, кислоталар билан эса мураккаб эфирлар бера олади; феноллар сингари фенолокислоталар ҳам темир (III)-хлорид билан бўялиш реакциясини беради.

АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Салицилат ёки о-оксибензой кислота (Acidum salicylicum)

«Салицилат кислота» деган ном лотинча Salix — тол деган сўздан келиб чиққан. Тол пўстлоғининг таркибида *салицин глюкозиди* мавжуд бўлиб, у гидролизланганда, фенол спирти *салигенин* $C_6H_4(OH)CH_2OH$ вужудга келади. Салигенинни оксидлаб салицилат кислота олинади:

$$C_6H_4(OH)CH_2OH \longrightarrow C_6H_4(OH)C\begin{matrix}/O\\ \backslash H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4(OH)C\begin{matrix}/O\\ \backslash OH\end{matrix}$$

салигенин — салицил альдегид — салицилат кислота

Ҳозирги вақтда салицилат кислота жуда кўп миқдорда олинади. Бунинг учун қуруқ натрий фенолятга босим остида қиздириб CO_2 таъсир эттирилади (364-бет), сўнгра ҳосил бўлган салицилат кислотанинг натрийли тузига сульфат кислота таъсир эттириб, салицилат кислота олинади.

Салицилат кислота совуқ сувда ёмон эрийдиган кристалл модда. У 159° да суюқланади, сўнгра учади. Янада кўпроқ қиздирилса, салицилат кислота фенол ва CO_2 га парчаланади:

$$C_6H_4(OH)\boxed{C{\cdot}O}H \longrightarrow C_6H_5OH + CO_2$$

Бу реакция маълум даражада фенол ва CO_2 дан салицилат кислота олиш реакциясининг аксидир. Салицилат кислота $FeCl_3$ билан бинафша ранг ҳосил қилади. Салицилат кислота фенолдан фарқли равишда бу рангни фақат сувли эритмада эмас, балки спиртли эритмада ҳам ҳосил қилади.

Салицилат кислота антисептик (консерваловчи) хоссага эга бўлиб, ундан асосан ревматизмга қарши ва иссиқни туширадиган дори сифатида фойдаланилади.

Салицилат кислота овқат ҳазм қилиш канали шиллиқ пардасига таъсир этади, шунинг учун медицинада унинг тузлари ва эфирлари ишлатилади.

Натрий салицилат Natrium salicylicum $C_6H_4(OH)COONa$ кўпинча ревматизмга қарши ва иситмани туширадиган восита сифатида қўлланилади. У сувда яхши эрийди ва ичакни таъсирлантириш хоссасига эга эмас. Бу туз шунингдек айрим қўшалоқ тузларни, масалан кофеин билан (Coffeinum natriosalicylicum) олишда ҳам ишлатилади.

Метилсалицилат (салицилат кислотанинг метил эфири)

Gaultheria ўсимлигининг эфир мойи таркибига киради. Метилсалицилат кучли ўзига хос ҳидга эга мойсимон суюқликдир. Бу модда ҳозирги вақтда аксарият синтетик усул ёрдамида (салицилат кислотани метиллаб) олинмоқда.

Ацетилсалицилат кислота ёки **аспирин**

сирка ва салицилат кислотадан ҳосил бўлган мураккаб эфирдир. Бу эфирнинг ҳосил бўлиш жараёнида салицилат кислота фенол сифатида иштирок этади.

Ацетилсалицилат кислотани салицилат кислотага концентрланган сирка кислота ёки сирка ангидрид таъсир эттириб олиш мумкин.

Ацетилсалицилат кислота нордонроқ таъмга эга бўлган кристалл моддадир. У сувда ёмон эрийди (1 : 300). Бу кислота салицилат кислотадан фарқли равишда $FeCl_3$ билан реакция бермайди, чунки эркин ҳолдаги фенол гидроксилига эга эмас.

Ацетилсалицилат кислота сирка кислота ва фенол кислотадан (спирт ўрнида) ҳосил бўлган мураккаб эфир бўлгани учун катализаторлар — минерал кислота ёки ишқорлар иштирокисиз қайнатилган сув билан жуда осон гидролизланади. Ацетилсалицилат кислота нам ҳавода туриб қолса, сирка ва салицилат кислоталарга гидролизланади.

Препаратнинг гидролизланганлигини текшириш учун $FeCl_3$ билан бўладиган реакциядан фойдаланиш қулай: ацетилсалицилат кислота $FeCl_3$ билан бўялмаган ҳолда, гидролиз маҳсулоти — салицилат кислота бинафша ранг ҳосил қилади.

Ацетилсалицилат кислота медицинада кўпинча ревматизмга қарши, иситмани туширадиган ва оғриқни қолдирадиган дори сифатида ишлатилади.

Фенилсалицилат ёки **салол** — салицилат кислотанинг фенил эфири. Биринчи марта М. В. Ненцкий томонидан олинган.

Салол — сувда жуда ёмон эрийдиган (1 : 6700) кристалл порошок бўлиб, 42°Сда суюқланади. Салол эркин ҳолдаги фенол гидроксилига эга.

Салол сувда ёмон эриганн сабабли сувли эритмаларда $FeCl_3$ билан бўялиш реакциясини бермайди, бироқ унинг спиртли эритмалари $FeCl_3$ билан бинафша рангга бўялади. Салол секин-аста гидролизланади.

Салол медицинада айрим ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади. Унинг дезинфекцияловчи таъсири, гидролизланиши ва бунда салицил кислота ҳамда фенол ажралиб чиқиши билан боғлиқ.

п-Аминосалицилат кислота (қисқача ПАСК) — сил касаллигига қарши қўлланиладиган муҳим препаратдир. У м-аминофенолга карбонат ангидрид таъсир эттириб олинади:

Шунисн қизиқки, ПАСК изомерлари силга қарши таъсирга эга эмас.

Галл ёки **3, 4, 5-триоксибензой кислота**

Бу кислота биринчи марта француз виносидан ажратиб олинган. Франциянинг илгариги номи Галлия бўлганлиги сабабли, «галл кислота» деб аташ шундан келиб чиққан. Галл кислота чой ва ошловчи экстрактлар таркибида анчагина миқдорда учрайди. У, шунингдек, мураккаб модда — таниннинг тузилишида иштирок этади. Галл кислота одатда танинни суюлтирилган кислоталар билан гидролизлаш орқали олинади.

Галл кислота кристалл моддадир. У 210°да қиздирилгандаёқ CO_2 ва пирогаллолга парчаланади:

Галл кислота фақат кислотагина эмас, балки кўп атомли фенол ҳамдир. Шунинг учун у осон оксидланади. Масалан, унинг ишқорли эритмалари ҳавода қўнғир тусга киради. Галл кислота $AgNO_3$ эритмасидан кумушни қайтара олади, шунинг учун ундан фотографияда очилтиргич (проявитель) сифатида фойдаланилади.

Галл кислота $FeCl_3$ билан эса кўкимтир-қора чўкма ҳосил қилади.

Танин. Галл кислота бошқа айрим фенолокислоталар билан бирга териларни ошлашда ишлатиладиган ошловчи моддалар таркибига киради. Ошловчи моддалар таъми тахир бўлиб, сувда яхши эрийди. Улар кам концентрацияда «буриштирувчи таъсир»га эга бўлгани учун ҳам медицинада қўлланилади.

Ошловчи моддалар намояндаларидан яна бири таниндир. У дуб (эман дарахти) ва бошқа ўсимликлар пўстлоғида бўлади. Танин айрим турдаги дубларнинг барглари да, ҳашаротларнинг ниши тегиши натижасида бўртиб чиқадиган моэн деб аталувчи бўртмаларда кўп сақланади (25 дан 75% гача).

Таниннинг мураккаб тузилганлиги асосан Фишер ишларида тушунтириб берилди. Таниннинг кўпроқ ўрганилган турларидан бири хитой танинидир.

Танин тўлиқ гидролизланганда глюкоза ва галл кислота ҳосил бўлади. Галл кислотанинг танин молекуласига асосан дигалл кислота кўринишида кириши аниқланган. Дигалл кислота галл кислотанинг икки молекуласидан ҳосил бўлган мураккаб эфирдир:

Табиатда одатда таниндан олинадиган *м*-дигалл кислота учрайдики, унда галл кислота қолдиқлари карбоксил группага нисбатан *м*-ҳолатда бўлган фенол гидроксилининг кислороди ёрдамида боғланган бўлади.

Фишер пентадигаллоилглюкоза деб номланувчи *м*-дигалл кислотанинг беш молекуласини ҳамда глюкозанинг мураккаб

эфирини синтез қилишга муваффақ бўлди. Бу эфирнинг тузилишини схематик тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

(бу формулада D билан дигалл кислота қолдиғи ифодаланган. У юқорироқда катта қавс ичида берилган).

Пентадигаллоилглюкоза ўз хоссасига кўра табиий хитой танинига жуда ўхшашдир. Танинни мозидан сув билан экстракция қилиб олиш мумкин.

Танин сувда яхши эрийдиган сариқ рангли аморф порошок бўлиб, кучли буриштирувчи таъмга эга. Унинг эритмалари оқсилни ивитиш ва чўктириш хоссасига эга. Таннининг бу хоссаси, унинг антисептик хоссаси (фенол гидроксили борлиги туфайли) билан биргаликда ошловчи таъсири асосида ётади. Ошланмаган хом тери танин таъсирида қаттиқ бўлиб, таранглашади (оқсилнинг ивиши) ва унга микроорганизмлар таъсир эта олмайди, яъни тери чиримайди.

Таннининг медицинада ишлатилиши, унинг оқсилларни, шунингдек, қон оқсилларини ивитиш хоссасига асосланган. Масалан, у қон тўхтатувчи восита сифатида куюкни даволашда ишлатилади. Терининг куйган қисми танин эритмаси билан ишланганда, оқсиллар чўкади, куйган сатҳда ҳимоя қилувчи парда ҳосил бўладики, бу парда микроорганизмларни ичкаригa киритмай, уларга қарши бактерицид таъсир кўрсатади (танин фенол гидроксилларининг таъсири), худди шу парда остида тўқималар тезроқ битади.

Танин алкалоидларни эритмадан чўктиради. Шунинг учун унинг эритмалари алкалоидларга реактив сифатида, шунингдек алкалоидлар билан заҳарланганда унга қарши восита сифатида қўлланилади.

Танин $FeCl_3$ билан қора чўкма ҳосил қилади. Бу унинг молекуласида фенол гидроксилларининг мавжудлиги туфайлидир. Шу хоссаси туфайли танин ёйнимайдиган энг сифатли сиёҳлар тайёрлашда ишлатилади.

АРОМАТИК ОКСИКИСЛОТАЛАР

Фенолокислоталарнинг изомери бўлган ароматик оксикислоталар, ароматик кислоталар ҳосиласи бўлиб, ён занжирида гидроксил группа сақлайди.

Ароматик оксикислоталарнинг энг оддий намояндаси $C_6H_5-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-COOH$ *бодом кислотадир.* Бу модда биринчи марта бодомдан ажратиб олинган. Бодом кислота бензальдегидциангидриннинг гидролиз маҳсулотидир. Бензальдегидциангидрин эса ўз навбатида амигдалин глюкозиднинг гидролизланиши

(353-бет) ёки бензальдегидга бирикиши натижасида ҳосил бўлади:

Синтетик усулда олинадиган бодом кислота оптик ноактивдир (*D*-, *L*-бодом кислота). Оптик актив асосларнинг иштирок этиши, асосан қандайдир бирор оптик актив шаклларнинг ҳосил бўлишида катализатор ролини ўтайди.

Амигдалиндан олинган табиий бодом кислота L-бодом кислотадир (133°С да суюқланадиган кристаллдир).

XXVI боб

АРОМАТИК ҚАТОР АМИНОҲОСИЛАЛАРИ

Ароматик қатор аминоҳосилалари ёки ароматик аминларни, алифатик қатор аминобирикмалари сингари, бир ёки бир неча водород атоми углеводород қолдиғи билан алмашган аммиак ёки аммоний гидроксид ҳосилалари деб қараш мумкин. Шуниси борки, ароматик аминларда углеводород қолдиғининг лоақал биттаси ароматик углеводород радикали бўлиши шарт.

Худди алифатик қатор аминлари каби ароматик аминлар ҳам, аммиак молекуласидаги радикалга алмашган водород атомлари сонига қараб бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларга бўлинади. Шундай ароматик аминлар ҳам мавжудки, уларни тўртта водороди алмашган аммоний гидроксиди деб қараш мумкин. Масалан, $[ArAlK_3N]^+OH^-$ типига мансуб бўлган аминлар.

БИРЛАМЧИ АМИНЛАР

Бирламчи ароматик аминларни, битта водород атоми ароматик углеводород қолдиғи билан алмашган аммиак ҳосилалари деб қараш мумкин.

НОМЕНКЛАТУРАСИ

Кўпчилик ароматик аминлар эмпирик ном билан юритилади. Масалан, ароматик аминларнинг энг оддий намояндаси

$C_6H_5NH_2$ *анилин* деб аталади. Бу ном, анилинни биринчи бўлиб 1840 йилда олган рус олими академик Фрицше томонидан киритилган.

Толуол ҳосиласи бўлган ва бензол ядросидаги водород атомини аминогруппага алмаштириш йўли билан олинадиган ароматик аминлар $C_6H_4(CH_3)NH_2$ *толуидинлар* деб юритилади. Толуидинлар учта изомер кўринишида — орто-, мета- ва пара-ҳолатларда бўлади.

Рационал номенклатура бўйича аминлар номи ўрин олувчилар ва бензол номидан келтириб чиқарилади. Масалан, анилин *аминобензол* деб аталади. Мураккаброқ вазиятларда ўрин олувчилар ҳолатини ифодалаш учун бензол ядросидаги углерод атомлари номерланади.

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Ароматик аминлар (бензол ядросидаги аминогруппа билан) олишнинг энг муҳим усули нитробирикмаларни қайтаришдир. Н. Н. Зинин томонидан очилган бу реакцияни биз юқорида кўриб ўтган эдик:

$$C_6H_5NO_2+6H \rightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O$$

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Ароматик аминлар — рангсиз суюқлик ёки қаттиқ моддадир. Суюқ аминлар оксидланиши сабабли кўпинча сариғ рангга бўялади. Уларнинг дастлабки намоядалари сувда оз эрийди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

1. Асос хоссалари. Ароматик аминлар кучли асос хоссага эга эмаслиги билан алифатик қатор аминлардан тафовут қилинади. Масалан, анилин эритмаси лакмусда ишқорий реакция бермайди.

Ароматик аминларнинг кислоталар билан туз ҳосил қилиши, уларда жуда кучсиз бўлса-да асос хосса борлигини исботлайди. Масалан:

$$\underset{\text{анилин}}{C_6H_5NH_2}+HCl \rightarrow \underset{\text{анилин хлорид}}{\left[C_6H_5\overset{+}{N}H_3\right]\overset{+}{Cl}}$$

$$C_6H_5NH_2 \cdot HSO_4H \rightarrow \underset{\text{анилин гидросульфат}}{[C_6H_5NH_3]\overline{S}O_4H}$$

Анилиннинг юқорида келтирилган иккита тузидан анилин хлорид сувда жуда яхши, анилин гидросульфат эса жуда ёмон эрийди. Ароматик аминлар ва кучли минерал кислоталар тузи кучли гидролизланади.

Ароматик аминларнинг кучсиз асосдан иборатлиги, улардаги аминогруппа NH_2 нинг асос хоссаси, фенил группа (ёки унинг ўрнини олувчилар) мавжудлиги туфайли жуда сусайиши билан тушунтирилади. Ароматик аминлар аммиакка нисбатан жуда кучсиз асос ҳисобланади.

2. Аминогруппадаги водород атомларининг ўрин алмашиниши. а) Алкиллар билан ўрин алмашиниш иккиламчи ва учламчи ароматик аминларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бу реакцияда бирламчи аминга одатда метил иодид таъсир эттириб иккиламчи аминнинг водород иодид тузи олинади, сўнгра ундан соф аминни ажратиб олиш мумкин:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3I \longrightarrow \left[C_6H_5\overset{+}{N}H_2CH_3\right]\overset{-}{I} \xrightarrow[-HI]{} C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$$

Иккиламчи аминга метил иодид таъсир эттирилганда учламчи аминнинг водород иодид тузи ҳосил бўлади, сўнгра ундан учламчи соф амин олинади:

$$C_6H_5NH(CH_3) + CH_3I \longrightarrow \left[C_6H_5\overset{+}{N}H(CH_3)_2\right]\overset{-}{I} \xrightarrow[-HI]{} C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Шундай қилиб, ароматик қаторнинг иккиламчи ва учламчи аминларини олиш, алифатик қатор аминларини олишга ўхшашдир (277-бет).

б) Амин аминогруппасидаги водород атомининг ацилга алмашиниши *анилидлар* ҳосил бўлишига олиб келади, масалан:

$$C_6H_5-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightarrow C_6H_5-\overset{H}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

Анилидлар олиниш усули ва хоссаларига кўра амидларга ўхшашдир. Масалан, аммоний тузларини қиздириш йўли билан амидлар олиш мумкин бўлганидек (298-бет), ароматик амин тузларини қиздириш йўли билан анилидлар олиш мумкин.

$$C_6H_5NH_2 + HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow \left[C_6H_5\overset{+}{N}H_3\right]\overset{-}{O}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow$$

анилин→ацетат

$$\longrightarrow C_6H_5NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

анилид (ацетанилид)

Ароматик аминларга кислота ангидридларини таъсир эттириб, яна ҳам осон йўл билан анилидлар ҳосил қилиш мумкин.

Кислота амидлари каби анилидлар осон гидролизланиб, дастлабки маҳсулотлар — ароматик амин ва кислоталарни ҳосил қилади:

$$C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R+H|OH \longrightarrow C_6H_5-NH_2+HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

Анилидлар, масалан, сирка кислота анилиди ёки *ацетанилид* $C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ муҳим аҳамиятга эга. Бу модда иссиқни туширадиган дастлабки синтетик дорилардан бири ҳисобланади, шу сабабли ацетанилид *антифебрин* (лотинча anti — қарши ва febris — иситма деган сўзларни англатади) номини олган.

3. Изонитриллар ҳосил бўлиши. Алифатик қатор аминлари сингари бирламчи ароматик аминлар ҳам хлороформ ва ишқорнинг спиртли эритмаси билан қиздирилса **қўланса ҳидли** модда изонитриллар ҳосил бўлади (280-бет):

$$C_6H_5-N\left\langle\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right. + 3NaOH \longrightarrow \underset{\text{изонитрил}}{C_6H_5-N\equiv C} + 3NaCl + 3H_2O$$

4. Диазобирикмаларнинг ҳосил бўлиши. Бирламчи ароматик аминлар тузига нитрит кислота таъсир эттирилганда диазобирикмалар ёки диазоний тузлари ҳосил бўлади (379-бет):

$$[C_6H_5NH_3]^+Cl^- + HNO_2 \longrightarrow [C_6H_5N_2]^+Cl^- + 2H_2O$$

Бу реакция орқали бирламчи ароматик аминлар, бирламчи алифатик қатор аминларидан кескин тафовут қилинади. Маълумки, бирламчи аминлар нитрит кислота таъсирида спирт ҳосил қилиб, газ ҳолидаги азот ажратиб чиқарар эди.

5. Бензол ядросидаги водород атомларининг ўрин алмашиниши. Аминогруппанинг мавжудлиги бензол ядросидаги водород атомларининг ҳаракатчанлигини анча оширади, шу сабабли улар осонлик билан ўрин алмашади.

а) Галогенлар билан алмашиниши. Ароматик аминларга хлор ёки бром суви таъсир эттирилганда, совуқ температурадаёқ бензол ядросидаги учта водород атомининг ўрин алмащиниши содир бўлади. Аминогруппа ўрин олувчиларнинг биринчи турига мансуб бўлгани учун, галоген атом-

лари аминогруппага нисбатан орто- ва пара- ҳолатга йўналтирилади:

анилин тribромаанилин

б) Сульфогруппа билан алмашиниши. Ароматик аминлар сульфоланганда бензол ядросидаги водород атомлари осонлик билан сульфогруппага ўрин алмашади. Анилин сульфоланганда эса *сульфанил кислота* деб аталувчи *п*-сульфокислота ҳосил бўлади:

сульфанил кислота

Сульфанил кислота кўпгина синтезлар, шу жумладан бўёқ ва дори моддалар синтезида оралиқ маҳсулот сифатида катта аҳамият касб этади.

Бензол ядросидаги водород атомлари нитрогруппа, гидроксил группа ва бошқа группалар билан ўрин алмашиниши мумкин.

6. Оксидланиш. Аминогруппанинг мавжудлиги туфайли ароматик аминлар осон оксидланиш хусусиятига эга. Анилин ҳавода туриб қолиши натижасида оксидланиб, аввал сарғиш, сўнгра қўнғир тусга киради. Ароматик аминларга турли оксидловчилар таъсир эттирилганда, шароитга қараб, турли хил маҳсулотлар ҳосил бўлади, булар ичида хинон ва уларнинг ҳосилалари алоҳида аҳамиятга эга.

Анилин оксидланганда бир қатор рангли оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади. Масалан, анилинга хлорли оҳак таъсир эттирилганда аввал бинафша ранг ҳосил бўлади, сўнгра у хира-бинафша рангга ўтади. Бу реакция кўпинча анилинни аниқлашда сифат реакция ролини ўтайди.

Анилин хром аралашмаси билан оксидланганда, яъни $K_2Cr_2O_7$ ва суюлтирилган H_2SO_4 билан қиздирилганда, дастлаб тўқ-яшил ранг ҳосил бўлади, бу *эмеральдин* бўёғининг вужудга келиши туфайлидир. Қиздириш яна давом эттирилса, бу ранг тобора бўғиқлашиб, пировардида тим қора рангга ўтади. Бу ранг анилин қораси деб аталувчи бўёқнинг ҳосил бўлишидан дарак беради. Анилин қораси кўп миқдорда ишлаб чиқарилади.

Анилин ёки **фениламин** $C_6H_5NH_2$, ароматик аминлар ичида энг муҳими ҳисобланади. Чунки у анилин-бўёқ саноатининг энг асосий хом ашёси бўлиши билан бирга, бир қанча муҳим доривор моддалар, портловчи бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Анилин ҳар йили бир неча ўн минг тонналаб ишлаб чиқарилади.

Анилин формуласини Ю. Ф. Фрицше аниқлаб берди. 1842 йилда Н. Н. Зинин бутун анилин-бўёқ саноатининг асоси бўлган ароматик аминларни нитробирикмалардан олиш усулини очди. Бу усулни юқорида кўриб чиққан эдик.

Анилин ҳавода оксидланиши сабабли тез сарғаядиган ва қўнғир тусга қирадиган рангсиз суюқлиқ. У сувда ёмон эрийди, спирт, эфир ва бензол билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Анилин жуда заҳарли моддадир.

Анилин сифатини аниқлашда одатда қуйидаги анча сезгир реакциялардан фойдаланилади: белил оҳаги билан бўладиган реакция (бинафша ранг ҳосил бўлади); 2) лигнин билан бўладиган реакция (анилин ва хлорид кислота иштирокида лигнин сап-сариқ рангга бўялади (271 бет).

Оқ стрептоцид. Ҳозирги замон медицинасида *сульфаниламид ёки сульфонамид деб аталувчи препаратлар муҳим роль* ўйнайди. Бу препаратларнинг энг оддий намояндаси оқ стрептоциддир. Барча сульфаниламид препаратлар оқ стрептоцид ҳосиласи бўлиб, йирингли касалликлар, ўпка яллигланиши ва бошқа шунга ўхшаш касалликларни даволашда кенг қўлланилади. Оқ стрептоциднинг ўзи сульфанил кислотанинг амидидир. Сульфанил кислота эса ўз навбатида анилинни сульфолаш йўли билан олинади:

анилин — *сульфанил кислота* — *сульфанил кислота амиди* (сульфаниламид ёки оқ стрептоцид)

$-S\begin{matrix}O\\ \|\\ O\end{matrix}-NH_2$ *группа* (ёки қисқача SO_2NH_2) *сульфонамид группа* деб юритилади ва у барча сульфаниламид ёки сульфамид препаратларида бўлади.

Оқ стрептоциднинг таъсир этиш механизми қуйидагича тушунтирилади: у микробларнинг ҳаёт-фаолияти учун зарур бўлган, молекуласига п-аминобензой кислота кирадиган моддаларни (фолий кислота каби) син-

тез қилиш хусусиятини бузади. Бу таъсир, аминобензой кислота ва стрептоцид шаклари ҳамда ўлчамларининг жуда ўхшашлигига асосланган:

оқ стрептоцид *п*-аминобензой кислота

Стрептоцид типик «антиметаболит» моддалар каби таъсир кўрсатади. Бу моддалар биохимик процессларнинг айрим босқичларида метаболит (моддалар алмашинувининг нормал оралиқ маҳсулоти) сингари модда алмашинувига кириб, метаболитни сиқиб чиқаради, натижада бу процесс бузилади. Антиметаболитларни излаш ҳозирги замон фармакологиясининг муҳим йўналишларидан бири ҳисобланади.

Оқ стрептоцид — оқ кристалл модда бўлиб, сувда ёмон эрийди. У кокк (юмалоқ шаклдаги микроорганизмлар), жумладан стрептококк (стрептоцид номи ҳам шундан келиб чиққан) микробларини йўқотишда яхши натижалар беради. Оқ стрептоцидининг қўшимча зарарли таъсир қилиш хусусияти мавжудлиги сабабли кейинги йилларда оқ стрептоцид ўрнида унинг ҳосилалари бўлмиш бошқа сульфаниламид препаратларидан фойдаланила бошланди.

ИККИЛАМЧИ АМИНЛАР

Иккиламчи аминлар икки хил бўлиши мумкин:

ҳар икки радикали ароматик углеводород қолдиғидан иборат бўлган *соф ароматик аминлар* ва битта радикали ароматик углеводород қолдиғидан, иккинчи радикали эса тўйинган алифатик қатор қолдиғидан иборат бўлган *аралаш,* ёки *алифатик-ароматик* аминлар.

Иккиламчи соф ароматик аминга дифениламинни, иккиламчи алифатик-ароматик аминга эса монометиланилинни мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

дифениламин монометиланилин

Иккиламчи аминларнинг ҳар икки тури ҳам айрим химиявий хоссаларига кўра бир-биридан кескин фарқ қилса, бошқа хоссалари билан эса бир-бирига ўхшашдир.

Масалан, уларни асос хоссаларига кўра бир-биридан кескин фарқлаш мумкин. Соф ароматик аминлар, чунончи, дифениламин, бирламчи аминларга нисбатан кучсиз асос ҳисобланади. Чунки уларда аммиак қолдиғининг асос хоссасини сусайтирувчи иккита фенил группа мавжуд. Иккиламчи алифатик-ароматик аминлар бирламчи ароматлик аминларга қараганда кучлироқ асос хоссасига эга.

Иккиламчи аминларнинг ҳар икки хили ҳам нитрит кислота билан нитрозаминлар ҳосил қилади:

Шундай қилиб, барча иккиламчи аминлар — соф ароматик, алифатик-ароматик, шунингдек алифатик қатор аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришиб, нитрозаминларни ҳосил қилади.

Иккиламчи аминлардан энг аҳамиятлиси дифениламиндир.

Дифениламин 54° да суюқланадиган, деярли сувда эримайдиган, органик эритувчиларда яхши эрийдиган кристалл моддадир.

Дифениламиннинг асосли хоссаси жуда кучсиз ифодаланган: у концентрланган H_2SO_4 да эриб, сульфат тузини ҳосил қилади (*а*), амме эритма сув билан суюлтирилганда бу тузнинг гидролизланиши натижасида дифениламин чўкади (*б*):

Дифениламиннинг концентрланган сульфат кислотадаги эритмаси нитрат, нитрит кислота ва айрим кучли оксидловчилар билан интенсив кўк ранг ҳосил қилгани учун жуда сезгир реактив ҳисобланади.

Бу реакциядан кўпинча аналитик практикада, нитрат ва нитрит кислоталарни аниқлашда фойдаланилади.

УЧЛАМЧИ АМИНЛАР

Учламчи аминлар, иккиламчи аминлар сингари икки хил бўлади: таркибида учта ароматик углеводород қолдиғи бўлган *соф ароматик* аминлар ва алифатик қатор углеводородлари қолдиғи билан бирга ароматик углеводород қолдиғи тутган *аралаш* ёки *алифатик-ароматик* аминлар.

Учламчи соф ароматик аминлар асос хоссага мутлақо эга эмас; аммиак қолдиғи учун хос бўлган кучсиз асос хосса учта фенил радикаллари таъсирида мутлақо йўқотилган.

Учламчи аралаш алифатик-ароматик аминлар кучли ифодаланган асос хоссага эга. Учламчи алифатик қатор аминлардан фарқли равишда учламчи ароматик қатор аминлар нитрит кислота билан реакцияга киришади, аралаш алифатик-ароматик аминларда *нитрозалаш* реакцияси содир бўлади, яъни бензол ядросидаги водород атомининг нитрозогруппа — N=O га алмашиниши рўй беради. Бу ароматик аминлардаги ўрин алмашган аминогруппага нисбатан пара-ҳолатда бўлган бензол ядросидаги водород атоми ўта ҳаракатчанлиги билан фарқ қилади ва осон ўрин алмашади (масалан, нитрозогруппа билан). Чунончи, диметиланилинга нитрит кислота таъсир эттирилса *нитрозодиметиланилин* ҳосил бўлади:

Диметиланилин ёки **диметилфениламин** $C_6H_5-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ ўзига хос ўткир ҳидли суюқлик бўлиб, одатда оксидланиш сабабли сариқ рангга эга бўлади. У анча кучли асос ҳисобланади.

Диметиланилин бўёқлар, портловчи моддалар ишлаб чиқаришда жуда кўп миқдорда олинади.

XXVII б о б

ДИАЗОБИРИКМАЛАР ВА АЗОБУЁҚЛАР

Диазобирикмалар ArN_2X ўз тузилишига кўра икки группага бўлинади:

1) асли диазобирикмаларда иккала азот атоми уч валентли бўлиб Ar—N=N—X тузилишга эга бўлади (бу ерда Ar— ароматик углеводород қолдиғи ёки арил, X эса кислота қолдиғи, гидроксил ёки радикал бўлиши мумкин);

2) диазоний тузларида битта азот атоми уч валентли, бошқаси эса аммоний группадаги каби 4 ковалент боғга эга бўлиб, мусбат заряд тутувчи ион таркибига киради:

$$\left[Ar-\overset{+}{N}\equiv N\right]\overline{X}$$

Диазобирикмалар ичида энг муҳими ҳисобланган диазоний тузларининг тузилиши аммоний тузларининг тузилишига ўхшашдир.

Диазоний тузларини, битта водород атоми ароматик углеводород қолдиғи билан, қолган учта водород атоми эса уч валентли азотнинг битта атоми билан алмашган аммоний тузларининг ҳосиласи деб қараш мумкин.

Аммоний ва диазоний тузларининг бир-бирига ўхшашлиги, уларнинг тузилиш формулаларини таққослашда яққол кўринади:

аммоний хлорид арил диазоний хлорид

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Кислотали муҳитда ароматик амин тузлари эритмасига нитрит кислота таъсир эттириб, диазоний тузларини ҳосил қилиш мумкин. Масалан:

анилин хлорид фенилдиазоний хлорид

Диазоний тузларини олиш реакцияси *диазонлаш реакцияси* дейилади. Диазоний тузлари жуда беқарор, улар осон парчаланади. Шунинг учун ҳам диазонлаш реакцияси одатда реакция аралашмасини совутиш билан амалга оширилади.

ФИЗИК ВА ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Диазоний тузлари жуда беқарор бирикмалардир. Шунинг учун уларни сувли эритмалардан ажратиб бўлмайди. Аммо диазонлаш реакцияси спиртли эритмада олиб борилса, диазоний тузларини қаттиқ кристалл ҳолда ажратиб олиш мумкин. Диазонийнинг қуруқ тузлари (масалан, фенилдиазоний хлорид)бир оз қиздирилганда ёки бирор зарба таъсирида жуда катта куч билан портлайди. Шу сабабли диазоний тузларининг барча реакциялари одатда, тузлар ҳосил бўлгандан сўнг, қаттиқ ҳолда ажратиб олишдан олдин сувли эритмалари билан олиб борилади.

Диазоний тузларининг эритмалари, кучли кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар каби лакмус қоғозига нейтралдир.

Диазоний тузлари реакцияга киришиш хусусияти жуда юқори бўлган моддалардир; улардан бир қанча бирикмалар олиш мумкин. *Диазоний тузларининг кўп сонли реакцияларини* ўрганиш қулай бўлсин учун одатда улар икки группага бўлинади: азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар ва азот ажралиб чиқмайдиган реакциялар.

I. Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар

1 Феноллар ҳосил бўлиши. Диазоний тузлари сув билан қайнатилганда шиддатли равишда азотнинг ажралиши ва феноллар ҳосил бўлиши содир бўлади, масалан:

2. Галогенли ҳосилаларнинг ҳосил бўлиши Диазоний тузларини галогеноводород кислота тузлари (KJ, KBr, KCl) билан қиздирилганда азот ажралиб чиқади ва диазогруппа галоген атомига алмашинади, масалан:

Хлор ва бромли ҳосилалар олишда катализаторларни (бир валентли мис тузлари ёки мис порошогини) қўллаш зарур.

3. Циан алмашган бирикмаларнинг ҳосил бўлиши. Диазоний тузларига калий цианид ва катализатор — мис цианид CuCN таъсир эттирилса, диазогруппа цианогруппа билан ўрин алмашади:

Ҳосил бўлган нитрил C_6H_5CN гидролизланса, ароматик кислотага айланади:

II. Азот ажралиб чиқмайдиган реакциялар

Азот ажралиб чиқмайдиган реакциялардан энг аҳамиятлиси азобўёқлар ҳосил бўлиш реакциясидир.

Азобўёқлар диазоний тузларини: 1) ароматик аминлар ва 2) феноллларга таъсир эттириш натижасида олинади.

Азобўёқларнинг диазоний тузлари, ароматик аминлар ёки феноллар асосида ҳосил бўлиш реакцияси кўпинча биргалакда борадиган реакциялар деб аталади.

1. Диазоний тузларининг ароматик аминлар билан биргаликда борадиган реакцияси. Диазоний тузларининг учламчи аминлар (масалан, диметиланилин) билан ўзаро таъсири натижасида амин молекуласидаги аминогруппага нисбатан пара-ҳолатда турган водород атоми жуда ҳаракатчан бўлгани учун диазоний тузи анион билан бирга узилади; диазоний тузидаги ва ароматик аминдаги бензол ядроси азогруппа — N=N—орқали бирикади ва азобўёқ ҳосил бўлади:

Бензол қаторидаги барча азобўёқлар асосини *азобензол ядроси* деб аталувчи қуйидаги ядро ташкил этади.

Шунинг учун ҳам барча азобўёқларни азобензол ҳосилалари деб қараш мумкин. Диметиланилин ва фенилдиазоний хлориддан олинган бўёқ — *диметиламиноазобензол* дейилади. Диметиламиноазобензол — сариқ рангли азобўёқдир.

2. Диазоний тузларининг феноллар билан биргаликда борадиган реакцияси. Феноллар молекуласидаги гидроксил группага нисбатан пара-ҳолатда турган водород атоми анча ҳаракатчанлиги билан ажралиб туради. Худди учламчи ароматик аминлар билан борадиган реакциядаги каби диазоний

тузларининг феноллар билан ўзаро таъсири натижасида ҳам азобўёқлар ҳосил бўлади:

Фенилдиазоний хлорид ва фенолдан олинган бўёқни, водород атоми гидроксил ёки оксигруппага алмашган азобензол деб қараш мумкин; шу сабабли бу *оксиазобензол* деб аталади. Оксиазобензол — зарғалдоқ рангли азобўёқдир.

Бўёқларнинг турли хилдаги *биринчи компонентлари* (яъни, турли хил алмашинган амин ва феноллар)ни қўллаб, ҳар хил рангли азобўёқлар олиш мумкин. Ҳозирги вақтда турли хил спектр рангларига оид бўлган юзлаб барча турдаги азобўёқлар мавжуд. Улар орасида энг кўп тарқалгани сариқ, зарғалдоқ ва қизил рангли бўёқлардир.

Азобўёқларнинг эрувчанлигини ошириш мақсадида кўпинча улар молекуласига сульфогруппа киритилади, бунинг учун сульфанил кислота диазоланади, сўнгра ҳосил қилинган диазоний тузи амин ёки феноллар билан бириктирилади.

Моддаларнинг тузилиши ва рангги

Органик бирикмаларнинг турли хил группаларига мансуб бўлган бўёқлар тузилишини ўрганиш шуни кўрсатдики, одатда бўёқларда уларга ранг берувчи *хромофорлар* ва *ауксохромлар* деб аталувчи атомлар группаси мавжуд экан.

Хромофорлар. Моддага ранг берувчи атомлар группаси *хромофорлар* (грекча «хрома» — ранг ва «форос» — ташувчи) дейилади. Хромофорларнинг қуйидаги группалари мавжуд:

азогруппа нитрозогруппа ани шаклдаги нитрогруппа карбонил этенил

ва бошқалар.

Хиноид ядросини мураккаб хромофор группа деб ҳисоблаш мумкин. Хинон O= =O тўртта хромофор группадан: иккита карбонил ва иккита этенилдан ташкил топган.

Ауксохромлар. Моддаларга ўзича (хромофорлар иштирокисиз) ранг бера олмайдиган, бироқ хромофорлар бўлганда рангини кучайтирадиган ва ўзгартирадиган атомлар группаси *ауксохромлар* дейилади (ауксохром группалар номи грекча «ауксео» кучайтириш сўзидан келиб чиққан). Ауксохромларга:

$-NH_2$	$-N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	$-OH$	$-SO_3H$	$-COOH$
аминогруппа	диметил аминогруппа	гидроксил группа	сульфогруппа	карбоксил группа

Бу группаларнинг ҳаммаси асос ёки кислотали хоссага эга; шунга кўра ауксохром группалар яна бир муҳим вазифани бажаради: улар бўёқ ва бўяладиган моддаларнинг тузсимон бирикмалар ҳосил қилишига сабаб бўлади ҳамда бўёқ моддаларни тўқималарга бирикишга, бўяшга қобилиятли қилади. Демак, рангли моддалар ўз таркибида хромофор группадан ташқари, яна ауксохром группа сақласагина бўёқ бўла олади.

Азобўёқлар молекуласида турли хил асос ва кислота характерига эга ауксохром группалар бўлиши мумкин. Агар азобўёқ молекуласида асос хоссали ауксохром группалари бўлса, бундай бўёқларни *асосли азобўёқлар,* кислота хоссали ауксохром группалар бўлса *кислотали азобўёқлар* деб аталади.

Электрон нуқтаи назаридан қаралганда хромофор туташ боғлар системасига киради. Хромофорлар туфайли ёруғликнинг ютилиши одатда унча катта эмас; ўз таркибида хромофор сақлаган моддалар рангли бўлса ҳам, бўёқ бўла олмайди.

Бўёқларда хромофорлардан ташқари ауксохромлар бўлиши шарт. Одатда булар кислотали ёки асосли группалар бўлиб, ионлашган ёки кучли қутбланган шаклда мавжуд бўлади. Ионлар ёки қутбланган группалар заряди туташ боғлар системасида озми-кўпми бир меъёрда тақсимланади.

Азобўёқлар туси реакция муҳитига, яъни кислотали ёки ишқорийлик даражасига қараб сезиларли ҳолатда ўзгаради.

Айрим азобўёқлар рангги реакция муҳитининг ўзгаришига қараб шу қадар кучли ўзгарадики, бундай азобўёқлар индикатор сифатида қўлланилади. Энг кўп қўлланиладиган индикаторлардан бири метилоранждир; у *гелиантин* деб ҳам юритилади.

Метилоранж ўз тузилишига кўра юқорида кўриб ўтилган диметиламиноазобензолга жуда ўхшаш бўлиб, ундан фақат азогруппага нисбатан пара-ҳолатда турган сульфогруппаси

билан фарқланади, яъни у сульфодиметиламиноазобензолдир:

метилоранж

Метилоранж ишқорий ва нейтрал муҳитда сариқ рангга, кислотали муҳитда эса пушти-қизил рангга киради.

Метилоранж рангининг ўзгариши азогруппа қўшбоғига водород ионининг бириқиши ва қўшбоғлар ҳолатининг ўзгариши натижасида битта бензол ядросининг хиноид тузилишига эга бўлишига боғлиқдир:

сариқ

қизил

Шундай қилиб, ранг ўзгарганда битта хромофор группа — азогруппа — N=N — йўқолади, аммо иккинчи хромофор группа — хиноид ядроси пайдо бўлади. Бу қайтар реакциядир: қизил метилоранжга ишқор қўшилганда яна сариқ ранг метилоранж ҳосил бўлади.

XXVIII боб

МИШЬЯК САҚЛАГАН АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Таркибида мишьяк сақлаган ароматик бирикмаларнинг кўпчилиги катта амалий аҳамиятга эга. Уларнинг айримлари жуда заҳарли бўлгани учун жанговар заҳарловчи модда сифатида ишлатилган, бошқалари эса касалликларни даволашда қўлланилади.

Ароматик арсинлар. Ароматик арсинлар ҳам алифатик қатор арсинлари (307-бет) каби арсин ҳосилаларидан иборат.

Ароматик арсинлар — қаттиқ моддалардир (8-жадвал)

8-жадвал

Ароматик арсинлар ва уларнинг хоссалари

Ароматик арсин	Формуласи	Ташқи кўриниши	Суюқланиш температураси, °С
Дифенилхлорарсин	$As(C_6H_5)_2Cl$	Кристалл модда	38
Дифенилцианарсин	$As(C_6H_5)_2C{\equiv}N$	Кристалл модда	31
Дифениламинхлорарсин ёки адамсит	$Cl-As(C_6H_4)_2NH$	Сариқ кристаллар	193

Бу моддалар биринчи жаҳон уруши даврида майда дисперс ҳолида — заҳарли тутун кўринишида жанговар заҳарловчи модда сифатида ишлатилган. Булар йўталтиради, аксиртиради ва ниҳоят умумий заҳарланишга олиб келади.

Адамситни *дифениламин* ва *мишьяк* (III)-хлоридни конденсациялаш йўли билан олиш мумкин:

Таркибида конденсирланган учта олти аъзоли цикл сақловчи адамсит химиявий жиҳатдан жуда барқарордир, шунинг учун уни «дегазация» қилиш жуда қийин.

Фениларсин кислоталар. *Гидроксили фенил группа ёки* бирор ўрин олувчиси бўлган фенил группа билан алмашин-

ган арсенат кислота ҳосилалари фениларсин кислоталар деб аталади:

арсенат кислота фениларсин кислота

Арсанил кислота ёки *п*-аминофениларсин кислота, анилинга арсенат кислотани тўғридан-тўғри таъсир эттириш йўли билан олинади. Реакция нитролаш ёки сульфолаш реакцияларига ўхшаш ҳолда боради:

Арсанил кислотанинг натрийли тузи *атоксил* номи билан медицинада ишлатилган:

п-Оксифениларсин кислота, арсанил кислота каби, фенолга арсенат кислота таъсир эттириб олинади:

п-Оксифениларсин кислота, арсенобензол ҳосилалари — муҳим медицина препаратларини синтез қилишда дастлабки модда ҳисобланади.

Арсенобензол ҳосилалари. Арсенобензол деб, азобензолга ўхшаш бўлган, таркибида иккита азот атоми ўрнига иккита мишьяк атоми сақлаган бирикмаларга айтилади:

арсенобензол

Арсенобензол ҳосилалари ўз хоссаларига кўра маълум даражада азобўёқларга ўхшайди. Азобўёқлар бўялиш пай-

тида бўялувчи тола, масалан, жун ёки ипак оқсиллари билан бириккани каби арсенобензол ҳосилалари ҳам баъзи микроорганизмлар протоплазмасининг оқсил моддалари билан бирикади; бунда мишьяк микрорганизмларга ҳалокатли таъсир кўрсатади.

Азобензол ядроси, захм, қайталовчи терлама ва бошқа шунга ўхшаш касалликларни даволашда ишлатиладиган энг муҳим медицина препарати — сальварсан ва унинг ҳосилалари молекуласининг асосини ташкил этади.

Сальварсан (диоксидиаминоарсенобензол) одатда *п*-оксифениларсин кислотадан олинади:

а) *п*-Оксифениларсин кислоталар нитроланганда 3-нитро-4-оксифениларсин кислота ҳосил бўлади:

б) 3-нитро-4-оксифениларсин кислоталар қайтарилганда нитрогруппа аминогруппага айланади; бундан ташқари мишьяк беш валентликдан уч валентликка ўтади, шу билан бирга икки молекула қолдиғидаги мишьяк атомлари қўш боғ билан бирикади:

диоксидиаминоарсенобензол ёки сальварсан

Сальварсан ёки препарат 606* сариқ рангли порошок бўлиб, ҳавода осонлик билан оксидланади ва жуда заҳарли бўлган оксидланиш маҳсулотига айланади.

Сальварсаннинг хлорид тузи оксидланишга бирмунча барқарор, уни одатда шу ҳолда қўллаб келинган. Бироқ

* Сальварсан Эрлих томонидан синтез қилинган. У захмни қўзғатувчи микроб — спирохеталар билан осон бирикувчи ва уларни ҳалокатга келтирувчи, бироқ макроорганизм, яъни одам учун заҳарли бўлмаган препарат яратишга интилди. Бундай препаратни излаш борасида бир қанча моддалар синтез қилинди; фақатгина 606-синтез натижасида олинган модда — сальварсан етарли даражада актив бўлиб чиқди. Унинг «препарат 606» номи ҳам шундан келиб чиққан.

диоксидиаминоарсенобензолнинг хлорид тузи етарли даражада барқарор эмас, бундан ташқари у эритилганда гидролизланиши натижасида кучли кислотали суюқликка айланади. Уни қўллашдан олдин нейтраллаш лозим эди, бу ишлатиш процессида бирмунча ноқулайликларни туғдирди. Шу сабабли сальварсанни оксидланишга анча барқарор, ишлатишга қулай қилиш мақсадида унинг бир қанча ҳосилалари синтез қилинди; булар орасида новарсенол (неосальварсан ёки новосальварсан ёки препарат 914) алоҳида аҳамиятга эга.

*Новарсенол**, сальварсанни ронгалит билан конденсациялаш орқали олинади:

новарсенол

Химиотерапевтик, яъни касаллик қўзғатувчиларга таъсир кўрсатадиган препаратларга сальварсан ва новарсенол мисол бўла олади. Бу препаратларга захм ва қайталовчи терламани қўзғатувчи микробларга ҳалокатли таъсир кўрсатадиган сальварсандан ташқари яна йирингли ва бошқа инфекцияларда қўлланиладиган сульфаниламидни, безгакда ишлатиладиган хининни ва шунга ўхшаш препаратларни киритиш лозим.

XXIX боб

КОНДЕНСИРЛАНГАН БЕНЗОЛ ЯДРОЛИ БИРИКМАЛАР

Нафталин группаси

Нафталин группасига кирувчи бирикмаларнинг асоси углеводород — нафталин $C_{10}H_8$ дир. Нафталиннинг молекуляр формуласи дастлаб А. А. Воскресенский томонидан аниқланган:

* Новарсенол неосальварсанга ўхшаш бўлиб, мукаммалроқ усулда олинадиган совет препаратидир.

Нафталиннинг тузилиши бензол тузилишига жуда ўхшашдир. Рентгенографик текширишлар, нафталин молекуласи бензол молекуласига ўхшаш текис тузилганлигини кўрсатади, бироқ нафталиндаги атомлараро масофа, бензол молекуласидаги атомлараро масофа каби тенг бўлмай, 1,3 дан 1,47Å гача боради.

Нафталин тузилишини қуйидаги формуланинг бири билан ифодалаш мумкин:

I II III

Бу уч формуладан биринчи формуладаги қўш боғлар тўлиқ симметрик жойланишга эга. Нафталиннинг химиявий хоссаларини синчиклаб ўрганиш нафталин кўпгина ҳолларда I формулага мос ҳолда қўш боғлари симметрик жойлашган тарзда реакцияга киришишини кўрсатади.

Барча химиявий далилларни физик (рентгенографик) далиллар билан солиштириб, бензол *молекуласидаги каби нафталин молекуласида ҳам одатдаги оддий ва қўш боғлар йўқ*, деган хулосага келинади, *бироқ боғларнинг бензолдагидек тенглашиб кетиши нафталин молекуласида кўрилмайди*, бу айрим реакцияларда намоён бўлади. Шунинг учун одатда нафталинни ифодалашда қўш боғлари симметрик жойлашган I формуладан фойдаланилади.

НАФТАЛИН ҲОСИЛАЛАРИ ИЗОМЕРИЯСИ

Маълумки, бир ўрин алмашган бензол изомери бўлмайди. Бир ўрин алмашган нафталин бошқачароқдир:

Нафталин молекуласида бир вақтнинг ўзида иккала бензол ядросига тегишли бўлган иккита углерод атоми мавжуд; нафталиннинг қолган саккизта углерод атомининг тўрттаси шу умумий углерод атоми билан бевосита боғланган бўлиб, улар одатда α билан ифодаланади. Қолган тўртта углерод атоми иккита умумий углерод атомидан α-атомлар орқали ажратилган; бундай узоқлаштирилган углерод атомлари β билан белгиланади.

Шунга кўра қайси углерод атомида ўрин алмашиниш рўй берганлигига қараб, ҳар бир ўрин алмашган нафталин α- ва β-изомерлар кўринишида бўлиши мумкин. Масалан, моно-

бромнафталин қуйидаги икки изомер кўринишида мавжуд бўла олади:

α-бромнафталин β-бромнафталин

Баъзан алмашиниш рўй бериши мумкин бўлган углерод атомлари нафталиннинг тузилиш схемасида кўрсатилганидек, 1 дан 8 гача бўлган рақамлар билан номерланади. 1, 4, 5 ва 8-ҳолатлар мутлақо бир хил бўлиб, улар α-ҳолатларга мос келади; шунингдек 2, 3, 6 ва 7-ҳолатлар ҳам тенг қийматли бўлиб, β-ҳолатларга мос келади.

НАФТАЛИННИ ОЛИШ

Таркибида 8—10% нафталин сақловчи тошкўмир қорамойи нафталин олишнинг асосий манбаи ҳисобланади. Тошкўмир қорамойи фракцияланганда нафталин феноллар билан бирга аксарият карбол мойи фракциясига ўтади. Фенолни нафталиндан феноллларни эритувчи ишқорлар ёрдамида ажратиб олинади, сўнгра нафталин вакуумда ҳайдаш ва қиздириб учириш йўли билан тозаланади.

Нафталинни синтетик усул билан ҳам олиш мумкин. Бироқ, нафталин тошкўмир қорамойи таркибида жуда кўп бўлганлиги ва арзонлиги сабабли уни синтетик усулларда олиш амалий аҳамиятга эга эмас.

Нафталин ўзининг кўп сонли ҳосилалари кўринишида бўёқлар, дорилар, портловчи моддалар, эритувчиларни тайёрлашда кенг қўлланилади ва ҳоказо.

ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Нафталин — ўзига хос ҳидли, осон учувчан, 80° да суюқланадиган қаттиқ кристалл моддадир. Нафталин сувда эримайди, иссиқ спиртда, эфирда ва бензолда яхши эрийди.

ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Нафталин бензолга фақат ўз тузилиши билан эмас, балки химиявий хоссалари билан ҳам ўхшашдир. Нафталин бензол сингари ароматик характерга эга, яъни осон нитроланади, сульфоланади ва ҳоказо. Нафталин бензолдан бирмунча беқарорлиги билан фарқланади ва бир қатор реакцияларга бензолга нисбатан осонроқ киришади.

I. Водороднинг бирикиши (гидрогенланиш)

Нафталиннинг қўш боғларига водород бирикиши мумкин, бинобарин, нафталин бензолга нисбатан осон гидрогенланади. Гидрогенланиш шароитига қараб, дигидронафталин, тетрагидронафталин ва декагидронафталин ҳосил бўлади:

Нафталиннинг қайтарилиш маҳсулотлари — *тетралин* ва *декалин* техникада эритувчи, ёнилғи сифатида кенг қўлланилади ва ҳокаэо.

II. Водород атомларининг алмашинуви

Нафталиндаги водород атомлари осонлик билан алмашинади, шу билан бирга кўпгина ҳолларда осонлик билан α-ҳосилалар вужудга келади, β-ҳосилаларни олиш учун эса қўшимча йўллардан фойдаланишга тўғри келади.

1. Галогенларга алмашиниш галогенли ҳосилалар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу ҳосилаларни бевосита галогенлар таъсир эттириб олиш мумкин. Дастлаб α-бир ўрин алмашган, масалан, α-хлор нафталин ҳосил бўлади:

Кейинчалик бошқа водород атомлари ҳам аста-секин алмашинади.

2. **Нитрогруппага алмашиниш нитронафталинлар** ҳосил бўлишига олиб келади. Нитрат кислотани бевосита таъсир эттириб, яъни нитролаш реакцияси ёрдамида фақатгина α-нитронафталин олиш мумкин:

β-Нитронафталин қўшимча йўллар билан, бир қанча оралиқ босқичлар орқали олинади.

Нитролашни шиддатли равишда олиб бориб нафталин молекуласига 2,3 ва 4 нитрогруппа киритиш мумкин. Полинитронафталинлар портловчи моддалар сифатида ишлатилади.

3. **Сульфогруппага алмашиниш сульфонафталинлар** ҳосил бўлишига олиб келади.

Нафталинга 80° да концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб α-сульфонафталин ёки α-нафталинсульфокислота олинади; сульфолаш 160° да олиб борилса, β-сульфонафталин ёки β-нафталинсульфокислота ҳосил бўлади:

α-сульфонафталин нафталин β-сульфонафталин

Юқорида, α-алмашинган нафталинга нисбатан β-алмашинган нафталин бирмунча қийинроқ йўл билан олиниши айтиб ўтилган эди. Шунга кўра β-нафталинсульфокислота, бошқа бир қанча β-алмашинган нафталин ҳосилаларини қўшимча йўллар билан олишда дастлабки маҳсулот сифатида катта аҳамият касб этади.

Нафталинсульфокислота — сувда осон эрийдиган кристалл моддадир.

4. **Гидроксил группага алмашиниш** феноллларга ўхшаш модда — *нафтоллар* ҳосил бўлишига олиб келади. Феноллар қандай реакциялар билан олинса, нафтоллар ҳам ўша реакциялар ёрдамида олинади, α- ва β-нафтоллар олишнинг уму-

мий усулларидан бири, нафталинсульфокислота натрийли тузларини NaOH билан бирга қиздириб эритишдир:

α-нафталинсульфокислота β-нафтол

Нафтоллар сувда ёмон эрийдиган кристалл моддалардир. Химиявий хоссаларига кўра нафтоллар феноллларга жуда ўхшаш. Масалан, улар ишқорларда *осон эриб, нафтолятлар* ҳосил қилади. Феноллар каби нафтоллар ҳам темир (III)-хлорид билан реакцияга киришиб, бўялган бирикмалар беради.

Темир (III)-хлорид реакцияси ёрдамида α-ва-β-нафтолларни фарқлаш мумкин: α-нафтол у билан бинафша рангли чўкма ҳосил қилса, β-нафтол эса яшил ранг ва чўкма беради.

Феноллар каби нафтоллар ҳам дезинфекцияловчи хоссага эга; α-нафтол заҳарли бўлгани учун медицинада қўлланмайди, β-нафтол эса ичак касалликларини даволашда дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади.

α- ва β-Нафтоллар кўп миқдорда бўёқлар олишда ишлатилади.

5. **Аминогруппага алмашиниш,** кўпинча **нафтиламин** деб аталувчи (нафталин қолдиғи $C_{10}H_7$ — *нафтил* дейилади) *аминонафталинлар ҳосил бўлишига олиб келади.*

α-Нафтиламин одатда ароматик аминобирикмаларнинг умумий олиниш усули — α-нитробирикмаларни қайтариш йўли билан олинади:

α- ва β-нафтиламинлар — кристалл моддалардир: α-нафтиламин ниҳоятда қўланса ҳидга эга; β-нафтиламиннинг эса ҳиди йўқ. α-нафтиламин осон оксидланади, $FeCl_3$ *билан* кўк рангга бўялади. β-нафтиламин эса $FeCl_3$ билан ранг ҳосил қилмайди. Иккала нафтиламинлар ҳам кўплаб миқдорда бўёқлар тайёрлашда ишлатилади.

III. Оксидлаш

Нафталинни ёки унинг осонроқ оксидланувчи окси- ва аминоҳосилаларини шиддатли равишда оксидлаш кинонлар-

га ўхшаш модда — нафтохинонлар ҳосил бўлишига олиб келади.

1,4-нафтохинон

Айрим намояндалари 1, 4-нафтохинон

Нафталинни ўзини оксидлаб олинадиган 1, 4-нафтохинон муҳим аҳамиятга эга. Уни 1,4-диоксинафталин ёки 1,4-диаминонафталинни оксидлаб осонлик билан ҳосил қилиш мумкин. Кўпгина хоссаларига кўра 1,4-нафтохинон *п*-бензохинонга ўхшаш. У ўткир ҳидли учувчан модда бўлиб, сариқ игначалар кўринишида кристалланади. 1,4-нафтохинон қайтарилганда гидрохинонга ўхшаш модда — 1,4-диоксинафталин ҳосил бўлади.

Витамин К. 1,4-нафтохинон ядроси витамин К ёки антигеморрагик витамин (қон оқишини тўхтатувчи) асосини ташкил қилади. Витамин К — 2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинондир:

витамин К

2-метил-1,4-нафтохинон

Витамин К яшил ўтлар, барглар ва сабзавотлар таркибида сақланади. У сувда эримайдиган сариқ рангли мой бўлиб, юқори вакуумда ҳайдалади.

Антигеморрагик таъсир кўрсатиш учун фитил группа (фитол деб аталувчи тўйинмаган спирт қолдиғи)нинг бўлиши шарт эмаслиги аниқланди. Антигеморрагик таъсир кўрсатиш хусусияти 1,4-нафтохинонинг бир қанча ҳосилаларида, чунончи, 2-метил-1,4-нафтохинонда мавжуд. 2-метил-1,4-нафтохинон синтетик усулда осонлик билан олинади ва сувда эрувчан ҳосилалар кўринишида витамин К ўрнида муваффақият билан қўлланилади.

АНТРАЦЕН ГРУППАСИ

Антрацен ва фенантрен бир хил молекуляр формула $C_{14}H_{10}$ га эга бўлиб, тошкўмир қорамойи таркибида сақланади; улар «антрацен мойи» фракциясидан ажратиб олинади. Антрацен учта олти аъзоли цикл йиғиндисидан иборат:

Антраценни рентгеноструктур анализ ёрдамида ўрганиш, унинг молекулаларидаги 14 та углерод атомларининг ҳаммаси битта текисликда ётишини кўрсатди (14-расмга қаралсин).

Антрацен ҳосилаларини рационал номенклатура бўйича номлаш учун, ўрин олувчи келиши мумкин бўлган углерод атомлари номерланади ёки ҳарфлар билан белгиланади.

Антрацен — иссиқ бензолда яхши эрийдиган, спирт ва эфирда ёмон эрийдиган, сувда эса эримайдиган кристалл модда. Антрацен молекуласидаги 9 ва 10-ҳолатдаги, яъни *мезо-ҳолатдаги* водород атомлари айниқса ҳаракатчандир.

Мезо-ҳолатдаги водород атомларининг ҳаракатчанлиги, жумладан антраценга оксидловчилар таъсир эттирилганда мезо-ҳолатдаги водород атомларининг бошқа водород атомларига нисбатан осонроқ оксидланиб, антрахинон ҳосил қилишида намоён бўлади.

Антрацен ҳосилаларидан антрахинон ва ализарин муҳим аҳамиятга эга.

Антрахинон, антраценни нитрат кислота ёки хром аралашмаси билан оксидлаганда осон ҳосил бўлади. Бунда молекулада иккита кетон группа пайдо бўлиб, ўртадаги ҳалқа хинон тузилишига эга бўлади:

Антрахинон сариқ рангли кристалл модда бўлиб, одатдаги хинонлардан бир қатор химиявий таъсирларга, чунончи оксидланишга анчагина чидамлилиги билан фарқланади.

Антрагидрохинон — антрахинонинг антраценга қайтарилишидаги оралиқ маҳсулотдир:

Эркин ҳолдаги *антрагидрохинон* қўнғир рангли кристалл моддадир. Иккита фенол гидроксилига эга бўлган антрагидрохинон ишқорларда эрийди; бунда ҳосил бўладиган фенолятлар типидаги модда қип-қизил рангли бўлади.

Антрахинон бромланиш, нитроланиш ва сульфоланиш хусусиятига эга.

Ализарин — 1,2-диоксиантрахинондир:

Ализарин энг муҳим бўёқлардан бири ҳисобланади. Қадим замонлардан то XIX асрнинг 70-йилларига қадар ализарин қичитқи ўт ёки рўян ўсимлиги илдизидан олинган. Уларда ализарин глюкозид кўринишида бўлади. Глюкозидни гидролизлаб, ундан ализарин ва глюкоза олинган. Рўян ўсимлигини ўстириш учун жуда катта майдонлар, айниқса Жанубий Францияда банд бўлган.

Ализариннинг химиявий тузилиши аниқлангандан сўнг (1865), тез орада уни олишнинг синтетик усуллари ишлаб чиқилди.

Ализарин қаттиқ модда бўлиб, қизил рангли игналар кўринишида кристалланади. У сувда жуда ҳам эрийди, бироқ иккита фенол гидроксили мавжудлиги туфайли ишқорларда осонлик билан эрийди. Ализарин эритмалари ишқорларда кўк рангга эга бўлади.

Ализарин айрим металлар гидроксиди билан тиниқ рангли бирикмалар ҳосил қилади: $Al(OH)_3$ билан қип-қизил, $Fe(OH)_3$ билан тўқ бинафша ва $Cr(OH)_3$ билан эса қўнғир-бинафша ранг беради. Бу бирикмаларнинг ҳосил бўлиши асосида ализарин билан бўяш ётади.

Ализарин билан бўяш — хурушли бўяш бўлиб, бунда бўяшдан олдин тўқима бўёқни ушлаб қоладиган хурушлар (дорилар) билан ишланади. Ализарин билан бўяшда, кўпинча хуруш сифатида Al,Fe ва Cr нинг ацетат тузлари ишлатилади. Буғ билан ишланганда гидролизланиш сабабли майда кукун ҳолидаги металл гидроксидлари ҳосил бўлади. Булар билан ализарин бўяш вақтида тўқима билан мустаҳкам боғланган, эримайдиган рангли бирикмалар ҳосил қилади (бу бирикмалар локлар деб юритилади).

Эмодинлар. Медицина амалиётида сурги дори сифатида алоэ, ровоч (ревень), итшумурт, сано барглари ва шунга ўхшаш препаратлар (настойка ва қайнатмалар)дан фойдаланилади. Маълум бўлишича, бу ўсимликларнинг таъсир қилувчи моддаси антрахинон ҳосилалари, чунончи, алмашинган ди- ва триоксиантрахинонлар экан. Буларнинг бир қисми ўсимликлар таркибида эркин ҳолда, бир қисми эса эфир ва глюкозидлар кўринишида учрайди. Ди- ва триоксиантрахинонлар кўпинча эмодинлар группасига бирлаштирилади.

Эмодинларга мисол тариқасида *франгулоэмодинни* кўрсатиш мумкин. У 3- метил-1,6, 8-триоксиантрахинон бўлиб, итшумурт (Frahqula) таркибида бўлади:

ФЕНАНТРЕН ГРУППАСИ ВА БОШҚА КОНДЕНСИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР

Фенантрен — антрацен ($C_{14}H_{10}$) изомеридир. Чунки антрацен *учта олти аъзоли цикллардан ташкил топган конденсирланган* системадир. Фенантренда бу цикллар, антрацен молекуласига қараганда бошқача бирикади ва қуйидаги икки кўринишда ифодаланади:

Фенантрен ҳосилаларини ифодалаш учун унинг атомлари юқоридаги формулада кўрсатилганидек номерланади.

Фенантрен — 100° да суюқланадиган рангсиз ялтироқ кристалл бўлиб, бензол ва унинг гомологларида осон эрийди.

Фенантреннинг четки ядролари бензолга ўхшаш ароматик характерга эга. Ўрта ядродаги 9- ва 10- углерод атомлари, қўш боғ орқали боғланган бўлиб, тўйинмаган углеводородлар занжирига ўхшаш бромни осон бириктириб (қўш боғнинг узилиши ҳисобига), осон оксидланади ва ҳоказо.

Фенантрен антрацен каби техникада кенг қўлланилмайди. Шунга қарамай, унинг аҳамияти катта. Маълум бўлишича, фенантрен ядроси бир қанча физиологик таъсир қилиш хусусиятига эга бўлган бирикмалар асосини ташкил қилар экан.

Масалан, фенантрен ядроси (кўпинча гидратланган, яъни камроқ қўш боғ сақлаган) морфин ва кодеин каби муҳим алкалоидлар асосини ташкил қилади. Беш аъзоли ҳалқа — циклопентан билан конденсирланган гидрогенланган фенантрен *циклопентанопергидрофенантрен* деб аталади.

циклопентанопергидрофенантрен

Бу ядро стероидлар молекуласининг асосини ташкил қилади. Стероидларга эса стеринлар, D-группа витаминлари, ўт кислоталари, жинсий гормонлар, юрак гликозидларининг агликонлари ва биологик жиҳатдан ниҳоятда муҳим бўлган бир қатор моддалар киради.

Бошқа конденсирланган системалар. Тошкўмир қорамойи таркибида нафталин, антрацен ва фенантрен билан бирга конденсирланган циклга эга бўлган бошқа бир қатор углеводородлар ҳам мавжуд.

Бир-бирига туташган кўпгина циклик ароматик углеводородлар канцероген моддалардир, яъни рак (Cancer) касаллигини келтириб чиқариш хусусиятига эга.

Метилхолантрен деб аталувчи бирикманинг айниқса кучли концероген таъсири бор:

Фенантрен ядроси сақлаган бу модда ўт кислотадан ажратиб олинган.

БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСИЗ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Азулен. Кейинги йилларда олти аъзоли бензол ҳалқа тутмаган, бироқ ароматик хоссаларга эга бўлган бирикмаларга алоҳида эътибор берилмоқда. Бундай бирикмаларга беш ва етти аъзоли ҳалқаларнинг конденсирланган системасидан иборат бўлган *азулен* углеводороди ёки *циклопентадиенциклогептатриен* мисол бўла олади.

Табиатда алмашинмаган азулен учрамайди, бу модда фақат синтетик йўл билан олинади. Азулен 99° да суюқланадиган кристалл модда. Етарли узунликдаги туташ π -электронлар системасининг мавжудлиги унинг рангли бўлишига олиб келади: азулен ва унинг ҳосилалари кўк ёки кўк-бинафша рангга эга. Азулен нафталинга осон изомерланади:

азулен *нафталин*

Азулен ҳосилалари бир қатор ўсимликларнинг, жумладан доривор ўсимликларнинг (рим газак ўти, эвкалипт, шувоқ ўтнинг айрим турлари) эфир мойлари таркибида учрайди.

АЛИЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Ароматик бирикмаларга мансуб бўлмаган карбоциклик бирикмалар алициклик бирикмалар группасига бирлаштирилади. Алициклик бирикмалар дейилишига сабаб шуки, улар цикллар сақлайди ва шу белгисига кўра ароматик бирикмаларга ўхшаш бўлади, бироқ хоссаларига кўра алифатик қатор бирикмаларига яқин туради.

Алициклик бирикмалар бензол ҳосилалари учун характерли бўлган ароматик боғлар сақламайди.

Алициклик бирикмаларни ўрганишда рус олимларининг хизмати катта. Алициклик бирикмалар химиясига асос солган олимлардан бири В. В. Марковниковдир.

Алициклик қатор углеводородларининг катта гуруҳи бир неча метилен группалардан ташкил топган цикллардир; бу углеводородлар *полиметилен* углеводородлари деб юритилади. Алициклик бирикмаларнинг иккинчи катта гуруҳи — *ментан ҳосилаларидир.*

XXX боб

ПОЛИМЕТИЛЕН УГЛЕВОДОРОДЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Полиметилен углеводородлари бир неча метилен группа CH_2 дан ташкил топгани учун C_nH_{2n} умумий формулага эга, яъни улар олефинлар изомери ҳисобланади. Полиметилен углеводородлари циклопарафинлар деб ҳам аталади. Чунки улар циклик тузилиши билан бирга, кўп ҳолларда парафинларга яқин хоссага эга бўлади. Бу углеводородлар В. В. Марковников таклифига биноан, нафтенлар (бу ном кўпгина улар

намояндаларининг нефтдан ажратиб олинишига боғлиқ) деб ҳам юритилади.

Полиметилен углеводородларининг айрим намояндалари одатда унга мос келувчи алифатик қатор тўйинган углеводород номи олдига *цикло-* сўзини қўшиб аталади. Масалан, энг оддий полиметилен углеводороди C_3H_6 *циклопропан; углеводород* C_4H_8 *циклобутан;* углеводород C_5H_{10} эса *циклопентан* деб номланади ва ҳоказо.

циклопропан циклобутан циклопентан циклогексан

ОЛИШ УСУЛЛАРИ

Циклопентан, циклогексан ва уларнинг алкил алмашган ҳосилалари каби циклопарафинлар айрим нефтларда, жумладан Қавказ нефтида кўп миқдорда учрайди. Бундан ташқари, уларни олишнинг бир қанча синтетик усуллари ҳам мавжуд, масалан, алифатик қатор углеводородларининг галогенли ҳосилаларидан (турли углерод атомларида галоген сақловчи) икки галоген атомини ажратиб олиш усули:

ФИЗИК ВА ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Циклопропан ва циклобутан оддий температурада — газ, циклопентан ва циклооктан — суюқлик, юқори намояндалари эса қаттиқ моддалардир.

Циклопарафинлар химиявий хоссаларига кўра парафинларга яқин туради. Улар химиявий жиҳатдан бирмунча барқарор бўлиб, галогенлар билан алмашиниш реакциясига киришади. Биринчи икки намояндаси циклопропан ва циклобутан бундан мустаснодир. Бу моддалар, айниқса циклопропан, алифатик қатор тўйинмаган бирикмаларига ўхшаш бўлиб, ҳалқани узилиши ҳисобига галогенларни бириктира олади ва алифатик қатор дигалогенли ҳосилаларини вужудга келтиради:

Циклопропан ва циклобутан хоссаларининг бошқа циклопарафинлардан фарқ қилиши Байер кучланиш назарияси билан тушунтирилади (178-бет). Циклопропандаги химиявий ўхшашлик кучининг йўналишлари орасидаги бурчак 60° (худди тенг томонли учбурчак бурчагидек), яъни оддий бурчак — 109°28 дан кескин фарқ қилади. Циклобутандаги валент бурчаклар, агар унинг молекуласи битта текисликда ётади деб фараз қилинса, 90°га тенгдир (квадрат бурчакларидек). «Нормал» бурчаклардан анча четлашиш цикллар кучланишининг ошишига ва уларнинг осон узилишига олиб келади. Циклопентан ва циклогександаги валент бурчаклар оддий бурчак — 109°28 га анча яқин, шу туфайли уларда кучланиш бирмунча кам, циклопентан ҳамда циклогексан ҳалқаси эса мустаҳкам бўлади.

Циклопентандаги валент бурчаклар, агар уни битта текисликда ётган тўғри бешбурчак кўринишида деб фараз қилинса, 108° га тенг бўлади, яъни нормал бурчакдан жуда кам фарқланади, бироқ циклогександаги (худди ўшандек текис жойлаштирилганда) валент бурчаклар 120°га тенг, яъни «нормал» бурчакдан анча фарқ қилади. Шу сабабли циклогексаннинг циклопентанга нисбатан кам барқарор бўлишини кутиш лозим эди, аслида бу сезилмайди. Бунинг сабаби шуки, циклогексан ҳалқаси битта текисликда ётмаслиги сабабли кучланиши кам бўлади. Циклогексаннинг иккита конформацияси энг кам кучланишга эга: «кресло» конформацияси (52-расм, *а*) ва «қайиқча» конформацияси (52-расм, б). Бу конформациялар ичида энг барқарори «кресло» конформациясидир.

52-расм. Циклогексан конформацияси:
а — „кресло"; *б* — „қайиқча"

Циклопентан ҳосиласи бўлмиш циклопентен ядроси битта қўш боғ тутади ва моховни даволашда қўлланиладиган биологик актив бирикмалар: гиднокарп ва хаульмург кислоталар асосини ташкил қилади.

ЦИКЛОГЕКСАН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Циклогексан C_6H_{12}

бензолга бевосита алоқадор бўлиб, уни гидрогенлаш йўли билан осон олинади:

$$C_6H_6 + 6H \longrightarrow C_6H_{12}$$

Шу туфайли циклогексанни гидроароматик бирикма деб қараб, кўпинча *гексагидробензол* деб юритилади.

Ароматик бирикмалардаги бензол ядросини қисман ёки тўлиқ гидрогенлаш натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар *гидроароматик* бирикмалар дейилади.

Циклогексан кўп миқдорда Кавказ нефтида учрайди. У суюқлик бўлиб, деярли бензолнинг қайнаш температурасида, яъни 81°С да қайнайди ва бензин ҳидини беради. Н. Д. Зелинский кўрсатганидек, циклогексан 300°С да палладий қораси (кукун қилиб майдаланган палладий) иштирокида дегидрогенланиб, бензолга айланади:

$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 6H$$

Бу реакция халқ хўжалиги аҳамиятига эга бўлган жараён нефтни ароматизациялаш асосида ётади.

Нитрат кислота билан оксидланганда циклогексан ҳалқаси узилади ва адипин кислота $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ ҳосил бўлади.

Гексахлорциклогексан ёки **гексахлоран,** қуёш нури таъсирида бензолга хлор бириктириб олинади:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

Гексахлораннинг конформацион формуласи қуйидагича:

У жуда кучли инсектицид таъсирига эга.

Инозит ёки **циклогексангексол** — циклогексан ҳосиласи бўлмиш олти атомли спиртдир:

Инозит ҳайвон организмларида (жигар, буйрак, мия, мускул ва шу каби органларда), шунингдек бир қатор ўсимликлар (ловия, нўҳат, қўзиқорин ва ҳоказо) таркибида учрайди. Табиатда инозитнинг оддий ва мураккаб эфирлари кенг тарқалган.

Инозит ҳам глюкоза ва бошқа гексозалар — $C_6H_{12}O_6$ га ўхшаш молекуляр формулага эга. Бундан ташқари, инозитда гексозаларнинг бошқа хусусиятлари ҳам мавжуд. Чунончи, уни ширин таъмита кўра кўп вақтга қадар моносахарид деб ҳисоблаб келинган.

Яқиндагина инозит, айрим ҳайвонларнинг ҳаёт фаолияти учун зарур бўлган витамин эканлиги аниқланди.

Стрептидин — циклогексантетрол (циклогексан ҳосиласи бўлмиш тўрт атомли спирт)нинг *м*-дигуанидинли ҳосиласи:

У, *стрептомицин* деб аталувчи антибиотикнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўлади. Стрептидин кучли ифодаланган асос хоссаларга эга.

Стрептомицин антибиотиги streptomyces griseus замбуруғидан ажратиб олинган бўлиб, гликозид ҳисобланади. У кислотали гидролиз натижасида стрептидин асосига ва дисахарид — стрептобиозаминга парчаланади. Стрептобиозамин иккита моносахаридга: *N*-метил-*L*-глюкозаминга ва тармоқланган занжирли ўзига хос шакар — *стрептозага* парчаланади.

XXXI боб

МЕНТАН ҲОСИЛАЛАРИ. ТЕРПЕНЛАР

Ментан ёки *п*-метилизопропилциклогексанни тўлиқ гидрогенланган цимол ёки *п*-метилизопропилбензол деб қараш мумкин:

цимол ментан

Ментан табиатда учрамайди, у синтетик усулда цимолни гидрогенлаб олинади.

Ментаннинг кўп сонли ҳосилаларини ифодалашни қулайлаштириш мақсадида, унинг формуласидаги углерод атомлари юқорида кўрсатилганидек номерланади.

МЕНТАН ҲОСИЛАЛАРИ

Ментаннинг гидроксилли ҳосилалари (масалан, бир атомли спирт ментол) *муҳим амалий аҳамиятга эга.*

Ментол ёки 3-ментанол — ялпиз эфир мойининг асосий таркибий қисми бўлиб, ялпиз ҳиди ҳам ментол туфайлидир.

Ялпиз эфир мойи таркибида эркин ҳолдаги ментол билан бирга унинг мураккаб эфирлари, масалан, ментолнинг ацетат эфири ҳам учрайди. Ментол, одатда, ялпизнинг эфир мойидан ажратиб ёки тимолни гидрогенлаш йўли билан синтез қилиб олинади (346-бет).

Ментол — кристалл моддадир. Унда учта асимметрик углерод атоми бўлгани учун оптик активликка эга. У сувда ёмон, органик эритувчиларда эса яхши эрийди.

Ментолни терига суртилганда, у совуқ сезги ҳосил қилади, шу сабабли ментол бош оғриқларида тинчлантирувчи дори сифатида ишлатилади. У шунингдек антисептик хоссага эга, кўпинча бурун-томоқ шиллиқ пардаси яллиғланганда (тумов бўлганда ва ларингитда) ингаляция ҳолида ишлатилади ва ҳоказо.

Валидол — стенокардия ва невроз касалликларида кенг қўлланиладиган восита бўлиб, ментолнинг изовалериан *кислота ментил эфиридаги* эритмасидир.

ТЕРПЕНЛАР

Терпенлар тузилиши бўйича ментан ва цимолга яқин бўлиб, $C_{10}H_{16}$ умумий формулага эга бўлган углеводородлар группасидир. Терпенлар ментандан водород атомларининг камлиги билан (яъни тўйинмаганлиги), цимолдан эса водород атомларининг кўплиги билан фарқланади (яъни, қисман гидрогенланган цимол ҳосиласи ҳисобланади).

Шундай қилиб, терпенлар, ароматик қатор моддалари — цимол ва цимолнинг бутунлай гидрогенланган ҳосиласи — ментан оралиғидаги ҳолатни эгаллайди:

$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{20}$
цимол	терпенлар	ментан

Табиатда терпенлар игнабаргли дарахтларнинг шираси ва смолаларида, шунингдек кўпгина ўсимликларнинг эфир мойларида учрайди. Эфир мойлари ўсимликларнинг турли қисмларидан, чунончи энг яхши эфир мойлар ўсимлик гулидан олинади. Эфир мойларини олиш учун турли усуллардан фойдаланилади; кўпинча уларни сув буғи билан ҳайдаб, баъзан эса органик эритувчиларда эритиб олинади; бу моддаларни олишнинг бошқа усуллари ҳам мавжуд. Эфир мойлари таркибида терпенлар билан бир қаторда спиртлар, альдегидлар, кетонлар ва бошқа группа органик бирикмаларига мансуб бўлган турли-хил моддалар учрайди.

ТЕРПЕНЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Терпенлар — суюқлик бўлиб, тўлиқ гидрогенланмаган цимол ҳосилалари ҳисобланади. Улар молекуласида қўш боғ (битта ёки иккита) мавжудлиги туфайли, бром, водород хлорид ва шунга ўхшаш моддаларни бириктириш хоссасига эга. Терпенларнинг муҳим хоссаси — уларнинг ҳаво кислороди билан оксидланишидир.

Терпенларнинг оксидланиш жараёни жуда мураккаб бўлиб, қуруқ ва нам ҳавода турлича боради. Қуруқ ҳавода пероксид бирикмалари ҳосил бўлади. Кейинчалик эса пероксидлар ўз кислородини бериб, оксидланган бирикмаларга ўтади. Кўп туриб қолган «озонланган» скипидарнинг оксидловчи хоссаси, унда пероксид бирикмаларининг мавжудлигига асос-

ланган. Бундай скипидар заҳарга қарши восита сифатида (*масалан, фосфор билан заҳарланганда*) ишлатилган.

Терпенлар тузилишига кўра бир неча группаларга бўлинади. Улардан *моноциклик* ва *бициклик терпенлар* энг муҳим аҳамиятга эга.

МОНОЦИКЛИК ТЕРПЕНЛАР

Моноциклик терпенлар молекуласида битта цикл мавжуд. Улар тўртта бром атомини бириктира олади, яъни иккита қўш боғга эга. Моноциклик терпенлар намояндаси сифатида лимоненни кўрсатиш мумкин.

Лимонен битта қўш боғини ядрода — биринчи ва иккинчи углерод атомлари орасида, иккинчи қўш боғини эса уч углеродли ён занжирда тутади. Лимонен кўпгина эфир мойлари, жумладан лимон мойи таркибида учрайди. Лимонлардаги хушбўй ҳид ҳам, лимонлар эфир мойидаги лимоненга боғлиқдир; «лимонен» деган ном ҳам шундан келиб чиққан.

лимонен

Лимоненнинг тузилиши рус олими Е. Е. Вагнер томонидан аниқланган. Лимонен асимметрик углерод атоми сақлагани учун иккита оптик актив ва битта оптик ноактив — рацемик шаклда учрайди. Лимон мойида, апельсин пўстлоғи мойида, шунингдек сельдерей ва зира мойларида ҳам α-лимонен бўлади.

l-Лимонен айрим игнабаргли ўсимликларнинг эфир мойларида, масалан, қарағай игнабаргларининг эфир мойида учрайди. Қарағай ва пихта игнабаргларини сув буғи билан ҳайдаш орқали, ёқимли аромат ҳидга эга бўлган суюқлик — «ўрмон суви» олинади.

Рацемик шаклдаги лимонен дипентен деб юритилади.

БИЦИКЛИК ТЕРПЕНЛАР

Бициклик терпенлар молекуласида иккита цикл мавжуд. Улар молекуласи иккита бром атомини бириктира олади, яъни битта қўш боғга эга.

Бициклик терпенларнинг турли группалари одатда, таркибида қўш боғ бўлмаган углеводородлар — *каран, пинан* ва *камфандан* ҳосил қилинади. Булар ўзида олти аъзоли цикл-дан ташқари, уч, тўрт ва беш аъзоли цикллар ҳам тутади:

Шундай қилиб, бициклик терпенлар каран, пинан ва камфан группаларига бўлинади.

каран пинан камфан

Биринчи қарашда, асоси каран, пинан ва камфандан иборат бўлган бициклик терпенлар ўз тузилишларига кўра барча терпенлар асоси — цимолдан кескин фарқ қилади, бироқ бициклик терпенлар формуласи диққат билан кузатилса, уларнинг қичик ҳалқаларининг ташкил топишида цимолда ҳам мавжуд бўлган изопропил группа $H_3C-C(<)-CH_3$ иштирок этиши кўринади.

Бициклик терпенлардан, пинан группасига мансуб бўлган *пинен* муҳим аҳамиятга эга.

Пинен игнабаргли ўсимликлардан олинадиган скипидар ёки терпентин мойларининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. «Пинен» деган ном лотинча pinus — **қарағай** деган сўздан келиб чиққан.

Жуда беқарор модда — пинен тузилишини рус олими Е. Е. Вагнер аниқлаган.

Тоза пинен 156°С да қайнайдиган, скипидар ҳидига эга бўлган суюқлик. Унда иккита асимметрик углерод атоми мавжуд. У пиненни ўнгга ва чапга бура олади ва оптик ноактив — рацемик кўринишларда бўла олади.

Скипидар ёки терпентин мойи Oleum terebinthinae қуйидаги тартибда олинади. Игнабаргли дарахтлар (асосан қара-

ғай пўстлоғи тилинади. Тилинган жойдан *бальзам* ёки *терпентин* деб аталувчи суюқ смола оқиб тушади. Йиғиб олинган суюқ терпентин, шунингдек қотиб қолган смолалар сув буғи ёрдамида ҳайдалади, бунда смоланинг суюқ моддалари чиқариб юборилади. Сувдан ажратилган, ҳайдалган модда *скипидар*, ҳайдалмай қолган қаттиқ модда эса *канифол* деб юритилади.

Скипидар олишнинг бошқа усуллари ҳам мавжуд, масалан, уни майдаланган кундалардан эритувчилар (бензол) ёрдамида экстракция қилиб олиш мумкин. Медицинада фақат терпентинни сув буғи билан ҳайдаш орқали олинган энг тоза скипидар ишлатилади. Ишқор билан ишланган ва ҳайдаш орқали тозаланган скипидар асосан терпенлардан иборат бўлади.

Тозаланган скипидар — сувдан енгил (солиштирма оғирлиги 0,86—0,87) рангсиз суюқлик бўлиб, ўзига хос ҳидга эга. Скипидар сувда эримайди, бироқ бир қатор органик эритувчилар (эфир, хлороформ, бензин) билан ҳар қандай нисбатда ҳам аралаша олади.

Скипидар техникада муҳим эритувчи сифатида ишлатилади, медицинада эса у, баъзан шамоллаш касалликларида баданга суртиш учун қўлланилади. Скипидар ёки аниқроғи унда сақланадиган пиненнинг камфара синтезидаги аҳамияти бениҳоя катта.

Камфара — жуда муҳим медицина препарати бўлиб, кўпинча юрак фаолиятини яхшилашда ишлатилади. Шунингдек камфара муҳим саноат аҳамиятига ҳам эга. Узоқ вақтга қадар камфара асосан Японияда ўсадиган дафна дарахтидан олинар эди. Шу сабабли бир қанча мамлакатларда камфара тузилишини аниқлаш мақсадида кўплаб текшириш ишлари олиб борилади. Олиб борилган текширишлардан унинг тузилиши анчагина мураккаб эканлиги маълум бўлди. 40 га яқин ҳар хил формулалар таклиф этилди, бироқ ҳозиргача уларнинг бирортаси ҳам камфаранинг ҳамма хоссаларини тўлиқ тушунтириб бергани йўқ.

Камфаранинг молекуляр формуласи $C_{10}H_{16}O$, яъни камфара ўз таркибида ортиқча битта кислород атоми борлиги билан терпенлардан фарқ қилади. Шунингдек, камфара ўз тузилиши бўйича ҳам терпенларга, чунончи камфан группасининг бициклик терпенларига яқинлиги маълум бўлди:

Камфарада қўш боғ йўқ, шунинг учун у галогенларни бириктирмайди. Унда $>C=O$ кетон группаси мавжуд.

Камфаранинг тузилиши аниқлангандан сўнг, уни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилди. Бу усуллардан бири скипидарнинг асосий таркибий қисми — пинендан камфарани синтез қилишдир.

Совет Иттифоқида синтетик камфара олиш учун арзон манба топилди; пихта мойида 30—40% борнилацетат — борнеол спиртининг мураккаб эфири (камфан ҳосиласи) борлиги аниқланди. Шундай қилиб, синтетик камфара ишлаб чиқариш учун тозаланган борнилацетат олиш мақсадида пихта мойини фракциялаш, уни гидролизлаш ва борнеолни камфарага оксидлаш лозим.

Борнеол оксидланганда (масалан, нитрат кислота билан) ёки каталитик дегидрогенланганда кетонга — камфарага айланади.

борнилацетат борнеол к мфара

Хоссалари. Камфара кристалл модда бўлиб, ўзига хос ҳидга ва аччиқ таъмга эга. У жуда учувчан бўлгани учун қуруқ ҳайдаш усули билан тозаланиши мумкин. Камфара сувда эримайди, органик эритувчиларда эса осон эрийди.

Камфара молекуласида иккита асимметрик углерод атоми бўлганлиги сабабли, у оптик изомерлар кўринишида мавжуд бўла олади.

Пинендан олинадиган синтетик камфара оптик активликка эга эмас (рацемат кўринишда); СССР да, пихта мойидаги борнилацетатдан олинадиган синтетик камфара қутбланиш текислигини чапга буради — борнилацетатда *l*-борнеол мавжуд бўлиб, у оксидланганда рацемизация содир бўлмайди.

Медицина амалиётида турли хил камфаралар ишлатилади, фақат етарли даражада тоза бўлиши лозим. Кўпинча камфара мойдаги эритма Oleum camphorae ҳолида юракни қувватловчи, шунингдек балғам кўчирувчи ва қитиқловчи таъсир кўрсатувчи восита сифатида қўлланилади.

Техникада камфара целлулоид тайёрлашда, шунингдек тутунсиз порох ишлаб чиқаришда (унинг барқарорлигини ошириш учун) кўп миқдорда ишлатилади.

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Гетероциклик бирикмалар — молекуласида ҳалқа (цикллар) сақлайдиган, уларнинг ҳосил бўлишида углерод атомларидан ташқари бошқа элементларнинг атомлари ҳам иштирок этадиган бирикмалардир. Бошқача қилиб айтганда, гетероциклик бирикмалар — турли элемент атомларидан тузилган ҳалқа сақлайдиган бирикмалардир. «Гетероциклик» деган номнинг ўзи ҳам шундан келиб чиққан (грекча «гетерос» турли, ҳар хил демакдир).

Бундан олдинги бобларда турли элемент атомларидан ташкил топган цикллар сақловчи айрим бирикмаларга дуч келинган эди. Булар — лактонлар, қандларнинг циклик шакллари, цианур кислота ва бошқалардир. Бу моддалар осонлик билан олинади ва жуда осон парчаланади, шунинг учун улар гетероциклик бирикмалар ҳисобланмайди. Улардан фарқли равишда гетероциклик бирикмаларга маълум даражадаги барқарорлик хоссаси мавжуд: барқарорлиги ва айрим хоссаларига, шунингдек ароматик характерга эга эканлигига кўра бу бирикмаларнинг кўпчилик қисми бензолга яқин туради.

Кўпгина гетероциклик бирикмалар ҳалқасидаги боғларнинг электрон тузилиши, ароматик бирикмалардагига ўхшаш бўлиб, формулада ҳам бензол формуласидаги каби қўш ва бирламчи боғлар бирин-кетин ифодаланади.

Гетероцикл таркибига кирувчи углерод атомларидан ташқари, бошқа элементлар атоми *гетероатомлар* дейилади. Гетероцикллар таркибида кўпинча азот, кислород ва олтингугурт гетероатомлари учрайди; аммо валентлиги иккидан кам бўлмаган турли элементлар тутган гетероциклик бирикмалар ҳам мавжуд бўла олади.

Гетероциклик бирикмалар циклида 3, 4, 5, 6 ва ундан ортиқ атомлар бўлиши мумкин. Лекин беш ва олти аъзоли гетероцикллар катта аҳамиятга эга, бу цикллар ҳам карбо-

циклик бирикмалар сингари осон ҳосил бўлади ва жуда барқарорлиги билан фарқланади. Гетероциклда битта, иккита ва ундан кўп гетероатомлар бўлиши мумкин.

Кўп миқдордаги гетероциклик бирикмалар, одатда цикл-даги атомларнинг умумий сонига қараб группаларга бўлинади. Масалан, мазкур курсда беш ва олти аъзоли гетероцикллар кўриб чиқилади. Бу группаларнинг ҳар бири гетероатомлар сонига қараб кичик группаларга бўлинади. Шунингдек, анча мураккаб, конденсирланган цикллар системасидан иборат бўлган цикллар ҳам катта аҳамият касб этади.

Гетероциклик бирикмалар муҳим аҳамиятга эга. Бу бирикмаларнинг кўпчилиги муҳим дори препаратлар — алкалоидлар молекуласининг асосини ташкил этади, шунингдек оқсиллар таркибига кирувчи айрим аминокислоталарнинг тузилишида иштирок этади; баъзи бир гетероцикллар табиий рангли моддалар, масалан, ўсимликларнинг яшил моддалари (хлорофилл) ва бошқа моддалар асосини ташкил этади.

XXXII боб

БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

БИР ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Бир гетероатомли беш аъзоли гетероцикларнинг энг муҳимлари таркибида кислород сақловчи *фуран* ёки *фурфуран*, олтингугурт сақловчи *тиофен*, азот сақловчи *пиррол* ҳисобланади.

фуран

тиофен

пиррол

Бу бирикмаларнинг (шунингдек бошқа гетероцикларнинг) ароматик характери улардаги олтита электронларнинг туташ боғланганлиги билан тушунтирилади. Олтита π-электронлари ўзаро таъсирланиб турадиган ароматик бирикмалардан фарқли равишда, беш аъзоли гетероцикларда тўртта π-электронлар гетероатомларнинг эркин ҳолдаги иккита p-электронлари билан ўзаро таъсирида бўлади (бу юқорида келтирилган формулаларда стрелкалар орқали ифодаланган).

Фуран ёки фурфуран

Фуран рангсиз суюқлик бўлиб, хлороформ ҳидига эга. У нейтрал характердаги моддадир. Бензол каби фуран ҳам ароматик хоссага эга. Масалан, фуран бром билан ўзаро реакцияга киришганда қўш боғлар билан бирикиши эмас, балки водород атомларининг бромга алмашиниши содир бўлади. Бироқ фуран кислоталарга чидамсиз бўлиб, кислоталар таъсирида смоласимон моддага айланади.

Фурфурол

фураннинг энг муҳим ҳосиласи ҳисобланади. У пентозаларни кислоталар билан қиздириш натижасида осонлик билан олинади (253-бет).

Фурфурол мойсимон суюқлик бўлиб, кичик концентрацияда янги пиширилган жавдар нони ҳидини эслатувчи ҳушбўй ҳидга эга; катта концентрацияда эса ёқимсиз ҳидга эга бўлиб, шиллиқ пардаларни қичиштиради.

Фурфурол химиявий хоссаларига кўра ароматик альдегидларга, масалан, бензальдегидга жуда ҳам ўхшашдир. Фурфурол HCl иштирокида флороглюцин билан қизил рангли конденсацияланиш маҳсулоти ҳосил қилади.

Фурфурол арзон маҳсулотдир. Чунки у ёғоч таркибида мавжуд бўлган пентозанларнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган пентозалардан олинади. Саноатда фурфурол пластмассалар ишлаб чиқаришда формальдегид ўрнида, эритувчи сифатида қўлланилади ва ҳоказо.

Қуйидаги умумий формулага эга бўлган янги муҳим бактерицид препаратлар — *фурацилин* ва *фуразолидон* молекуласи таркибига α-нитрофуран киради.

Тиофен. Тошкўмир қорамойи таркибида бўлади; у физик ва химиявий хоссалари жиҳатидан бензолга жуда ўхшаш бўлгани учун токшўмир қорамойи фракцияланганда бензол фракцияси билан биргаликда ҳайдалади. Тиофен биринчи марта бензол аралашмаси сифатида топилган эди.

тиофен

Тиофен — ҳиди бензол ҳидига жуда ўхшаш, ароматик хоссага эга рангсиз суюқликдир; у ҳатто бензолдан ҳам осонроқ хлорланади (водород атомларининг ўрин алмашиниши ҳисобига), сульфоланади ва нитроланади (α-ҳолатда).

Тиофен ҳосилалари медицина препарати *ихтиол* таркибига киради. Ихтиол — битум сланецини қуруқ ҳайдаш ҳамда ҳайдалган суюқ маҳсулотларни қайта ишлаш натижасида олинадиган моддаларнинг мураккаб аралашмасидир. Ихтиол айрим тери касалликларини, чунончи, сарамас ва шунга ўхшаш касалликларни даволашда қўлланилади.

Пиррол суякларни қуруқ ҳайдаш йўли билан олинади. Синтетик пирролни бир қанча усуллар ёрдамида олиш мумкин. Улардан бири — каҳрабо кислотадан пиррол олишни биз аввал кўриб ўтган эдик. Бу синтез *пиррол* тузилишининг исботидир.

пиррол

Пиррол — рангсиз суюқлик бўлиб, ҳавода оксидланиши натижасида қўнғир тусга киради; у сувда ёмон, спирт ва эфирда эса яхши эрийди.

Пиррол ҳиди хлороформ ҳидини эслатади. Пиррол учун сезгир реакция хлорид кислота шимдирилган қарағай чўпни *пиррол* буғи қизил рангга бўяшидир. Бу реакция пиррол (pyrrol — қизил мой) деган номнинг келиб чиқишига сабаб бўлган.

Пиррол молекуласида водород ва иккита углерод атоми билан боғланган азот атоми мавжуд бўлиб, бу атомни маълум даражада иккиламчи аминлардаги аммиак қолдиғи деб қараш мумкин:

Ҳақиқатан ҳам, пиррол аминлар сингари кучсиз асос хоссага эга. Кучли кислоталар пирролни жуда тез смолалайди, бунда пиррол қисман полимерланади.

Пирролдаги кучсиз ифодаланган асосли хосса — азот атомидаги эркин электрон жуфтларининг молекулада мавжуд бўлган иккита туташ қўш боғли π-электронлар билан ўзаро таъсири натижасида ҳалқада «ароматик» характерининг вужудга келиши ва протоннинг азот атомига бириқишининг қийинлашиши билан тушунтирилади.

Пиррол жуда кучсиз ифодаланган асос хоссага эга бўлиши билан бирга кучсиз кислотали хоссага ҳам эга: пиррол имминогруппаси (>NH) даги водород атоми калий метали таъсирида калий билан ўрин алмашади ва қаттиқ ҳолдаги калий-пирролни ҳосил қилади:

Пиррол ароматик хоссага, эга бироқ ундаги бу хосса тиофендагига нисбатан бирмунча кучсиз ифодаланган.

Пирролнинг қайтарилиш маҳсулотлари. Пиррол юмшоқ шароитда (Zn+HCl) қайтарилганда унга иккита водород атоми бириқади. Пирролнинг бундай қайтарилиши натижасида *пирролин* (суюқлик) ҳосил бўлади. Бироз шиддатлироқ қайтарилса (масалан, HJ таъсирида) тўлиқ гидрогенланиш содир бўлади. Тўлиқ гидрогенланган пиррол *пирролидин)* (ўткир аммиак ҳидли суюқлик) деб юритилади:

пиррол пирролин пирролидин

Икки водород атоми бириккандa, яъни пирролдан пирролин ҳосил бўлганда гетероцикл хоссасида кескин ўзгариш рўй беради: пирролнинг ароматик ҳамда кучсиз кислотали хоссаси йўқолади. *Пирролин, алифатик қатор тўйинмаган* аминлар сингари кучли асос ҳисобланади. Пирролидин ҳам кучли асос, аммо у тўйинган аминлар хоссасига эга.

Пирролидин ядроси никотин ва бошқа айрим алкалоидлар молекуласида, шунингдек оқсиллар тузилишида иштирок этувчи баъзи аминокислоталар молекуласида сақланади.

Пиррол ядроси ва унинг қайтарилиш маҳсулотлари муҳим моддалар — *хлорофилл* ва *гемоглобин* молекулалари таркибига киради.

Пролин ёки α-пирролидинкарбон кислота оқсил моддаларнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган аминокислотадир.

Пролин қолдиғи муҳим антибиотик модда — грамицидин С молекуласининг тузилишида иштирок этади.

Грамицидин С (совет грамицидини) 1942 йилда Г. Ф. Гаузе ва М. Г. Бражникова томонидан Bacilus brevis (бодаги ердан) нинг бир туридан ажратиб олинди. Унинг химиявий тузилиши А. Н. Белозерский ва Т. С. Пасхина томонидан ўрганилди, сўнгра чет эл тадқиқотчилари томонидан давом эттирилди. Грамицидин гидролизланиши натижасида эквимолекуляр ҳолдаги бешта аминокислота: *L*-валин, *L*-орнитин, *L*-лейцин, *D*-фенилаланин ва *L*-пролин аралашмасини ҳосил қилувчи полипептиддан иборат модда эканлиги аниқланди.

Грамицидин молекуласида бу пентапептид икки марта такрорланади, шу билан бирга ўнта аминокислоталар қолдиғининг занжир охири битта катта ҳалқага туташади. Шундай қилиб, грамицидин С циклик ҳолдаги декапептиддир.

Шуниси қизиқки, бу аминокислоталардан бири — фенилаланин *D*-қатор кислотаси бўлганлиги туфайли оқсил гидролизатларидан ажратиб олинадиган фенилаланиндан фарқланади.

Грамицидин стафилококкларга, стрептококкларга ва бошқа айрим микроорганизмларга жуда кучли таъсир этади (ангина ва шунга ўхшаш касалликларни даволашда қўлланилади). Грамицидиннинг заҳарлилиги (шу туфайли у фақат сиртга ишлатиш учун қўлланилади) ва кам эрувчанлиги унинг асосий камчилиги ҳисобланади.

Индол. Бир қатор муҳим бирикмаларда пиррол ядроси конденсирланган система кўринишида учрайди. Бундай система пиррол ва бензол ядросидан ташкил топган бўлиб, индол ёки бензопиррол деб аталади. Индол дастлаб кўк рангли индиго бўёғидан олинганлиги учун, унга шундай ном берилган.

индол

Индол оқсиллар чириши натижасида ҳосил бўлади. Индол — қаттиқ кристалл модда бўлиб, ниҳоятда бадбўй (нажас) ҳидга эга. Бироқ жуда кам концентрациядагина индол хушбўй ясмин ҳидини эслатади (индол ясмин мойида бўлади); шу сабабли индол парфюмерияда қўлланилади.

Химиявий хоссаларига кўра индол пирролга жуда ўхшашдир; ҳавода оксидланиши туфайли қораяди, кислоталар таъсирида смолаланади ва ҳоказо.

Индол ядроси бир қатор муҳим бирикмалар, чунонча гетероауксин, триптофан, серотонин ва индиго таркибига киради. Гетероауксин ёки β-индолилсирка кислота ўсимликлар таркибида жуда кам миқдорда учрайди.

Бироқ уларнинг ўсишига катта таъсир кўрсатади.

Маълум бўлишича, жуда кам миқдорда ўсимликларнинг ўсишини тезлатувчи айрим моддалар, бирмунча кўп миқдорда уларнинг ўсишини секинлатар, шу билан бирга ўсимликларнинг ҳар хил турига турли даражада таъсир кўрсатар экан. Бу кузатишлар бегона ўтларни ўсишга тўсқинлик қилувчи моддалар — гербицидларнинг кашф этилишига сабаб бўлди.

Триптофан (β-индолил — α-аминопропион кислота) — оқсиллар гидролизланганда ҳосил бўладиган энг муҳим гетероциклик аминокислотадир. Триптофан овқатланишда зарур бўлган моддадир («алмаштириб бўлмайдиган» аминокислота). Чиритувчи бактериялар таъсирида триптофан декарбоксилланиб, заҳарли триптаминга айланади; триптамин эса оксидланиб β-индолилсирка кислотани ҳосил қилади; кейинги

ўзгаришлар борасида скатол ва ниҳоят индол вужудга келади:

Скатолдан индолга ўхшаш нажосат (ахлат) ҳиди келади.

Серотонин ёки **5-окситриптамин** яқиндагина аниқланган гормон бўлиб, у қон босимини оширади. Унинг гипертонияни ривожланишида, шунингдек руҳий фаолиятни тартибга солиб туришда маълум даражада роль ўйнаши эҳтимолдан ҳоли эмас. Шуниси қизиқки, серотонинга яқин бўлган айрим моддалар руҳий фаолиятни бузилишига олиб келса, серотонин уни даволайди.

серотонин

Индиго (нил) — жуда қадимдан маълум бўлган, айнимайдиган ва қимматбаҳо кўк бўёқдир. Индолнинг гидроксилли ҳосиласи — индоксилни оксидлаб индиго олинар эди. Индоксил гликозид кўринишида айрим ўсимликларда (Indigoferae) (кўринишида) учрайди. Индолнинг гидролизланиши натижасида индоксил ҳосил бўлади; индоксилнинг оксидланиши натижасида эса унинг икки молекуласидан бир молекула индиго вужудга келади:

Ҳозирги вақтда синтетик усулда кўп миқдорда индиго ишлаб чиқарилади. Бунинг учун антранил кислотадан индоксил олинади, сўнгра индоксил оксидланади.

Рентгенографик текширишларнинг кўрсатишича, юқоридаги формулада келтирилгандек индигоннинг ҳар иккала карбонили иккита индол ядросини бирлаштирувчи қўш боғ текисли-

гига нисбатан бир томонда жойлашган эмас, яъни *цис*-шаклда эмас, балки *транс*-шаклда жойлашгандир:

Кўк индиго, шунингдек *индиготин* деб ҳам юритилади, кўк порошок бўлиб, жуда барқарор моддадир.

Индиго оддий эритувчиларда эримайди, шунинг учун бўяш вақтида уни эҳтиётлик билан қайтариб оқ индигога айлантирилади (қайтар реакция).

кўк индиго оқ индиго

Оқ индигода, фенол характерига яқин бўлган еноль гидроксилларининг мавжудлиги, унинг ишқорларда эришига олиб келади (фенолятларга ўхшаш енолятлар ҳосил бўлади). Бўялиши лозим бўлган тўқима оқ индигонинг ишқорий эритмаси солинган бакка (кубга) туширилади, сўнгра олинади: ҳаво кислороди оқ индигони кўк индигога оксидлайди, кўк индиго эса тўқимада мустаҳкам ҳолда ушлаб қолинади. Бундай бўяш усули — тўқимада рангсиз бирикмалардан ранг ҳосил бўлиши «кубдаги бўяш» деб ном олган.

Индиго нитрат кислота билан шиддатли равишда оксидланганда, унинг молекуласи парчаланиб, икки молекула сариғиш-қизил рангли кристалл модда — *изатинга* айланади:

изатин

Индиго сульфоланганда унинг сувда яхши эрувчан *индигокармин* деб аталувчи 5,5-дисульфо ҳосиласи вужудга келади-

Индол ядроси айрим алкалоидлар, чунончи *стрихнин* молекуласининг тузилишида иштирок этади.

ИККИ ГЕТЕРОАТОМЛИ БЕШ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Икки гетероатомли беш аъзоли гетероцикллардан биз *азоллар* деб аталувчи шундай беш аъзоли гетероцикларни кўриб ўтамизки, улардаги гетероатомнинг ҳар иккаласи ёки лоақал биттаси азот атоми бўлиши шарт. Энг муҳим азоллар-га *пиразол, имидазол* ва *тиазол* киради:

пиразол

имидазол

тиазол

Пиразол ва имидазолни пирролдаги битта CH группани азот атомига алмашиниши натижасида олинадиган модда деб қараш мумкин; CH группанинг α- ёки β-ҳолатда алмашинишига қараб икки изомер — пиразол ва имидазол мавжуд бўла олади.

Пиразол ва унинг ҳосилалари. Пиразол одатда синтетик усулда олинади:

пиразол

Пиразол рангсиз кристалл модда. Пиразол пирролдан фарқли ўлароқ азотнинг иккинчи атоми борлиги муносабати билан рўйирост ифодаланган асос хоссаларга эга.

Пиразол ароматик характерга эга: у тиофенга нисбатан осонроқ сульфоланади, нитроланади; оксидланиш реакциясига жуда барқарор.

Пиразолни қайтариб *пиразолин* ва *пиразолидин* олиш мумкин:

пиразол пиразолин пиразолидин

Пиразолин ва пиразолидин пиразолга нисбатан анчагина кучли асос ҳисобланади.

Пиразолин ҳосиласи бўлмиш *пиразолон* ўз таркибида кетон группа тутади. Пиразолон ядроси муҳим медицина препаратлари — антипирин ва амидопирин асосини ташкил этади:

пиразолон-5

Антипирин химиявий тузилишига кўра 1-фенил-2, 3-диметил — пиразолон-5 дир:

Антипирин — аччиқроқ таъмга эга оқ кристалл модда бўлиб, сувда жуда осон эрийди.

Антипирин нитрит кислота билан яшил ранг ҳосил қилади. Бу реакция, пиразолон ҳалқасидаги катта ҳаракатчанликка эга бўлган тўртинчи углерод атомидаги водород атомининг осонликча нитрозогурппа билан ўрин алмашинишига, яъни антипириннинг нитрозаланишига асосланган:

нитрозоантипирин

Бу реакция натижасида ҳосил бўладиган яшил рангли модда — нитрозоантипирин, антипирин ҳосиласи — амидопирин синтезида муҳим оралиқ маҳсулот ролини ўтайди.

Антипирин медицинада иситмани туширувчи (унинг номи ҳам шундай келиб чиққан; латинча anti — қарши, pyros — иситма, олов демакдир). шунингдек оғриқни қолдирувчи (масалан, бош оғриғида) дори сифатида ишлатилади.

Антипирин ҳосиласи бўлмиш *амидопирин* ёки *парамидон* ўз тузилиши бўйича диметиламиноантипирин ёки 1-фенил-2, 3-диметил-4-диметиламинопиразолон-5 дир:

Амидопирин оқ кристалл модда бўлиб ,сувда 1 : 18 нисбатда эрийди.

Пирамидон $FeCl_3$ ва HNO_2 билан бинафша рангга бўялади. Бу реакция асосида оксидланиш туфайли ҳосил бўладиган оралиқ маҳсулотлар ётади, оксидловчилар — $FeCl_3$ ва HNO_2 ортиқча бўлганда, кейинги оксидланиш тез боради ва эритма рангсизланади.

Амидопирин иситмани туширувчи ва оғриқни қолдирувчи дори сифатида ишлатилади.

Шунингдек, пиразолон ҳосилалари бўёқ моддалар синтезида ҳам ишлатилади.

Имидазол ёки глиоксалин

Имидазол ядроси оқсил моддалари тузилишда иштирок этадиган айрим аминокислоталар таркибига, шунингдек янада мураккаброқ тузилган гетероциклик ядро — *пурин* таркибига киради.

Имидазол ҳалқаси айрим алкалоидлар, масалан, пилокарпин молекуласида сақланади. Имидазол 90° да суюқланадиган қаттиқ модда бўлиб, кучли асос хоссага эга.

Гистидин ёки β-имидазолин-α-аланин — оқсил моддаларнинг гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган гетероциклик аминокислотадир:

гистидин

Гистидин гемоглобиннинг оқсил қисми — глобинда анчагина миқдорда сақланади. Оқсил таркибига кирувчи бошқа аминокислоталар сингари гистидин ҳам L-конфигурацияга эга. Унда кучли ишқорли хосса мавжуд.

Гистамин ёки β-имидазолилэтиламин — гетероциклик амин бўлиб, чиритувчи бактериялар таъсирида гистидиннинг декарбоксилланиши натижасида ҳосил бўлади, у анчагина заҳарли — қон томирларини жуда кенгайтиради.

гистамин

Тиазолни NH группаси олтингугурт билан алмашинган имидазол деб қараш мумкин. Тиазол ядроси муҳим медицина препаратлари норсульфазол, витамин B_1 асосида ётади; тўлиқ гидрогенланган тиазол ядроси — *тиазолидин* эса пенициллин таркибига киради.

тиазол

тиазолидин

Норсульфазолни барча сульфаниламид препаратлар сингари оқ стрептоцид ҳосиласи деб қараш мумкин. Норсульфазолнинг стрептоциддан фарқи шундаки, унда сульфамид группадаги битта водород атоми ўрнида тиазол ҳалқаси мавжуд бўлади:

стрептоцид

норсульфазол

Пенициллин биринчи антибиотик модда сифатида В. А. Манассеин ва Н. Г. Полотебновлар томонидан аниқланган бўлиб, улар Penicillium замбуруғи йирингли яраларнинг осон битишига таъсир этишини кўрсатиб бердилар. Фақат иккинчи жаҳон уруши даврида гина инглиз олимлари (Флеминг ва бошқалар) пенициллинни ажратиб олишга ва унинг тузилишини аниқлашга муваффақ бўлдилар.

СССР да пенициллин ишлаб чиқаришни йўлга қўйишда З. В. Ермольеванинг хизматлари бениҳоя катта.

XXXIII боб

ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

БИР ГЕТЕРОАТОМЛИ ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Бир гетероатомли олти аъзоли гетероциклларнинг энг муҳимларидан бири *пиридиндир*. Пиридин билан бир қаторда, пиридин ядроси бир ва икки бензол ядроси билан бириккан — конденсирланган системалар ҳам катта аҳамиятга эга. Бундай

конденсирланган системалар *хинолин* ва *акридин* номи билан юритилади:

пиридин хинолин акридин

Бу учта гетероциклни битта СН группаси азот атомига алмашинган бензол, нафталин ва антраценга ўхшаш модда деб қараш мумкин.

Пиридин

Пиридинни, битта СН группаси уч валентли азот атомига алмашинган бензол деб қараш мумкин. Пиридин молекуласидаги боғларнинг электрон тузилиши бензол молекуласидаги боғларнинг электрон тузилишига ўхшашдир. Пиридин ҳосилаларини номлаш қулай бўлсин учун, унинг формуласидаги атомлар грекча ҳарфлар ёки рақамлар билан ифодаланади (номерлаш гетероатомдан бошланади).

Пиридин асослари группасига бириктириладиган пиридин ва унинг гомологлари тошкўмир қорамойида ва сўнгак мойида (ёғсизлантирилган суякларни қуруқ ҳайдаш йўли билан олинадиган) учрайди ва ҳоказо. Пиридин одатда тошкўмир қорамойидан олинади. Синтетик пиридинни турли усуллар: масалан, қиздирилган найчадан ацетилен ва цианид кислота аралашмасини ўтказиш йўли билан олиш мумкин:

Пиридин рангсиз суюқлик бўлиб, ўзига хос кучли қўланса ҳидга эга. Сув ва бир қанча органик эритувчилар билан пиридин исталган нисбатда аралашади.

Пиридин асос хоссага эга, чунки унда маълум даражада аминлар азотига ўхшаш бўлган азот атоми мавжуд. Пиридининг сувли эритмалари лакмусни кўк рангга бўяйди: бу унинг аминлар синфари, сув билан аммоний гидроксил $NH_4^+OH^-$ га ўхшаш бирикма ҳосил қилиши билан тушунтирилади:

Пиридин кучли минерал ва органик кислоталар билан яхши кристалланадиган тузлар ҳосил қилади:

Пиридин ядроси оксидланиш реакциясига бензол ядросига нисбатан бирмунча барқарор. Пиридин гомологлари оксидланганда фақатгина ён занжирлар оксидланиб *пиридинкарбон кислоталар* ҳосил бўлади.

Пиридин сульфоланиш, нитроланиш ва галогенланиш хоссасига эга, бироқ бу реакциялар бензолга нисбатан бирмунча қийинлик билан боради.

Пиридин ва унинг гомологлари ёқимсиз ҳидга эга бўлгани учун тозаланмаган спиртларни ичишга яроқсиз қилиш, денатурлаш мақсадида спиртга қўшилади.

Пиридин ядроси айрим алкалоидлар молекуласида, масалан никотин, шунингдек *витамин PP* молекулалари таркибида сақланади.

Витамин PP пеллагра* касаллиги ривожланишига тўсқинлик қилади, у организмда яшаш учун муҳим бўлган қатор жараёнларнинг нормал кечиши учун зарурдир. Витамин PP β-пиридинкарбон кислота амидидир:

β-пиридинкарбон кислота

витамин PP

* Пеллагра — овқатда витамин PP нинг етишмаслиги сабабли ривожланадиган касаллиқдир.

β-Пиридинкарбон (никотин) кислота ва унинг амиди пеллагра ва бошқа касалликларни даволашда ишлатилади.

Кейинги йилларда *изоникотин кислота* ҳосилалари — *изоникотиноилгидразидлар** катта аҳамият касб этмоқда, масалан, *тубазид* — силга қарши препаратдир.

изоникотин кислота тубазид

Силга қарши активлик ПАСК ва стрептомицин активлигидан ҳам юқори бўлган гидразонлар — изоникотиноилгидразиднинг айрим альдегидлар билан конденсацияланиш маҳсулотидир, масалан, *фтивазид* — изоникотиноилгидразиднинг ванилин билан конденсацияланиш маҳсулотидир:

фтивазид

Пиперидин. Пиридин каталитик қайтарилганда бирин-кетин водороднинг бирикиши содир бўлади ва пировардида 6 та водород атомининг бирикиши натижасида пиперидин ҳосил бўлади:

пиперидин

Пиперидин — аммиак ҳидини эслатувчи рангсиз суюқлик; сувда ва органик эритувчиларда осон эрийди. Пиперидин пиридинга қараганда анча кучли асос. Пиперидин оксидланганда пиридин ҳосил бўлади.

Пиперидин ядроси бир қанча алкалоидлар, масалан, гармдори алкалоиди (пиперин), сассиқ алаф ўсимлиги алкалоиди (**конин**) таркибида учрайди.

Хинолинни бензол ва пиридин ядроларининг конденсацияланиш маҳсулоти, шунингдек α-ҳолатдаги битта CH группаси азот атомига алмашинган нафталин деб қараш мумкин.

* Гидразидлар деб шундай кислоталар ҳосилаларига айтиладики, карбоксилдаги гидроксил гидразин қолдиғига алмашинган бўлади: $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2$.

Хинолин ҳосилаларини ифодалаш учун унинг формуласидаги атомлар номерланади:

Хинолин тошкўмир қорамойи ва сўнгак мойида бўлади. Булардан хинолин фракциялаб олинади. Синтетик хинолин одатда Скрауп ишлаб чиққан усул бўйича олинади.

Хинолин — сувда ёмон эрийдиган, ўзига хос ҳидга эга рангсиз мойсимон суюқликдир, 238° да қайнайди.

Хинолиннинг асос хоссаси пиридинникига қараганда кучсиз ифодаланган.

Хинолин гомологлари оксидланганда, одатда фақат унинг ён занжирларигина оксидланади, хинолин ядроси эса (пиридин каби) маълум даражада барқарорликка эга.

Хинолин қайтарилганда водород биринчи навбатда пиридин ядросига бирикиб дигидрохинолинни, сўнгра эса тетрагидрохинолинни ҳосил қилади; шунингдек декагидрохинолин ҳам олиш мумкин.

Хинолин пиридинга жуда ўхшаш бўлиб, қийинлик билан сульфоланади ва нитроланади.

Хинолин ядроси айрим алкалоидлар, шунингдек айрим муҳим синтетик дори моддалар (атофан, плазмоцид) молекуласи таркибига киради.

Цинхофен ёки *атофан*, 2-фенил-4-хинолинкарбон кислотадир:

Атофан — сувда ёмон эрийдиган, аччиқ таъмли сарғиш порошокдир. Подагра ва бод касалликларини даволашда қўлланади.

Плазмоцид безгакни даволашда ишлатиладиган муҳим препарат. Унда, хининда мавжуд бўлган метоксихинолин ядроси бор.

Изохинолин. Бир қанча алкалоидлар, масалан, папаверин (ўхлатувчи кўкнорда бўлади), гидрастин (Hidrastis туридаги

ўсимликларда бўлади) ва шунга ўхшаш алкалоидлар молекуласида изохинолин ядроси мавжуд.

изохинолин акридин

Химиявий хоссаларига кўра изохинолин хинолинга жуда ўхшаш.

Акридини хинолин ва бензол ядроларининг конденсацияланиш маҳсулоти ёки ўрта ядросидаги битта CH группаси уч валентли азот атомига алмашинган антрацен деб қараш мумкин.

Акридин терига ўювчи таъсир кўрсатиши сабабли (асег, acris — ўткир, ўювчи демакдир), унга шундай ном берилган. Акридин ҳосилаларини ифодалаш учун унинг формуласидаги атомлар, худди антрацендаги каби номерланади.

Акридин тошкўмир қорамойи таркибида бўлади. Уни тошкўмир қорамойидан ажратиб, синтетик усулда олинади. Акридин рангсиз кристалл модда бўлиб, кучсиз асос ҳисобланади, кучли кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Акридин тузлари сариқ рангга бўялади.

Акридиннинг кўпгина ҳосилалари бўёқдир. Айрим акридин бўёқлари дори моддалар сифатида қўлланилади, масалан, *риванол* ва *акрихин*.

ИККИ ГЕТЕРОАТОМЛИ ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛЛАР

Таркибида азот сақловчи гетероцикларда икки азот атоми бевосита ёнма-ён жойлашган бўлиши ҳамда бир ёки икки CH группа билан ажратилиши мумкин. Бундай изомер моддалар *пиридазин*, *пиримидин* ва *пиразин* деб аталади:

пиридазин пиримидин пиразин

Кўпинча бу моддалар умуман тарзда азинлар деб юритилади.

Булардан пиримидин, пиразин ҳамда уларнинг ҳосилалари энг муҳим аҳамиятга эга.

Пиримидин. Пиримидин формуласи олти бурчак кўринишида (юқорига қаранг), шунингдек тўғри бурчак кўринишида ёзилади:

У кристалл модда бўлиб, кучсиз асос хоссага эга. Пиримидин ҳосилаларидан биз пиримидиннинг урацил ва барбитур кислота деб юритиладиган ди- ва триокси ҳосилаларини кўриб чиқамиз.

Урацил ёки 2,6-*диоксипиримидин* шароитга қараб таутомер шаклларда мавжуд бўла олади:

Урацил билан бир қаторда унга яқин бўлган модда *цитозин* ёки *2-окси-6-аминопиримидин*

шунингдек *тимин* ёки *5-метилурацил* ҳам муҳим аҳамият касб этади:

Организмларда урацил, цитозин ва тимин рибоза ёки дезоксирибозанинг N-гликозиди кўринишида учрайди (N-гликозидлар деб шундай гликозидларга айтиладики, уларда шакар ва агликон моддаси кислород атоми билан эмас, балки азот атоми билан боғланган бўлади), масалан:

уридин

уридинтрифосфат

Пиримидин ва пурин ҳосилалари ҳамда рибоза ва дезоксирибоза шакарларидан ҳосил бўлган бундай N-гликозидлар *нуклеозидлар** дейилади.

Фосфат кислота билан (одатда шакарнинг 5-ҳолатида) этерификацияланган нуклеозидлар катта роль ўйнайди. Буларда бир, икки ва учта фосфат кислота қолдиғи занжирсимон бириккан ҳолда иштирок этиб, улар *моно-*, *ди-* ва *трифосфатнуклеозидлар* деб аталади, масалан, *уридинмонофосфат*, *уридинди-* ва уридинтрифосфат.

Дифосфатнуклеозид ва трифосфатнуклеозид кўпинча *полифосфатнуклеозид* термини билан юритилади. Барча фосфатланган нуклеотидлар *нуклеотидлар*, аниқроғи мононуклеотидлар группасига киради.

Мононуклеотидлар беннҳоя катта аҳамиятга эга. Биринчидан, мононуклеотидлар, айниқса полифосфатнуклеозидлар кўпгина биохимик реакцияларнинг коэнзими** ҳисобланади; улар оқсиллар, углеводлар, ёғлар ва бошқа моддалар биосинтезида иштирок этади. Уларнинг бундай роль ўйнаши полифосфат боғларида аккумуляцияланган (тўпланган) энергиянинг мавжудлиги туфайлидир.

Яна шу нарса маълумки, айрим полифосфатнуклеозидлар жуда кам концентрацияда мураккаб функцияларга, масалан, юрак фаолиятига таъсир қилади. Иккинчидан, мононуклеотидлар юқори молекулали бирикмалар — нуклеин кислоталарни

* «Нуклеозид» деган ном «нуклеин кислота» сўзидан келиб чиққан бўлиб, бу моддалар нуклеин кислоталарни гидролизлаш вақтида ажратиб олинган; *озид* қўшимчаси эса уларнинг гликозид характерига эга эканлигини билдиради.

** Баъзи энзиматик реакцияларда иштирок этадиган ва улар учун зарур бўлган қуйи молекулали моддалар коэнзимлар деб аталади; баъзан уларни образли қилиб «энзимлар реактиви» деб ҳам юритилади.

тузувчи компонентлардир. Нуклеин кислоталар оқсиллар синтезини аниқлайдиган ва ирсий аломатларнинг наслдан-наслга ўтишини белгилайдиган (бу ҳақда биохимияда ўрганилади) бирикмалар ҳисобланади.

Барбитур кислота ва барбитураглар. Барбитур кислота 2, 4, 6-триоксипиримидиндир:

Барбитур кислотани — мочевина ва икки асосли малон кислота қолдиғидан ҳосил бўлган циклик уреид деб қараш мумкин:

мочевина малон кислота барбитур кислота

Шу сабабли барбитур кислотани *малонилмочевина* деб ҳам аталади.

Барбитур кислота кристалл модда бўлиб, қиздирилганда парчаланади. У совуқ сувда кам, иссиқ сувда эса осон эрийди.

Барбитур кислотанинг кислотали хоссалари, юқорида келтирилган шакли билан бир қаторда, унинг эритмаларида аци-шакл деб номланган таутомер кислотали шакли ҳам бўлиши билан изоҳланади.

Аци-шаклда маълум даражада фенол группага ўхшаш бўлган гидроксил группа мавжуд; бу группанинг водороди ион кўринишида ажралади ва барбитур кислотанинг кислотали хоссасини намоён қилади.

Барбитур кислотанинг кислотали хоссаси анчагина юқори: сирка кислотадан 5—6 марта кучли.

Барбитур кислотадаги CH_2 метилен группасининг водород атомлари жуда ҳаракатчан бўлиб, осонлик билан ўрин алмашина олади, масалан, бром ва нитрозогруппа билан ва ҳоказо.

Барбитур кислота пиримидин ядросининг бешинчи атомидаги водород атомининг радикалларга ўрин алмашиниши натижасида вужудга келадиган барбитур кислота ҳосилалари медицинада жуда катта аҳамиятга эга. *Барбитуратлар* деб аталувчи бундай ҳосилалар асосан уйқу келтирадиган дори сифатида кенг қўлланилади.

Веронал 5,5-диэтилбарбитур кислотадир:

барбитуратларнинг умумий формуласи — веронал

Имидазол ядроси билан пиримидин ядроси *пуриннинг* мураккаб ядросини ҳосил қилади (396-бет).

Пиразин. Пиразин ҳалқасида азотнинг иккита гетероатоми иккита CH группа билан ажратилган:

Пиразин — хушбуй ҳидли, сувда осон эрийдиган кристалл модда (52° да суюқланади). У кучсиз асос хоссага эга. Қай-

тарилганда олтита водород атомини бириктириб, пиперазинга айланади:

пиперазин

Пиперазин — сувда осон эрийдиган, 104° да суюқланадиган кристалл модда бўлиб, кучли асос хоссага эга.

Пиперазин ҳосилалари бўлмиш — *дикетопиперазин* ёки аниқроғи 2,5-*дикетопиперазин* катта аҳамиятга эга:

Бу моддалар аминокислоталарнинг тўлиқ ангидриди ҳисобланади.

Феназин, фентиазин. Феназин ядроси — конденсирланган система бўлиб, у иккита туташ бензол ҳалқали пиразин ҳалқасидан ташкил топган:

феназин

фентиазин

Феназиндаги битта азот атомининг олтингугурт атомига алмашиниши натижасида *фентиазин* ҳосил бўлади.

Феназин ва фентиазин — сариқ рангга бўялган бирикмалардир. Бу бирикмалар молекуласига ауксохром (масалан, амино-ва-оксигруппалар) группалар киритилса, улар бўёқларга айланади.

Фентиазин ҳосилаларига кўпгина психотроп воситалар, шунингдек муҳим медицина препарати — метилен кўки киради. Психотроп воситаларга эса руҳий касалликларни даво-

лашда ишлатиладиган 3-хлор-10-диметиламинопропилфентиазиннинг хлорид кислотали тузи — *аминазин* киради:

аминазин

XXXIV боб

ГЕТЕРОЦИКЛЛАРДАН ТАШКИЛ ТОПГАН КОНДЕНСИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР

Мазкур бобда конденсирланган гетероцикллариниг турли хил системаларидан фақат пурин ҳосилаларинигина кўриб ўтамиз.

Пурин — бу иккита конденсирланган гетероцикл: пиримидин ва имидазолдан ташкил топган мураккаб гетероциклик системадир. Пурин ядросидаги ўрин алмашган атомларни белгилаш қулай бўлсин учун келтирилган формулада кўрсатилгандек, пурин ядросидаги атомлар номерланади:

имидазол ядроси

пиримидин ядроси

Пурин ҳосилаларидан дастлаб биз унинг окси-ҳосилалари: гипоксантин ёки 6-оксипурин, ксантин ёки 2,6-диоксипурин ва сийдик кислота ёки 2, 6, 8-триоксипурин билан танишиб чиқамиз.

Гипоксантин ёки *6-оксипурин,* ҳайвонот ва ўсимликлар дунёсида кенг тарқалган. Бу моддани нуклеин кислоталарни

гидролизлаш орқали олиш мумкин.

гипоксантиннинг таутомер шакллари

Ксантин ёки *2,6-диоксипурин,* ўсимликларда (масалан, ўзининг ҳосиласи — кофеин билан биргаликда чойнинг таркибида), шунингдек ҳайвонлар организмида (қонда, жигарда, сийдикда) учрайди. Ксантиннинг бир қанча синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган.

Ксантин — сувда ёмон эрийдиган кристалл модда. У икки хил таутомер шаклда мавжуд бўла олади; улардан бири, фенол гидроксилига ўхшаш гидроксил тутгани кислотали хоссага эга бўлади (барбитур кислота билан таққосланг):

ксантин кислотали шакл

Ксантин кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга бўлиш билан бирга, кучсиз асос хоссага ҳам эга: у кучли кислоталар (HCl, HNO_3) билан тузлар ҳосил қилади.

Медицинада метилланган ксантинлар — теофиллин, теобромин ва кофеинлар муҳим аҳамият касб этади:

теофиллин

теобромин

кофеин

Теофиллин ёки *1, 3-диметилксантин* чой барглари таркибида бўлади. Кристалл модда бўлиб, кучли сийдик ҳайдаш хусусиятига эга.

Теобромин ёки *3, 7-диметилксантин*, А. А. Воскресенский томонидан аниқланган бўлиб, какао донасида кўп миқдорда (1,8% гача) сақланади ва одатда ундан олинади. Теобромин оз миқдорда чой таркибида бўлади.

Теобромин — қаттиқ модда. Кучли сийдик ҳайдаш хоссасига эга. У шунингдек марказий нерв системасига қўзғатувчи таъсир кўрсатади, уни қувватлаб туради. Теобромин сувда жуда кам эриганлиги учун одатда медицинада унинг сувда яхши эрийдиган қўшалоқ тузи ишлатилади. Булардан энг кенг қўлланиладигани *диуретиндир*. Диуретин теобромин ва салицил кислотанинг натрийли тузидан ташкил топган қўшалоқ туздир.

Кофеин ёки 1, 3, 7-триметилксантин кофеда (қовурилган кофе уруғида 1,16%), айниқса чойда (ўртача 3% атрофида), шунингдек бошқа ўсимликлар (кола ўсимлиги ёнғоғида ва ҳоказо) таркибида учрайди. Кофеин одатда чой ишлаб чиқариш чиқиндиларидан олинади. Кофеинни синтез қилиш, масалан, сийдик кислотадан олиш усуллари ҳам мавжуд.

Кофеин — қиздирилганда парчаланмай ҳайдаладиган кристалл моддадир.

Кофеин молекуласида теобромин молекуласидаги каби диссоциаланадиган водород атоми йўқ; кофеин кучсиз асос хоссага эга.

Медицинада кофеин одатда натрий бензоат ва натрий салицилатлар билан қўшалоқ тузлар кўринишида (Coffeinum natriobenzoicum ва Coffeinum natriosalicylicum) ишлатилади. У марказий нерв системасига қўзғатувчи таъсир кўрсатади ва кам дозада ишчанликни оширади. Кофеин сақловчи чой, кофе ва какаонинг кенг қўлланилиши ҳам шунга асосланган. Кофеин шунингдек юракнинг иш фаолиятини ва сийдик ажралишини ҳам оширади.

Сийдик кислота ёки *2, 6, 8-триоксипурин*, одам ва олий ҳайвонлар сийдиги билан ажралиб чиқади (одам бир сутка мобайнида ўртача 0,5—1 *г* сийдик кислота ажратади); қушлар нажосатида сийдик кислота айниқса кўп сақланади.

сийдик кислота диенол шакл

Айрим касалликларда, масалан, подаграда сийдик кислота одам организмида тўпланиб қолади.

Сийдик кислотани фақат пурин ҳосиласи деб эмас, балки иккита мочевина қолдиғи сақловчи циклик уреид (сийдик кислота молекуласининг 1, 2, 3, 7, 8 ва 9-углерод атомлари мочевина қолдиғидан иборат) деб ҳам қараш мумкин.

Ҳайвон организмларида сийдик кислота мочевинадан синтез қилинади; сийдик кислотани химиявий синтез қилишда мочевина дастлабки модда ҳисобланади.

Сийдик кислота — сувда ёмон эрийдиган, спирт ва эфирда эримайдиган кристалл моддадир. У енолизланиши туфайли кучсиз ифодаланган кислотали хоссага эга ва шунинг учун ишқорларда эрийди. Сийдик кислота бир эквивалент металл билан нордон тузлар, икки эквивалент металл билан эса ўрта тузлар ҳосил қилади. Бу оддий шароитда икки карбонил группанинг енолланишини кўрсатади.

Сийдик кислотанинг ишқорий металлар (Na,K,Li) билан ҳосил қилинган ўрта тузлари сувда яхши эрийди; уларнинг эритмаси гидролизланиши туфайли ишқорий реакция беради; бундай эритмадан CO_2 ўтказилгандаёқ сийдик кислота ажралиб чиқади. Бу сийдик кислота тузлари фенолятлар хоссасига эга эканлигини исботлайди. Ишқорий металларнинг нордон тузлари ёмон эрийди, литий тузлари бундан мустасно. Шу сабабли подагра касаллигини даволашда литийнинг анорганик тузлари (масалан, Li_2CO_3) тавсия этилади, бунда сийдик кислотанинг яхши эрувчан тузининг ҳосил бўлиши ва унинг организмдан тезда чиқиб кетиши назарга олинади.

Сийдик кислотанинг аммоний тузи жуда ёмон эрийди: «сийдик тоши» ва «сийдик қуми» кўпинча сийдик кислотанинг аммоний тузидан иборат бўлади.

Мурексид реакцияси. Пурин ҳосилалари — ксантин, теобромин, кофеинни (шунингдек сийдик кислотани ҳам) мурексид реакцияси деб номланувчи сифат реакция билан аниқлаш мумкин. Текширилаётган қуруқ модда (ёки эритма буғлатилгандан сўнг қоладиган қуруқ модда) 1—2 томчи концентрланган нитрат кислота билан чинни идишда сув ҳаммомида қиздирилади; сариғиш-жиграранглн қолдиққа бир томчи аммиак томизилади, натижада қип-қизил (пурпур) ранг вужудга келади, бу пурпур кислотанинг аммоний тузи — мурексид ҳосил бўлиши туфайлидир. Агар аммиак ўрнига КОН эритмаси томизилса, кўк-бинафша ранг пайдо бўлади (пурпур кислотанинг калийли тузи ҳосил бўлади).

Аминопуринлар. *Аденин* ёки *6-аминопурин* табиатда кенг тарқалган. У эркин ҳолда ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида (масалан, мускулларда, жигарда ва ҳоказо) учрайди.

Аденин сувда ёмон эрийдиган кристалл моддадир.

Аденининг аминогруппаси аденаза ферменти, шунингдек HNO_2 таъсирида осонлик билан гидроксилга алмашинади,

натижада адениндан гипоксантин ҳосил бўлади (бу реакция дезаминлаш деб аталади):

аденин гипоксантин

Пиримидин ҳосилалари (урацил, цитозин ва тимин) сингари аденин ҳам табиатда рибоза ва дезоксирибозанинг N-гликозидлари — нуклеозидлар, масалан *аденозин*, шунингдек нуклеотидлар — *аденозинмоно-*, ди- ва *трифосфатлар* (АМФ, АДФ ва АТФ) кўринишида учрайди:

аденозин аденозин-трифосфат

Аденозинтрифосфат кислота (АТФ) полифосфат боғларидаги бой энергиясига ҳамда ҳайвон ва ўсимликлар организмида кенг тарқалганлигига кўра тирик организмларнинг асосий энергия моддаси ҳисобланади. АТФ энергияси кўпгина биохимик реакцияларда ишлатилади. АТФ мускуллар қисқариши энергиясида ниҳоятда муҳим роль ўйнайди. Аденин нуклеотидлари нуклеин кислоталар тузилишида иштирок этади.

Гуанин ёки *2-амино-6-оксипурин* аденин билан бирга ўсимлик ва ҳайвон тўқималарида бўлади, унинг кристаллари балиқ тангасида, шунингдек балиқлар, судралувчилар ва амфибиялар терисида мавжуд бўлиб, уларга ўзига хос ялтироқлик беради.

Сув ва спиртда гуанин деярли эримайди, бироқ кислоталар ва ишқорларда осон эриб, тузлар ҳосил қилади.

Гуанин молекуласидаги аминогруппа, адениндаги сингари, фермент (гуаназа) таъсирида осонлик билан гидроксилга

ўрин алмашинади. Бунда гуаниндан ксантин ҳосил бўлади:

гуанин (таутомер шакллари) ксантин

Аденин сингари; гуанин ҳам, тузилиш компонентлари сифатида гуанин нуклеозидлари *(гуанозин)* ва нуклеотидлари (масалан, *гуанозинтрифосфат* — ГТФ) да учрайди.

НУКЛЕИН КИСЛОТАЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Нуклеин кислоталар номи латинча nucleus — ядро сўзидан келиб чиққан, чунки кислотали хоссага эга бўлган бу моддалар биринчи марта ҳужайра ядроларида топилган эди. Кейинчилик бунга ўхшаш моддалар ҳужайра протоплазмасида ҳам топилди. Хромосомаларда нуклеин кислоталарнинг мавжудлиги ва ҳужайралар бўлинишида хромосома материалининг аниқ тақсимланиши, аллақачонларданоқ нуклеин кислоталарнинг ирсий белгиларнинг наслдан-наслга ўтиши билан алоқадорлиги ҳақида фикр юритишга ундаган эди. Бу кўп йиллар давомида химиклар диққатини нуклеин кислоталар жалб қилиб келди.

Нуклеин кислоталар — юқори молекулали моддалар бўлиб, уларнинг молекуляр оғирлиги оқсиллар молекуляр оғирлигидан кам эмас, балки ундан ортиқ, бир неча юз минг ва миллионлар билан ўлчанади.

Нуклеин кислоталарнинг юқори молекулали характери, ҳаракатчанлиги ва тузилишининг жуда мураккаблиги, уларни ўрганишда катта қийинчиликлар туғдирган ва туғдириб келмоқда; уларнинг тузилиши ҳанузгача тўлиқ аниқланган эмас. Бироқ кейинги йилларда, бу йўналишда анчагина сезиларли муваффақиятларга эришилди: нуклеин кислоталар тузилишининг умумий тури аниқланди, бир неча энг оддий нуклеин кислоталарнинг тузилиши тушунтириб берилди.

Нуклеин кислоталарни мононуклеотидларгача парчалаш мумкин; мононуклеотидлар пиримидин ёки пурин асослари, рибоза (ёки дезоксирибоза) ва фосфат кислотага гидролизланади:

Нуклеин кислота ⟶ *Мононуклеотидлар* ⟶ Асос + *рибоза (ёки дезоксирибоза)* + H_3PO_4

Молекулаларида рибоза қолдиғи сақлаган нуклеин кислоталар *рибонуклеин кислоталар* (РНК); дезоксирибоза қолдиғи сақлаганлари эса *дезоксирибонуклеин кислоталар* (ДНК) деб аталади.

ДНК фақат ҳужайралар ядросида, РНК эса протоплазмада ва рибосома, митохондрия каби органоидларда мавжуд бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас. ДНК функцияси ирсий бел-

гиларнинг наслдан-наслга ўтиши билан боғлиқ бўлса, РНК функцияси эса оқсиллар биосинтези билан боғлиқдир.

Нуклеин кислоталарда мононуклеотидларнинг, битта мононуклеотид шакари (рибоза ёки дезоксирибоза) нинг бешинчи углерод атомини бошқа мононуклеотид шакарининг учинчи углерод атоми билан боғловчи фосфат кислота қолдиғи ҳисобига бирикканлигини, яъни нуклеин кислоталарнинг N-гликозидлар — нуклеозидлар полиэфири эканлигини аниқлашга муваффақ бўлинди. Шундай қилиб, РНК молекуласининг бир қисмини келтирилган схема кўринишида тасаввур этиш мумкин: бунда I—урацил қолдиғи; II—цитозин қолдиғи; III — аденин қолдиғи; IV—гуанин қолдиғидир (441-бет).

XXXV боб

АЛКАЛОИДЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Одатда *алкалоидлар* деб шундай азотли бирикмалар группасига айтиладики, улар асосли хоссага эга бўлиб, аксарият ўсимликларда ва оз миқдорда ҳайвон организмида учрайди*. Алкалоидлар кўп ҳолларда мураккаб тузилишга эга бўлиб, молекуласида кўпинча гетероциклар сақлайди. Кўпгина алкалоидлар кучли физиологик таъсир этиш хусусиятига эга: катта дозаларда улар заҳар бўлса, кичик дозаларда эса кўпинча муҳим дори моддалар сифатида ишлатилади.

«Алкалоидлар» номи бу бирикмаларнинг асосли хоссага эга бўлиши туфайли келиб чиққан: «алкалоид» «ишқорларга ўхшаш» деган маънони англатади (латинча alkali — ишқор, oides — ўхшаш).

Алкалоидлар ўсимликлар дунёсида жуда кенг тарқалган; ўсимликларнинг айрим оиласи айниқса алкалоидларга бой. Бундай ўсимликлар оиласига, масалан, кўкнорисимонлар ва итузумсимонлар оиласи ва бошқалар киради. Кўпгина ҳолларда алкалоидлар группа-группа бўлиб учрайди, яна шунисн ҳам борки айрим группа намояндаларининг химиявий тузилиши кўпинча ўхшаш бўлади.

Алкалоидлар ўсимликларда одатда органик кислоталар, масалан оксалат, олма, тартрат, лимон ва бошқалар тузи кўринишида учрайди. Эркин алкалоидлар (тузлардан ажратилган) асосли хоссага эга бўлгани учун кўпинча *асос-алкалоидлар* деб юритилади.

Янги алкалоидларни топишда ва улар тузилишини ўрганишда рус олимларининг хизмати бениҳоя катта. Масалан,

---

* Масалан, кўпинча алкалоидлар группасига ҳайвонлар буйрак усти безида мавжуд бўлган адреналин киритилади.

1842 йилда, органик химия эндигина тараққий этаётган бир даврда А. А. Воскресенский теобромини (одатда алкалоидлар группасига киритилади); 1847 йилда рус академиги Фрицше гармин алкалоидини аниқлади. Алкалоидлар химиясида А. М. Бутлеров шогирди А. Н. Вишнеградскийнинг хизмати ҳам катта. Айниқса Улуғ Октябрь социалистик революциясидан кейин алкалоидлар устида олиб борилаётган ишлар авж олиб кетди (В. М. Родионов, Н. А. Преображенский, А. П. Орехов, А. Г. Меньшиков, Р. А. Коновалов, С. И. Каневская, О. С. Содиқов ва бошқаларнинг тадқиқотлари).

АЛКАЛОИДЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Алкалоидларнинг кўпчилиги қаттиқ моддалар бўлиб, баъзан суюқ алкалоидлар ҳам учрайди, масалан, никотин ва коннин. Кўпгина асос — алкалоидлар сувда қийин, кислоталарда, шунингдек, органик эритувчиларда эса осон эрийди.

Алкалоидлар тузлари одатда сувда яхши эрийди, бундан айримлари мустасно.

«Алкалоидлар реакцияси» деб аталувчи бир қатор реакциялар мавжудки, алкалоидларни аниқлаш ва ажратиш мақсадида бу реакциялар ёрдамида уларни чўктириш мумкин.

Алкалоидларни чўктириш реакцияси — алкалоидларнинг эримайдиган оддий тузлари ҳамда қўшалоқ тузларининг ҳосил бўлишига асосланган.

Ч. Эримайдиган оддий тузларнинг ҳосил бўлиши

1. Танин билан олиб бориладиган реакция. Алкалоид тузи эритмасига танин эритмаси қўшилганда чўкма ҳосил бўлади. Бу реакцияда алкалоид ва таниннинг (кислотали хоссага эга бўлган) эримайдиган тузи ҳосил бўлади. Реакция амалий аҳамиятга эга: алкалоидлар билан заҳарланганда, зарар кўрган кишига танин эритмаси ёки ошловчи моддаси кўп бўлган аччиқ чой ичирилади. Натижада заҳарланган кишининг овқат ҳазм қилиш каналида алкалоид эримайдиган ва кам заҳарли чўкмага тушади, сўнгра ошқозонни ювиш билан алкалоиднинг бу чўкмасини ҳам чиқариб ташлаш мумкин.

2. Пикрин кислота билан олиб бориладиган реакция. Алкалоид тузлари эритмаси пикрин кислота билан сариқ чўкма ҳосил қилади.

3. Фосфоровольфрамат ва фосфоромолибдат кислоталар билан олиб бориладиган реакциялар алкалоидлар ва номлари айтилган кислоталарнинг эримайдиган чўкмаси ҳосил бўлишига олиб келади.

II. Қўшалоқ (комплекс) тузларнинг ҳосил бўлиши

1. Сулема билан олиб бориладиган реакция. Алкалоидлар сулема билан сувда эримайдиган қўшалоқ тузлар ҳосил қилади.

2. Калий иодид эритмасидаги иод эритмаси билан содир бўладиган реакция ($I_2 + KI \rightarrow KI_3$). Бу реактив алкалоидларнинг тўқ жигар ранг қўшалоқ тузини чўктиради.

3. Калий иодид эритмасидаги висмут иодид эритмаси билан (BiI_3+KI) **содир бўладиган реакция** юқоридаги реакцияга ўхшаб кетади. Бу реакцияда қўлланиладиган реактив кўпинча Драгендорф реактиви деб юритилади.

III. Ранг ҳосил қилувчи реакция

Алкалоидларни аниқлашда чўктириш реакциясидан ташқари, кўпинча ранг ҳосил қилувчи реакциялардан ҳам фойдаланилади. Баъзи бир алкалоидлар сақлаган эритмалар сульфат, нитрат кислота ва бошқа реактивлар таъсирида ранг ҳосил қилади.

Чўкма ва ранг ҳосил қилувчи кўпгина реакциялар алкалоидларда гетероцикллар борлигига асосланган, чунки алкалоидлар реактивлари фақат алкалоидлар учун хос бўлибгина қолмай, балки таркибида гетероцикл сақловчи оқсил моддалари учун ҳам хосдир.

АЛКАЛОИДЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Алкалоидларни ўрганиш осон бўлсин учун, уларни группаларга бўлинади. Алкалоидларнинг химиявий тузилиши ҳали етарли даражада ўрганилмаган бир даврда, уларни қайси ўсимликдан олинишига қараб группаларга бўлинган. Масалан, хин пўстлоғи алкалоидлари, кўкнори алкалоидлари ва ҳоказо.

Ҳозирги вақтда алкалоидлар тузилиши аниқланганлиги сабабли, кўпинча химиявий классификациядан фойдаланилади. Алкалоидларнинг кўпчилиги молекуласидаги гетероцикл-ларга қараб группаларга бўлинади. Масалан, пиридин группаси алкалоидлари (никотин), хинолин группаси алкалоидлари (хинин) ва ҳоказолар.

Алкалоидлар группасига кўпинча ксантиннинг метилланган ҳосилалари, масалан, теобромин ва кофеин (пурин ҳосилалари) ҳам киритилади. Алкалоидларнинг бу группаси пурин группаси алкалоидлари деб юритилади.

АЛКАЛОИДЛАРНИНГ АЙРИМ НАМОЯНДАЛАРИ

Никотин, лимон ва олма кислоталар тузлари кўринишида итузумсимонлар оиласига мансуб бўлган тамаки барглари да (Nicotiana tabacum) бўлади ва улардан олинади. Тамакида никотиннинг миқдори 3% ва ундан ҳам ортиқроқ бўлади.

Никотин молекуласи пиридин ядроси ва азотда метилланган пирролидиндан ташкил топган:

пиридин қолдиғи

Никотин мойсимон рангсиз суюқлик бўлиб, ҳавода оксидланиши сабабли тезда қўнғир тусга киради. У жуда учувчан; тамаки ҳидига эга. Бу ҳид никотиннинг оксидланиш маҳсулотлари аралашмаси туфайлидир.

Никотин — анча кучли асос.

Никотин жуда ҳам заҳарлидир: унинг бир неча миллиграми оғир заҳарланишга олиб келади; бунда бош оғрийди, қайт қилинади, ҳушдан кетилади. Никотин юрак учун кучли заҳар ҳисобланади. Организм аста-секин бу заҳарга ўрганади, бироқ кашандаларда бора-бора никотин билан узоқ давом этадиган заҳарланиш содир бўлади.

Никотин ҳашаротлар учун ҳам кучли заҳар ҳисобланади. Шунинг учун ундан қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда кенг фойдаланилади.

Хинин бошқа бир қанча алкалоидлар билан бирга (20 га яқин) тропик мамлакатларда ўсадиган хин дарахти пўстлоғида (2—3%) учрайди. Хининни 1816 йилда рус олими И. Гизе аниқлаган.

Хинин молекуласи хинолин ва хинуклидин ядросидан ташкил топган:

хинолин ядроси хинуклидин ядроси

Хинин молекуласидаги хинолин ядроси 6 қолатида метокси группа — CH_3O сақлайди; хинуклидин ядросидаги битта водород атоми эса винил группа — $CH=CH_2$ билан алмаш-

ган. Хинолин ва хинуклидин ядролари ўзаро оксиметилен группа — CH(OH) билан бириккан.

Хинин — сувда ёмон, спирт ва эфирда эса осон эрийдиган қаттиқ модда бўлиб, унинг эритмаси жуда аччиқ таъмга эга. Хинин нурнинг қутбланиш текислигини чапга буради.

Морфин бошқа бир қанча алкалоидлар билан бирга 8—12% миқдорида опий таркибида учрайди (опийда 25 дан ортиқ алкалоид бор).

Морфин молекуласининг тузилиши асосида изохинолин ядроси билан конденсирланган фенантрен ядроси ётади. Бу ядролар ўзаро шундай бирикканки, молекуладаги битта олти аъзоли карбоцикл фенантрен учун ҳам, изохинолин учун ҳам умумийдир.

Морфиннинг юқорида келтирилган иккита бир хил формуласининг чапдагисида йўғонроқ чизиқлар билан қисман гидрогенланган фенантрен ядроси, ўнгдагисида эса деярли тўлиқ гидрогенланган изохинолин ядроси кўрсатилган.

Морфин молекуласида турли хоссага эга бўлган иккита гидроксил группа мавжуд. Улардан бири бензол ҳалқасида жойлашганлиги учун фенол хоссасига, иккинчи гидроксил фенантреннинг деярли тўлиқ гидрогенланган ҳалқасида жойлашгани учун спирт хоссасига эга. Изохинолин ядросидаги азот атоми метил группа сақлайди. Фенантреннинг биринчи ва учинчи ядролари ўзаро кислород кўприкчалари орқали боғланган.

Морфин 1952 йилда синтез қилинган.

Морфин кичик дозада медицинада оғриқни қолдирадиган ва уйқуни келтирадиган восита сифатида қўлланиладиган доридир. Морфиннинг кенг қўлланишига, унга иложсиз ўрганиб қолиш хавфи — морфинизм халақит беради; морфинизмда эса аста-секин оғир сурункали заҳарланиш рўй беради. Медицинада морфин одатда хлорид кислотали тўз ҳолида ишлатилади.

Кодеин морфиннинг метил эфиридир:

Фенол гидроксилидаги водород атоми метил группага алмашинган учун кодеин, морфиндан фарқли равишда, ўювчи ишқорларда эримайди ва темир (III)-хлорид билан ранг ҳосил қилмайди.

Кодеин оз миқдорда (0,5—0,8%) опий таркибида бўлади ва ундан олинади. Шунингдек кодеин морфинни фақат битта (фенол) гидроксили метилланадиган шароитда метиллаш йўли билан олинади.

Кодеин асос хоссага эга ва кислотали хоссасининг йўқлиги билан (эркин ҳолдаги фенол гидроксилининг йўқлиги билан) морфиндан фарқланади. Шунингдек кодеин йўтал дориси сифатида ишлатилади (йўтал марказининг сезувчанлигини камайтиради).

МУНДАРИЖА

Сўз боши 3
Кириш 5
Органик химия ривожланишининг қисқача тарихий очерки . 5
Органик химия мустақил фан бўлиб ажралишининг сабаблари 8
Органик химиянинг халқ хўжалиги, биология ва медицинадаги аҳамияти 10
Органик моддаларнинг энг муҳим манбалари 11
I б о б. Органик моддаларни дастлабки ўрганишнинг умумий *йўли* 13
Органик моддаларни тозалаш ва тозалигини аниқлашга доир қисқача маълумотлар 13
Органик бирикмаларнинг сифат анализи 16
Органик бирикмаларнинг миқдор анализи ҳақида тушунча 19
Органик моддаларнинг атом ва молекуляр формуласини келтириб чиқариш 21
II б о б. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва уларни аниқ- *лаш усуллари* 25
А. М. Бутлеровнинг органик бирикмалар тузилиши назарияси 25
Органик химиядаги электрон тушунчалар ва химиявий боғларнинг табиати 29
Органик моддалар тузилишини аниқлаш учун қўлланиладиган айрим физик усуллар ҳақида тушунча 43
Молекуляр моделлар 57
Органик бирикмаларнинг классификацияси 60

АЛИФАТИК БИРИКМАЛАР (ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ ЁКИ АЛИФАТИК ҚАТОР)

Углеводородлар ва уларнинг галогенли ҳосилалари . . 62

III б о б. Тўйинган углеводородлар (парафинлар ёки алканлар) 63
IV б о б. Тўйинмаган углеводородлар 77
Этилен қаторидаги углеводородлар ёки олефинлар . . 78
Диен углеводородлар ёки диолефинлар 85
Ацетилен қаторидаги углеводородлар ёки алкинлар . . 91
V б о б. Алифатик углеводородларнинг галогенли ҳосилалари . . 97

Кислород сақлаган бирикмалар

VI б о б. Спиртлар ёки алкоголлар. Оддий эфирлар 108
Бир атомли спиртлар 108
Кўп атомли спиртлар 123
Оддий эфирлар 128

VII б о б. Альдегидлар ва кетонлар 133
Альдегидлар 133
Кетонлар 148
VIII б о б. Бир асосли карбон кислоталар 153
Бир асосли тўйинган карбон кислоталар 155
Бир асосли тўйинмаган карбон кислоталар 170
IX б о б. Икки асосли карбон ёки дикарбон кислоталар 175
Икки асосли тўйинган карбон кислоталар 175
Икки асосли тўйинмаган карбон кислоталар 182
Геометрик ёки цис-транс-изомерия 183
X б о б. Мураккаб эфирлар. Ёғлар 187
Мураккаб эфирлар 187
Ёғлар 193
XI б о б. Оксикислоталар ёки спиртокислоталар 201
Оптик активлик ҳақида тушунча ва уни ўлчаш . . . 204
Кўзгу изомерия ёки оптик изомерия 215
XII б о б. Оксикислоталар — альдегидкислоталар ва кетонкислоталар 229
XIII б о б. Оддий углеводлар (оддий қандлар) ёки моносахаридлар (монозалар) 234
XIV б о б. Мураккаб углеводлар (мураккаб шакарлар) ёки полисахаридлар (полиозалар) 250
Шакарсимон полисахаридлар ёки олигосахаридлар . . 261
Шакарга ўхшамаган мураккаб углеводлар ёки юқори полисахаридлар 266

Азот сақловчи бирикмалар

XV б о б. Аминлар ва аминоспиртлар 277
Аминлар 277
XVI б о б. Аминокислоталар 286
XVII б о б. Қислота амидлари 298
Полифункционал бирикмаларнинг халқаро номенклатураси ҳақида 306

Мишьяк сақловчи бирикмалар

XVIII б о б. Мишьяк сақловчи энг муҳим бирикмалар . . . 308

Олтингугурт сақловчи бирикмалар

XIX б о б. Тиоллар (тиоспиртлар) ва алкилсульфидлар (тиоэфирлар) 310

КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Ароматик бирикмалар

XX б о б. Ароматик углеводородлар 313
Бензол ядросидаги ўрин алмашиниш қондаси . . 325
XXI б о б. Ароматик углеводородларнинг галогенли, сульфо- ва нитробирикмалари 328
Галогенли ҳосилалар 328
Сульфобирикмалар 330
Нитробирикмалар 332
XXII б о б. Феноллар 336
Бир атомли феноллар 337
Икки атомли феноллар 347
Уч атомли феноллар 350

XXIII б о б. Ароматик спиртлар, альдегидлар ва кетонлар . . 351
Ароматик спиртлар 352
Ароматик альдегидлар 353
Ароматик кетонлар 355
XXIV б о б. Ароматик кислоталар 357
Бир асосли ароматик кислоталар 357
Икки асосли ароматик кислоталар 362
XXV б о б. Фенолокислоталар ва оксикислоталар 365
Фенолокислоталар 365
Ароматик оксикислоталар 371
XXVI б о б. Ароматик қатор аминоҳосилалари 372
Бирламчи аминлар 372
Иккиламчи аминлар 378
Учламчи аминлар 379
XXVII б о б. Диазобирикмалар ва азобўёқлар 380
Моддаларнинг тузилиши ва рангги 384
XXVIII б о б. Миқдоқ сақлаган ароматик бирикмалар . . . 386
XXIX б о б. Конденсирланган бензол ядроли бирикмалар . . 390
Нафталин группаси 390
Антрацен группаси 397
Фенантрен группаси ва бошқа конденсирланган системалар 399
Бензол халқасли ароматик бирикмалар ҳақида тушунча . 401

Алициклик бирикмалар

XXX б о б. Полиметилен углеводородлари ва уларнинг ҳосилалари . 402
XXXI б о б. Ментан ҳосилалари. Терпенлар 407
Ментан ҳосилалари 407
Терпенлар 408

ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

XXXII б о б. Беш аъзоли гетероциклик бирикмалар 414
Бир гетероатомли беш аъзоли гетероциклар 414
Икки гетероатомли беш аъзоли гетероциклар 422
XXXIII б о б. Олти аъзоли гетероциклик бирикмалар 425
Бир гетероатомли олти аъзоли гетероциклар 425
Икки гетероатомли олти аъзоли гетероциклар 430
XXXIV б о б. Гетероциклардан ташкил топган конденсирланган системалар 436
XXXV б о б. Алкалоидлар ҳақида тушунча 443

На узбекском языке

Борис Николаевич Степаненко

КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Учебник для медвузов)

Перевод с издания издательства «Высшая школа», Москва, 1970.

Изд-во «Медицина» Уз[redacted] — 1974 — Ташкент, Навои, 30.

«Олий мактаб» нашриётининг 1970 йилги нашридан таржима.

Муҳаррир **Х. Зарипова**
Бадиий муҳаррир **Қ. Башаров**
Техмуҳаррир **А. Бахтиёров**
Корректор **Н. Ҳакимова**

Теришга берилди 4. II. 1974 й. Босишга рухсат этилди 20. XI. 1974 й.
Қоғоз формати $60 \times 90^1/_{16}$. № 3. Босма л. 28,25. Нашр. ҳисоб л. 28,42.
Нашриёт № 6. Тиражи 6000. Баҳоси 90 т.

Уз[redacted] Министрлар [redacted]и нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари бўйича Давлат комитетининг 4-босмахонаси,
Тошкент, Радиал пр. 10., Заказ № 560.